

**Bestimmung des Einflusses von
chemischen Parametern auf
grundlegende Materialeigenschaften von
H-NBR Elastomeren**

Diplomarbeit

von

Alexander Maier

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**
in Kooperation mit der
Polymer Competence Center Leoben GmbH



Betreuung: Dipl.-Ing. Bernd Schrittester

Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter

Leoben, März 2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Ich danke Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter, Leiter des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Universität von Leoben, für seine Begutachtung meiner Diplomarbeit.

Des Weiteren möchte ich meinem Betreuer Dipl.-Ing. Bernd Schritteser für seine Betreuung und im Zusammenhang damit seiner Hilfe und Zeit, die er mir zur Verfügung gestellt hat, danken. Durch seine guten Vorschläge und Verbesserungsideen habe ich viel gelernt und dafür möchte ich ihm meinen Dank aussprechen.

Für die zusätzliche Hilfe in Bezug auf wissenschaftlichen Rat und Unterstützung, speziell im Bereich der Simulationserstellung mittels ABAQUS, möchte ich Dr. mont. Daniel Tscharnuter und Dipl.-Ing. Peter Fuchs danken. Des Weiteren gebührt ein herzliches Dankeschön einer auserlesenen Handvoll guter Freunde und Kommilitonen, die mir bei vielen Diskussionen bis spät in die Nacht einen neuen Blickwinkel für bestehende Probleme aufgezeigt haben.

Zu guter Letzt gehört das größte Dankeschön meiner Familie und meiner Freundin. Nur durch die Unterstützung, den Rückhalt und den aufmunternden Worten in manch stressigen Stunden ist dieses Studium an unserer schönen Alma Mater Leobensis erst zu den aufregenden und schönen fünf Jahren geworden. Danke und ich liebe euch.

Die vorliegende Diplomarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, SKF Economos GmbH und ContiTech Rubber Industrial Kft. durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Kurzfassung

Elastomerkomponenten in der Erdölindustrie müssen äußeren Einflüssen wie großer Hitze, Druck, verschiedenen aggressiven Medien und Gasen widerstehen können. In diesem Zusammenhang muss speziell auf eine Versagensart, die bei hohen Drücken und verschiedenen Gasen auftritt, dem „Rapid Gas Decompression“-Versagen geachtet werden. Bei diesem Materialversagen kommt es zu inneren Rissen, Quellungen, großen Dehnungen und in weiterer Folge zu einem katastrophalen Versagen des Bauteils. Ziel dieser Arbeit war es in Hinblick auf das „Rapid Gas Decompression“-Versagen (RGD) die mechanischen Eigenschaften von hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuken (HNBR) in Bezug auf chemische Parameter und unterschiedliche Temperaturen zu charakterisieren. Spezielles Augenmerk lag auf der Untersuchung des ACN-Gehalts, da dieser großen Einfluss auf die Materialeigenschaften, wie zum Beispiel Festigkeit und Elastizität sowie auf das RGD-Verhalten zeigt. Die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse liefern somit einen Einblick auf das zu erwartende Materialverhalten abhängig vom Temperatureinsatzbereich und dem verwendeten ACN-Gehalt und ermöglichen ein besseres Verständnis des RGD Prozesses. Insgesamt wurden drei Materialien mit unterschiedlichem ACN-Gehalt bei drei Temperaturen geprüft. Um die Abhängigkeit von ACN-Gehalt und Temperatur zu charakterisieren wurden ein Temperaturfaktor und ein ACN-Faktor definiert. Als Tendenz der Temperatur in den monotonen Zug- und Druckversuchen wurde ein Abfall der Spannung (weniger steifes Materialverhalten) bei steigender Temperatur festgestellt wobei der Temperatureinfluss bei steigender Temperatur abnimmt. Hinsichtlich des Einflusses des ACN-Gehaltes zeigte sich in den monotonen Versuchen ein nicht erwartetes Steifigkeitsmaximum für den mittleren ACN-Gehalt. Die Steifigkeitsverläufe in den dynamisch- mechanischen Untersuchungen lieferten eine noch näher zu klärende Abhängigkeit des ACN-Rankings von der Testfrequenz. Abschließend wurden elastomerspezifische Materialmodelle hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf die untersuchten Werkstoffe evaluiert.

Abstract

Elastomer components for oil-field applications have to withstand various exposures. For example these are high temperatures, pressure, aggressive fluids and various gases. In this context one special failure type at high pressure and under the influence of various gases have to be paid special attention to, the rapid gas decompression failure. This type of failure can cause crack growth, swelling, extensive deformation and at least catastrophic fragmentation. The aim of this master thesis was to characterize the mechanical behaviour of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR). Special attention was paid on the acrylonitrile (ACN) content due to the main influence on the mechanical properties (e.g. elasticity and stiffness) as well as on the RGD-performance of these elastomers. Overall three elastomer materials with different acrylonitrile content were measured at different test-temperatures and two special parameters (temperature-factor and ACN-factor) were defined. As a trend for the temperature the results showed a declining stiffness by rising temperatures and a decreasing influence of the temperature with increasing temperatures. The ACN-factor shows for dynamic-mechanical experiments a declining ACN-influence on the stiffness at higher ACN-contents; in monotonic tests an unexpected stiffness maximum for an average ACN-content was observed. With the results generated in this master thesis conclusions may be drawn regarding the RGD failure and in addition they enhance a further modelling of the investigated materials with elastomer-specific material models.

Nomenklatur

Lateinische Symbole

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Benennung</i>
A	mm ²	Fläche
A _b	mm ²	Gebundene Oberfläche
A _f	mm ²	Freie Oberfläche
B		Elastomerspezifische Konstante
b ₀	mm	Ausgangsbreite
C ₀	N/m ²	Neo-Hookesche Konstante
C ₀₁ , C ₁₀	N/m ²	Mooney-Rivlin-Konstanten
d ₀	mm	Ausgangsdurchmesser
E, E ₀	MPa	Elastizitätsmodul
E _c	MPa	Druckmodul
E _{nh}	MPa	Elastische Konstante (Neohookesches - Stoffgesetz)
E*	MPa	Komplexermodul
E'	MPa	Speichermodul
E''	MPa	Verlustmodul
F	N	Kraft
F ₀	N	Initiierungskraft
F _t	N	Kraft zum Zeitpunkt t
f	Hz	Frequenz
G	MPa	Schubmodul
ΔG	%	Gewichtsänderung
h ₀	mm	Ausgangshöhe
I ₁ , I ₂ , I ₃		Verzerrungsinvarianten
K	MPa	Bulkmodul
k ₁₁ , k ₁₂ , k ₂₁ , k ₂₂		Geschwindigkeitskonstanten
k _b	J/K	Boltzmannkonstante
L ₀ , l ₀	mm	Ausgangslänge
ΔL	mm	Längenänderung

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Benennung</i>
M_1, M_2	Gew. %	Monomermischungen
N_u	m^{-3}	Spezifische Vernetzungsdichte
n		Elastomerspezifische Konstante
R_t	%	Druckrelaxation nach der Zeit t
r_a, r_b, r_1, r_2		Copolymerisationsparameter
r_1, r_2	mm	Radius
S		Formfaktor
T	K	Absolut Temperatur
T	s	Periodendauer
T_B	K, °C	Versprödungstemperatur
T_g	K, °C	Glasübergangstemperatur
T_s	K, °C	Probentemperatur
Δt	s	Zeit
W_{mr}	J/m^3	Dehnungsenergiedichte (Mooney-Rivlin-Stoffgesetz)
W_{nh}	J/m^3	Dehnungsenergiedichte (Neohookesche Stoffgesetz)

Griechische Symbole

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Benennung</i>
α_n, μ_n		Ogden-Materialkoeffizient
$\Delta\delta$	°, rad	Phasenverschiebung
$\tan(\delta)$		Verlustfaktor
ε	%	Dehnung
ε_B	%	Bruchdehnung
ε_{tB}	%	nomielle Bruchdehnung
ε_y	%	Streckdehnung
ε_0	%	Amplitudendehnung
$\lambda_{1,2,3}$		Verstreckungen
μ		Querkontraktionszahl
σ	N/mm^2	Spannung
σ_B	N/mm^2	Bruchspannung

<i>Formelzeichen</i>	<i>Einheit</i>	<i>Benennung</i>
σ_{nh}	N/mm ²	Spannung (Neohookesche Stoffgesetz)
σ_{mr}	N/mm ²	Spannung (Mooney-Rivlin Stoffgesetz)
σ_y	N/mm ²	Streckspannung
σ_0	N/mm ²	Amplitudenspannung
σ_{50}	N/mm ²	Spannung bei 50% Dehnung
ω	rad	Kreisfrequenz

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung.....	II
Kurzfassung.....	III
Abstract.....	IV
Nomenklatur	V
Inhaltsverzeichnis	VIII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN	2
2.1 Elastomere in der Erdölindustrie	2
2.1.1 Nitril-Butadien-Kautschuk, NBR.....	4
2.1.2 Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk, HNBR	8
2.1.3 Herstellung von hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk.....	12
2.2 Elastomerprüfung	18
2.2.1 Dynamisch mechanische Analyse	19
2.2.2 Zugprüfung von Elastomeren.....	21
2.2.3 Druckprüfung von Elastomeren	23
2.2.4 Druckrelaxationsprüfung.....	25
2.2.5 Hyperelastische Materialmodellierung	28
3 EXPERIMENTELLES	32
3.1 Werkstoff	32
3.2 Prüfmethoden.....	32
3.2.1 Dynamisch mechanische Analyse	33
3.2.2 Zugprüfung	34
3.2.3 Druckprüfung	36
3.2.4 Druckrelaxationsprüfung.....	38
3.2.5 Hyperelastische Materialmodellierung	39
3.3 Datenreduzierung.....	44
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	51
4.1 Dynamisch mechanische Analyse.....	51
4.2 Zugprüfung.....	60
4.3 Druckprüfung.....	68

4.4	Druckrelaxationsprüfung	75
4.5	Vergleich der Einfluss-Parameter Acryl-Nitril-Gehalt und Temperatur	85
4.6	Hyperelastische Materialmodellierung.....	89
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	96
6	LITERATUR.....	100
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	103
8	TABELLENVERZEICHNIS	108

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In der Erdöl fördernden Industrie kommen Elastomere in einem sehr großen Bereich zum Einsatz. Hohe Deformationen, gute Hitzebeständigkeit und eine hohe Beständigkeit gegen aggressive Medien sind einige Gründe für ein breites Einsatzgebiet von Elastomerkomponenten. Speziell Dichtungen und Schläuche in der Erdölindustrie müssen äußeren Einflüssen, wie zum Beispiel große Hitze, Druck, verschiedenen aggressiven Ölen, widerstehen können. Weiters müssen sie aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und des Umweltschutzes auf lange Zeit gegen totales Versagen schützen. Zu diesem Zweck muss speziell auf eine Versagensart, die bei hohen Drücken und verschiedenen Gasen auftritt, dem „Rapid Gas Decompression“-Versagen, achtgegeben werden. Bei diesem Materialversagen kommt es zu inneren Rissen, Quellungen, sehr großen Dehnungen und in weiterer Folge zu einem katastrophalen Versagen (Lederer 2006, Schrittester, 2010).

Für Dichtungen, eingesetzt in ölhaltigen Medien, haben sich als Standard-Elastomerwerkstoffe eine Handvoll Kautschuke in den letzten Jahren herauskristallisiert. Insbesondere Dichtungen aus hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuken (HNBR) stellen einen Großteil der verwendeten Dichtungen in der Erdölindustrie dar.

Als erste Aufgabe in dieser Arbeit ist das grundlegende mechanische Materialverhalten von hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuken zu ermitteln und dieses in Bezug auf den unterschiedlichen Acryl-Nitril-Gehalt (ACN-Gehalt) zu beurteilen sowie einen möglichen Temperatureinfluss experimentell nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden dynamisch mechanische Analysen (DMA), Zug-, Druck- und Druckrelaxationsversuche durchgeführt.

In weiterer Folge wird ein hyperelastisches Materialmodell erstellt. Um dies zu ermöglichen, werden zusätzlich zu den uniaxialen Daten (Zugversuch) noch planare (Schwerversuche) sowie biaxiale Tests („Blow Up“-Versuche) durchgeführt. Die gemessenen Ergebnisse dienen als Eingangsparameter für das Simulationsprogramm ABAQUS, welches zur Erstellung eines hyperelastischen Materialmodells verwendet wird.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Elastomere in der Erdölindustrie

Die grundsätzlichen Anforderungen an Elastomere in ölhaltigen Medien sind die chemische Beständigkeit, die Beständigkeit gegen unterschiedlichste thermische Belastungen (von -20°C bis 200°C), sehr gute mechanische Werte - am besten unabhängig von der Temperatur, ein geringer Abrieb und eine lange Lebensdauer. Abbildung 2.1 stellt die Einsatzbereiche unterschiedlicher Elastomere in Bezug auf ihre Hitzebeständigkeit, maximalen Volumenänderung bei Lagerung in ASTM-Öl und Ölbeständigkeit dar. Mit Hilfe dieser Abbildung kann für vorgegebene Einsatzbedingungen eine Vorauswahl der infrage kommenden Kautschuke getroffen werden. Die in der Erdölindustrie hauptsächlich eingesetzten Elastomere sind zum einen Nitril-Butadien-Kautschuke (NBR) und hydrierte Nitril-Butadien-Kautschuke (HNBR), zum anderen Fluorkautschuke (FKM/FPM) und Perfluor-Kautschuke (FFKM) sowie Tetrafluorethylene (TFE) (Kempermann, 1991, Elsner et al., 2008).

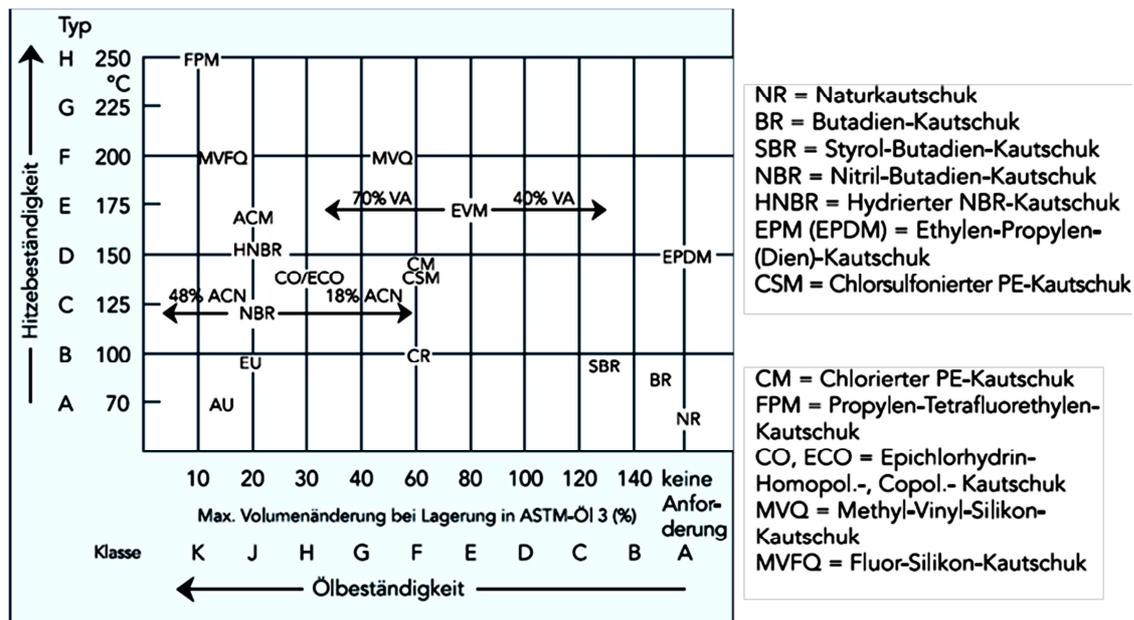


Abb. 2.1: Klassifizierung von Elastomeren nach Hitze- und Ölbeständigkeit (Kalweit et al., 2006)

(Acryl)-Nitril-Butadien-Kautschuk, NBR

Nitril-Butadien-Kautschuk wird durch Emulsionspolymerisation von Butadien und Acrylnitril hergestellt und fällt in die Klasse der Spezialanwendung für ölresistente Elastomere. Nitril-Elastomere bieten ein ausgedehntes und ausgewogenes Verhalten bezüglich Öl-, Benzin- und Lösemittelresistenz. Ein wesentliches

Unterscheidungsmerkmal von NBR ist, neben unterschiedlichen Polymerviskositäten, der Acryl-Nitril-Gehalt (ACN-Gehalt). Er beeinflusst in erster Linie die Quellbeständigkeit. Desweiteren hat der ACN-Gehalt Einfluss auf die Glasübergangstemperatur, diverse Spannungswerte wie zum Beispiel Zug- und Bruchfestigkeit, die Flexibilität und die Gasdurchlässigkeit. Bei steigendem ACN-Gehalt verschiebt sich der T_g zu höheren Temperaturen. Durch diese charakteristischen Eigenschaften, kombiniert mit gutem Abnutzungsverhalten und Wasserbeständigkeit, wird NBR meist in einem weiten Einsatzbereich von -20°C bis 120°C eingesetzt (Dick, 2001).

Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk, HNBR

HNBR ist ein Spezialkautschuk, welcher aus NBR mittels katalytischer Hydrierung hergestellt wird und besitzt nahezu keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mehr. Bei HNBR ist eine Hydrierung von bis zu 99% mit 1% Rest-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen üblich. Durch die Sättigung der Kohlenstoffketten steigt die Hitzebeständigkeit, daraus resultiert ein maximaler Temperatureinsatz bis zu 150°C . Weiters ist durch das Vorhandensein von Nitrilgruppen die Öl- und Kraftstoffbeständigkeit wie bei NBR gegeben. Vor allem diese Kombination von Hitze-, Öl- und Kraftstoffbeständigkeit spricht für den Einsatz von HNBR. Weitere positive Eigenschaften, wie z.B. ein hohes Niveau der Festigkeitseigenschaften, eine weitgehende Unabhängigkeit der mechanischen Werte von der Temperatur und eine hohe Kälteflexibilität, zeichnen dieses Material aus (Dick, 2001).

Fluorkautschuk, FKM/FPM

Die Klasse der Fluorkautschuke weist eine exzellente Beständigkeit gegen viele aggressive Medien auf, wie zum Beispiel Öl und Benzin. Eigenschaften wie Hitze-, Chemikalien- und Lösungsmittel-Beständigkeit der Fluorkautschuke hängen sehr stark vom Fluorgehalt ab. FKM/FPM kann in einem Temperaturbereich von -20°C bis 230°C eingesetzt werden. Weiter limitierende Eigenschaften sind die Beständigkeit gegen polare Flüssigkeiten, Dampf und heißes Wasser (Elsner et al., 2008).

Tertrafluorethylen-Kautschuke, TFE

Tertrafluorethylen-Kautschuke weisen ähnliche chemische Beständigkeiten und Einsatztemperaturen (0°C bis 200°C) wie die von FKM/FPM auf. Zusätzlich dazu

weisen sie die höchste Beständigkeit aller Elastomere gegen Ozon- und Wettereinflüsse auf. Ein schwieriger Herstellungsprozess und eine hohe Glasübergangstemperatur sind als limitierende Punkte bezüglich der Einsatzhäufigkeit von TFE zu sehen (Elsner et al., 2008).

Perfluor-Kautschuke, FFKM

Perfluor-Kautschuke werden durch radikalische Emulsionspolymerisation unter Druck hergestellt und bilden die Spitze der Elastomere bezüglich thermischer und chemischer Stabilität. Dies ist möglich, da FFKM vollfluoriert ist, also keine Wasserstoffatome mehr enthält. Die Vulkanisate sind gegen die meisten Chemikalien und selbst gegen Amine, Ketone, Ester sowie rauchende Salpetersäure beständig. Wesentliche Nachteile sind die schwierige Herstellung und letztlich der hohe Preis. Der thermische Anwendungsbereich von FFKM reicht von -15°C bis 260°C im Dauereinsatz (Elsner et al., 2008).

2.1.1 Nitril-Butadien-Kautschuk, NBR

NBR ist ein Spezialkautschuk und steht für eine Gruppe von synthetischen Kautschuken auf Basis von Acrylnitril-Butadien, die 1930 bei Bayer AG in Leverkusen entwickelt wurden. Heutzutage ist es das siebtmeist verkaufte Elastomer weltweit und bei Bayer unter der Bezeichnung Perbunan N erhältlich. Nitril-Butadien-Kautschuke werden durch eine radikalische Copolymerisation von Butadien und Acrylnitril in flüssiger Emulsion hergestellt. Je nach Polymerisationstemperatur wird zwischen wenig verzweigten Kalttypen und stärker (langketten-) verzweigten Warmtypen unterschieden. Erstere sind von größerer Bedeutung, da sie allgemein leichter verarbeitbar sind. Der Nitril-Butadien-Kautschuk ist vollständig amorph und weist daher keinerlei Dehnkristallisationseffekte auf. Aus diesem Grund müssen Füllstoffe beigemischt werden, um gewünschte mechanische Eigenschaften zu erzielen (Elsner et al., 2008).

Diese Art von Elastomer ist thermisch beständiger als reine Butadienvulkanisate, doch bewirkt die Nitrilgruppe eine besondere Empfindlichkeit gegenüber Ozon. NBR weist eine hohe Quellbeständigkeit, eine gute Verträglichkeit mit polaren Medien sowie gute mechanische Eigenschaften auf. Die Merkmale sind stark vom ACN-Gehalt abhängig, welcher grundsätzlich je nach Einsatz beliebig eingestellt werden

kann. Üblich ist ein Gehalt von 15 – 50Gew%. Bei der Herstellung wird der Umsatz bei 70 – 75% mittels Natrium-Hydrosulfide gestoppt, um Kettenverzweigungen zu vermeiden. Um die Vernetzungsreaktion zu gewährleisten, werden sowohl Schwefel- als auch Peroxidsysteme verwendet. Das Peroxidsystem ermöglicht eine höhere thermische Stabilität und einen kleinen bleibenden Druckverformungsrest (Kempermann, 1991).

Aus Tabelle 2.1 ist anhand der Grundeigenschaften ersichtlich, dass der Anstieg des Acryl-Nitril-Gehalts auf viele Eigenschaften des NBR Einfluss nimmt. Als Beispiel steigt die Öl- und Kraftstoffbeständigkeit mit steigendem ACN-Gehalt, wogegen die Kälteflexibilität abnimmt. Der sehr starke Einfluss auf die Glasübergangstemperatur (T_g) in Abhängigkeit des ACN-Gehalts wird in Abb. 2.2 veranschaulicht. Weiters hat dies zur Folge, dass alle vom T_g abhängigen Eigenschaften, wie beispielsweise die Elastizität oder die Kälteflexibilität, negativ auf die Erhöhung vom ACN-Gehalt reagieren.

Tabelle 2.1: Einfluss des Acryl-Nitril-Gehalts auf die Elastomereigenschaften (Kempermann, 1991)

ACN – Gehalt				
15%	28%	33%	39%	50%
————		Ölbeständigkeit	————	————→
————		Kraftstoffbeständigkeit	————	————→
————		Dichte	————	————→
————		Abriebbeständigkeit	————	————→
————		Härte	————	————→
————		Festigkeit	————	————→
————		Verarbeitbarkeit	————	————→
←————		Elastizität	————	————
←————		Gasdurchlässigkeit höher b. geringem ACN	————	————
←————		Kälteflexibilität	————	————

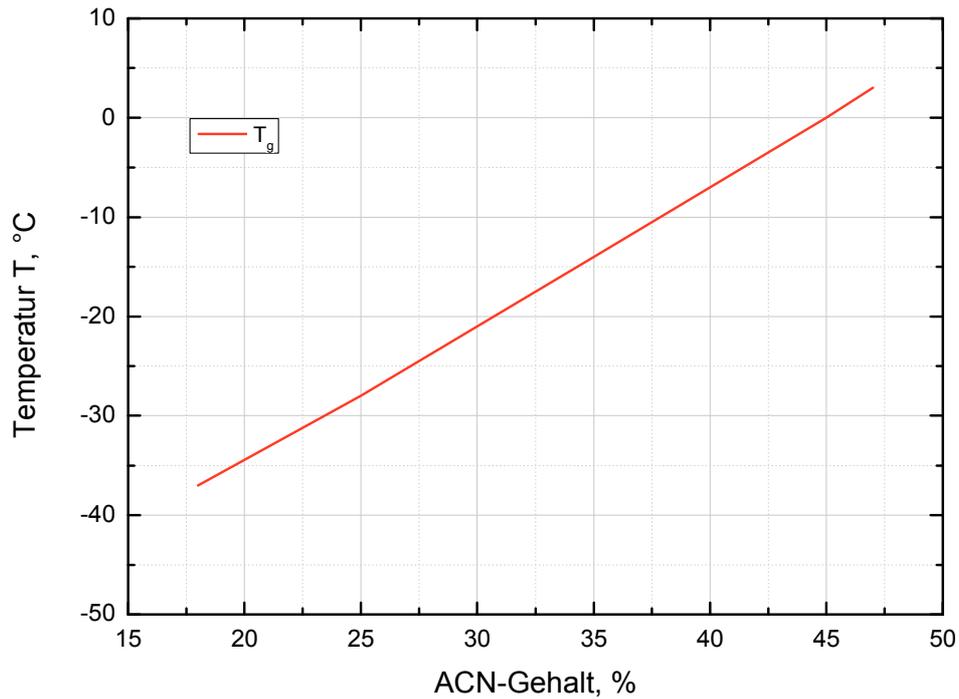


Abb. 2.2: T_g über ACN Gehalt (Kempermann, 1991)

Mit einem steigenden Acryl-Nitril-Gehalt kommt es zu leichter Abnahme des Druckverformungsrestes (Abb. 2.3). Die Quellbeständigkeit gegen Benzin, Öle und Fette wird bei steigendem ACN-Gehalt verbessert (Abb. 2.4).

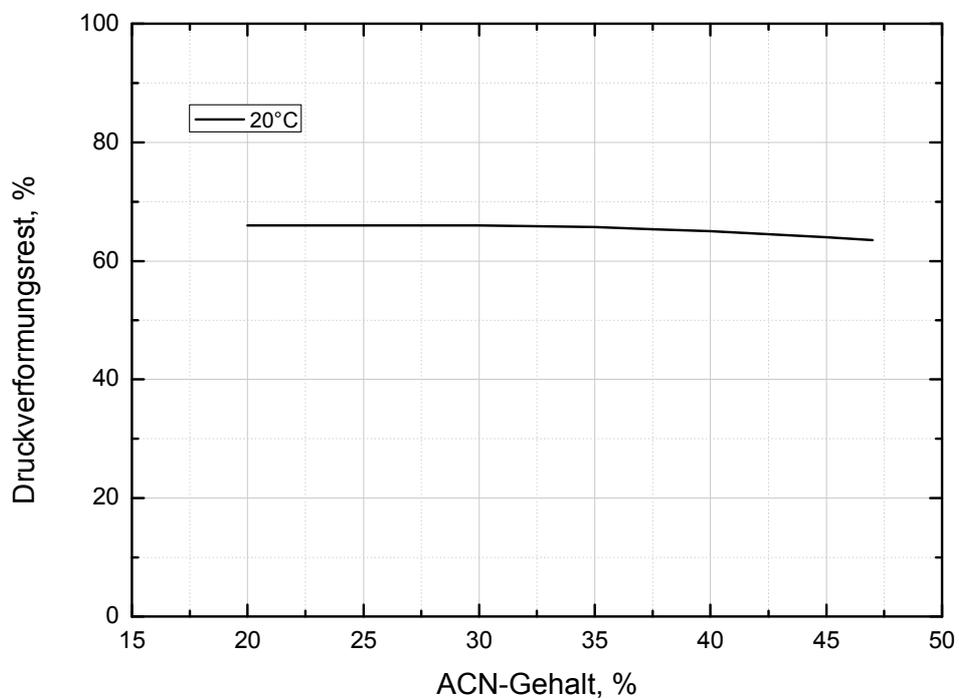


Abb. 2.3: Druckverformungsrest von NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991)

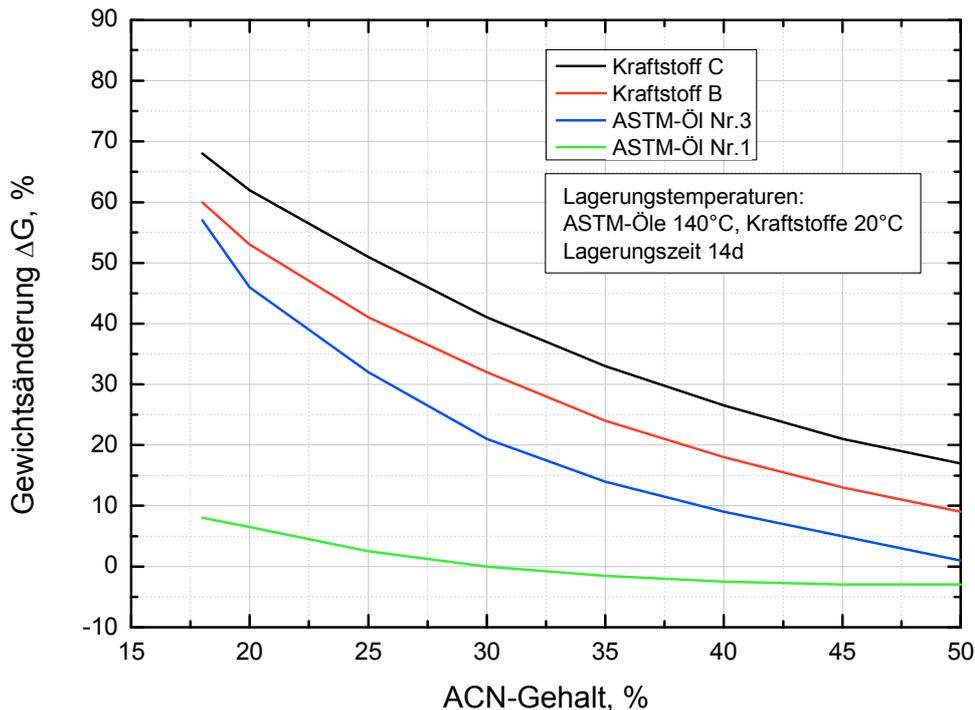


Abb. 2.4: Quellbeständigkeit (Gewichtsänderung ΔG) von NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991)

ASTM-Öl Nr.1 – überwiegend paraffinisches Mineralöl

ASTM-Öl Nr.3 – aromatisch/paraffinisches Mineralöl

Kraftstoff B – iso-Oktan/Toluol 70/30

Kraftstoff C – iso-Oktan/Toluol 50/50

Wie zuvor erwähnt sind Füllstoffe für den Nitril-Butadien-Kautschuk notwendig und werden in inaktive und aktive Füllstoffe unterteilt. Aktive Füllstoffe beeinflussen die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Werte positiv. Inaktive Füllstoffe werden zum Einstellen der Härte beziehungsweise aus Kostengründen beigemischt. Bei alleinigem Einsatz von inaktiven Füllstoffen erhält man nur verhältnismäßig geringe Werte für die Zugfestigkeit und den Weiterreißwiderstand. Aus diesem Grund werden dem NBR aktive Füllstoffe wie aktive Ruße oder helle Verstärkerstoffe beigemischt. Weiters sind Verschnitte von NBR mit anderen Kautschuken und Polyvinylchlorid (PVC) üblich. Diese Compounds bringen neben einer höheren Ozonbeständigkeit und einem verringerten Verschleiß auch eine Beeinflussung des Quellverhaltens mit sich (Kempermann, 1991).

2.1.2 Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk, HNBR

Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk wurde erstmals 1984 von Zeon Corporation unter dem Namen Zetpol und im gleichem Jahr von Bayer unter dem Namen Therban auf den Markt gebracht. Der Reaktionsprozess zur Herstellung von HNBR startet mit der Emulsionspolymerisation von NBR und endet mit einer selektiven Hydrierung der Doppelbindungen. Der Prozess wird so gesteuert, dass nur die Kohlenstoff-Doppelbindungen, jedoch nicht die Nitrilgruppen reduziert werden. Man unterscheidet zwischen vollhydrierten (99% Hydrierung) und teilhydrierten (85% bis 95% Hydrierung) Nitril-Kautschuken. Die Formulierungen für HNBR liegen im Bereich von NBR. Generell weist HNBR bezüglich der Glasübergangstemperatur das gleiche Verhalten wie NBR auf (Abb. 2.2). Neben dem Einfluss des ACN-Gehalts auf die Eigenschaften von HNBR hat auch der Grad der Hydrierung einen gravierenden Einfluss. Bei abnehmendem Doppelbindungsgehalt nimmt die Temperatur- und Ölbeständigkeit zu. Vollhydrierte Nitril-Kautschuke sind daher bis zu 155°C beständig (Dick, 2001, Kempermann, 1991). Dies kann besonders deutlich an der relativen Rest-Bruchdehnung nach Alterung in Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad demonstriert werden (Abb. 2.5).

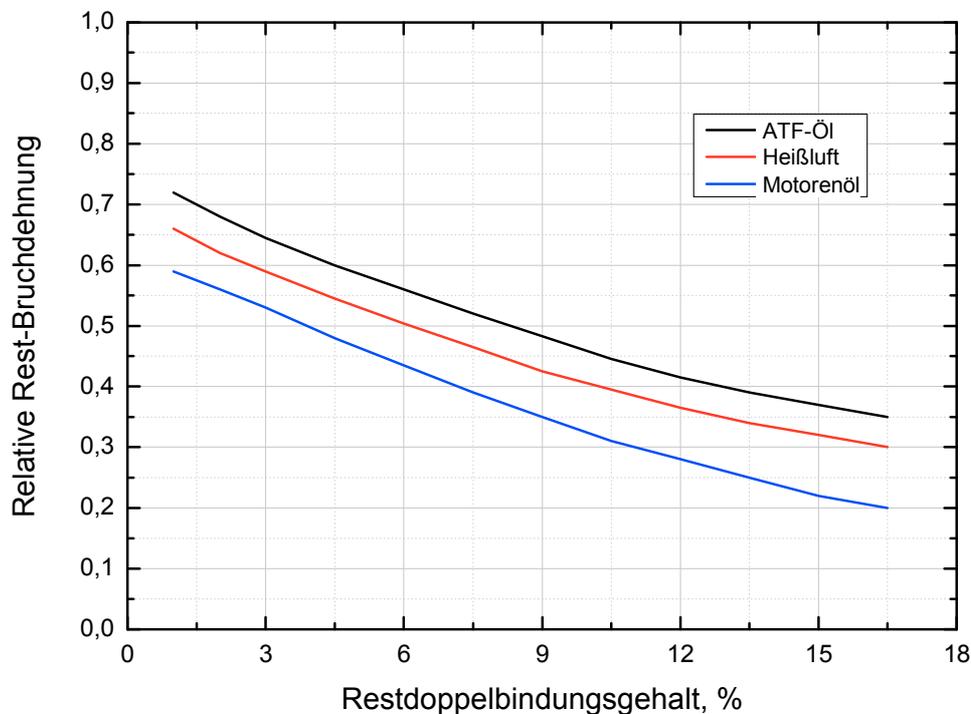


Abb. 2.5: Einfluss des Restdoppelbindungsgehaltes von HNBR auf die Heißluft- und Ölbeständigkeit (14d bei 150°C) (Kempermann, 1991)

Als amorpher Kautschuk kommen auch bei HNBR aktive Füllstoffe zum Einsatz, um optimale Eigenschaften zu erzielen. Standardmäßig werden mittelaktive Ruße eingesetzt, da man damit bereits gute mechanische Eigenschaften erhält. Ein Beispiel dafür ist das gute Abriebverhalten von HNBR, welches durch die Zugabe von Rußen erreicht wird. Zusätzlich zu den verstärkenden Füllstoffen müssen Esterweichmacher beigemischt werden, um das Kälteverhalten von HNBR positiv zu beeinflussen (Röthemeyer und Sommer, 2006).

Mechanische Eigenschaften

HNBR Vulkanisate können in einem Härtebereich von ca. 40 bis 90 ShoreA, ggf. bis 60 ShoreD, durch entsprechende Füllung und/oder Dosierung des Vernetzersystems hergestellt werden. Entsprechend kann der Spannungswert bei 300% Dehnung und Raumtemperatur von 5 bis 30MPa variieren. Durch diese große Möglichkeit an Einstellungen sind die unterschiedlichsten Anwendungen für HNBR möglich. Vollhydrierte Nitril-Kautschuke sind in Bezug auf die Wärmebeständigkeit dem Ausgangsmaterial NBR überlegen. Dies hat zur Folge, dass der Druckverformungsrest von HNBR bei hohen Temperaturen ausgezeichnet ist. Es können zum Beispiel nach 70h Lagerung bei 150°C Druckverformungsrest-Werte von unter 20% erreicht werden.

Diese Ergebnisse können nochmals mittels Temperung verbessert werden (Abb. 2.6). Bei der Temperung der Proben wird versucht eine mögliche Materialvorgeschichte, wie zum Beispiel Eigenspannungen durch die Verarbeitung, zu minimieren.

Für niedrige Einsatztemperaturen empfiehlt es sich auf teilhydrierte HNBR zurückzugreifen, da diese bei Kälte bessere Druckverformungsrest-Werte aufweisen, wie in Abb. 2.7 dargestellt wird (Kempermann, 1991, Röthemeyer und Sommer, 2006).

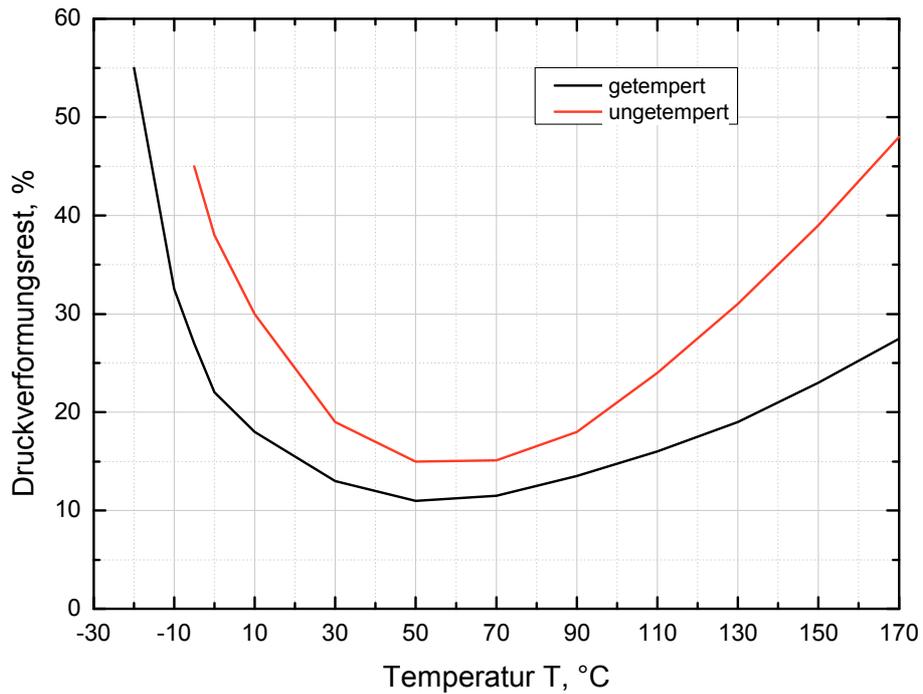


Abb. 2.6: Druckverformungsrest von vollhydriertem HNBR mit und ohne Temperung in Abhängigkeit von der Temperatur (Kempermann, 1991)

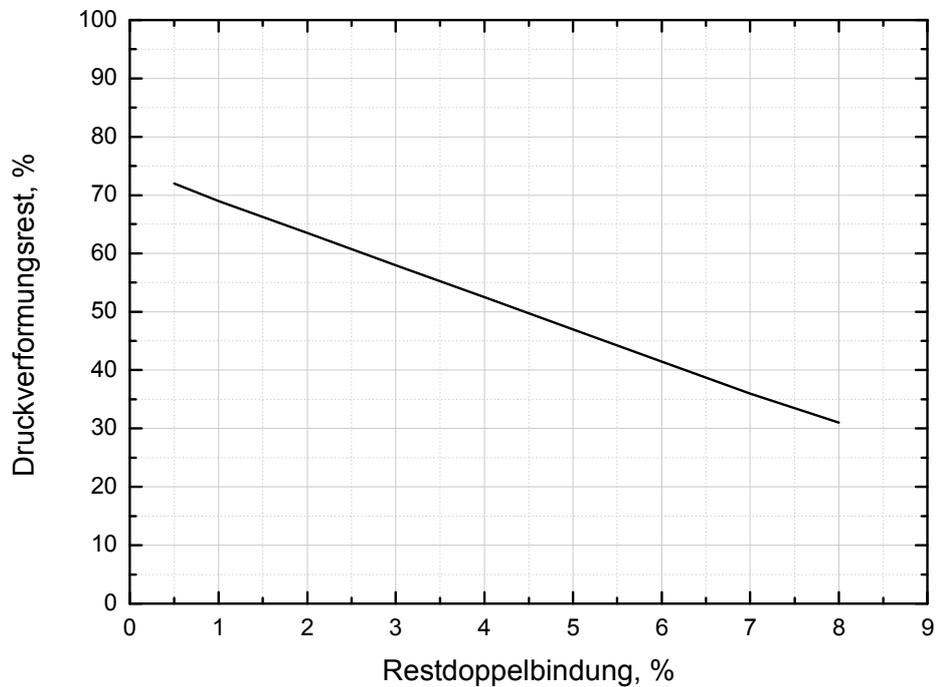


Abb. 2.7: Druckverformungsrest bei -10°C in Abhängigkeit vom Restdoppelbindungsgehalt (Kempermann, 1991)

Im Vergleich mit anderen hitzebeständigen Elastomeren, wie beispielsweise FPM oder ACM, weist HNBR bei höheren Temperaturen eine bessere Retention von Härte und Spannungswert auf (Abb. 2.8) (Kempermann, 1991, Röthemeyer und Sommer, 2006).

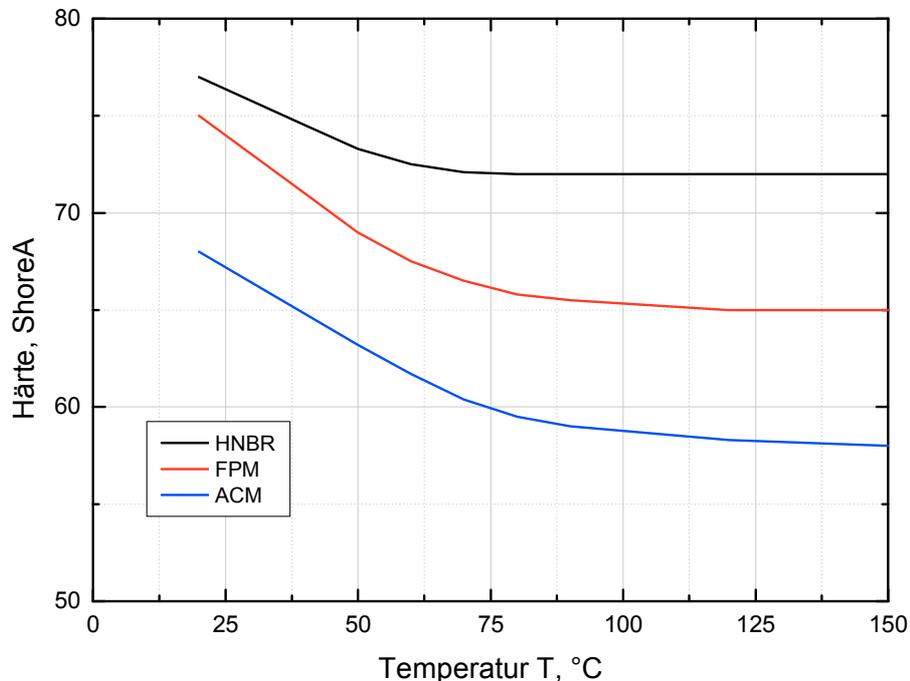


Abb. 2.8: Einfluss der Temperatur auf die Härte von HNBR, FPM und Acryl-Kautschuke (ACM) (Kempermann, 1991)

HNBR zeichnet sich durch einen hervorragenden Abriebwiderstand aus, der von keinen vergleichbaren Elastomeren dieser Klasse erreicht wird und nahezu Temperatur unabhängig ist. Hohe Festigkeitswerte können bei HNBR erreicht werden, wie zum Beispiel Zugfestigkeiten von bis zu 45MPa. Im Vergleich zu NBR liegt der Weiterreißwiderstand etwas niedriger, ist aber für eine problemlose Entformung bei der Verarbeitung noch ausreichend. Teilhydrierte-Nitril-Kautschuke weisen im Vergleich zu vollhydrierten einen noch etwas besseren Weiterreißwiderstand auf (Kempermann, 1991, Röthemeyer und Sommer, 2006).

Die Rückprallelastizität ist generell stark vom ACN-Gehalt abhängig. HNBR weist für hohe ACN-Gehalte bessere Werte auf als NBR, für den Bereich niedriger ACN-Werte gleichen sich beide Elastomere mehr und mehr an (Abb. 2.9). Durch Zugabe von Weichmachern kann das Kälteverhalten von HNBR positiv beeinflusst werden. Bei einem weichmacherfreien Gummi liegt die Einfriertemperatur bei -14°C wogegen

durch Zugabe von 20 Gew.% eines Weichmachers die Eigenschaften verbessert und -30°C erreicht werden können (Kempermann, 1991, Röthemeyer und Sommer, 2006).

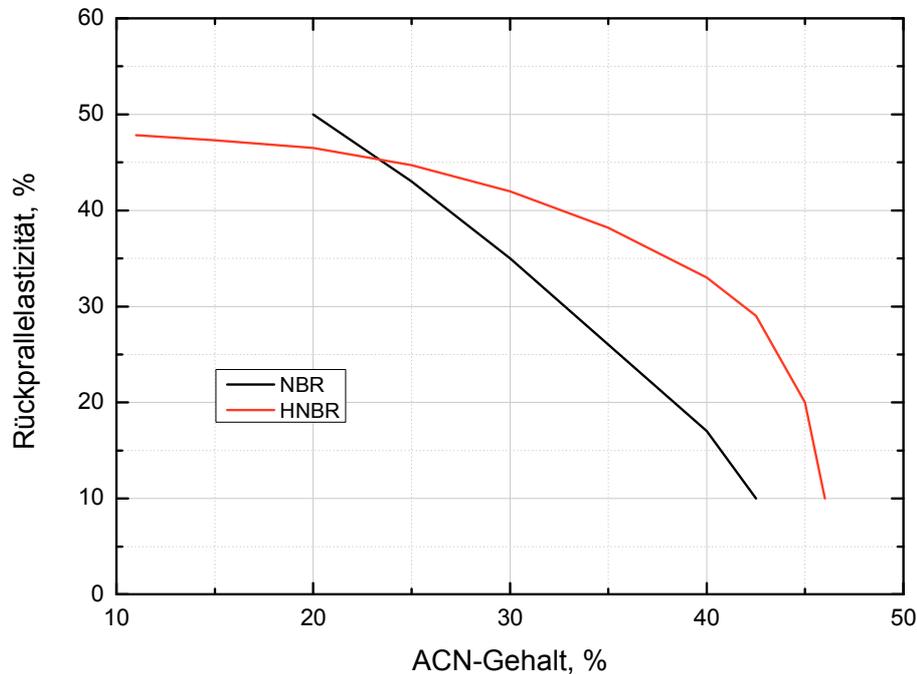


Abb. 2.9: Rückprallelastizität von HNBR und NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991)

2.1.3 Herstellung von hydrierten Nitril-Butadien-Kautschuk

Radikalische Emulsionspolymerisation von ACN und Butadien

Bringt man eine Mischung verschiedener Monomere zur Polymerisation, so erhält man in der Regel Makromoleküle (Copolymere), an deren Aufbau alle Monomeren der Mischung beteiligt sind. Die Anordnung der Comonomeren, z.B. A und B, in der Copolymerkette kann dabei recht unterschiedlich sein (siehe Abb. 2.10):

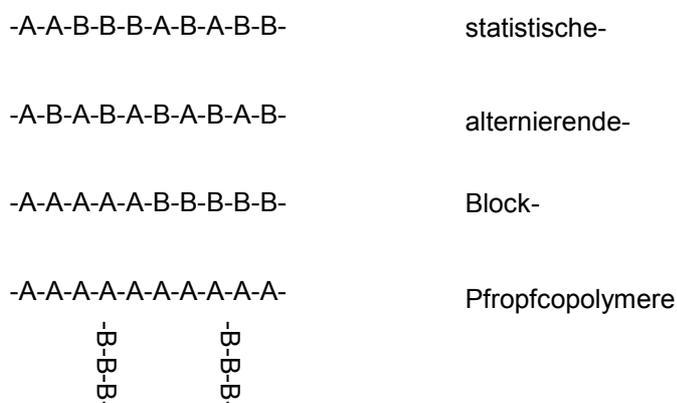


Abb. 2.10: Mögliche Anordnung der Comonomere in der Copolymerkette

Sowohl in der Natur (Polysaccharidsynthese) als auch in der Technik spielt die Copolymerisation eine bedeutsame Rolle, weil es mit ihrer Hilfe möglich ist, einzelne Polymere und deren Eigenschaften miteinander zu verbinden. Auch der Einbau von funktionellen Gruppen in ein Polymermolekül, z.B. um Pfropfcopolymere herzustellen, kann mit Hilfe der Copolymerisation erreicht werden (Tieke, 1997).

Mechanismus der radikalischen Copolymerisation

Der Mechanismus der radikalischen Copolymerisation besteht aus folgenden Teilschritten (Schneider, 2009, Tieke, 1997):

a) Kettenstart

Radikale werden gebildet, die die Polymerisation initiieren, was auf folgenden Wegen möglich ist:

1. Durch Zerfall stofflicher Initiatoren.
2. Durch Bestrahlung der Monomeren mit UV-Licht, Röntgenstrahlen oder radioaktiven Strahlenquellen.
3. Durch Reaktion von Monomeren untereinander (thermischer Start).
4. Durch Elektrolyse.

b) Kettenwachstum

Bei der Wachstumsreaktion kommt es zur Anlagerung weiterer Monomerteilchen an das Primärradikal.

c) Kettenübertragung

Das Kettenwachstum kann dadurch gestoppt werden, dass das freie Radikal am Kettenende der wachsenden Kette auf ein anderes Molekül übertragen wird. Dabei entsteht ein neues Radikal und die Kette wächst wie unter *b)* erklärt weiter. Überträgersubstanzen können alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten sein, wie z.B. Lösungsmittel, Initiator, Monomer, Polymer oder absichtlich zugesetzte Regler, die den Polymerisationsgrad begrenzen sollen. Als Regler werden häufig Mercaptane eingesetzt, da diese Substanzklasse ein leicht abspaltbares Wasserstoffatom am Schwefel besitzt.

d) Kettenabbruch

Für den Abbruch der Wachstumsreaktion durch aktive Kettenenden sind die Rekombinationsreaktion sowie die Disproportionierung verantwortlich. Dabei ist zu bemerken, dass die Rekombination fast ohne Aktivierungsenergie abläuft, wogegen die Abtrennung eines Wasserstoffatoms eine größere Aktivierungsenergie benötigt. Daher spielt der Abbruch durch Disproportionierung erst bei höheren Temperaturen eine Rolle.

In Abb. 2.11 ist die Strukturformel des Acryl-Nitril-Butadien Kautschuks abgebildet. Acrylnitril wird im Sohio-Verfahren (Abb. 2.12) hergestellt, einer katalytisch gesteuerten Umsetzung mit Ammoniak und reinem Sauerstoff. Die Reaktion wird auch als Ammonoxidation von Propen bezeichnet. Dabei entsteht unter Abspaltung von Wasser Acrylnitril mit Acetonitril und Blausäure als Nebenprodukt. Als Katalysator dient ein Gemisch aus Eisen, Bismut und Molybdän.

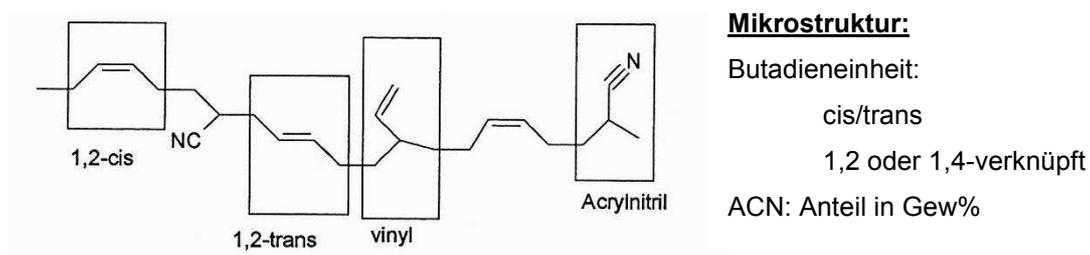


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Acryl-Nitril-Butadien Kautschuks

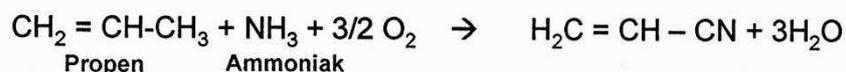


Abb. 2.12: Sohio-Verfahren zur Herstellung von Acryl-Nitril

Copolymerisationsparameter

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 einer binären Monomermischung M_1 und M_2 und die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} , k_{12} , k_{22} und k_{21} sind bei Annahme des "terminal-models" (d.h. nur die letzte Monomereinheit einer Kette bestimmt deren Reaktivität) folgendermaßen definiert (Schneider, 2009):



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (2.5)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (2.6)$$

Diese Copolymerisationsparameter sind also Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten der Homo- zur Copolymerisation. Sie bieten die Möglichkeit, mit Hilfe der Copolymerisationsgleichung die Zusammensetzung der Copolymerisate bei gegebenen Monomermischungen im Voraus zu berechnen. Zu einer ersten Abschätzung der Größenordnung von r_1 und r_2 gelangt man durch Erstellen eines Copolymerisationsdiagramms. Dazu trägt man aus den Copolymerisationsversuchen Gewichts- oder Molprozent M_1 in der Monomermischung gegen Prozente M_1 im Polymerisat auf. So erhält man charakteristische Kurven (Abb. 2.13), die Hinweise auf die Größe der Copolymerisationsparameter liefern.

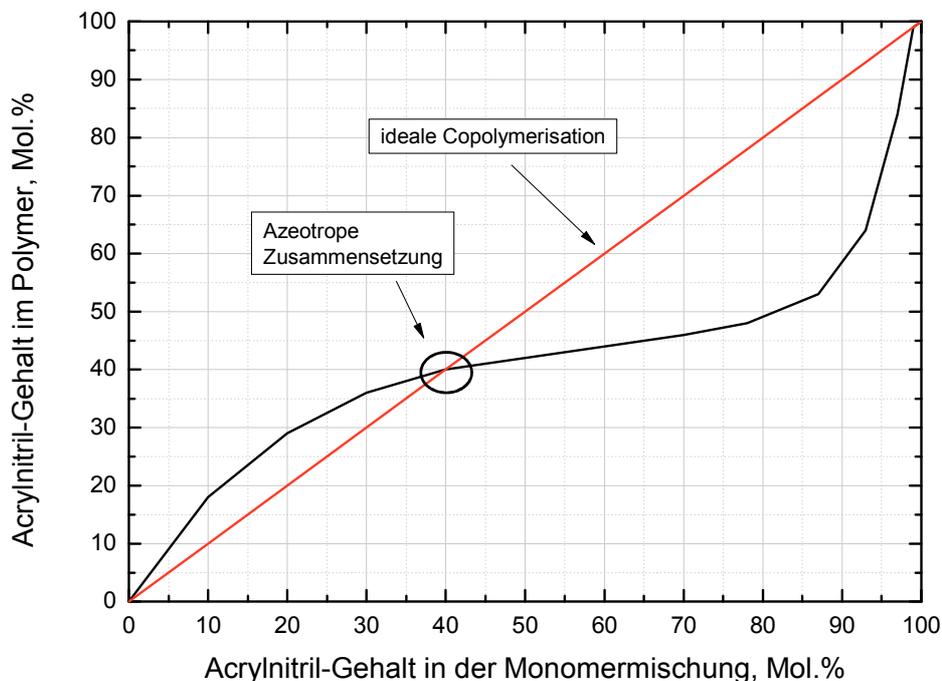


Abb. 2.13: Copolymerisationsdiagramm, $r_1=0,28$, $r_2=0,02$ bei einer Temperatur von 5°C

Vernetzung

Die chemische Struktur der Polymere, deren Wechselwirkungen zum verstärkend wirkenden Füllstoff und insbesondere die Art des Netzwerks bestimmen die physikalischen Eigenschaften des elastomeren Werkstoffs. Durch die Vernetzung werden die Polymerketten zu einem einzigen "Riesenmolekül" miteinander verknüpft. Neben der heutzutage hauptsächlich angewendeten beschleunigten Schwefelvernetzung gibt es außerdem die Möglichkeit der unbeschleunigten Schwefelvernetzung sowie der Peroxid- und Strahlenvernetzung. Zur Herstellung von NBR und HNBR werden hauptsächlich Schwefelvernetzungen verwendet. Die Vernetzung durch Peroxide (Bildung von C-C –Verknüpfungen) ist die zweit häufigste Vernetzungsmöglichkeit für NBR und HNBR.

Bei der beschleunigten Schwefelvernetzung entstehen unterschiedliche schwefelhaltige Strukturen (Abb. 2.14). Neben den Netzknoten, die entsprechend der Anzahl der enthaltenen Schwefelatome in mono-, di- und polysulfidische Schwefelbrücken unterteilt werden, gibt es verschiedene andere Produkte.

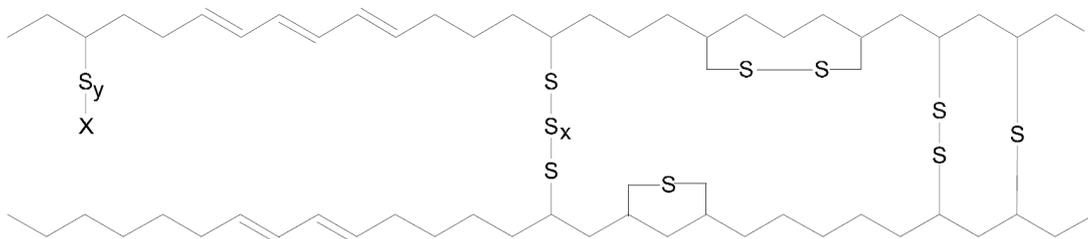


Abb. 2.14: Schematische Darstellung schwefelhaltiger Netzknoten (Säwe, 2007)

Die Art des Netzwerks hängt von der Anzahl und der Struktur der Netzknoten ab. Abbildung 2.15 zeigt die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Vernetzungsdichte. Der Grad der Vernetzung des Elastomers ist normalerweise ein Kompromiß zwischen den für die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats entsprechenden Vernetzungsdichten. So liegt z. B. die Verbesserung des Druckverformungsrestes mit zunehmender Vernetzungsdichte bereits jenseits des Maximums der Reiß- und Zähigkeitseigenschaften. Für bestimmte Eigenschaften ist neben der Vernetzungsdichte auch die Netzknotenstruktur von entscheidender Bedeutung. Monosulfidische Netzknoten haben eine bessere thermische Stabilität

und einen geringeren Druckverformungsrest als di- und polysulfidische Netzknoten. Letztere wiederum sind chemisch reaktiver und können durch Austauschreaktionen, welche Netzknottenspaltung und –neuknüpfung erlauben, Dehnungs und Quellungsbelastungen besser standhalten (Mosch, 2002, Säwe, 2007).

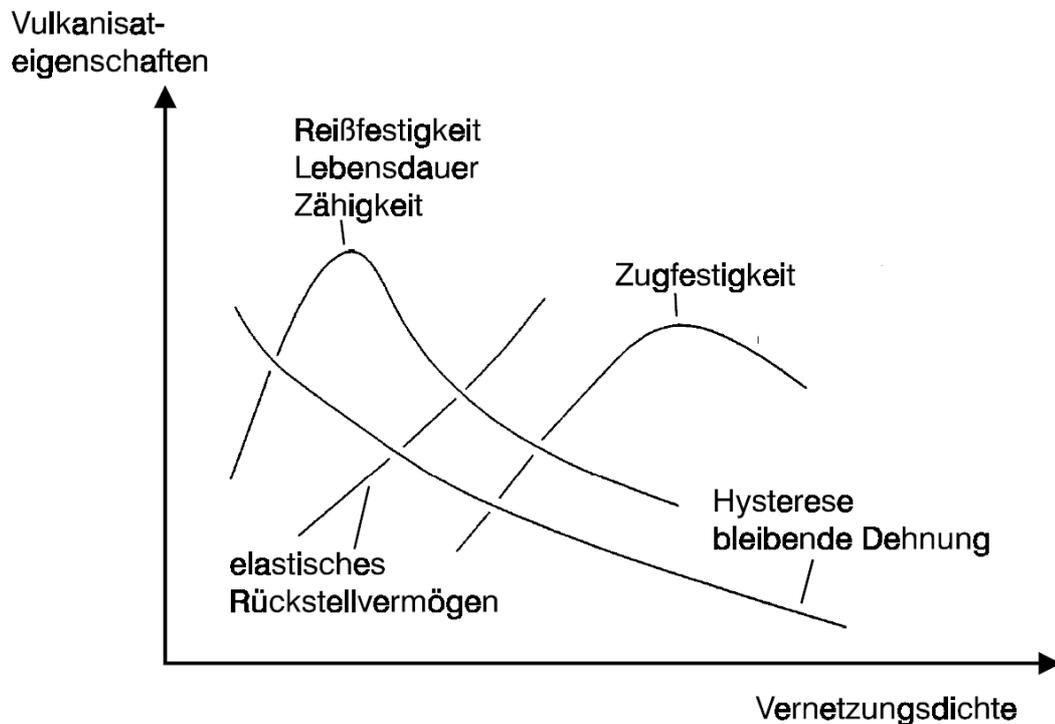


Abb. 2.15: Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte (Säwe, 2007)

Hydrierung

Unter Hydrierung versteht man in der Chemie die Addition von Wasserstoff an andere chemische Elemente oder Verbindungen. Eine in der organischen Chemie sehr häufig durchgeführte chemische Reaktion ist die addierende Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, welche bei der Hydrierung von NBR zum Einsatz kommt.

Die Hydrierung dient dazu, Wasserstoff an Mehrfachbindungen anzulagern. Dafür wird meist elementarer Wasserstoff eingesetzt, wobei die erforderlichen Drücke und Temperatur in weiten Bereichen variieren. Das Wasserstoffmolekül bindet sich intermediär an das Katalysatormetall-Atom und dabei wird die Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen geschwächt, d.h. sie erfährt einen Elektronenmangel und kann nun mit einer elektronenreichen Mehrfachbindung wechselwirken. Die eigentliche Hydrierung findet statt, wenn formal jeweils zwei Wasserstoffatome auf

die entsprechende Mehrfachbindung vom Katalysator-Wasserstoff-Komplex übertragen werden. Aufgrund der hohen Stabilität des Wasserstoffmoleküls benötigt man in der Regel einen Katalysator. Als Katalysatoren dienen vor allem Übergangsmetalle, meist auf Trägermaterialien wie Aktivkohle aufgebracht. Als weitere Möglichkeit kann ein Wilkinson-Katalysator verwendet werden, welcher überwiegend zur Hydrierung von Alkenen mit Wasserstoff genutzt wird. Durch Abspaltung eines labilen Liganden wird in einem nachfolgenden Schritt Wasserstoff unter oxidativer Addition angelagert. Das Olefin koordiniert dann zunächst am Metall und reagiert dann unter Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung. Durch Reaktion mit dem zweiten gebundenen Wasserstoff wird unter reduktiver Eliminierung das Alkan freigesetzt und der ursprüngliche katalytisch aktive Komplex zurückgewonnen (Beyer, et al., 2004).

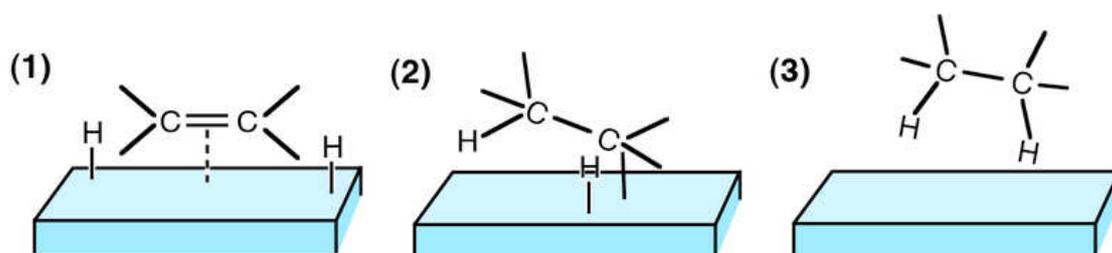


Abb. 2.16: Stark vereinfacht dargestellter Hydrierungsprozess

2.2 Elastomerprüfung

Die mechanischen Eigenschaften von Materialien sind von äußerster Wichtigkeit für das Design, die Produktion und die Qualitätskontrolle. Aus diesem Grund stehen dem technischen Ingenieur eine Vielzahl von Prüfverfahren und Testmethoden zur Verfügung, um die Eigenschaften eines Materials zu ermitteln. Speziell für Elastomere sind eigene oder angepasste Testmethoden notwendig. Der Grund dafür liegt beispielsweise an den sehr hohen Deformationen der Elastomere und den kleinen Moduln (Schub- und Elastizitäts-Modul). Verwendete Testapparaturen müssen daher sehr viel höhere Wegauslenkungen bei viel geringeren Kräften aufnehmen, als dies bei anderen Materialien der Fall ist. Bei dieser Vielzahl an Möglichkeiten und teilweise kompliziertem Materialverhalten unterscheiden sich viele Prüfverfahren merklich von denen anderer Materialien, und es hat sich über die Jahre eine eigene Sparte der Elastomerprüfung entwickelt (Brown, 1996).

Elastomerprodukte werden grundsätzlich auf ihre Anfangs- und Langzeit-Performance getestet. Die Probekörper werden zu diesem Zweck während des Prüfvorganges statisch, dynamisch oder in Kombination beider deformiert. Weitere Tests wie Kriech-, Relaxations- und Druckverformungsrest-Prüfungen werden benötigt, um den zeitabhängigen Einfluss auf die Eigenschaften zu ermitteln. Elastomere werden normalerweise in ihren Einsatzgebieten dynamisch verformt, daher sind dynamisch mechanische Analysen zur Eigenschaftscharakterisierung unumgänglich. Dabei werden beispielsweise Speicher- und Verlustmodul mit Hilfe der DMA untersucht. Zusammenfassend kann man festhalten, dass nur durch eine geeignete Materialprüfung ein aussagekräftiges Eigenschaftsbild erstellt werden kann (Morton, 1987).

2.2.1 Dynamisch mechanische Analyse

Die dynamischen Prüfverfahren werden zur Charakterisierung des Verformungsverhaltens von Elastomeren unter Bedingungen, bei denen sich sowohl die Spannung als auch die Verformung mit der Zeit ändert, eingesetzt. Diese Beanspruchung kann in Abhängigkeit von der Temperatur, Amplitude und Frequenz durchgeführt werden. Über die DMA können die Kraftamplitude, die resultierende Deformationsamplitude, sowie die Phasenverschiebung $\Delta\delta$ zwischen Kraft- und Deformationsamplitude gemessen werden. Für die Messung von Elastomeren hat sich die Norm DIN 53535 ergeben (Dick, 2001, DIN 53535:1982).

Bei der Kraffteinwirkung auf die Probe kann das Verhalten in drei ideale Bereiche unterteilt werden. Dies sind zum einen ideale Elastizität, ideale Viskoelastizität und ideale Plastizität. Dem ersten angegebenen Fall gehorchen im Allgemeinen Festkörper, diese zeigen eine momentane (zeitunabhängige) Reaktion des Materials auf eine mechanische Beanspruchung und alle Vorgänge sind komplett reversibel. Mechanisch beanspruchte Materialien mit einer verzögerten elastischen Reaktion stellen den zweiten Grenzfall der idealen Viskoelastizität dar. Die Ursache für diese Art von Verhalten liegt in Relaxationsvorgängen die mehr oder weniger lange Zeit beanspruchen. Auch dieses Verhalten ist reversibel. Als ideale Plastizität wird eine vollständig irreversible Reaktion auf mechanische Beanspruchung bezeichnet. Für reale Elastomere gilt in der Regel eine Kombination von elastischen, viskoelastischen

und plastischen Anteilen. Zusätzlich lässt sich eine Temperaturabhängigkeit feststellen, sodass bei Temperaturerhöhung der viskose Anteil zunimmt und sich der Phasenwinkel δ demnach zu größeren Werten verschiebt. Das Ergebnis dynamisch mechanischer Messungen ist die Berechnung des komplexen Moduls E^* , des Speichermodul E' und des Verlustmodul E'' der Probe, sowie die Bestimmung des Verlustfaktors $\tan(\delta)$. Weiters kann mittels der DMA die Glasübergangstemperatur ermittelt und die Morphologie untersucht werden (siehe Abb. 2.17). Der Elastizitätsmodul E^* setzt sich aus einem Realteil, dem Speichermodul (E'), und einem Imaginärteil, dem Verlustmodul (E''), zusammen, welche im Folgenden mathematisch beschrieben werden:

$$|E^*| = \sqrt{[E'(\omega)]^2 + [E''(\omega)]^2} \quad (2.7)$$

$$E'(\omega) = |E^*| \cos \delta \quad (2.8)$$

$$E''(\omega) = |E^*| \sin \delta \quad (2.9)$$

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.10)$$

Der Speichermodul beschreibt den Teil der mechanischen Energie, der bei einem Scher-/Dehnungsexperiment vom System gespeichert werden kann. Der Verlustmodul hingegen ist ein Maß für die vom Material dissipierte Energie (Brown, 1996, Dick, 2001, Ehrenstein et al., 2003).

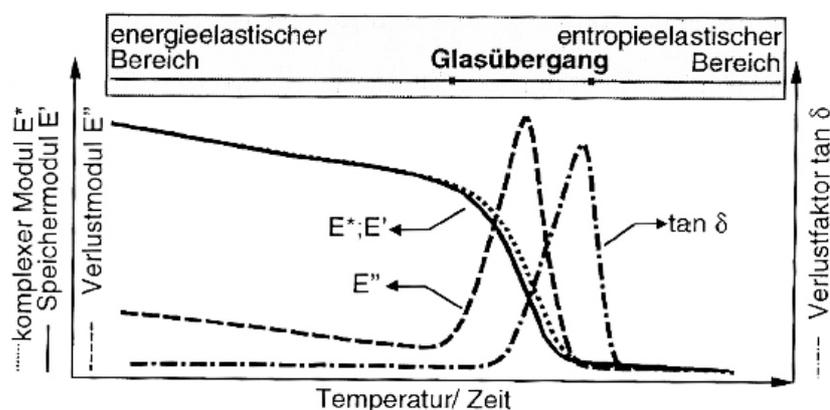


Abb. 2.17: Schematische Darstellung typischer DMA-Kurven (Ehrenstein et al., 2003)

Probekörper und Prüfung nach Norm:

Grundsätzlich werden bei DMA-Messungen entweder sinusförmige Deformationen oder sinusförmige Spannungen als dynamische Kraft vorgegeben. Bei sinusförmigen Deformationen wird die resultierende Spannung gemessen, man spricht dann von einem weg- oder deformationsgesteuerten Versuch. Bei sinusförmigen Spannungen wird die resultierende Verformung gemessen, es handelt sich dann um kraftgesteuerte Versuche. Die dynamische Belastung kann auf freie oder erzwungene Schwingung erfolgen. In der Elastomerprüfung hat sich das Messverfahren unter erzwungener Schwingung durchgesetzt. Dabei arbeiten die Apparate mit fest einstellbaren Frequenzen und vorgegebenen Amplituden (Spannungs-/Dehnungsamplitude). Dabei können mehrere Messfrequenzen während eines Messdurchlaufs gewählt werden. Die meisten Geräte weisen eine vertikale Belastung auf und erlauben Messungen unter Biege-, Zug-, Druck- oder Scherbelastung. Dabei werden die verschiedenen Belastungen meist an einem Gerät durch den Austausch der Einspannungsvorrichtungen realisiert. Die Zugmessung eignet sich besonders für Elastomere, da diese im Bereich niedriger bis mittlerer Moduln sehr gute Ergebnisse liefert. Die Probe wird dabei oben und unten fest eingespannt und in axialer Richtung dynamisch im Zugschwellbereich belastet, um ein Knicken der Probe zu vermeiden (Ehrenstein et al., 2003).

2.2.2 Zugprüfung von Elastomeren

Statische Zugversuche grenzen sich sehr stark von dynamischen Analysen oder zyklischen Tests ab, da Langzeit- und periodische Effekte zur Gänze vernachlässigt werden. Man darf daher nicht außer Acht lassen, dass für eine gesamte Materialcharakterisierung weitere Prüfungen durchgeführt werden müssen, da die Elastomereigenschaften sehr stark von der Zeit, der Temperatur und den Testbedingungen abhängen. Als Norm für die Zugprüfung von Elastomeren hat sich die DIN 53504:2009-10 etabliert.

Beim Zugversuch ist es zweckmäßig, die vollständige Kraft-Längenänderungs-Kurve oder wenigstens einzelne Punkte daraus aufzunehmen, weil durch die Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ε_B allein das Verhalten von Elastomeren gegenüber Zugbeanspruchung nicht ausreichend gekennzeichnet ist. Als graphische Darstellung

der Ergebnisse ist die Spannung über der Dehnung üblich. Bei der Dehnung handelt es sich um die Probenlänge zu einer gewissen Zeit während der Prüfung, dividiert durch die Probenausgangslänge. Weiters ist es möglich das Verhältnis von Spannung zur Dehnung zu ermitteln, welches als Elastizitätsmodul (Youngs–modulus, E-Modul) bezeichnet wird (siehe nachfolgende Gleichung). Diese Art der Auswertung ist für Elastomere jedoch nicht üblich, da die Bestimmung des E-Modul stark vom Bereich der Auswertung abhängig ist (Brown, 1996, Hellerich et al., 2004, Morton, 1987, DIN 53504).

$$E = \frac{F/A}{\Delta L/L_0} \quad (2.11)$$

E ... E-Modul (MPa)

F ... Kraft (N)

A ... Fläche (mm²)

ΔL ... Deformation (l)

L₀ ... Probenausgangslänge (mm)

Probekörper und Prüfung nach Norm:

Die Probekörper werden nach DIN 53504 durch Spritzgießen, Pressen unter festgelegten Bedingungen, spanend durch Aussägen, Fräsen aus Halbzeugen oder Formteilen oder bei Folien durch Ausschneiden hergestellt. Genaue Abmessungen sind aus Tabelle 2.2 zu entnehmen und weiters zeigt Abb. 2.18 einen schematischen dargestellten Probekörper.

Tabelle 2.2: Probekörperabmessungen für Zugversuche (alle Angaben in mm)
(DIN 53504:2009-10)

Probekörper	S 1	S 1A	S 2	S 3	S 3A
Gesamtlänge l	115	100	75	35	50
Breite der Köpfe b _k	25	25	12,5	6	8,5
Länge des Stegs l _s	33	25	25	12	16
Breite des Stegs b _s	6 ± 0,5	5 ± 0,5	4 ± 0,5	2 ± 0,5	4 ± 0,5
Übergangshalbmesser, innen r ₁	25	20	12,5	3	10
Übergangshalbmesser, aussen r ₂	14	11	8	3	7,5
Dicke a	2 ± 0,2	2 ± 0,2	2 ± 0,2	1 ± 0,1	2 ± 0,2
Anfangsmesslänge L ₀	25	25	20	10	10

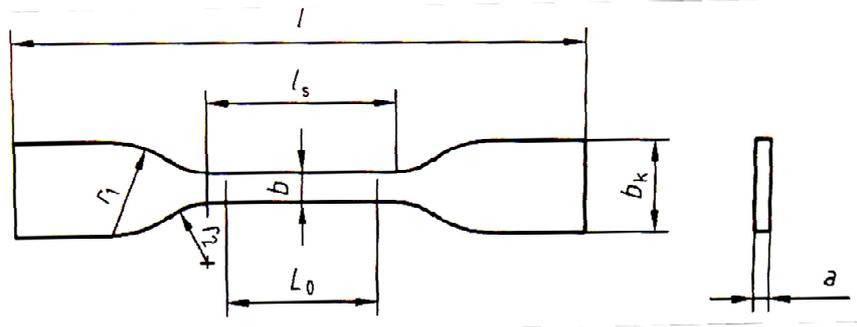


Abb. 2.18: Zugprobe nach Norm (DIN 53504:2009-10)

Vor dem Zugversuch ist die Dicke der Probekörper an mindestens drei Stellen bei RT zu messen. Schulterstäbe sind innerhalb der Anfangsmesslänge L_0 zu messen, vorzugsweise an deren beiden Enden und in der Mitte. Der Schulterstab ist so in die Einspannklemmen einzuspannen, dass seine Längsachse mit der mechanischen Achse der Zugprüfmaschine übereinstimmt. Ein Rutschen der Schulterstäbe sollte durch einen großflächigen Einspannbereich verhindert werden. Für die Dehnungsmessung ist ein berührungsloses Messsystem zu bevorzugen. Ist dies nicht möglich, muss die Vorspannkraft sehr klein gewählt, werden um die Ergebnisse nicht zu stark zu verfälschen. Die Vorspannung muss jedoch groß genug sein, um den Stab gerade zu ziehen (Hellerich, 2004, DIN 53504:2009-10).

2.2.3 Druckprüfung von Elastomeren

Für die Druckprüfung hat sich die Norm ISO 7743:2006-11 durchgesetzt. Grundsätzlich wird bei diesem Prüfverfahren eine Druckkraft mit einer konstanten Deformationsrate aufgebracht und die dafür benötigte Kraft und resultierende Deformation gemessen. Dieser Test erfolgt normalerweise an einer vernetzten, zylindrischen Probe zwischen zwei Prüfplatten. Faktoren wie die Form des Prüfkörpers, die Vorgeschichte und die Deformationsrate nehmen Einfluss auf die Druckergebnisse. Am stärksten verändert das Reibungsverhalten zwischen Platten und Probekörper die Testergebnisse. Je geringer die Gleitreibung, umso geringer ist die Ausbeulung der Probe. Aus diesem Grund haben sich drei Verfahren ergeben. Beim ersten Verfahren wird die Druckprüfung am Standardprobekörper mit geschmierten Metallplatten durchgeführt, beim Zweiten ist der Probekörper

festhaftend an der Metallplatte angebracht und als Letztes Verfahren werden ganze Produkte oder Teile davon gleitend geprüft. Die drei Verfahren ergeben nicht dieselben Resultate. Bezüglich der Auswertung der Prüfergebnisse müssen diese aus der aufgezeichneten Kraft-Verformungskurve abgeleitet werden. Daraus kann der Druckmodul E_C oder auch der Bulkmodul (K) als Vergleichswert herangezogen werden (Dick, 2001, Brown, 1996, ISO 7743:2006-11).

Wie in nachfolgender Gleichung dargestellt wird der Druckmodul in MPa berechnet, wobei F die Kraft, A die Querschnittsfläche und ε die Dehnung darstellt:

$$E_C = \frac{F}{A \cdot \varepsilon} \quad (2.12)$$

Der Bulkmodul beschreibt, welche allseitige Druckänderung notwendig ist um bestimmte Volumenänderungen hervorzurufen und muss bei hohen Druckverformungen berücksichtigt werden. Nach der Elastizitätstheorie gilt für den K-Modul folgende Beziehung:

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \mu)} \quad (2.13)$$

K ... K-Modul (MPa)

E ... E-Modul (MPa)

μ ... Querkontraktionszahl (/)

Bei realen Elastomeren ist der Bulkmodul um etwa den Faktor 10^4 größer als der Schub- beziehungsweise Druck-Modul. Elastomere haben auch bei Druckbeanspruchung ein nichtlineares Verformungsverhalten (Dick, 2001, Brown, 1996, ISO 7743:2006-11).

Probekörper und Prüfung nach Norm

In der Norm für die Druckprüfung habe sich zwei Prüfverfahren (haftende Prüfkörper und gleitende Prüfkörper) etabliert. Aus Gründen der einfacheren Durchführung wird in der Industrie das gleitende Prüfverfahren häufiger eingesetzt und im Folgenden wird auf dieses eingegangen. Im Anhang der Norm wird Bezug auf den Spannungs/Dehnungs-Zusammenhang und auf den Einfluss der Prüfgeometrie genommen.

Bei diesem Verfahren werden zylindrische, gleitende Proben verwendet. Zwischen den Probenflächen und den polierten Metallflächen wird ein Gleitmittel (meist Silikon oder Fluor-Silikon), das mit dem Elastomer nicht in Wechselwirkung treten soll, aufgetragen. Anhand des Versuchsaufbaus und –durchführung sind bei dieser Variante der Druckprüfung die Ergebnisse Probengeometrie unabhängig. Voraussetzung dafür sind völlig haftfreie Prüfbedingungen. Die Prüfung erfolgt mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 10mm/min bis zu einer je nach Prüfbedingungen festgelegten Dehnung, währenddessen wird der Kraftverlauf aufgezeichnet und in einem Kraft-Verformungs-Diagramm ausgegeben. Der Druckmodul wird auf die Querschnittsfläche der unverformten Probe bezogen. Für die Probengeometrie werden nach Norm ISO 7743:2006-11 die Abmessungen wie folgt angegeben. Zylindrische Probekörper haben einen Durchmesser von $29 \pm 0,5\text{mm}$ und sind $12,5 \pm 0,5\text{mm}$ dick. Die Probekörper können entweder gepresst oder aus Formteilen herausgeschnitten werden. Weiters sind andere Abmessungen je nach Einsatzgebiet zulässig (Brown, 1996, ISO 7743:2006-11, Röthemeyer und Sommer, 2006).

2.2.4 Druckrelaxationsprüfung

Relaxations- und Kriechprüfungen sind Prüfverfahren, um das Langzeitverhalten von Materialien unter Spannung oder Dehnung zu ermitteln. Bei Kriechtests werden Messungen durchgeführt, um das Ansteigen der Dehnung unter konstanter Kraft zu untersuchen. Die Veränderung der Spannung über die Zeit unter konstanter Verformung wird bei den Relaxationstests untersucht. Es werden grundsätzlich zwei große Einflüsse berücksichtigt. Zum einen das viskoelastische Verhalten und zum anderen das Altern von Elastomeren abhängig vom oxidativen Abbau der Ketten, vom oxidativen Weitervernetzen und Nachvulkanisieren. Unter üblichen Einsatzbedingungen treten beide Arten von Vorgängen gleichzeitig auf. Um diese Effekte nach Norm zu prüfen, wurde die Norm ISO 3384:2008-07 eingeführt, um Relaxations-, Kriech- und Druckverformungsprüfungen in Luft und Flüssigkeiten zu standardisieren (Brown, 1996, ISO 3384:2008-07, Nortest 2004).

Zwei grundlegende Viskositätsmodelle zur Beschreibung des Materialverhaltens bei Relaxations- und Kriechtest sind zu erwähnen. Das Maxwellmodell, mit der

Dämpfung und Feder in Serie geschaltet, beschreibt das Spannungs-Relaxationsverhalten vom Abfall der Spannung nach dem Aufbringen einer sprunghaften Dehnung. Für die Auswertung dieser Ergebnisse bietet sich der Spannungsabfall über einer logarithmischen Zeitskala an. Das Voightmodell, mit der Dämpfung und Feder parallel geschaltet, stellt das Verhalten des Kriechens oder der Dehnungsrelaxation bei Aufkommen einer plötzlichen Kraft dar.

Relaxations- und Kriechtests werden auch häufig unter Einfluss von hohen Temperaturen durchgeführt, um Rückschlüsse auf das Langzeitverhalten von Materialien bei niedrigeren Temperaturen zu gewinnen. Diese Ergebnisse sind aber nicht immer aussagekräftig, da es bei hohen Temperaturen verstärkt zu chemischen Einflüssen (Alterung) kommen kann, welche bei niedrigeren Temperaturen selbst nach langer Zeit nicht auftreten würden.

Relaxationstests können auf verschiedene Arten durchgeführt werden wie zum Beispiel Relaxationsprüfungen unter Zug, Druck und Scherung. Um möglichst einsatznahe Prüfungen durchzuführen, hat sich in der Dichtungsindustrie hauptsächlich die Druckrelaxationsprüfung durchgesetzt. Speziell auf die erzielten Ergebnisse der Druckrelaxation hat das Einsatzmedium einen sehr starken Einfluss. Weiters haben das Compound-Verhältnis, Füllstoffe und Weichmacher Einfluss auf die Messergebnisse. Der Vernetzungsgrad und der Vernetzungstyp bei Elastomeren haben auch einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf das Materialverhalten bei Druckrelaxationstests (Dick, 2001).

Probekörper und Prüfung nach Norm

Die heute geltende Standardnorm ISO 3384:2008-07 beinhaltet zwei Verfahren, die Testmethoden A und B, welche beide in Luft oder flüssigen Medien durchgeführt werden können. Als Probekörper sind entweder zylindrische Proben mit einem Durchmesser von $13 \pm 0,5\text{mm}$ und $6,3 \pm 0,3\text{mm}$ Höhe oder Ringe mit einer Dicke $2,0 \pm 0,2\text{mm}$, einen Innendurchmesser von $15 \pm 0,2\text{mm}$ und einer Ringbreite von $2,0 \pm 0,2\text{mm}$ üblich (ISO3384:2008-07).

Standard Testmethode A:

Bei der Methode A werden sowohl der Druck als auch alle folgenden Messungen bei der Prüftemperatur aufgebracht und durchgeführt.

Standard Testmethode B:

In diesem Verfahren werden der Druck und alle folgenden Messungen unter Standard-Laborbedingungen (23°C) aufgebracht und durchgeführt. Die Probekörper werden bei der Prüftemperatur ausgelagert.

Zuvor erwähnte Verfahren A und B ergeben nicht dieselben Ergebnisse für die Spannungsrelaxation und ein Vergleich der nach beiden Verfahren erhaltenen Werte sollte vermieden werden. Welche der beiden Prüfmethode eingesetzt wird, hängt vom Zweck des Versuchs ab (ISO 3384:2008-07).

Als Standardprüfbedingungen sind eine Druckverformung von 25%, bei steifen Materialien 15% und niedriger, vorgegeben. Zwischen 30s und 2min sollten die Prüfkörper belastet werden und die Auswertung erfolgt nach der 10-fachen Beladungszeit. 168h ist die in der Norm festgelegte Standardprüfzeit, kann aber je nach Versuchszweck auch variiert werden.

Die Auswertung erfolgt mittels der Druckspannungsrelaxation $R(t)$, die in folgender Gleichung (2.14) berechnet wird. Zur Berechnung von $R(t)$ wird die Kraftmessungen auf die Initiierungskraft normalisiert und in Prozenten ausgegeben. Spannungsrelaxationswerte nach verschiedenen Beanspruchungsdauern sind als Funktion der Zeit über eine logarithmische Zeitskalierung aufzutragen, um die Interpretation der Prüfdaten zu erleichtern.

$$R_t = \frac{F_0 - F_t}{F_0} * 100 \quad (2.14)$$

R_t ... Druckrelaxation nach der Zeit t (%)

F_0 ... Initiierungskraft (N)

F_t ... Kraft zum Zeitpunkt t (N)

Die Ergebnisdarstellung der Druckrelaxationsprüfungen erfolgt daher meist als Diagramm und als R_t (Brown, 1996, ISO 3384:2008-07, Nortest 2004).

2.2.5 Hyperelastische Materialmodellierung

Um Materialverhalten, wie zum Beispiel elastisches, plastisches und viskoses Verhalten, zu beschreiben, werden meistens Modelle benutzt, die die Zusammenhänge von Spannung und Dehnung benutzen, um auftretende Materialeigenschaften zu simulieren. Im Gegensatz dazu verwendet das hyperelastische Materialgesetz Dehnungs-Energie-Potenziale zur Materialbeschreibung. Zu den universellen Eigenschaften der Elastomere zählt die Hyperelastizität. Sie bezeichnet die elastische Verformbarkeit einer Gummiprobe, welche ein Mehrfaches ihrer Ausgangslänge beträgt. Der Spannungs-Dehnungs-Zusammenhang ist im Falle der Elastomere nicht-linear. Viele Elastomere sind bei freier Verformung verglichen mit ihrer Scherflexibilität nahezu inkompressibel. Daher kann bei freier Verformung das Kompressibilitätsverhalten vernachlässigt werden. Im Falle von Gummidichtungen, welche allseitig unter Zwang stehen, muss das Kompressionsverhalten zur Modellerstellung mitberücksichtigt werden, um exakte Ergebnisse zu bekommen. Für Elastomermaterialien bietet sich daher das hyperelastische Materialgesetz an. In diesem wird das Materialverhalten von nahezu inkompressiblen Elastomeren durch Dehnung-Energie-Potenziale beschrieben. Dehnungs-Energie-Potenziale sind definiert als Dehnungsenergie gespeichert im Material pro Einheit des Ausgangsvolumens als Funktion der Dehnung in diesem Materialpunkt. Auf die Gleichungen der Hyperelastizität und der Thermo-Viskoelastizität sowie auf die Bestimmung der relevanten Parameter der Stoffgesetze wird in den folgenden Abschnitt eingegangen (ABAQUS Manual, 2010, Grellmann, 2005).

Hyperelastische Materialmodelle

Eine einfache und zugleich anschauliche Beschreibung der Hyperelastizität liefert das entropieelastische Materialgesetz. Dieses basiert auf der statistischen Thermodynamik und der kinetischen Theorie der Moleküle. Im unbelasteten Zustand sind die Makromoleküle verknäuelte und so ungeordnet wie möglich (Abb. 2.19). Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik streben alle Stoffe den Zustand größtmöglicher Entropie (Unordnung) an. Besonders Elastomere zeichnen sich im Gegensatz zu anderen Polymeren durch eine hohe Unordnung aus, da durch die Vernetzungen ein starker Widerstand gegen eine äußere Verformung und somit eine Linearisierung aufgebracht wird. Wird dem Elastomer eine äußere Verformung

aufgegeben, so bewirkt die Streckung eine „Entknäuelung“ der Moleküle. Vorher statistisch verteilt ausgerichtete Molekülsegmenten werden somit in eine Vorzugsrichtung längs zur Belastungsrichtung ausgerichtet. Die Glieder eines gestauchten Segments richten sich hingegen stärker quer zur Belastungsrichtung aus. Resultierend aus dem Widerstreben der Moleküle gegen den Zustand geringer Entropie werden nicht-lineare Rückstellkräfte im Material aufgebaut. In der Praxis wird ein solches Verhalten als entropie-elastisch bezeichnet (Achenbach, 1991, Miller, 2004).

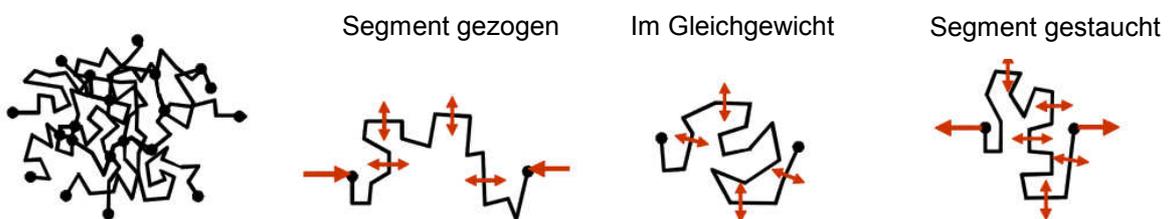


Abb. 2.19: Aufbau von Elastomeren aus vernetzten, verknäulten Makromolekülen (links). Veranschaulichung der reversiblen entropieelastischen Kräfte am Beispiel eines freien Kettensegmentes (Achenbach, 2002)

Mit wachsender Temperatur im Gummi steigt zudem die Beweglichkeit der Glieder einer Molekülkette und somit das Bestreben zu größerer Unordnung, d.h. im Elastomer nimmt mit steigender Temperatur der E-Modul zu. Da sich ein Gleichgewichtszustand je nach Werkstoff erst bei mehr oder weniger hohen Temperaturen und/oder ausreichend langer Belastungsdauer einstellt, sind statische Untersuchungen sehr zeitaufwendig und deshalb für systematische Untersuchungen nicht praktikabel. Die Hyperelastizität wird als quasi-statische Eigenschaft aufgefasst. Dabei wird angenommen, dass die beschreibenden Gleichungen auch für Zustände außerhalb des Gleichgewichts gültig sind, solange jeweils die gleiche Bezugszeit gewählt wird (Bormann, 2005, Mach, 2009).

Stoffgesetze

Zur Auswertung und zur Erstellung des hyperelastischen Material-Modells wird im Folgenden eine Auswahl möglicher Stoffgesetze vorgestellt.

Neo-Hookesches Stoffgesetz:

Das Neo-Hookesche Stoffgesetz verfügt über nur eine elastische Konstante. Es gilt bei kleinen und mittleren Deformationen und lässt sich mit Hilfe der statistischen Thermodynamik herleiten, wobei N_0 die spezifische Vernetzungsdichte in m^{-3} , k_b die Boltzmannkonstante in J/K und T die absolute Temperatur in K darstellen:

$$\sigma(\varepsilon, T) = N_0 * k_b * T * \left[(1 + \varepsilon) - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \right] \quad (2.15)$$

Führt man nun in diese Formel die Verstreckung λ ein

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = 1 + \varepsilon \quad (2.16)$$

und wird der Ausdruck $3 * N_0 * k_b * T$ zur elastischen Konstante E_{nh} zusammengefasst ergibt sich daraus die kompakte Schreibung des Neo-Hookeschen Stoffgesetzes mit einer elastischen Konstante E_{nh} (Bormann, 2005):

$$\sigma_{nh} = \frac{E_{nh}}{3} * \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.17)$$

Im Falle des Neo-Hookeschen Gesetzes wurde nur die erste Verzerrungsinvariante I_1 zur Definition der Dehnungs-Energie-Dichte W_{dev}^{nh} mit C_0 der Neo-Hookeschen Konstante berücksichtigt:

$$W_{dev}^{nh} = C_0 * (I_1 - 3) \quad (2.18)$$

mit $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$

Mooney-Rivlin-Stoffgesetz:

Im Gegensatz zum Neo-Hookeschen Gesetz wird im Mooney-Rivlin-Gesetz die zweite Invariante I_2 und C_{01} , C_{10} Mooney-Rivlin-Konstanten zur Beschreibung des deviatorischen Anteils der Formänderungsenergie zusätzlich noch berücksichtigt:

$$W_{dev}^{mr} = C_{10} * (I_1 - 3) + C_{01} * (I_2 - 3) \quad (2.19)$$

mit $I_1 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$

Für den einachsigen Spannungszustand gilt:

$$\lambda_1 = \lambda \quad \text{und} \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (2.20)$$

Somit folgt analog zum Neo-Hookeschen Gesetz die Mooney-Rivlin-Spannung (Bormann, 2005, Mach, 2009):

$$\sigma_{mr}(\lambda) = 2 * \left(C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda} \right) * \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (2.21)$$

Ogden-Stoffgesetz:

Das Ogden-Stoffgesetz verwendet zur Herleitung der Formänderungsenergie verallgemeinerte Dehnungen. Das drei Parameter-Ogden-Modell führt zu guten Übereinstimmungen für das Materialverhalten, wie in diversen Literaturen (Mach, 2005, Feichter, 2006) darauf hingewiesen wird. Einfache uniaxiale Prüfungen (Zugversuch), planare Prüfungen (pure shear) und biaxiale Prüfungen („Blow up“-Tests) können damit gut abgebildet werden. Des Weiteren findet dieses Materialmodell im Bereich großer Dehnungen Einsatz (Mach, 2005, Feichter, 2006):

$$W = \sum_{n=1}^N \frac{\mu_n}{\alpha_n} (\lambda_1^{\alpha_n} + \lambda_2^{\alpha_n} + \lambda_3^{\alpha_n} - 3) \quad (2.22)$$

Wobei die Materialkoeffizienten $(\mu_n, \alpha_n)_{n=1,N}$ folgende Konditionen erfüllen müssen:

$$\mu_n, \alpha_n > 0 \quad \forall n = 1, N \quad (2.23)$$

3 EXPERIMENTELLES

3.1 Werkstoff

Die geplanten Untersuchungen wurden an hydrierten Butadien-Nitril Kautschuken durchgeführt. Wie aus dem Abschnitt Grundlagen hervorgeht, sind diese Elastomere für den Einsatz in der Erdölindustrie bei hohen Temperaturen, aggressiven Flüssigkeiten und verschiedenen Gasgemischen geeignet.

Es wurden drei Prüfmaterialien, hergestellt von SKF Economos GmbH (Judenburg, A), verwendet. In Tabelle 3.1 sind die unterschiedlich zusammengesetzten Prüfmaterialien dargestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Prüfmaterialien

Pseudonym	Zusammensetzung
HNBR1	H-NBR mit aktivem Ruß gefüllt niedrigster ACN-Gehalt
HNBR2	H-NBR mit aktivem Ruß gefüllt mittlerer ACN-Gehalt
HNBR3	H-NBR mit aktivem Ruß gefüllt höchster ACN-Gehalt

Das erste Material ist ein hydrierter Butadien-Nitril Kautschuk, der mit einem aktiven Ruß gefüllt ist. Dieses Material mit dem niedrigsten ACN-Gehalt wird während der folgenden Arbeit als HNBR1 bezeichnet. Für das zweite verwendete Material lautet die Bezeichnung HNBR2, welches unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Anteilen an Füllstoffen hergestellt wurde. Der einzige Unterschied zu HNBR1 besteht in einem höheren ACN-Gehalt. Das dritte Testmaterial HNBR3 weist ebenfalls wie HNBR2 nur einen erhöhten ACN-Gehalt im Vergleich zu HNBR1 und HNBR2 auf.

3.2 Prüfmethode

Wie aus dem Literaturteil dieser Arbeit hervorgeht, sind für das richtige Verständnis eines Materials die mechanischen und thermischen Eigenschaften von grundlegender Wichtigkeit. Aus diesem Grund werden in diesem Abschnitt die

durchgeführten mechanischen, dynamisch mechanischen Prüfungen und die dabei verwendeten Prüfbedingungen beschrieben.

3.2.1 Dynamisch mechanische Analyse

Die dynamisch mechanische Analyse (DMA) wurde unter Zugbelastung durchgeführt. Als maßgebende Parameter wurden der Speichermodul und die Glasübergangstemperatur zur Untersuchung des Einflusses des Acryl-Nitril-Gehalts verwendet.

Prüfaufbau

An dem Prüfapparat DMA 861^e der Firma Mettler-Toledo (Wien, A) wurden die Versuche zur Ermittlung oben genannter Kennwerte und Einflüsse durchgeführt. Mittels der verwendeten Software (STARe Software Version 9.20) für die Prüfapparatur DMA 861e wurden die Ergebnisdaten für den Speichermodul, den Verlustmodul und den Verlustfaktor automatisch generiert. Abbildung 3.1 zeigt die verwendete Prüfapparatur sowie den Schwingungserzeuger.



Abb. 3.1: Verwendeter Prüfaufbau für die dynamisch mechanische Analyse

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

Die Tests für die dynamisch mechanische Analyse wurden unter den Prüfparametern nach Tabelle 3.2 durchgeführt.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Prüfparameter für die dynamisch mechanische Analyse

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörpergeometrie	3,75mmx2mm
Einspannlänge	25mm
Temperaturen für Frequenzscan	70°C, 90°C und 110°C
Temperaturenbereich für Temperaturscan	-100°C bis 200°C
Heizrate	2°C/min
Temperierung	20min
Frequenz für Temperaturscan	1Hz
Frequenzbereich für Frequenzscan	0,1Hz bis 100Hz
Amplitude kraftgesteuert	40N
Amplitude weggesteuert	10µm

Um für den Temperaturscan die vorgegebene Starttemperatur zu erreichen, wurde zur Kühlung des Probenraums und der Probe flüssiger Stickstoff verwendet.

In Abb. 3.2 ist der verwendete Prüfkörper und die Einspannvorrichtung zu sehen.

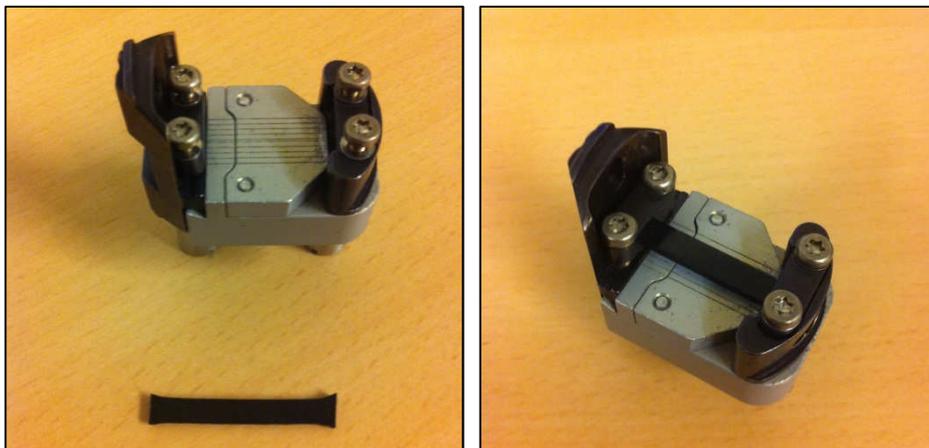


Abb. 3.2: Probekörper und Einspannvorrichtung für die dynamisch mechanische Analyse

3.2.2 Zugprüfung

Um Vergleiche bezüglich der Bruchspannung, Bruchdehnung und des Steifigkeitsverhaltens der unterschiedlichen Proben anstellen zu können, wurde als Prüfmethode die Zugprüfung verwendet.

Prüfaufbau

Die Zugprüfung wurde an einer Zugprüfmaschine INSTRON 4505 durchgeführt. Zur Messdatenerfassung wurde die Software (BLUEHILL 2 Version 2. 0) verwendet, welche die ermittelten Werte (Kraft, Verformung und Zeit), die in Folge zur Auswertung herangezogen wurden, in tabellarischer Form aufgezeichnet und dargestellt hat. In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 3.3) ist die verwendete Prüfapparatur der Firma INSTRON (Darmstadt, D) abgebildet.



Abb. 3.3: Verwendete Zugprüfmaschine INSTRON 4505

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

Die Tests für die Zugprüfung wurden unter den Prüfparametern nach Tabelle 3.3 durchgeführt. Vor Beginn der Prüfungen wurde die Temperierkammer auf die gewünschte Prüftemperatur erhitzt und für mindestens zwei Stunden durchgewärmt, um den Einfluss unterschiedlicher Temperaturbereiche zu vermeiden. In weiterer Folge, bevor die eigentliche Messung startet, wurde auch die Probe zur Temperierung für 60min in die Probenkammer, ersichtlich in Abbildung 3.4 (Probenkammer und Zugprüfstab), eingelegt.

Tabelle 3.3: Übersicht über die Prüfparameter für die Zugprüfung

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörpergeometrie	Zugprüfstab nach DIN 53504
Einspannlänge	26mm
Temperaturen	70°C, 90°C und 110°C
Temperierung der Probekörper	60min
Dehnrage	1,5/min



Abb. 3.4: Einspannvorrichtung (links, mitte) und Prüfkörper für die Zugprüfung (rechts)

3.2.3 Druckprüfung

Mit Hilfe der aufgenommenen Spannungs/Dehnungs-Kurve der Druckprüfung wurde das Steifigkeitsverhalten der unterschiedlichen Proben untersucht. Des Weiteren wurde, aus der maximal auftretenden Druckspannung bei einer vorgegebenen Druckverformung, das Materialverhalten verglichen.

Prüfaufbau

Die Druckprüfung wurde wie zuvor bei der Zugprüfung an einer Zugprüfmaschine INSTRON 4505 durchgeführt. Auch in diesem Fall zeichnete die verwendete Software (BLUEHILL 2 Version 2. 0) die gleichen Parameter (Kraft, Verformung, Zeit) wie beim Zugversuch auf.

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

In der Tabelle 3.4 sind die verwendeten Prüfparameter für die Druckprüfung eingetragen.

Tabelle 3.4: Übersicht über die Prüfparameter für die Druckprüfung

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörperdurchmesser	8mm
Prüfkörperhöhe	8mm
Temperaturen	70°C, 90°C und 110°C
Temperierung	60min
Dehnrate	1,5/min
Vorspannkraft	2N

Auch bei dieser Prüfmethode wurde, wie in der Norm ISO 7743 für Druckprüfungen angegeben, die Probenvorbereitung durchgeführt. Um in der Temperierkammer unterschiedliche Temperaturbereiche und damit eine ungleichmäßige Temperierung der Probekörper zu vermeiden, wurde diese wie vor dem Zugversuch auf die gewünschte Prüftemperatur gebracht und für mindestens zwei Stunden durchgewärmt. Vor Beginn der Messungen wurden die Druckprüfkörper für eine Dauer von 60min in der Temperierkammer ausgelagert. Die für die Druckprüfung verwendete Einspannvorrichtung ist in Abb. 3.5 dargestellt.



Abb. 3.5: Einspannvorrichtung für die Druckprüfung

Die Druckvorrichtung bestehen aus zwei parallelen, planen, hochpolierten Platten aus einem korrosionbeständigen Werkstoff, zwischen denen die Proben komprimiert werden. Ebenheit, Oberflächenrauheit, Parallelität und Steifigkeit der Platten sind für eine exakte Messung von Bedeutung. Weiters darf sich unter Prüflast mit einem Probekörper zwischen den Platten keine der Druckplatten mehr als 0,01mm durchbiegen. Um sicherzustellen, dass der gesamte verformte Probekörper im Bereich der Platten verbleibt und sich seitlich frei ausdehnen kann, wurden Platten mit einer Abmessung von 50x50mm verwendet.

3.2.4 Druckrelaxationsprüfung

Anhand der Druckrelaxationsprüfung soll das Langzeitverhalten untersucht werden. In diesem konkreten Fall soll der Abfall der Druckspannung, ausgedrückt in Prozenten der Anfangsspannung, aufgezeichnet werden. Um dies durchzuführen, wird ein Probekörper mit einer definierten Kraft belastet und diese Kraft bei vorgegebener Prüftemperatur gehalten.

Prüfaufbau

Der Prüfaufbau entspricht derselben Anordnung wie bereits im Abschnitt 3.2.3 Druckprüfung beschrieben. Zur Auswertung wurde wiederum die mitgelieferte Software (BLUEHILL 2 Version 2. 0) verwendet.

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

Die Prüfparameter für die Druckrelaxationsprüfung wurden in der Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Übersicht über die Prüfparameter für die Druckrelaxationsprüfung

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörperdurchmesser	8mm
Prüfkörperhöhe	8mm
Temperaturen	70°C, 90°C und 110°C
Temperierung	60min
Druckverformung	-0,4mm (5%), -1,2mm (15%) und -2,0mm (25%)
Prüfzeit	10h
Auswertezeit	ab der 10fachen Beladezeit
Vorspannkraft	2N
Beladegeschwindigkeit	12mm/min

Die Probenkammer wurde vor Beginn der Prüfung auf die Prüftemperatur aufgeheizt und für 2h zur vollständigen Durchwärmung der Kammer auf dieser Temperatur gehalten. Vor der Prüfung sind die Proben erst einer thermischen (Temperung) und anschließend einer mechanischen Konditionierung (Vorspannkraft) unterzogen worden. Während der mechanischen Konditionierung wird die Vorspannkraft von 2N aufgebracht, kurzgehalten und danach mit der Prüfung (Beladezyklus) begonnen. Weiters ist in der vorherigen Abbildung (Druckprüfung, Abb. 3.5) der verwendete Prüfapparat zu sehen.

3.2.5 Hyperelastische Materialmodellierung

Für die hyperelastische Materialmodellierung sind in ABAQUS Messungen bei mindestens drei unterschiedlichen Belastungsarten durchzuführen. Diese Messungen dienen als Eingangsparameter für die Simulation. Es handelt sich hierbei um uniaxiale, planare und biaxiale Versuche. Die uniaxialen Eingangsparameter wurden mit der zuvor erwähnten Zugprüfung bei Raumtemperatur ermittelt. Die Prüfungen für planare und biaxiale Belastung werden im Folgenden näher erklärt.

Planare Prüfung

Für die Ermittlung reiner Scherdaten von Elastomerprüfkörpern und in weiterer Folge zur Erstellung eines Hyperelastischen Materialmodells wurden planare Messungen durchgeführt. In Abb. 3.6 ist die verwendete Prüfapparatur abgebildet.

Prüfaufbau

An einer Prüfmaschine MTS 858 Table Top System (Berlin, D) wurden planaren Prüfungen durchgeführt. Als Auswerteprogramm wurde die Software Flex TestTM SE Version 3.5c 1808 verwendet. Während der Messung wurden die Werte Kraft, Verformung und Zeit aufgezeichnet. Welche in weiterer Folge für die planare Auswertung und für die hyperelastische Materialmodellierung herangezogen wurden.

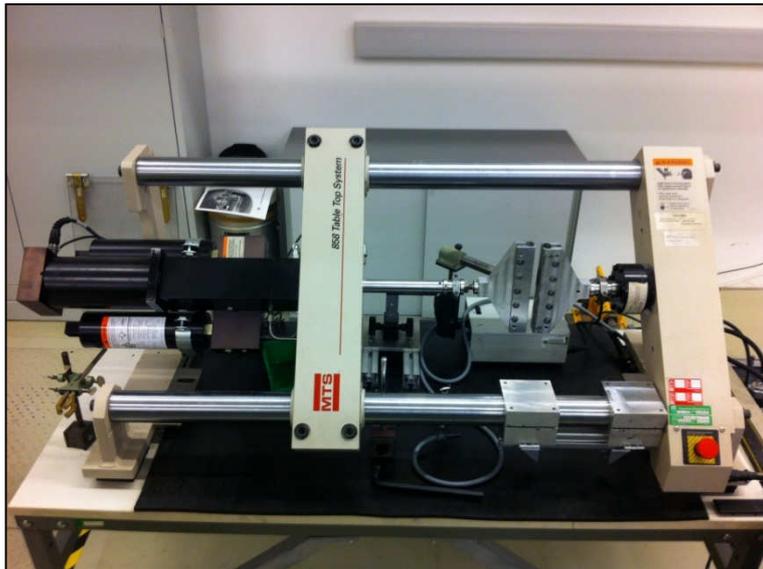


Abb. 3.6: Verwendete Prüfmaschine MTS 858 Table Top System

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

Die zur Erstellung der planaren Testdaten notwendigen Prüfparametern wurden in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Übersicht über die Prüfparameter für die planare Prüfung

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörpergeometrie Länge x Höhe	200x50mm
Prüfkörperdicke	2mm
Einspannlänge	24mm
Temperaturen	Raumtemperatur
Dehnrage	1,5/min

Für die Realisierung der planaren Experimente wurde ein (FWPS – faint waist pure shear) Prüfkörper (Abb. 3.7) verwendet.



Abb. 3.7: Einspannvorrichtung (links) und Prüfkörper für die planare Prüfung (rechts)

Dieser Prüfkörper weist wegen seinem Verhältnis Länge zu Höhe eine reine Scherbeanspruchung auf. Die Prüfung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Biaxiale Prüfung (Blow Up)

Zur Ermittlung der biaxialen Messdaten für die Materialmodellerstellung wurden Blow Up Tests durchgeführt. Um diese Versuche auswerten zu können, wurde als weiteres Hilfsmittel das 3D Oberflächendehnung-Erfassungssystem ARAMIS verwendet, welche die dreidimensionale Verformung in Dehnungen umrechnet und für die weitere Auswertung in tabellarischer Form zur Verfügung stellt.

Prüfaufbau

Der Prüfaufbau für den biaxialen Test, der in dieser Arbeit verwendet wurde, wurde von Ch. Feichter entwickelt (Feichter, 2006). Dabei wird eine Elastomerprüfplatte auf den Prüfaufbau aufgeklemt, mittels Luftdruck langsam auf eine Halbkugel aufgeblasen und unter zu Hilfenahme eines 3D Oberflächendehnung-Erfassungssystem (ARAMIS) ausgewertet (Abb. 3.8 und Abb. 3.9). Der Druck in diesem System wurde durch einen piezo-resistiven Drucksensor aufgenommen. Die Druckwerte in Verbindung mit den Dehndaten, aufgenommen durch das ARAMIS-System, können dann auf die Spannungs- und Dehnungswerte umgerechnet werden. Zu diesem Zweck muss die Druckausgabe, die zu diesem Zeitpunkt noch in Volt ($1V = 1bar$) erfolgt, um den Umgebungsdruck reduziert werden. Die Dehnung wird von der Software bereits in Prozent ausgegeben und muss nur mit dem Faktor 100 multipliziert werden.

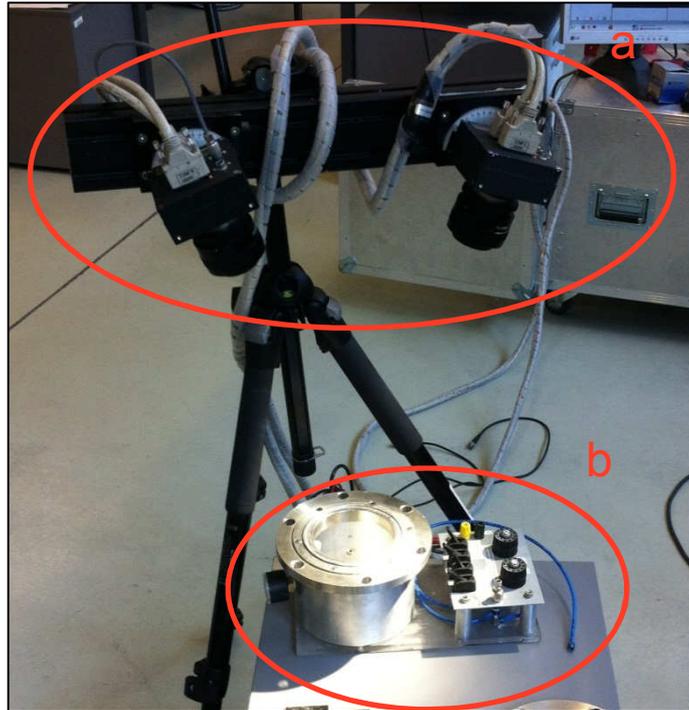


Abb. 3.8: (a) 3D Oberflächendehnung-Erfassungssystem ARAMIS
 (b) Verwendeter Prüfaufbau (Blow Up)

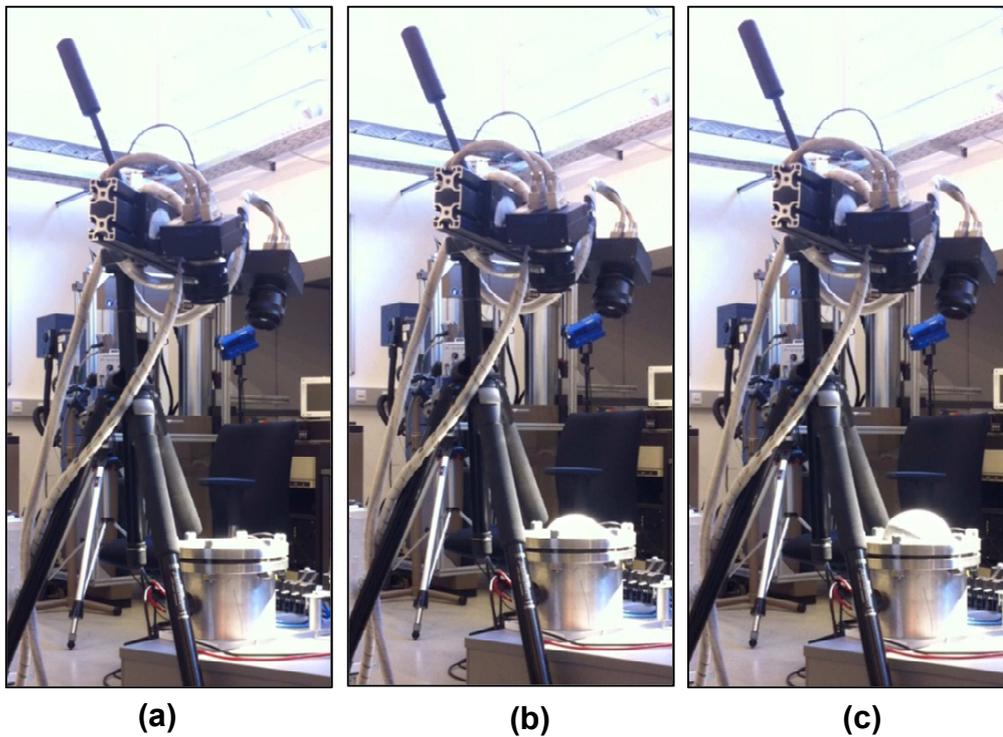


Abb. 3.9: Versuchsablauf
 (a) Versuchsstart, langsamer Druckaufbau
 (b) Steigerung des Drucks
 (c) Kurz vor explosionsartiger Zerstörung der Probe

Prüfparameter und Prüfkörpergeometrie

Die Tests für die Erstellung der biaxialen Testdaten wurden unter den Prüfparametern nach Tabelle 3.7 durchgeführt.

Tabelle 3.7: Übersicht über die Prüfparameter für die biaxiale Prüfung

Prüfparameter	Abmessungen und Werte
Prüfkörperdurchmesser	100mm
Prüfkörperdicke	2mm
Temperaturen	Raumtemperatur

Die Druckbeaufschlagung für den biaxialen Versuch erfolgte, wie in Abb. 3.10 dargestellt, bis zum Versagen der Materialprobe.

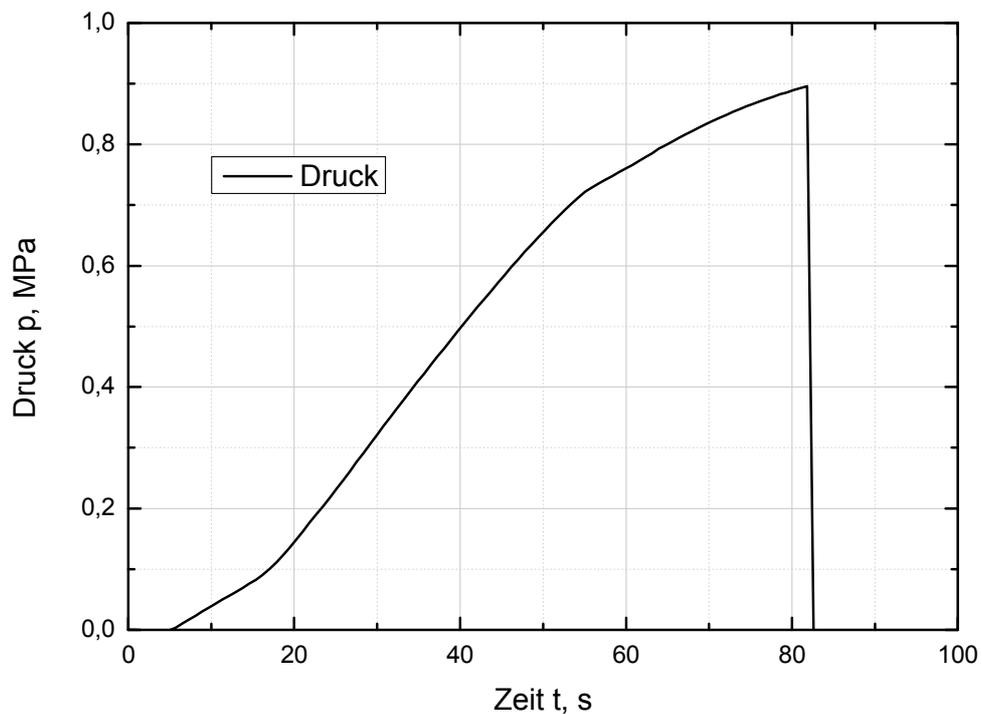


Abb. 3.10: Verlauf der Druckbeaufschlagung für „Blow up“-Test

Abbildung 3.11 zeigt die Einspannvorrichtung mit dem angeschlossenen Druckbeaufschlagungssystem und dem verwendeten Prüfkörper.

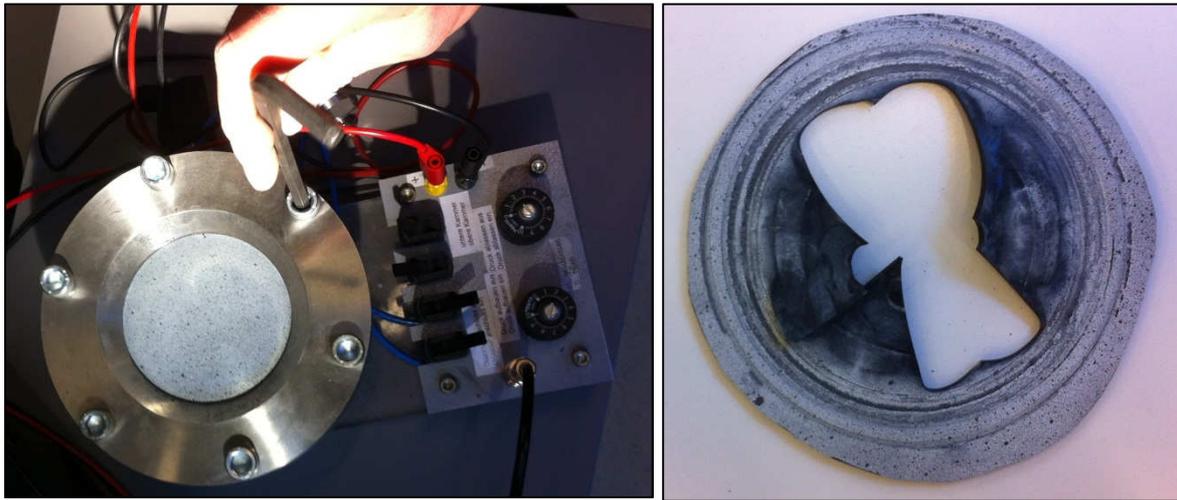


Abb. 3.11: Einspannvorrichtung (links) und zerstörter Prüfkörper für die biaxiale Prüfung (rechts)

3.3 Datenreduzierung

Um die Menge der gemessenen Daten während dieser Arbeit auf eine aussagekräftige und überschaubare Menge zu reduzieren, würden die gemessenen Ergebnisdaten auf vergleichbare Parameter zusammengefasst. Des Weiteren wurden zur graphischen Darstellung mehrere Datenkurven gemittelt und untereinander kombiniert, um Abhängigkeiten zu veranschaulichen. Diese vorgenommenen Vereinfachungen werden im folgenden Abschnitt erklärt.

Dynamisch mechanische Analysen

Frequenzscan und Temperaturscan der dynamisch mechanischen Analyse dienen zur Ermittlung des T_g , Abhängigkeit des T_g vom ACN-Gehalt, genereller Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' und die Temperaturabhängigkeit des Materialverhaltens. Zur Ermittlung des T_g wurde das Maximum der Auswertekurve für $\tan(\delta)$ verwendet. Als wichtigstes Kriterium zur Untersuchung wurde der ACN-Gehalt verwendet. Um die Ergebnisse des Frequenzscans mit den nachfolgenden Prüfverfahren vergleichen zu können, werden die Prüfung bei den Temperaturen 70°C , 90°C und 110°C durchgeführt.

Spannung / Dehnung während der Zugprüfung (Abb. 3.12) und während der Druckprüfung (Abb. 3.13)

Die gemessene Kraft wurde mittels der Fläche auf die Spannung zurück gerechnet und die während der Messung auftretende Wegänderung über die Ausgangslänge normiert. Dies wurde durchgeführt, um eine einheitliche graphische Darstellung der Spannung über Dehnung für alle Prüfmethode zu ermöglichen. Zur besseren Übersicht wurden je Prüfeinstellung nur wenige Kurven zur graphischen Darstellung herangezogen und zur Materialverhaltenscharakterisierung zusammengefasst. Für die Darstellung der Messergebnisse werden in weiterer Folge die Summenkurven beziehungsweise exemplarische Auswertekurven verwendet. Um die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden die Abweichungen aller Messkurven ermittelt und eine Standardabweichung von bis zu 10% als Gut-Kriterium definiert.

Das Hauptaugenmerk lag während der Auswertung der Zug- und Druckprüfung auf der Untersuchung des Einflusses des Acryl-Nitril-Gehalts auf die mechanischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Prüftemperaturen. Um dies mit anderen Prüfergebnissen bezüglich des ACN-Gehalts zu vergleichen, werden in weiterer Folge in diesem Kapitel aussagekräftige Vergleichsparameter definiert und erklärt.

Für den Vergleich der Zugprüfdaten in Bezug auf den Temperatureinfluss wurden die Bruchspannung σ_B und die Bruchdehnung ϵ_B verwendet. Des Weiteren wurde für die Untersuchung der ACN-Abhängigkeit eine Zugspannung σ_Z bei einer Dehnung von $\epsilon=100\%$ herangezogen. In diesem Fall wurde zur Auswertung $\sigma_{Z,\epsilon=100\%}$ zusätzlich eingeführt, da die Absolut-Werte von σ_B und ϵ_B sehr stark schwanken und eine Auswertung, speziell für den ACN-Einfluss, nicht immer möglich ist. Die Messdaten, generiert aus der Druckprüfung, wurden mittels der Maximalspannung σ_D verglichen und sowohl der Temperatureinfluss als auch der ACN-Einfluss anhand dieses Wertes untersucht.

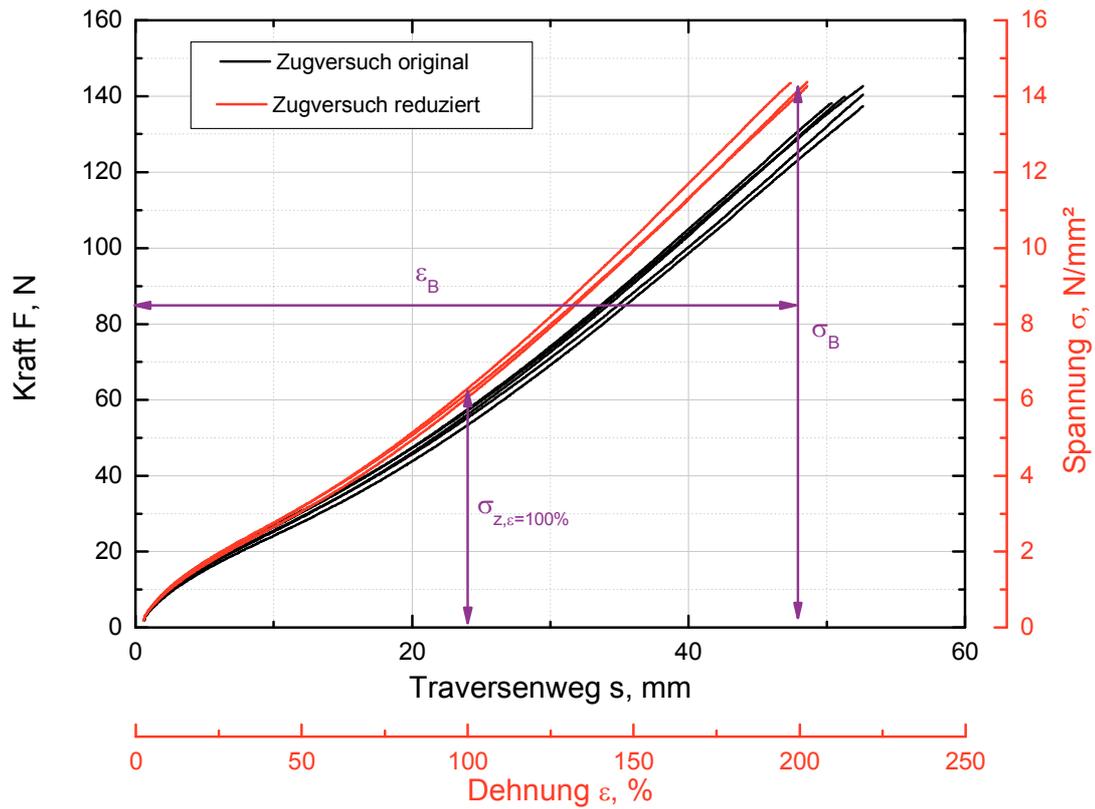


Abb. 3.12: Datenreduzierung für die Zugprüfung

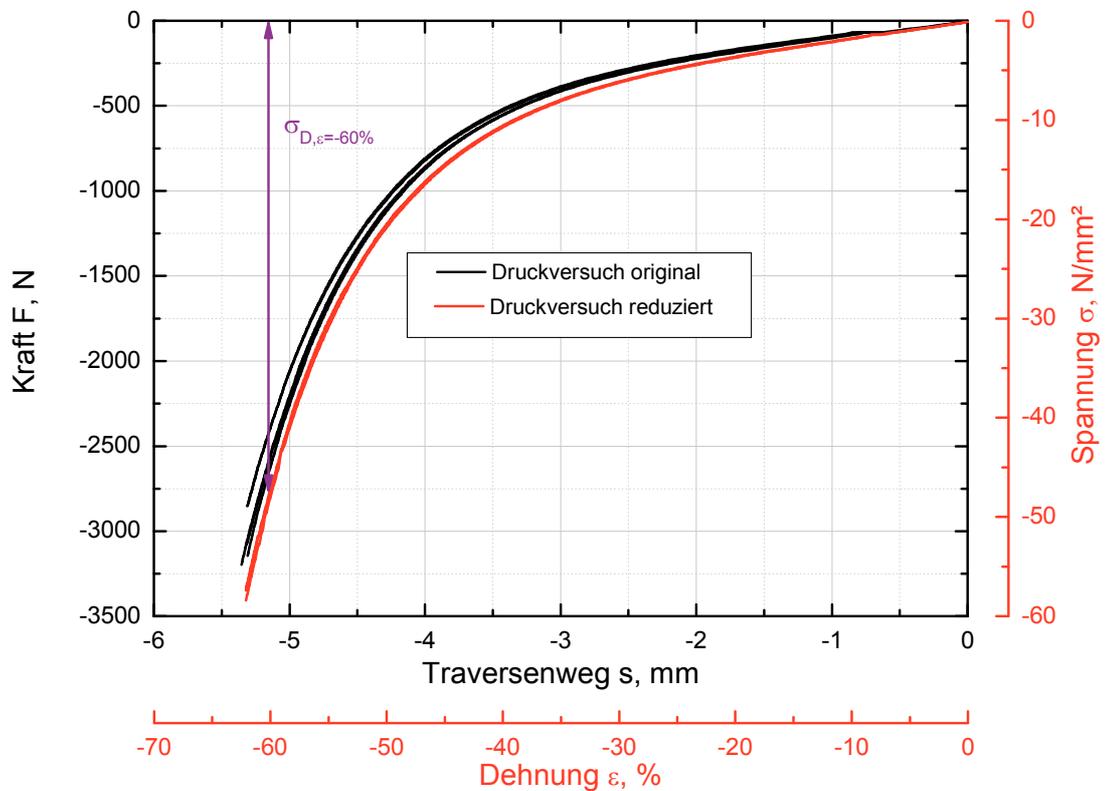


Abb. 3.13: Datenreduzierung für die Druckprüfung

Spannung / Zeit während der Druckrelaxation

Bei den Ergebnissen der Druckrelaxation wurden die Endauswertungen ab der 10fachen Beladezeit durchgeführt (Abb. 3.14). Das mechanische Verhalten während der Druckrelaxationsmessung wurde auf die Abhängigkeit des ACN-Gehalts untersucht. Zu diesem Zweck und als Vergleichsmöglichkeit der Messdaten untereinander wurden die Spannungswerte für die einzelnen konstanten Druckverformungen zum Zeitpunkt $t=10000\text{s}$ ausgewertet. Um die Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden wie zuvor für Zug- und Druckprüfung mehrere Einzelmessungen mit einer maximalen Abweichung von 10% durchgeführt. Diese Messdatenkurven wurden weiters zu aussagenkräftigen Kurven miteinander kombiniert. In der Norm ISO 3384 ist für die graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Druckrelaxationsprüfungen eine Auftragung Druckrelaxation R_t über der Zeit festgelegt (siehe 3.2.4 Druckrelaxationsprüfung). Um die Messdaten aus dieser Prüfmethode besser mit den restlichen in dieser Arbeit durchgeführten Prüfungen vergleichen zu können, wurde statt R_t , wie in Abb. 3.15 dargestellt, die Druckrelaxationsspannung über der Zeit aufgetragen.

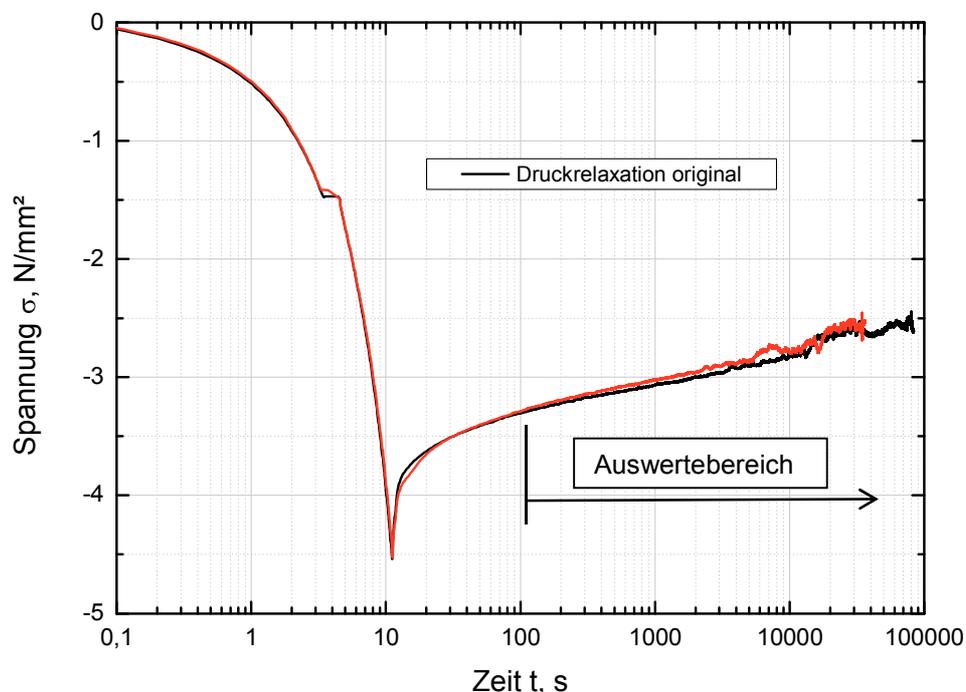


Abb. 3.14: Datenreduzierung für die Druckrelaxationsprüfung auf die 10fache Beladungszeit

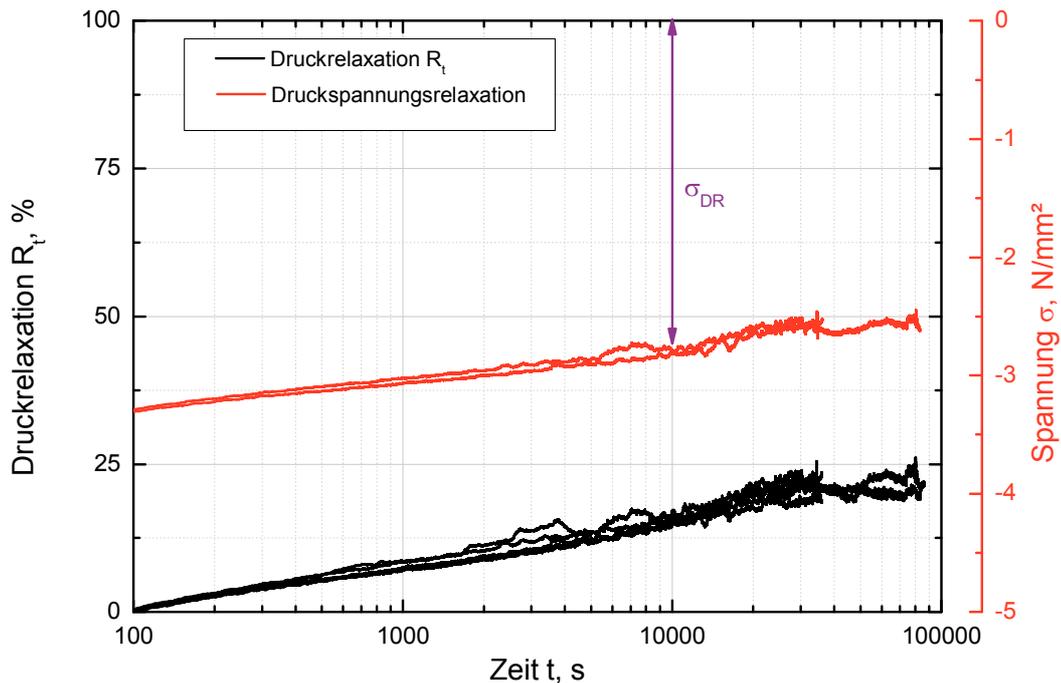


Abb. 3.15: Datenreduzierung für die Druckrelaxationsprüfung

Hyperelastische Materialmodellierung

Die Spannungs/Dehnungs Experimentdaten müssen modifiziert werden, damit diese zur Erstellung von Materialsimulationen in diversen Simulationsprogrammen verwendet werden können. Die meisten Materialsimulationsprogramme benutzen die technische Spannung und technische Dehnung als Eingangsdaten. Die Datenreduzierung bezieht sich hierbei nur auf die Anzahl der Messdaten. Damit das Simulationsprogramm die Datenmenge verarbeiten kann, kann eine solche Reduzierung notwendig werden. In dieser Arbeit wurden die Daten für die uniaxialen, planaren und biaxialen Messungen auf 1000 Messpunkte begrenzt. Weiters wurde der Auswertebereich für die uniaxiale Simulation bis 200% Dehnung und für die planare und biaxiale Simulation bis 40% Dehnung festgelegt.

In Anbetracht einer besseren Charakterisierung des Einflusses des ACN-Gehalts und der Temperatur auf das mechanische Verhalten der HNBR wurden die folgenden Parameter definiert, berechnet und untereinander verglichen. Die Temperaturfaktoren beschreiben den Einfluss der Prüf- bzw. Einsatztemperatur und sind wie folgt in Abb. 3.16 definiert.

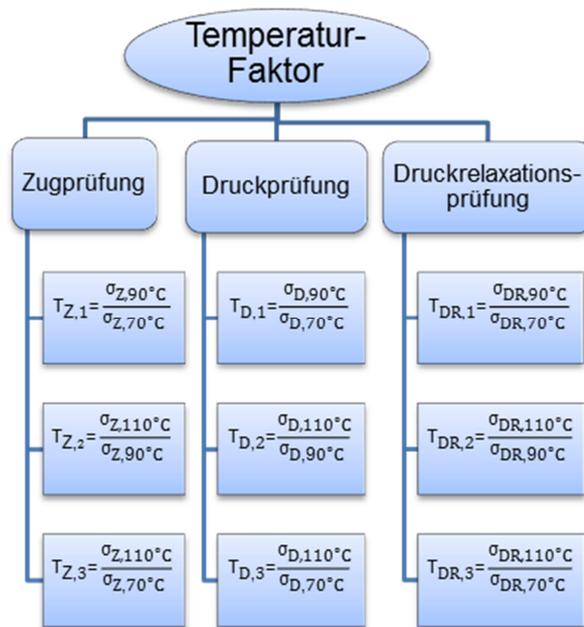


Abb. 3.16: Definitionen der Temperaturfaktoren für Zug, Druck und Druckrelaxation

Der erste Temperaturfaktor T_Z beschreibt den Effekt auf die Bruchspannung σ_B der Zugprüfung als Verhältnis der Spannungen bei unterschiedlichen Temperaturen zueinander. T_D spezifiziert den Einfluss der Temperatur während der Druckprüfung auf die gleiche Weise bei $\epsilon=-60\%$. Zusätzlich dazu wurde für die Druckrelaxation der Temperaturfaktor T_{DR} bei einer Prüfdauer von $t=10000\text{s}$ und für die Dehnungen 5%, 15% und 25% eingeführt.

Nach demselben Prinzip wurde zusätzlich noch der Parameter ACN zur Bestimmung des ACN-Gehalts eingeführt. Dieser Faktor beschreibt die Abhängigkeit der Materialeigenschaften vom ACN-Gehalt (Abb. 3.17).

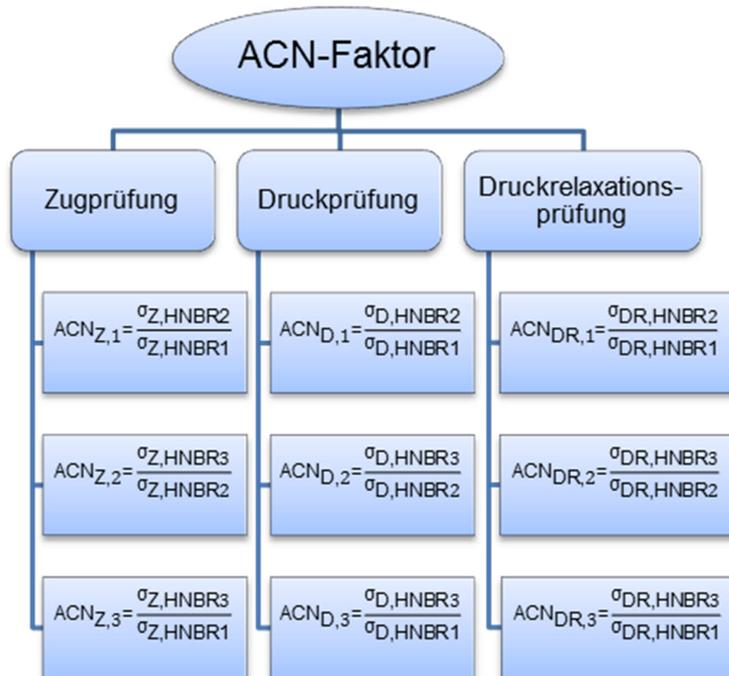


Abb. 3.17: Definitionen der ACN-Faktoren für Zug, Druck und Druckrelaxation

Zu diesem Zweck beschreibt ACN_Z die Änderung der Zugspannung bei $\epsilon=100\%$. Der zweite Faktor ACN_D gibt den ACN- während der Druckprüfung bei $\epsilon=-60\%$ wieder. Als letzter Faktor stellt ACN_{DR} die Abhängigkeiten für die Druckrelaxation nach einer Prüfdauer von $t=10000s$ für die Dehnungen 5%, 15% und 25% dar.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Dynamisch mechanische Analyse

Mit Hilfe der dynamisch mechanischen Analyse wurde anhand des Temperaturscans der Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexer-Modul E^* und $\tan(\delta)$ ermittelt. Über den Verlauf von $\tan(\delta)$ konnte in weiterer Folge die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt (Abb. 4.1) und die Prüfmaterialien charakterisiert werden. Im Anschluss daran lag das Hauptaugenmerk auf der Ermittlung des Einflusses des Acryl-Nitril-Gehalts und der Temperatur auf die Eigenschaften der unterschiedlichen hydrierten Butadien-Nitril Kautschuke. Zu diesem Zweck wurden Temperaturscans und Frequenzscans durchgeführt.

Anhand der folgenden Diagramme sind die Ergebnisse der dynamisch mechanischen Analyse bezüglich des Temperaturscans dargestellt. In Abb. 4.1 bis Abb. 4.3 sind die gemessenen Moduln (E' , E'' , E^*) und $\tan(\delta)$ für alle drei Prüfmaterialien zu sehen.

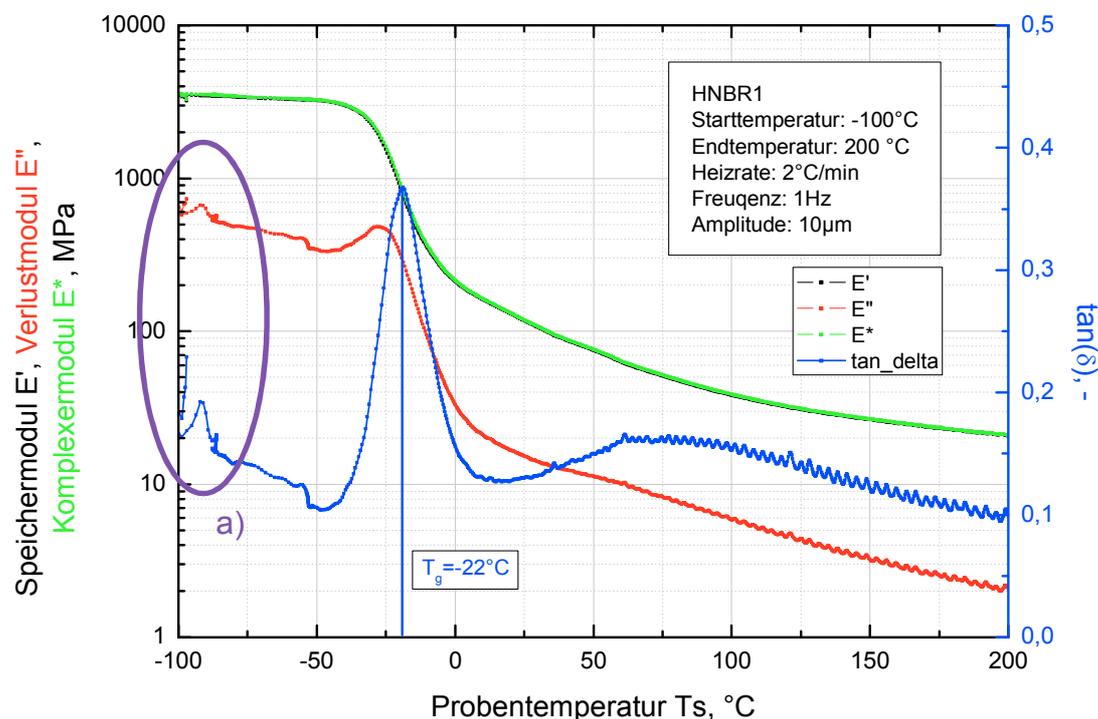


Abb. 4.1: Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR1 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexer-Modul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$)

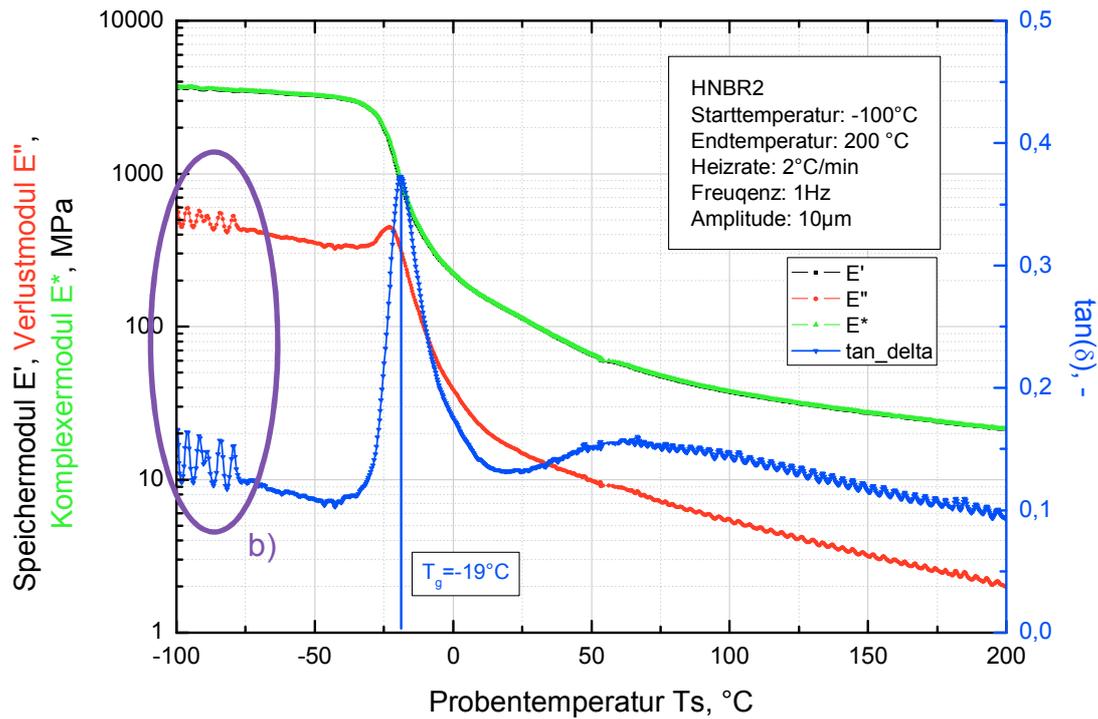


Abb. 4.2: Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR2 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexmodul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$)

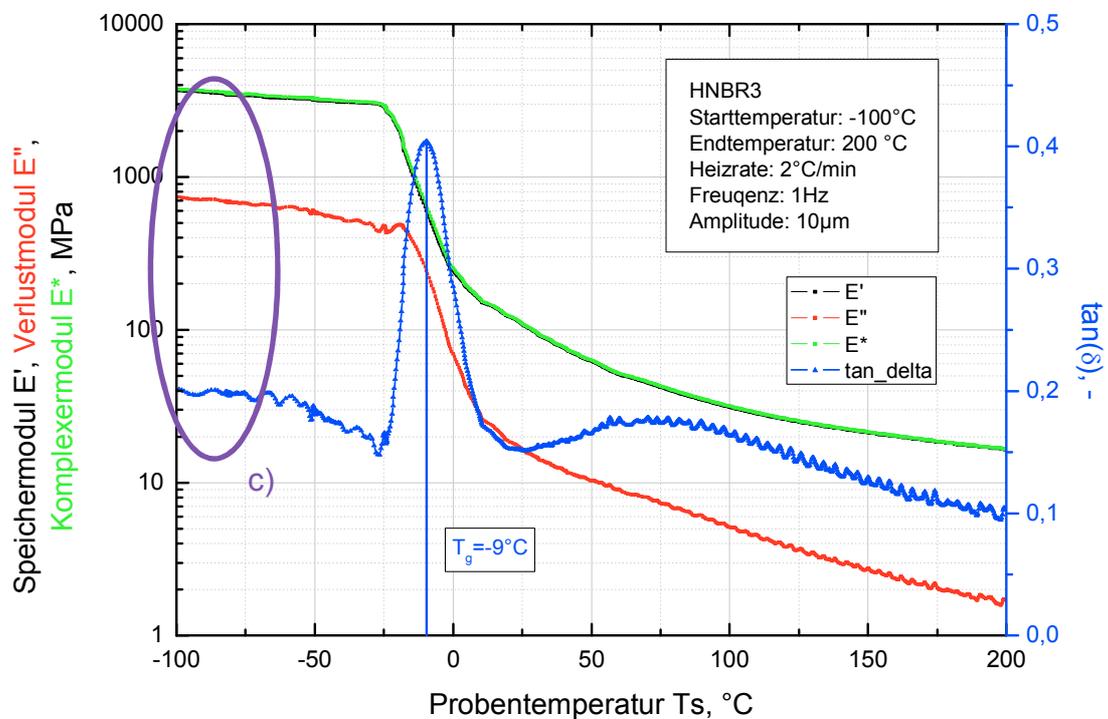


Abb. 4.3: Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR3 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexmodul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$)

Die Kurvenverläufe für alle drei Prüfmateriale zeigen sehr schön den Bereich der Energieelastizität und der Entropie- oder Gummielastizität. Der energieelastische Bereich liegt unterhalb der Glasübergangstemperatur und über T_g befindet sich der entropieelastische Bereich. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen ist bei T_g mit einem starken Abfall der Moduln beziehungsweise einem Maximum des $\tan(\delta)$ gekennzeichnet. In den markierten Bereichen *a)*, *b)* und *c)* der Temperaturscans sind speziell bei *a)* und *b)* schwankende Anfangswerte von E'' und $\tan(\delta)$ zu erkennen. Einflussfaktoren, die dazu führen können, sind zum Beispiel Einspannung, Probenvorbereitung, Belastungsart und Temperaturprogramm. Dieses Einschwingverhalten wurde im Laufe der Messungen minimiert (siehe Abb. 4.3 c)). Da in weiteren Prüfmethode der Temperaturbereich für die Auswertung weit oberhalb von T_g liegt, wurde in dieser Arbeit nicht weiter auf die Einschwingfaktoren eingegangen. Zur Auswertung des T_g und in weiterer Folge zur Materialcharakterisierung wurde der $\tan(\delta)$ herangezogen, da dieser mit einem Maximum besser für eine exakte Bestimmung der Glasübergangstemperatur geeignet ist. Die so ermittelten Glasübergangstemperaturen (Abb. 4.4) wurden mit den Werten aus der Literatur (Kempermann, 1991) verglichen. Auf Grund der Zusammensetzungen des Prüfmateriale kann es zu den Abweichungen von den Literaturwerten kommen.

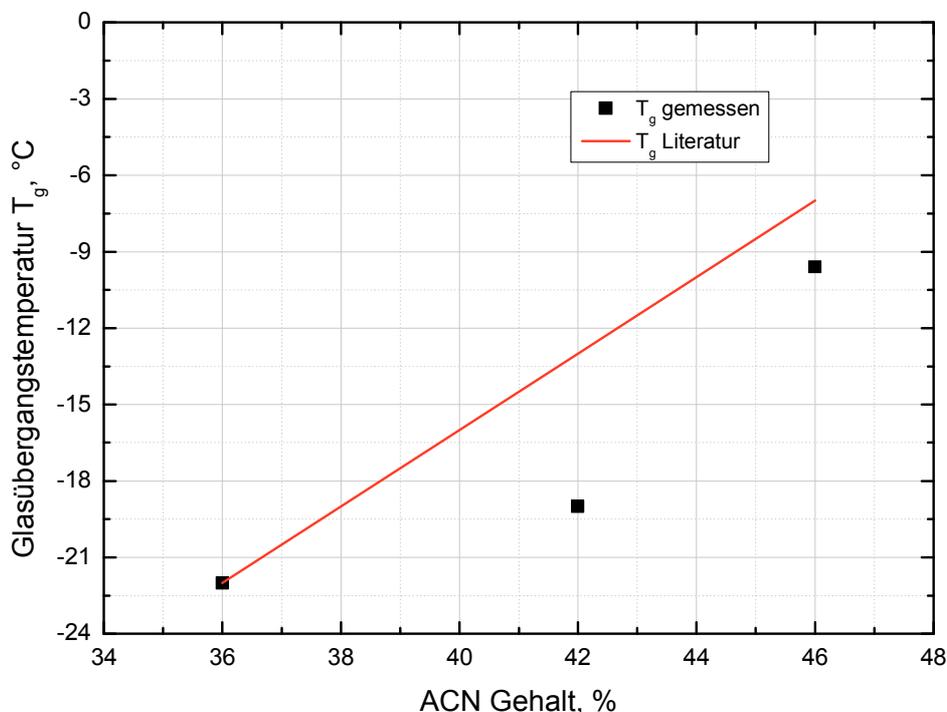


Abb. 4.4: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Glasübergangstemperatur der getesteten Materialien und der Literaturwerte (Kempermann, 1991)

Anhand des Diagramms der Glasübergangstemperaturen für die Prüfmaterialien ist eine Abhängigkeit des T_g vom ACN-Gehalt ersichtlich. Die Änderung der Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen (siehe Abb. 4.4) ist durch den steigenden Acryl-Nitril-Gehalt zu erklären. Mit einem steigenden ACN-Gehalt geht eine Steigerung der Steifigkeit des Materials einher (siehe 2.1.1 Nitril-Butadien-Kautschuk, NBR Tabelle 2.1). Als Begründung dafür können die zusätzlichen kurzen Seitenketten bei steigendem ACN-Gehalt gesehen werden. Diese Kurzketten können als zusätzliche Verhackungspunkte beziehungsweise zusätzliche Einschränkungen der Bewegungsfreiheiten agieren. Durch dieses Verhalten steigt der T_g mit steigendem ACN-Gehalt. Für HNBR1 beträgt T_g -22°C und steigt bis auf -10°C für HNBR3 an. Dieser Anstieg tritt mit steigendem ACN-Gehalt auf und ist mit der Literatur übereinstimmend (Kempermann, 1991).

Im nachfolgenden Diagramm (Abb. 4.5) können neben der T_g Abhängigkeit weitere Aussagen über den Einfluss des Acryl-Nitril-Gehalts getroffen werden.

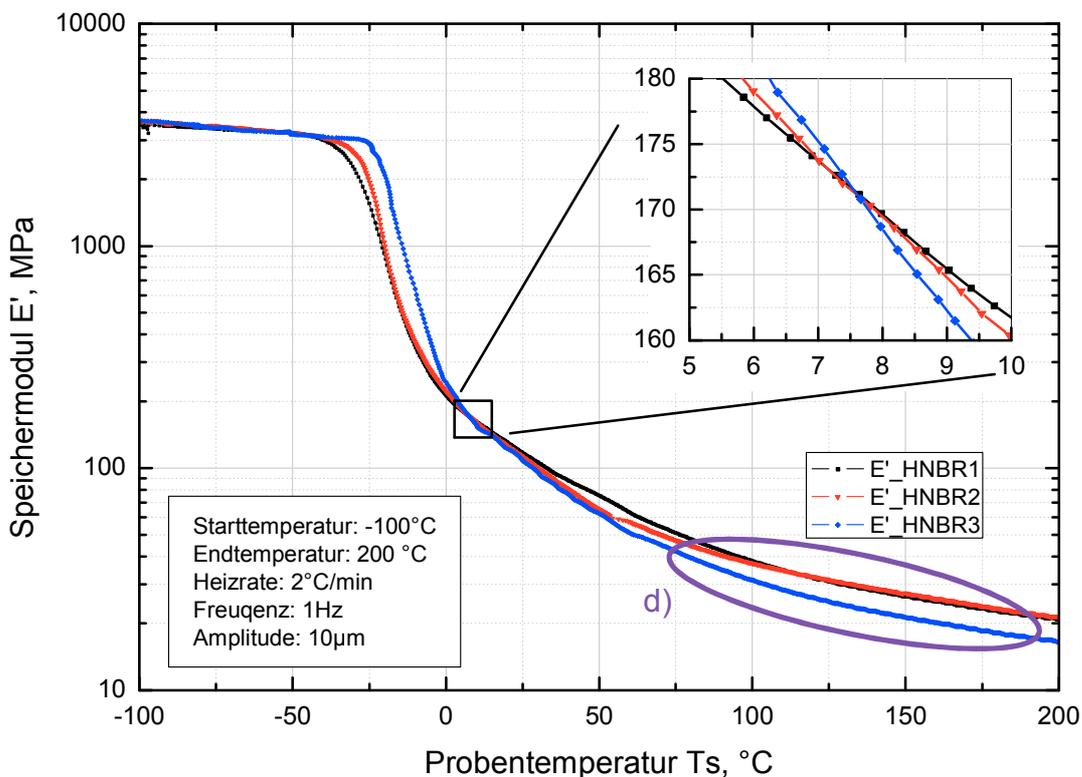


Abb. 4.5: Speichermodul E' in Abhängigkeit von der Temperatur der geprüften Materialien

Für die Kurvenverläufe der Speichermoduln E' der einzelnen Prüfmaterialien ist ein interessantes Materialverhalten ersichtlich. Im Bereich von 10°C , oberhalb der Glasübergangstemperaturen für jedes Material, ist eine Änderung der Materialanordnung aufgetreten. Dies ist anhand der Überschneidung der Kurvenverläufe in Abb. 4.5 zu erkennen. Unterhalb von T_g liegen die Speichermoduln der einzelnen Materialien zu nahe beieinander, um eine Aussage darüber tätigen zu können. Bei steigenden Temperaturen nähern sich die Materialien ihrem jeweiligen T_g und der zuvor erklärte ACN-Einfluss wird besser ersichtlich. Bis zum Erreichen der 10°C liegt daher als Bewertung des Speichermoduls E' : HNBR3 gefolgt von HNBR2 und HNBR1 vor. Das Material mit dem höchsten ACN-Gehalt weist den höchsten Speichermodul auf und für die weiteren Materialien mit sinkendem ACN-Gehalt kleinere Speichermoduln. Verfolgt man den Kurvenverlauf weiter in Richtung höhere Temperaturen (mittels d) gekennzeichnete Bereich) ist eine mögliche Tendenz für ein Ranking bezüglich des Einflusses des ACN-Gehalts HNBR2 vor HNBR 1 und HNBR3 zu erkennen.

Um das Materialverhalten weiter zu charakterisieren, wurden zusätzliche Frequenzscans durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde der Speichermodul E' der Proben in Abhängigkeit des Acryl-Nitril-Gehalts (Abb. 4.6 bis Abb. 4.8) ermittelt.

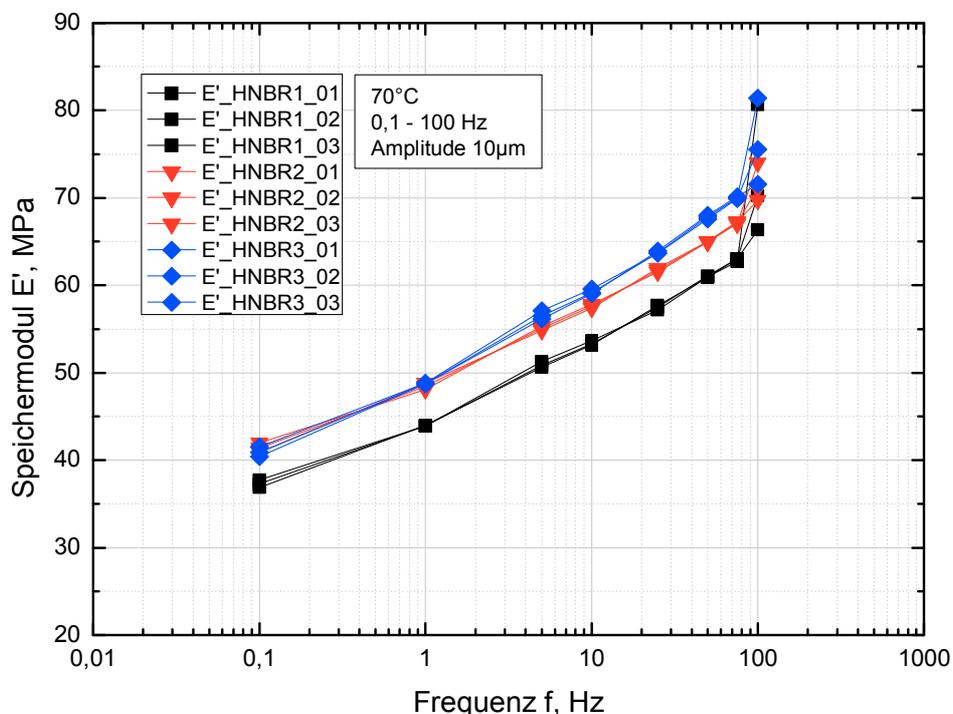


Abb. 4.6: Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 70°C Prüftemperatur

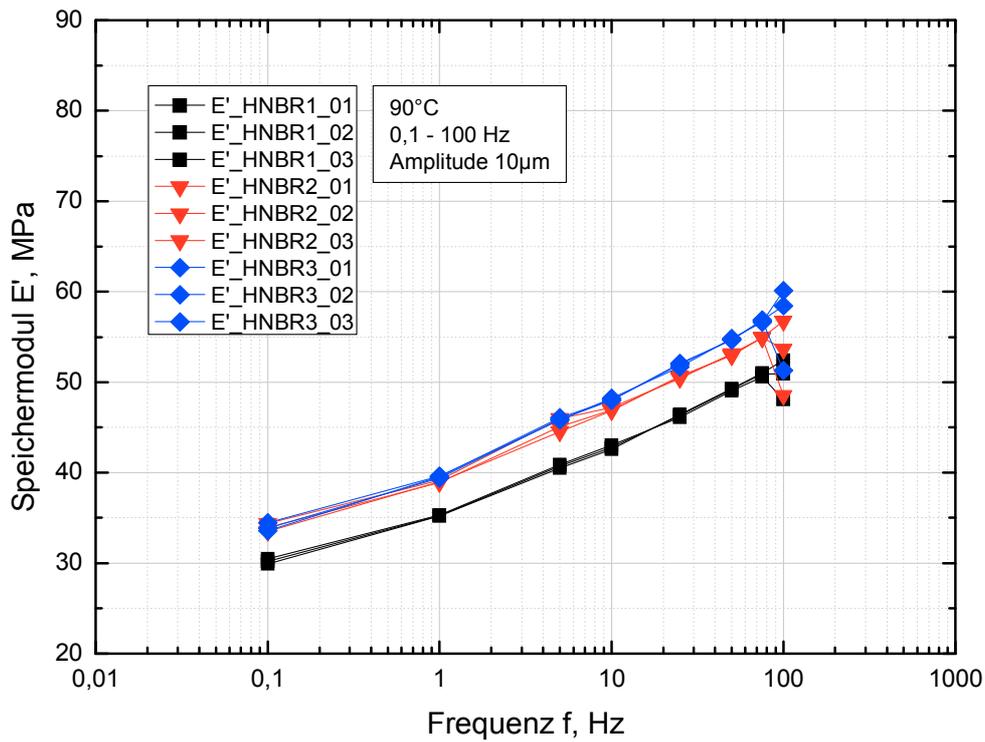


Abb. 4.7: Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 90°C Prüftemperatur

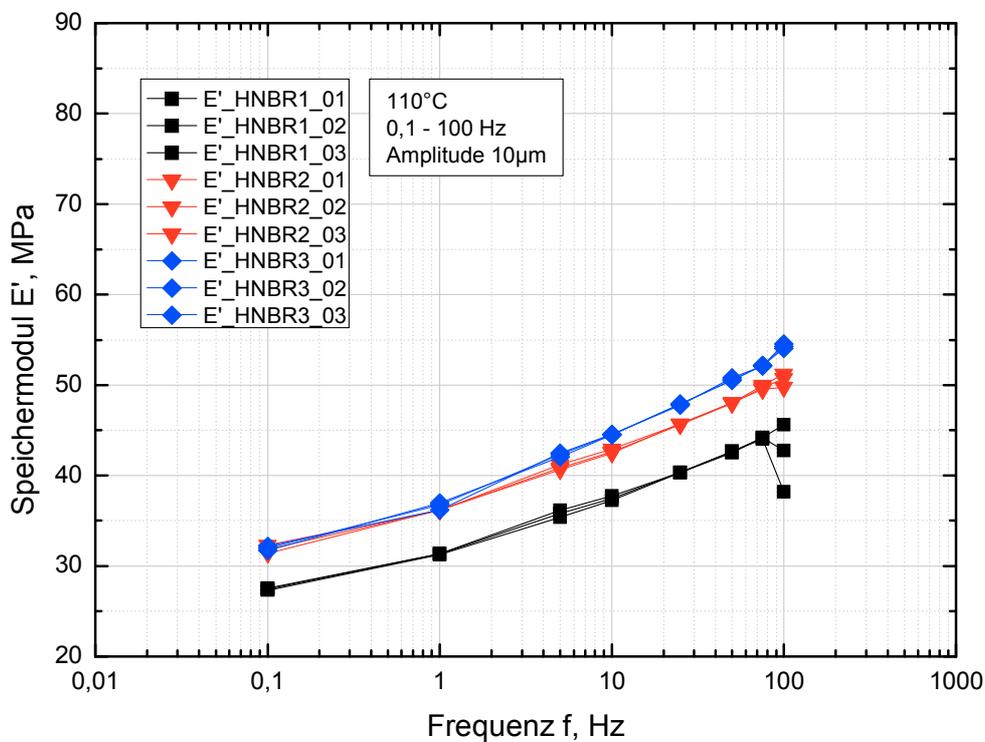


Abb. 4.8: Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 110°C Prüftemperatur

In den zuvor gezeigten Diagrammen (Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul) sind zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Zum einen ist dies der Bereich unterhalb einer Testfrequenz von 1Hz und zum anderen das Verhalten oberhalb von $f=1\text{Hz}$. Bei allen drei getesteten Temperaturen (70°C , 90°C und 110°C) ist dasselbe Materialverhalten zu beobachten. Im Prüfbereich höhere Frequenzen (1Hz aufwärts) ist zu erkennen, dass mit steigendem ACN-Gehalt auch der Speichermodul ansteigt. Der E' -Modul von HNBR3 ist bei den durchgeführten Prüfungen und Prüfbedingungen immer am höchsten. Hingegen weisen HNBR2 und HNBR1 mit dem niedrigeren ACN-Gehalt niedrigere E' -Werte auf. Dieses Materialverhalten ändert sich, sobald die Prüfungen bei Frequenzen unter 1Hz durchgeführt werden. In diesem Bereich lässt sich eine Annäherung der Speichermodulwerte für HNBR3 und HNBR2 erkennen. Dieses Verhalten könnte ähnlich wie zuvor bei der Ermittlung des E' mittels Temperaturscan in Abb. 4.5 sein. Es könnte der Schluss gezogen werden, dass nicht nur mit steigender Temperatur ein Maximum der Speichermoduln für den mittleren ACN-Gehalt (HNBR2) aufweist, sondern auch mit fallender Prüffrequenz. Diese Tendenzen werden mittels der folgenden Prüfverfahren weiter untersucht. Weiters ist bei der DMA ein Unterschied bezüglich des Material-Rankings zwischen Temperaturscan und Frequenzscan für die Prüffrequenz 1Hz ersichtlich. In den Ergebnissen der Frequenzscans sind für alle Prüftemperaturen (70°C , 90°C und 110°C) die niedrigsten E' -Modul-Werte für das Material HNBR1 ermittelt worden. Im Vergleich dazu sind die E' -Modul-Werte für HNBR3 beim Temperaturscan für steigende Temperaturen (50°C aufwärts) am niedrigsten. Die Ergebnisse sollten für beide Scanverfahren und gleichen Bedingungen (Temperatur 70°C , 90°C und 110°C und Prüffrequenz $f=1\text{Hz}$) dieselben Speichermoduln ergeben. Ein Grund für den Unterschied liegt möglicherweise an den Prüfbedingungen bei den jeweiligen Scanverfahren. Dies wären zum einen unterschiedliche Einspannungen beim Temperaturscan. Die Einspannung erfolgt bei Raumtemperatur und die Messung startet bei -100°C . Durch diesen Temperaturunterschied kann es dazu kommen, dass die Probe in der Einspannung zu rutschen beginnt und dadurch die Ergebnisse beeinflusst werden. Beim Frequenzscan kann es, durch die im Vergleich zum Temperaturscan lange Messzeit bei einer Temperatur, zu Veränderungen des Materials kommen.

Mittels des Frequenzscans wurden auch Auswertungen bezüglich des Temperatureinflusses (Abb. 4.9 bis Abb. 4.11) durchgeführt.

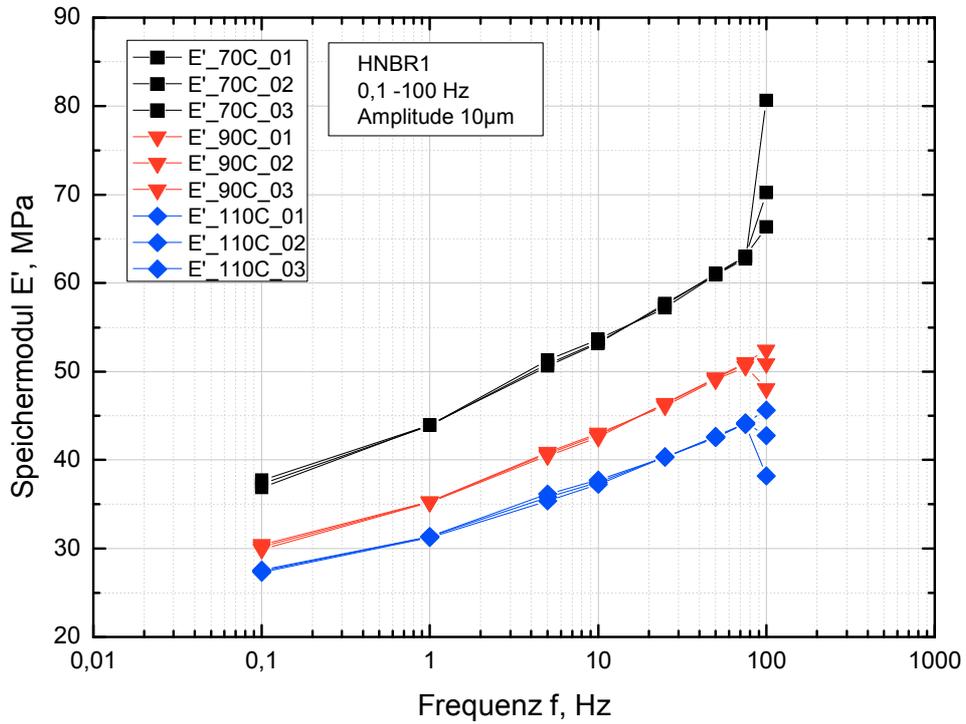


Abb. 4.9: Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR1

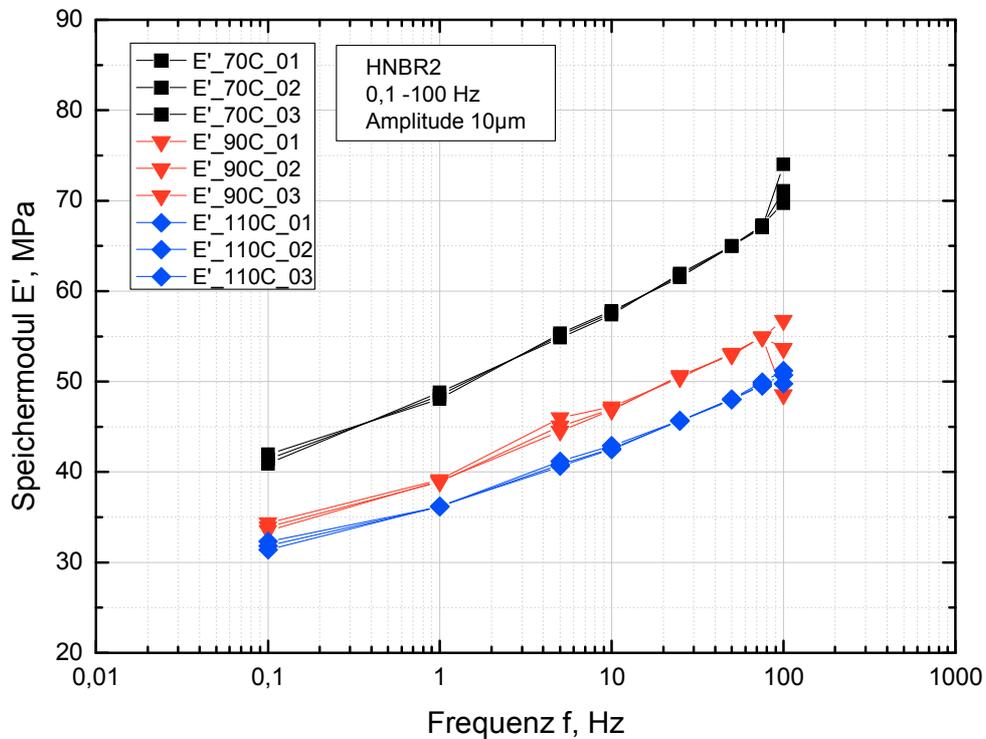


Abb. 4.10: Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR2

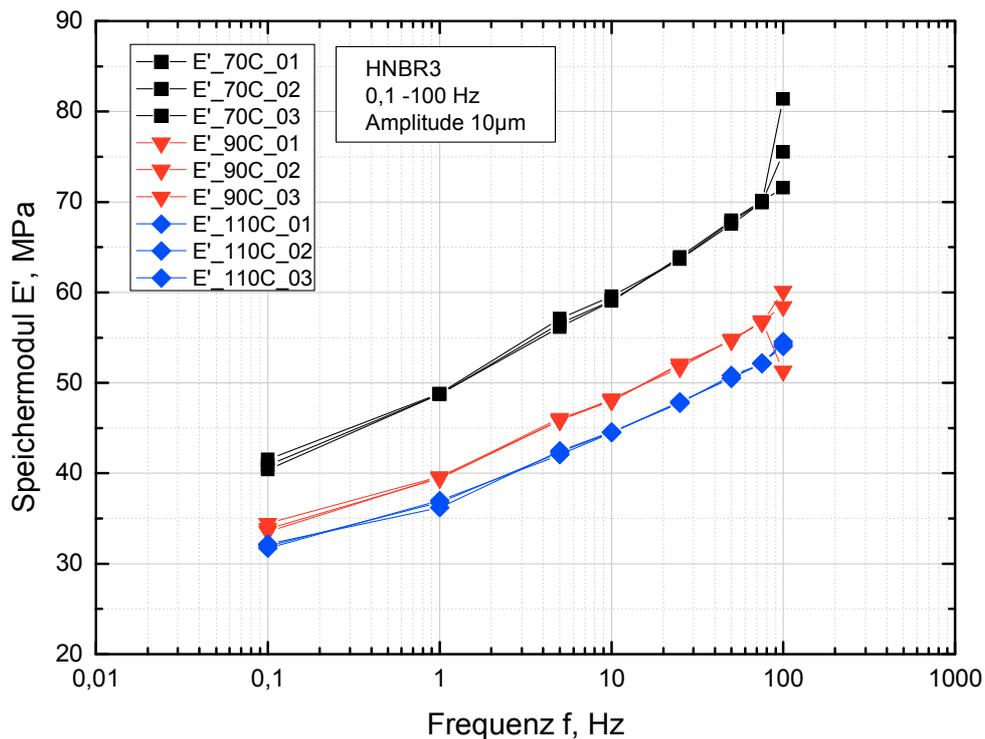


Abb. 4.11: Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR3

Anhand der durchgeführten Frequenzscans können auch Rückschlüsse auf das Temperaturverhalten der Prüfmaterialien getätigt werden. Bei steigender Prüftemperatur sinkt der Speichermodul für alle drei Prüfmaterialien. Dies bedeutet, dass bei höheren Temperaturen die einzelnen Materialien ein weiches Verhalten aufweisen als bei niedrigeren Temperaturen. Durch die Niveauunterschiede der einzelnen E' -Kurven kann für alle Prüfmaterialien ein Effekt des Erweichens beobachtet werden der bei höheren Temperaturen nachlässt (Abb. 4.9 bis Abb. 4.11).

Zusammenfassend für die dynamisch mechanischen Versuche, speziell in Hinsicht auf den Einfluss des ACN-Gehalts, ist festzuhalten, dass sich die Absolut-Werte für die Speichermoduln zwischen der Prüfmethode des Temperaturscans und des Frequenzscans unterscheiden. Es ist für beide Methoden eine mögliche Tendenz (Speichermodulwerte weisen bei mittleren ACN-Gehalt ein Maximum auf) beziehungsweise eine Annäherung der Werte für hohe ACN-Gehälter zu erkennen. Doch um diesen Effekt genauer zu untersuchen, müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

4.2 Zugprüfung

Mittels der Ergebnisse aus der Zugprüfung wurden zwei Einflussparameter untersucht. Zum einen der Einfluss der Prüftemperatur, der in weiterer Folge als Temperaturfaktor T_z dargestellt wird und zum anderen das Steifigkeitsverhalten in Bezug auf den unterschiedlichen ACN-Gehalt der drei Prüfmaterialien. Der Einfluss des ACN-Gehalts auf das Materialverhalten wird für den Zugversuch als ACN_z -Faktor wiedergegeben. Diese Parameter dienen als Vergleichswerte für die Ergebnisse der einzelnen Prüfmethode. Zusätzlich dazu wurde für den Zugversuch die Bruchspannung und die Bruchdehnung zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften verwendet.

In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.12 bis Abb. 4.14) sind die Ergebnisse der Zugprüfungen für die Prüfmaterialien HNBR1, HNBR2 und HNBR3 zur Ermittlung des Temperatureinflusses dargestellt.

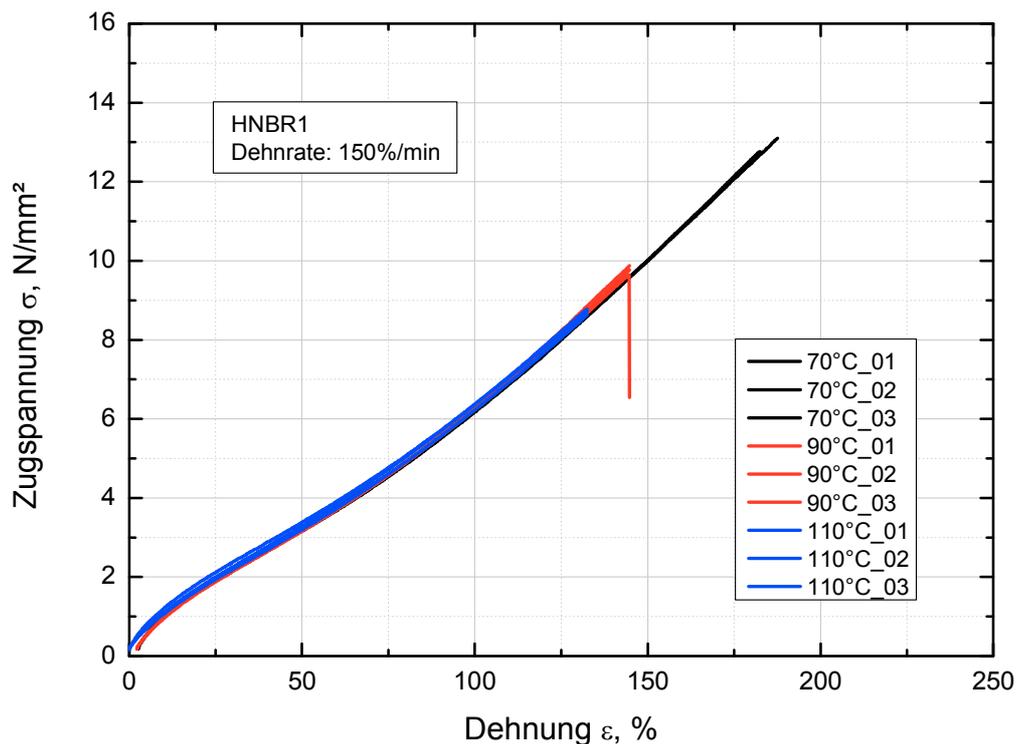


Abb. 4.12: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 unter Zugbelastung

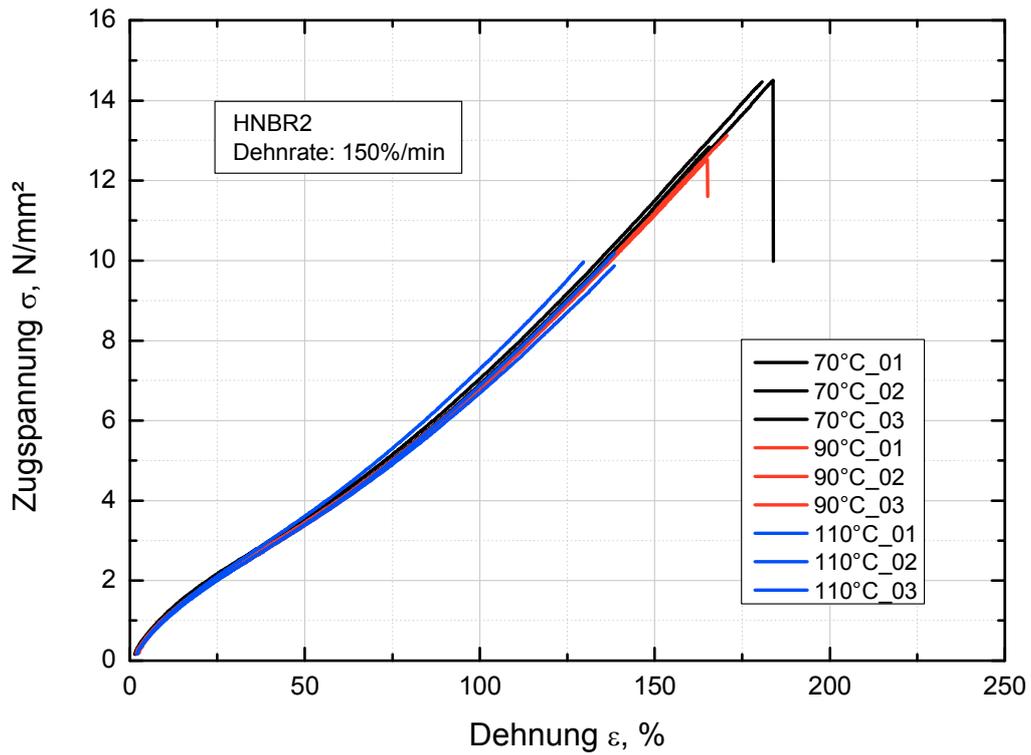


Abb. 4.13: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 unter Zugbelastung

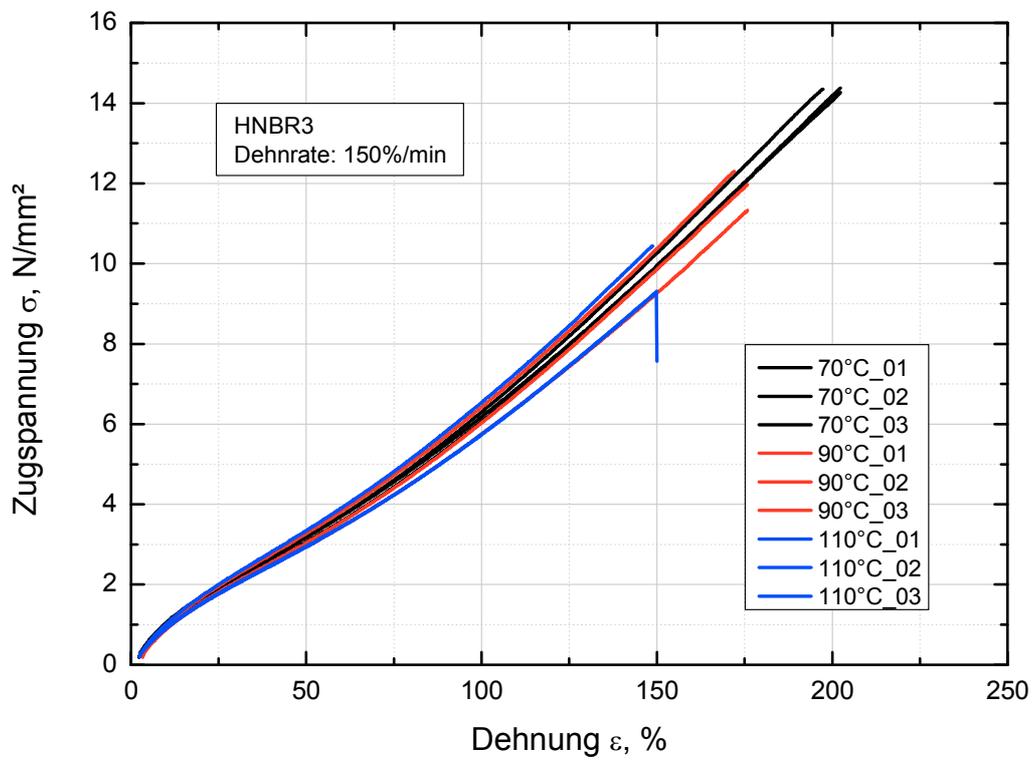


Abb. 4.14: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 unter Zugbelastung

In den Diagrammen zur Ermittlung des Temperaturverhaltens sind jeweils für ein Prüfmaterial die Zugversuchskurven bei den zu überprüfenden Temperaturen eingetragen. Dabei ist zu erkennen, dass die jeweilig zusammengehörigen Materialien bei den Prüftemperaturen 70°C, 90°C und 110°C ähnliche Kurvenverläufe aufweisen. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass sich die Steifigkeit der einzelnen Materialien über den gewählten Temperaturbereich nicht ändert und somit eine Temperatureinschätzung durch eine Spannung $\sigma_{Z,\epsilon=100\%}$ bei konstanter Dehnung nicht durchgeführt werden kann.

Die Steifigkeit von Elastomeren sollte laut Literatur (Brown, 1996) unter anderem von der Temperatur abhängen. Mit steigender Temperatur wäre bei einem idealen Elastomer auf Grund der Entropieelastizität eine Zunahme der Steifigkeit zu erwarten. Für reale Elastomer, gefüllt mit aktiven und inaktiven Füllstoffen, Additiven und Weichmachern, kann es aufgrund der Zusatzstoffe zu physikalischen Verschlaufungen kommen. Diese Verschlaufungen verhalten sich bei steigender Temperatur wie Thermoplaste (höhere Temperatur führt zu mehr Beweglichkeit und daher leichtere Entschlaufung) und führen zu einer Abnahme der Steifigkeit. Das bedeutet, dass es bei Elastomeren zu einer Zunahme der Steifigkeit durch die Entropie und gleichzeitig, abhängig vom Anteil des thermoplastischen Verhaltens, zu einer Abnahme der Steifigkeit kommt. Für das vorliegende HNBR-Prüfmaterial ist genau diese Kombination (thermoplastisches Elastomer) der Fall und daher ein Temperatureinfluss anhand der Steifigkeit nicht möglich. Der Einfluss der Prüftemperatur spiegelt sich lediglich in der Bruchspannung σ_B und Bruchdehnung ϵ_B wider, welche mit steigender Temperatur aufgrund des dominanteren Einflusses der Entropie abnehmen. Anhand dieser Werte wird in weiter Folge der Temperatureinfluss für den Zugversuch untersucht.

Zum Zweck der einfacheren Darstellung und zur weiteren Untersuchung des Temperaturverhaltens wurden die Ergebnisse in der Tabelle 4.1, Abb. 4.15 und Abb. 4.16 mit Augenmerk auf σ_B und ϵ_B zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Einfluss der Prüftemperatur auf Bruchspannung und Bruchdehnung unter Zugbelastung

	HNBR1 T = 70°C	HNBR1 T = 90°C	HNBR1 T = 110°C
Bruchspannung [N/mm ²]	12,5	10,5	8,6
Bruchdehnung [%]	151,7	129,5	109,6
	HNBR2 T = 70°C	HNBR2 T = 90°C	HNBR2 T = 110°C
Bruchspannung [N/mm ²]	12,1	10,9	9,6
Bruchdehnung [%]	133,9	121,2	111,9
	HNBR3 T = 70°C	HNBR3 T = 90°C	HNBR3 T = 110°C
Bruchspannung [N/mm ²]	14,5	11,9	8,9
Bruchdehnung [%]	170,1	146,2	117,1

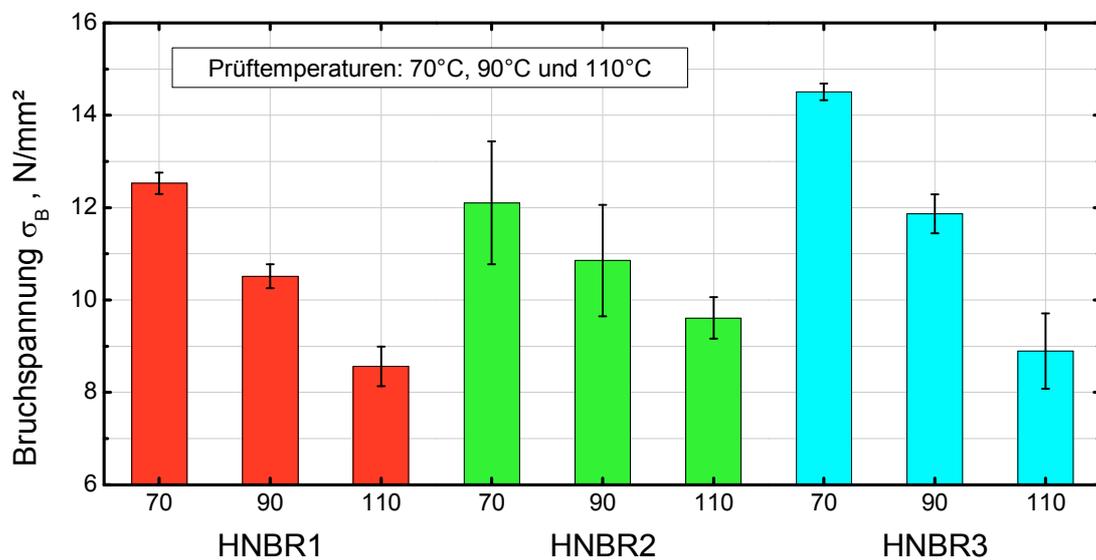


Abb. 4.15: Einfluss der Prüftemperatur auf die Bruchspannung unter Zugbelastung

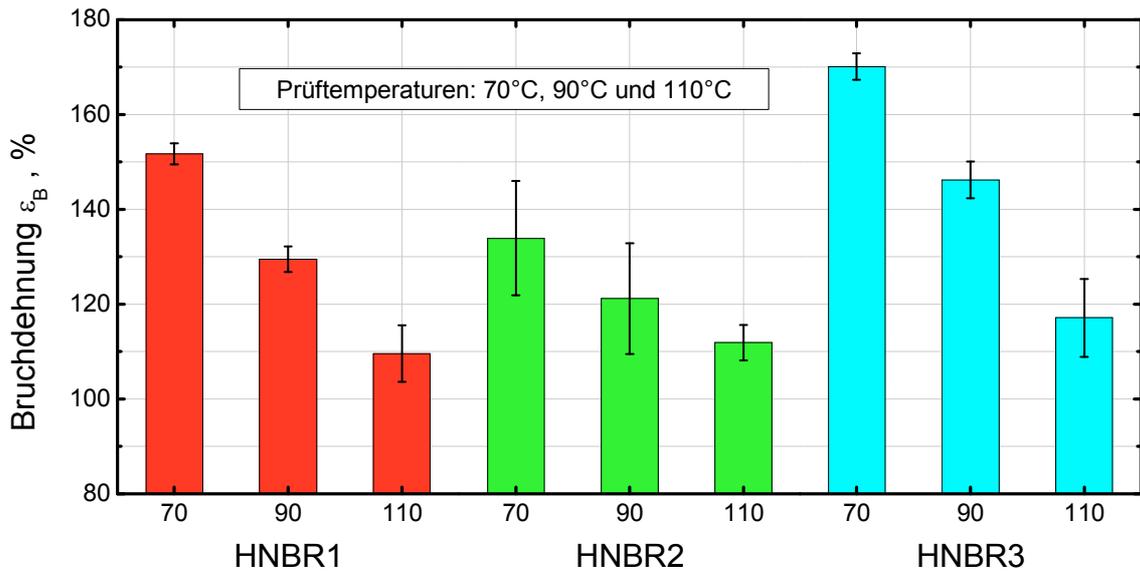


Abb. 4.16: Einfluss der Prüftemperatur auf die Bruchdehnung unter Zugbelastung

Wie in den obigen Abbildungen (Abb. 4.15 und Abb. 4.16) ersichtlich wird, ist ein Einfluss der Temperatur auf die Bruchspannung und Bruchdehnung bei allen Prüfmaterialien deutlich zu sehen. Bei steigender Prüftemperatur nehmen die Bruchspannung und die Bruchdehnung ab. Lediglich für HNBR2 treten bei den untersuchten Werten σ_B und ϵ_B stärkere Schwankungen auf als bei den übrigen Materialien. Dies ist an den „Error“-Balken in den Abbildungen (Abb. 4.15 und Abb. 4.16) dargestellt. Die „Error“-Balken sind in dieser Arbeit als Standardabweichung definiert. Das Materialverhalten kann auf Grund der höheren Temperatur erklärt werden. Auf die höhere Temperatur bezogen kommt es durch den überwiegende Entropieelastizität der Elastomere zu einer Versteifung/Versprödung des Prüfmaterials und in weiterer Folge zu einer verminderten Bruchspannung und Bruchdehnung.

Anhand dieser Auswertedarstellung kann für die Bruchspannung und die Bruchdehnung eine leichte Tendenz für den ACN-Einfluss der Materialien untereinander erkannt werden. Je höher die Temperatur wird, desto eher weist das Material HNBR2 die höchsten Werte auf. Dieses Verhalten deckt sich mit den Ergebnissen aus der dynamisch mechanischen Analyse. Auf Grund der Schwankungen von σ_B und ϵ_B und zur weiteren Untersuchung wird in weiterer Folge der Einfluss des ACN-Gehalts auf die Materialeigenschaften mittels der Spannung bei einer konstanten Dehnung ($\epsilon=100\%$) untersucht. Die gewonnenen Messdaten

werden für alle Materialien jeweils bei einer Temperatur dargestellt. In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.17 bis Abb. 4.19) sind die ermittelten Kurvenverläufe ersichtlich.

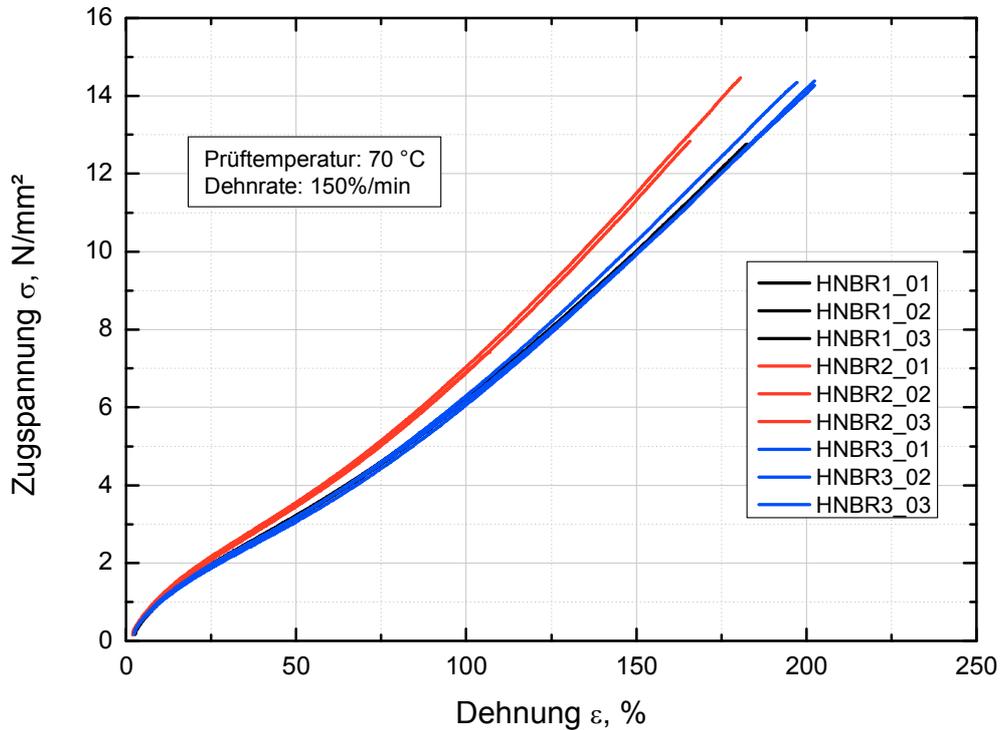


Abb. 4.17: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 70°C Prüftemperatur

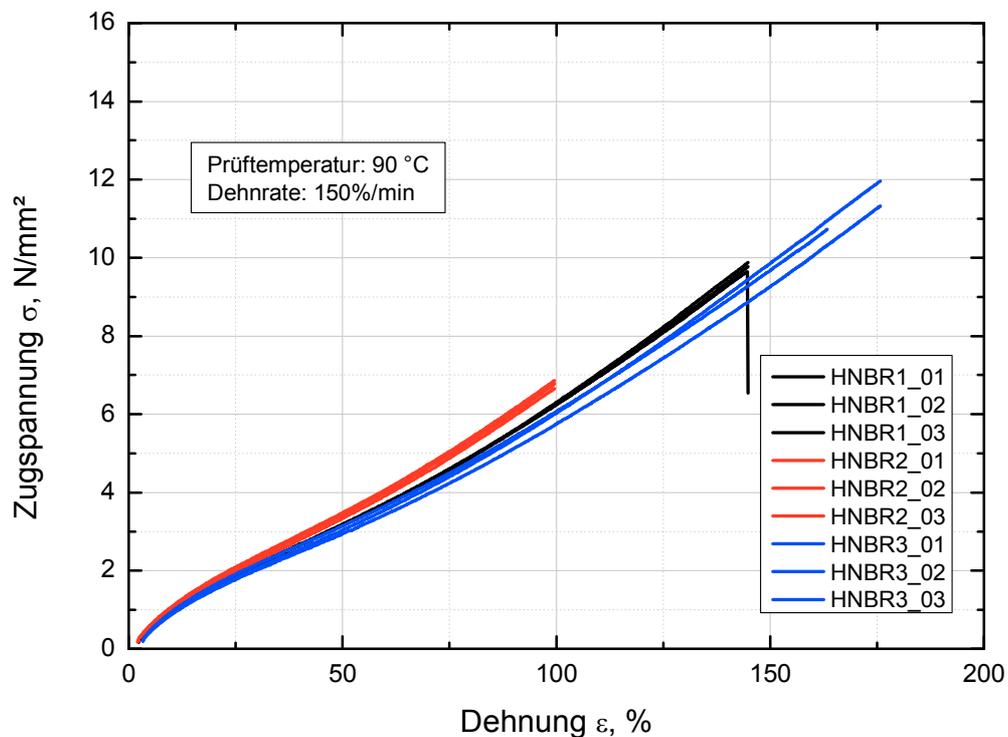


Abb. 4.18: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 90°C Prüftemperatur

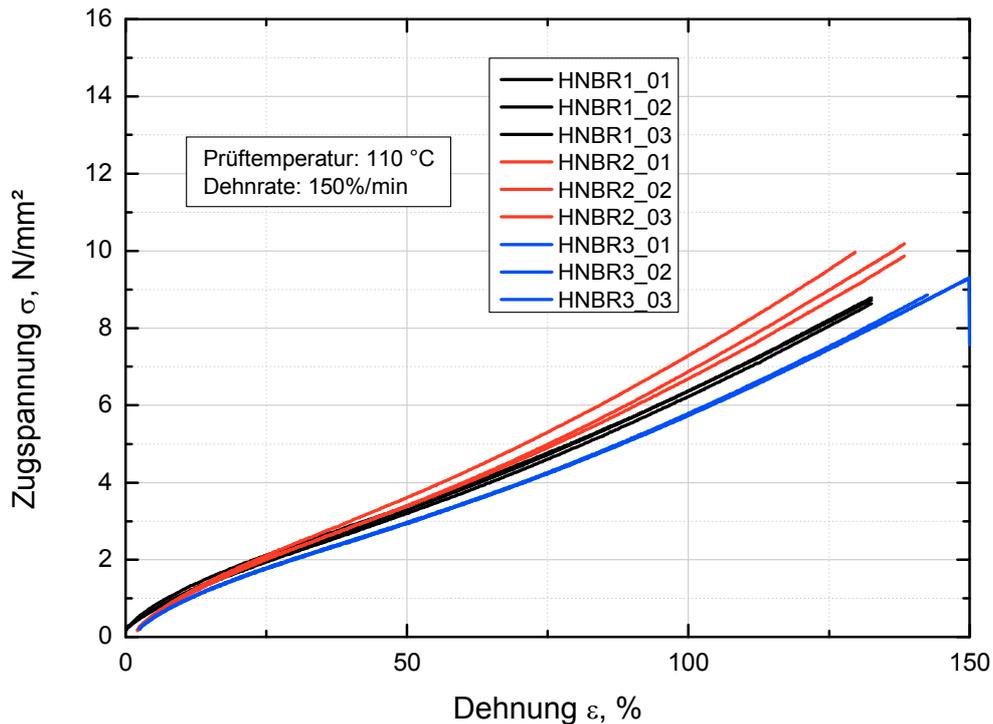


Abb. 4.19: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 110°C Prüftemperatur

Anhand dieser Kurvenverläufe ist ersichtlich, dass die Prüfmaterialien bei den jeweiligen geprüften Temperaturen ein unterschiedlich steifes Verhalten vorweisen und dadurch den Einfluss des ACN-Gehalt darstellen. Das Prüfmaterial HNBR2 mit dem mittleren ACN-Gehalt weist bei allen gemessenen Prüftemperaturen (70°C, 90°C und 110°C) ein steiferes Materialverhalten auf als die Proben HNBR1 und HNBR3. Im Vergleich der Ergebnisse aus dem Zugversuch und den diskutierten Ergebnissen der dynamisch mechanischen Analyse kommt es zu einer ähnlichen Tendenz in Bezug auf den Einfluss des ACN-Gehalts. Bei der DMA, speziell bei den Untersuchungen durch den Temperaturscan, wurde ein ähnliches Materialranking (HNBR2 und HNBR1 weisen ähnliche Werte auf und für HNBR3 wurden die niedrigsten Werte ermittelt) festgestellt. In dem Fall der Zugprüfung geht diese Tendenz sogar noch weiter und das Materialverhalten von HNBR2 (mittlerer ACN-Gehalt) zeigt höhere Werte in Bezug auf die Spannung auf als die Materialien mit weniger (HNBR1) und mehr (HNBR3) ACN-Gehalt. Daraus folgt, dass das Materialverhalten (Spannung/Dehnung) unter Berücksichtigung des ACN-Gehalts ein Maximum zu durchlaufen scheint. In diesem Fall weisen die Ergebnisse, dargestellt

durch die Spannung bei $\epsilon = 100\%$, ein Maximum für HNBR2 auf. Zusammengefasst wird dies in der Tabelle 4.2 und Abb. 4.20.

Tabelle 4.2: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = 100\%$ unter Zugbelastung

	HNBR1 T = 70°C	HNBR2 T = 70°C	HNBR3 T = 70°C
Spannung [N/mm ²]	6,2	6,9	6,3
	HNBR1 T = 90°C	HNBR2 T = 90°C	HNBR3 T = 90°C
Spannung [N/mm ²]	6,3	6,9	6,1
	HNBR1 T = 110°C	HNBR2 T = 110°C	HNBR3 T = 110°C
Spannung [N/mm ²]	6,3	6,8	5,9

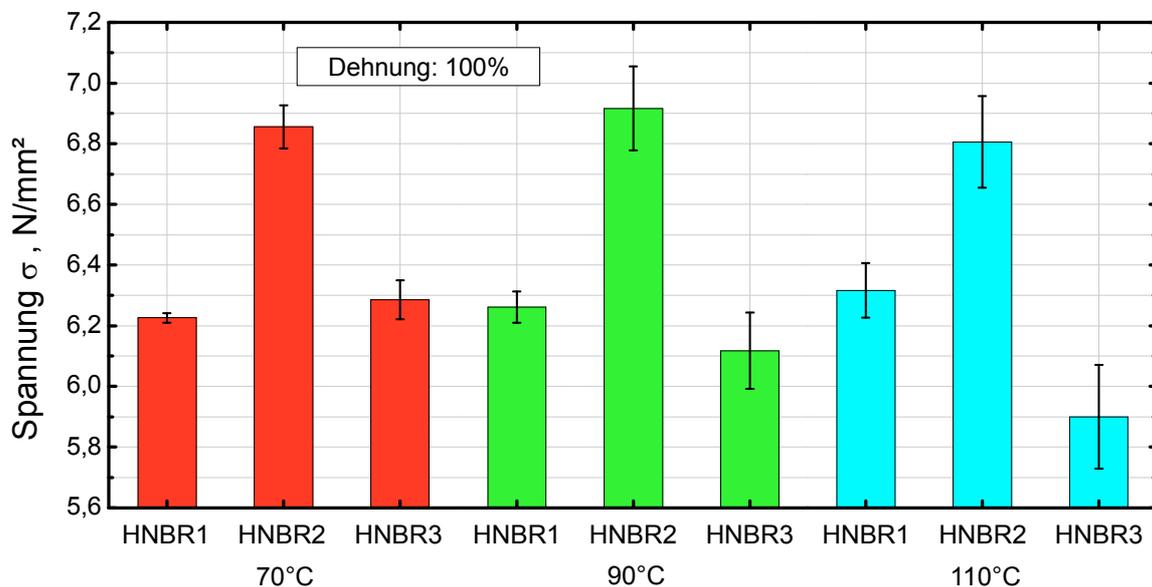


Abb. 4.20: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = 100\%$ unter Zugbelastung

Eine mögliche Begründung für das Durchlaufen eines Maximums kann im steigenden thermoplastischen Verhalten gesehen werden. Bei steigendem ACN-Gehalt steigt

auch das thermoplastische Verhalten des Elastomers an. In diesem Fall stellt der hydrierte Butadien-Nitril Kautschuk die Weichphase dar, welche für das elastomertypische Verhalten verantwortlich ist, während der Anteil an Acryl-Nitril die für den Thermoplasten typische Hartphase darstellt. Es ist durch diese Betrachtungsweise möglich, dass das Verhältnis von den Acryl-Nitril Bereichen (Hartsegmente) zu den Butadien-Nitril Bereichen (Weichsegmente), die die Hartsegmente verbinden, ein Maximum bezüglich der Spannung ergibt. In diesem Fall würde die Zugspannung durch den Anteil an Bereichen mit höheren thermoplastischen Verhalten zu Bereichen mit eher elastomertypischen Verhalten und die Teilchengröße der Hartphase bestimmt. Unter diesem Gesichtspunkt müsste die Spannung mit steigendem ACN-Gehalt ebenfalls zunehmen. Dieses Verhalten ist für HNBR1 (niedrigster ACN-Gehalt) auf HNBR2 (mittlerer ACN-Gehalt) ersichtlich. Jedoch wurde bei einer weiteren Erhöhung des ACN-Gehalts (HNBR3) eine Abnahme der Spannung ermittelt. Diese erneute Abnahme der Spannung könnte dadurch begründet werden, dass bei hohen ACN-Gehältern und daraus folgendem weiteren Anstieg der thermoplastischen Bereiche, diese bei der untersuchten Dehnung weiter verspröden. In weiterer Folge könnte es dann in kleinen Bereichen bereits zum Versagen und dadurch zu einem Abfall der Spannung kommen. Aufgrund der Weichphase (Elastomer) und den in dieser Phase chemischen Vernetzungspunkten kommt es aber noch nicht zu einem Versagen des ganzen Systems. Um diese mögliche These zur Erklärung des Materialverhaltens zu festigen, müssten auf jeden Fall auch noch morphologische Untersuchungen durchgeführt werden.

Um diese Tendenzen, gezeigt im dynamisch mechanischen Prüfversuch sowie zuvor im Zugversuch, weiter zu untersuchen, wird in den folgenden Prüfmethoden (Druck- und Druckrelaxationsversuch) der Einfluss des Acryl-Nitril-Gehalts auf diese Verhalten hin überprüft.

4.3 Druckprüfung

Neben der mechanischen Belastung unter Zug stellt auch die Charakterisierung der Druckeigenschaften mittels der Druckprüfung einen essentiellen Bereich zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens dar. Dazu wurde das Materialverhalten bezogen auf den Temperatureinfluss und den Einfluss des ACN-Gehalts anhand des

Kurvenverlaufs und der Spannungswerte bei einer konstanten Dehnung untersucht. In den folgenden Abbildungen (Abb. 4.21 bis Abb. 4.23) sind die Ergebnisse der Druckprüfungen für jeweils ein Material bei allen Prüftemperaturen dargestellt. Anhand dieser Auswertediagramme konnte das Temperaturverhalten der Elastomerproben beschrieben werden.

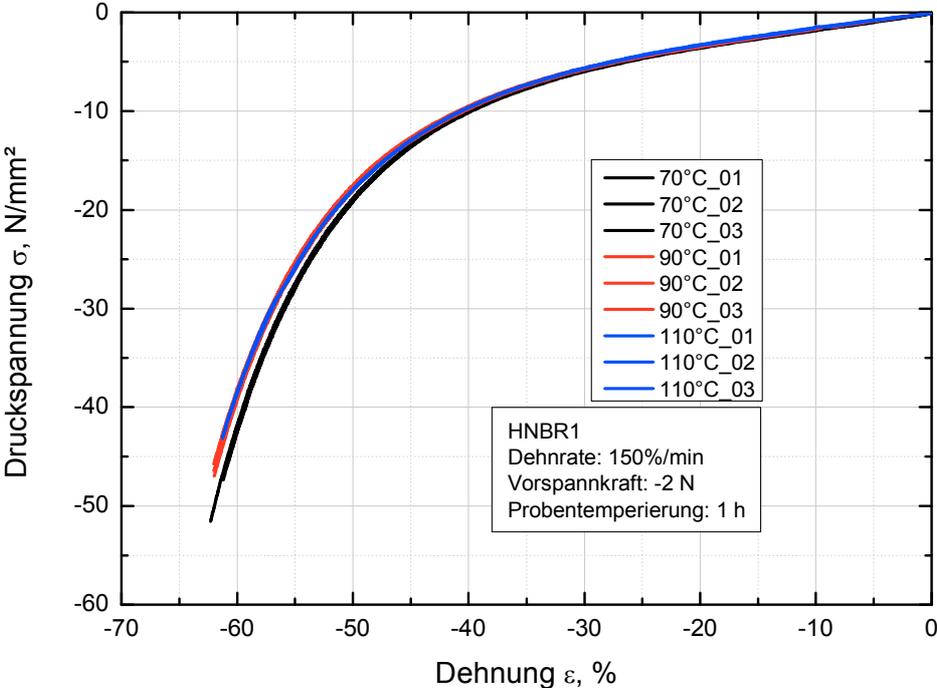


Abb. 4.21: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 unter Druckbelastung

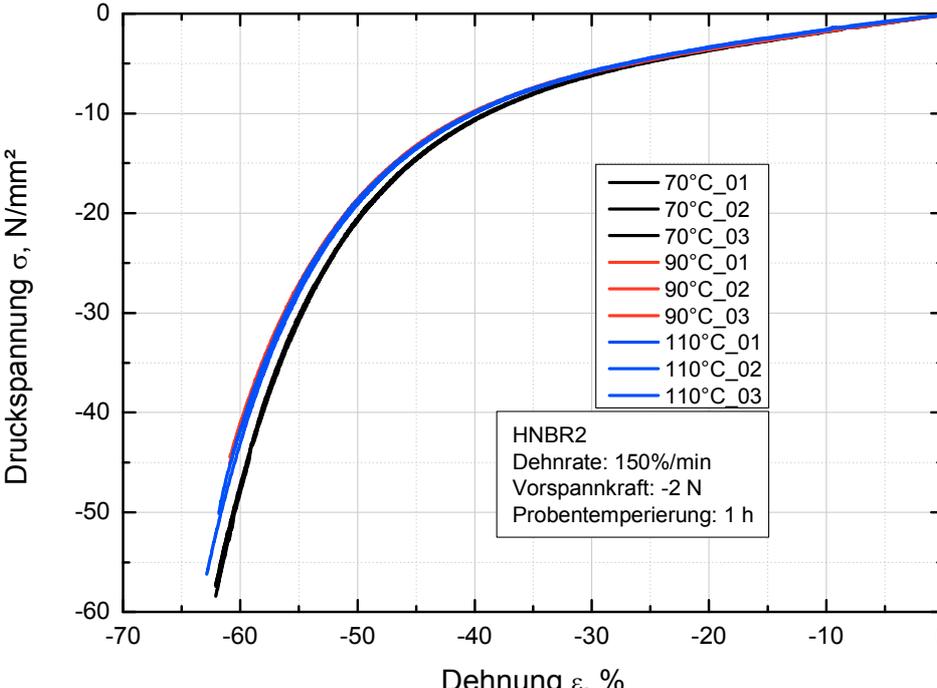


Abb. 4.22: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 unter Druckbelastung

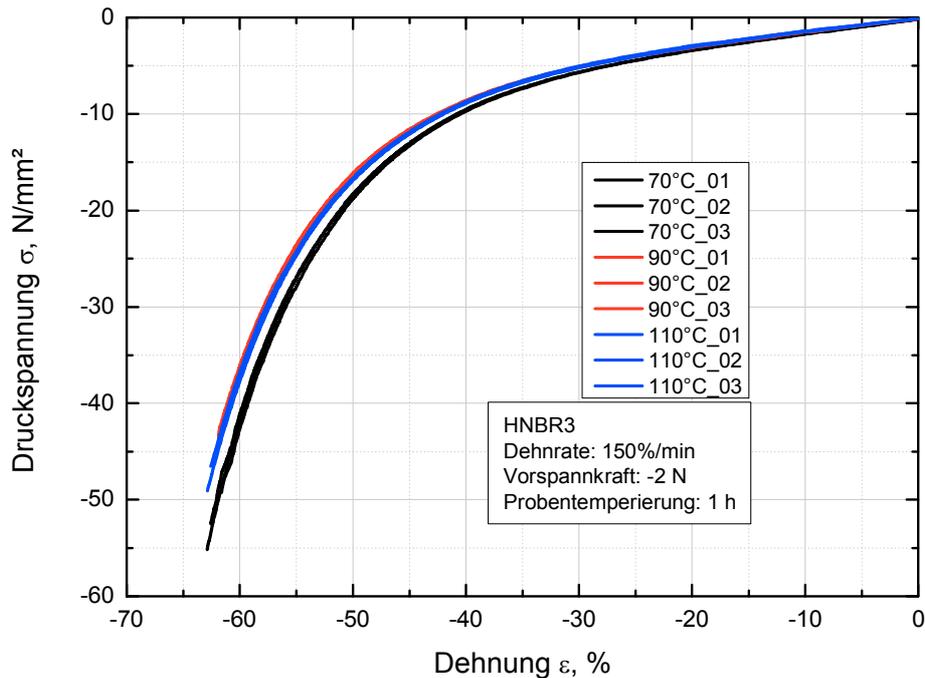


Abb. 4.23 Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 unter Druckbelastung

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses sieht man in den obigen Abbildungen den Verlauf der Druckspannung über der Dehnung. Im Gegensatz zur Zugprüfung, bei der bis zum Bruch gemessen wurde, wurde bei der Druckprüfung bis zu einer definierten Druckdeformation (5mm entspricht je nach Probenlängenschwankung zirka einer Dehnung von $\epsilon=62,5\%$) mit einer konstanten Dehnrage 150%/min geprüft. Als weiteren Unterschied zur Zugprüfung ist der Einfluss der Temperatur bei dieser Prüfmethode an der Steifigkeit zu erkennen. Die Steifigkeit nimmt für die geprüften Materialien mit steigender Temperatur ab (siehe Abb. 4.21 bis Abb. 4.23). Weiters ist zu erkennen, dass der Unterschied für die Spannungen zwischen 70°C und 90°C größer ist als zwischen 90°C und 110°C. In den Abbildungen ist dies anhand der fast überdeckenden Kurvenverläufe bei höheren Prüftemperaturen zu sehen.

Um ein temperaturabhängiges Verhalten besser zu untersuchen und eine mögliche Tendenz näher zu ermitteln, wird der Temperatureinfluss anhand der Spannung bei einer Dehnung von $\epsilon=-60\%$ in folgender Tabelle 4.3 und graphisch in Abb. 4.24 als Balkendiagramm veranschaulicht.

Tabelle 4.3: Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannung unter Druckbelastung

	HNBR1 T=70°C	HNBR1 T=90°C	HNBR1 T=110°C
Spannung [N/mm ²]	-41,4	-38,9	-38,6
	HNBR2 T=70°C	HNBR2 T=90°C	HNBR2 T=110°C
Spannung [N/mm ²]	-48,9	-45,9	-42,3
	HNBR2 T=70°C	HNBR2 T=90°C	HNBR2 T=110°C
Spannung [N/mm ²]	-43,1	-38,0	-37,0

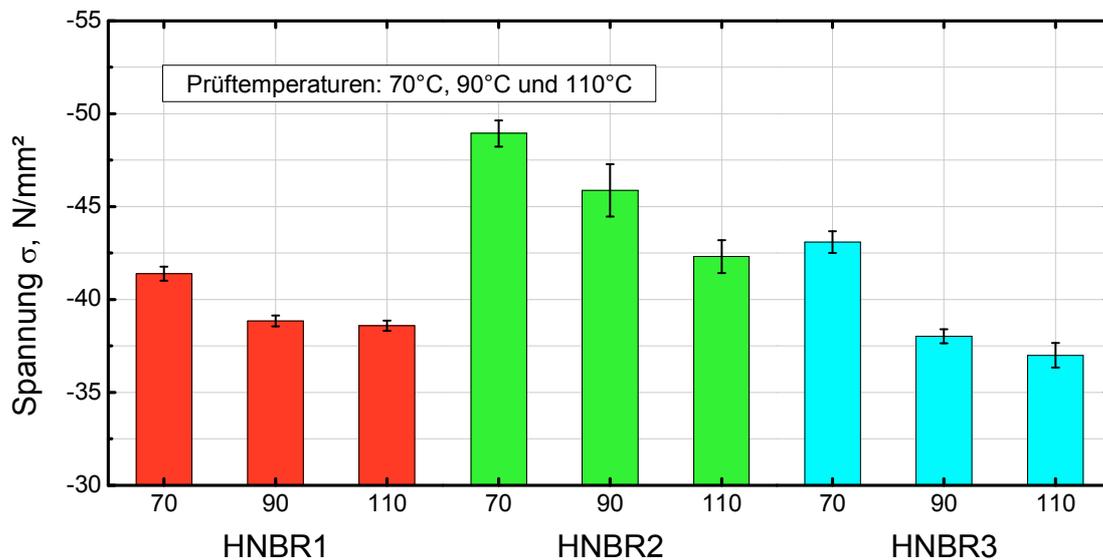


Abb. 4.24: Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannung unter Druckbelastung

Mittels des Balkendiagramms ist der Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannung bei $\epsilon=-60\%$ gut dargestellt, um das Temperaturverhalten zu charakterisieren. Für alle drei Prüfmaterialien ist, wie in den Kurvenverläufen veranschaulicht, ein Abfall der Spannung und somit eine niedrigere Steifigkeit zu erkennen. Im Vergleich zu der Temperatúrauswertung der Zugprüfungen ist in diesem Fall ein Einfluss der Temperatur auf die Steifigkeit zu erkennen. Anhand dieser Ergebnisse ist ersichtlich, dass das Materialverhalten eher durch das thermoplastische Verhalten des Elastomers dominiert wird. In weiterer Folge sind bei höheren Temperaturen (90°C

und 110°C) die Spannungswerte für HNBR1 und HNBR3 beinahe ident. Durch die, zwar geringe aber doch vorhandene, Streuung der Werte ist ein weiterer Abfall der Steifigkeit nicht festzustellen. Dies lässt vermuten, dass der Temperatureinfluss bei hohen Temperaturen abgeschwächt wird. Als Begründung dafür könnte die starke Vernetzung der HNBR Prüfmaterialien gesehen werden. HNBR bildet bei der Vernetzung bevorzugt kurze und sehr temperaturstabile Peroxid-Vernetzungen (ein Grund für gute Hitzebeständigkeit) aus, die nur bis zu einem gewissen Grad beweglich sind. Möglich ist, dass bei zirka 90°C die maximale Beweglichkeit des Elastomersystems erreicht ist und daher der Einfluss bei höheren Temperaturen abgeschwächt wird. Ebenso ist in der Darstellung (Abb. 4.24) des Temperaturverhaltens der ACN-Einfluss erkennbar. Für den ACN-Einfluss unter Druckbelastung ist wie zuvor bei Zugbelastung ein Maximum für HNBR2 erkennbar. Um diesen Einfluss jedoch besser hervorzuheben und die Materialien besser miteinander zu vergleichen, wurde im nächsten Abschnitt der Arbeit die Darstellung geändert. Zur Ermittlung des ACN-Gehalts zeigen die folgenden Abbildungen (Abb. 4.25 bis Abb. 4.27) den Spannungsverlauf über die Dehnung, zusammengefasst für die Prüfmaterialien für jeweils eine Prüftemperatur. Durch die Druckspannung und das Steifigkeitsverhalten wird in weiterer Folge der Einfluss des ACN-Gehalts bei Druckbelastung untersucht.

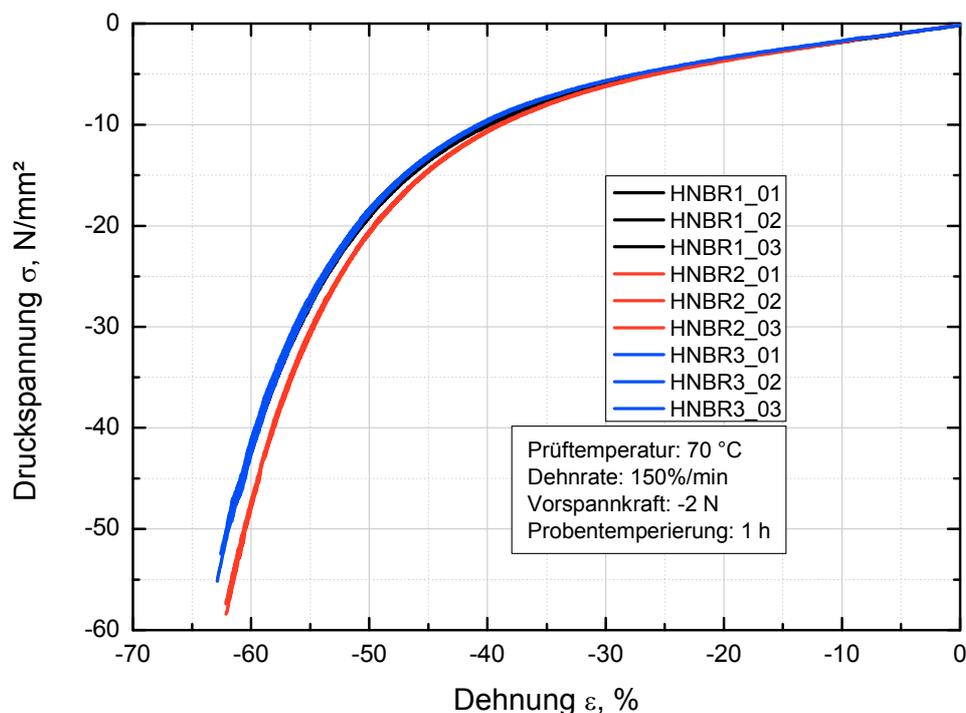


Abb. 4.25: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 70°C Prüftemperatur

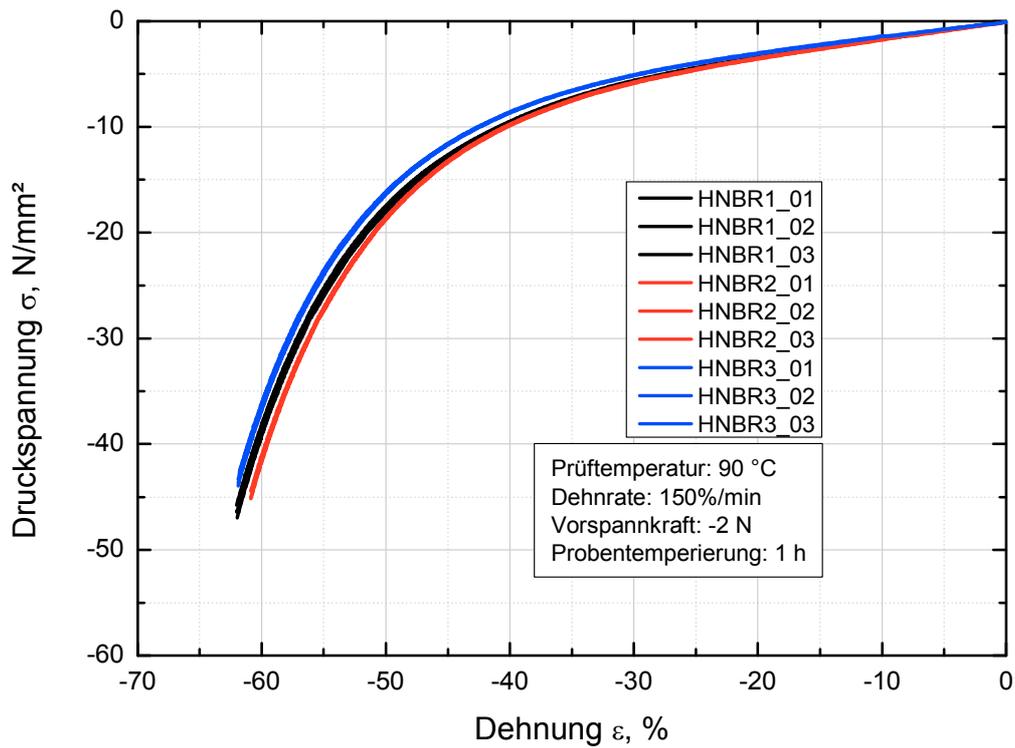


Abb. 4.26: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 90°C Prüftemperatur

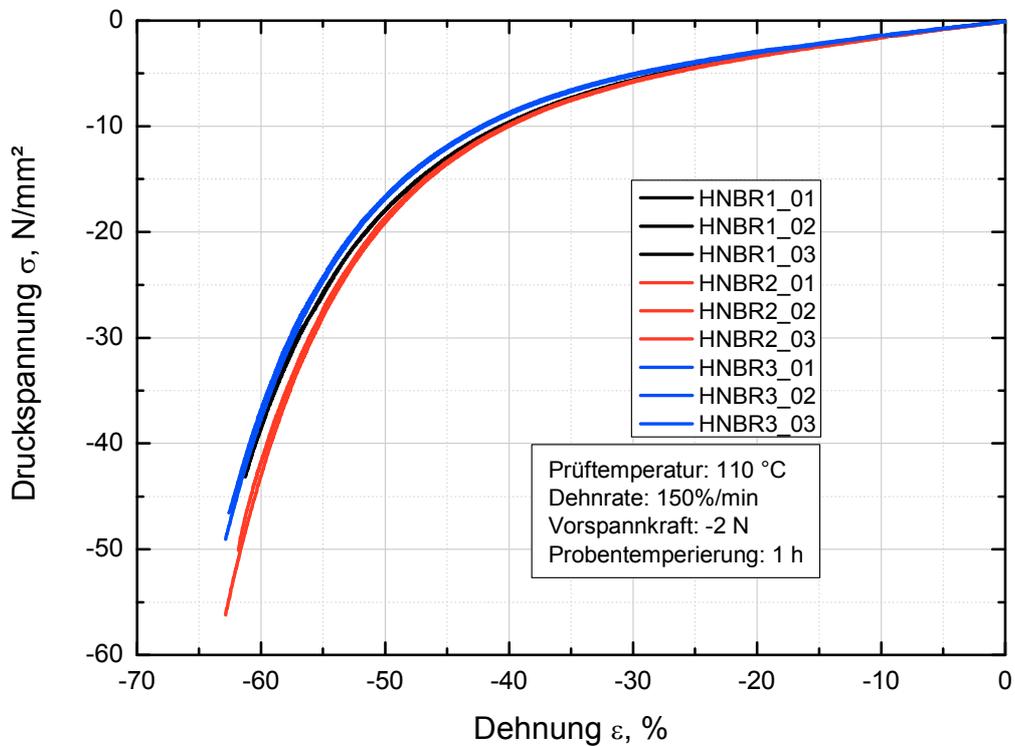


Abb. 4.27: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 110°C Prüftemperatur

Bei allen Prüfungen, durchgeführt bei den unterschiedlichen Temperaturen, zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Auch bei diesem Prüfverfahren konnte ein Maximum der Spannungswerte für HNBR2 festgestellt werden. In den Diagrammen ist dies durch die steigende Druckspannungskurve zwischen HNBR1 und HNBR2 und der wieder niedrigeren Druckspannungskurve von HNBR3 zu erkennen. Diese im Druckversuch festgestellte Tendenz spiegelt sich zuvor in den Ergebnissen des Zugversuchs wider.

Um dies besser zu vergleichen und aufzuzeigen, dass es sich um ein ähnliches Ranking wie beim Zugversuch handelt, wird in weiterer Folge das Materialverhalten unter Druck abhängig von dem ACN-Gehalt durch die Tabelle 4.4 und einem ähnlichen Balkendiagramm wie im Zugversuch (Abb. 4.28) dargestellt und verglichen.

Tabelle 4.4: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = -60\%$ unter Druckbelastung

	HNBR1 T = 70°C	HNBR2 T = 70°C	HNBR3 T = 70°C
Spannung [N/mm ²]	-38,9	-49,3	-43,0
	HNBR1 T = 90°C	HNBR2 T = 90°C	HNBR3 T = 90°C
Spannung [N/mm ²]	-38,9	-45,9	-38,0
	HNBR1 T = 110°C	HNBR2 T = 110°C	HNBR3 T = 110°C
Spannung [N/mm ²]	-38,9	-42,3	-37,0

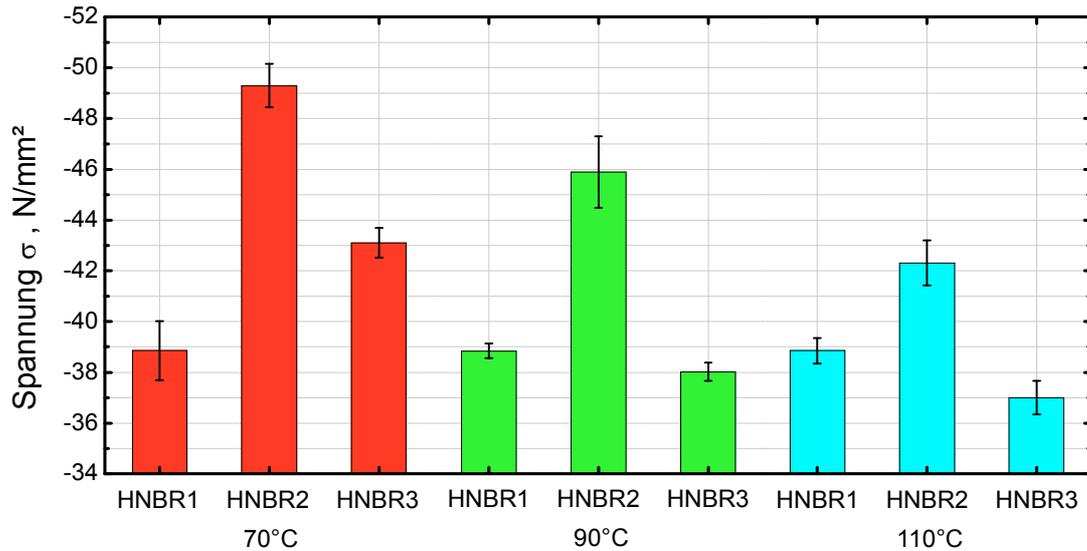


Abb. 4.28: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = -60\%$ unter Druckbelastung

Wie schon zuvor beim Einfluss des ACN-Gehalts auf die Messergebnisse unter Zugbelastung ersichtlich, konnte auch unter Druckbelastung ein ähnliches Materialverhalten beobachtet werden. Es kommt bei HNBR2 mit dem mittleren ACN-Gehalt zu einem Maximalwert, bezogen auf die notwendige Druckspannung, um eine Dehnung von $\epsilon = -60\%$ zu erreichen. Zu erkennen ist dies an den Spannungswerten im Balkendiagramm in Abb. 4.28. Dieses Verhalten ist womöglich auf das steigende thermoplastische Verhalten des Elastomers zurückzuführen. Durch den steigenden Anteil an Hartsegmenten (thermoplastischer Bereich), hervorgerufen durch den Anstieg des Acryl-Nitril-Gehalts, kommt es zu einem steiferen Verhalten und dem gezeigten Anstieg der Spannung. Bei einem weiteren Anstieg der thermoplastischen Bereiche kommt es zu einer Art Versprödung des Materials und somit zu einem Versagen kleiner Bereiche (Hartsegment-Bereiche). Dadurch kommt es zu einem Abfall der Spannung. Dieses mögliche Verhalten bei steigendem ACN-Gehalt könnte wie zuvor für den Zugversuch eine Erklärung für die gezeigten Tendenzen, dass die mechanischen Werte bei mittlerem ACN-Gehalt ein Maximum durchlaufen, sein.

4.4 Druckrelaxationsprüfung

Mit Hilfe der Druckrelaxationsmessung wurden verschiedene Messeinstellungen geprüft, um den Einfluss der Prüftemperatur auf das Materialverhalten untersuchen

zu können. Wie in den folgenden Abbildungen (Abb. 4.29 und Abb. 4.31) ersichtlich ist, konnte im geprüften Temperaturbereich keine klare Tendenz der mechanischen Eigenschaften von der Temperatur festgestellt werden. Als Beispiele dafür wurden die Kurvenverläufe des Prüfmaterials HNBR1, HNBR2 und HNBR3 bei -2,0mm Druckverformung gewählt. Diese Kurvenverläufe spiegeln das Materialverhalten der einzelnen Prüfmaterialien bei den unterschiedlichen Druckverformungen (-0,4mm, -1,2mm und -2,0mm) wider.

Des Weiteren wurden zu Vergleichszwecken mit den zuvor durchgeführten Prüfmethoden zwei Balkendiagramme erstellt und anhand derer der Temperatureinfluss bei einer Prüfdauer von $t=10000s$ untersucht und dargestellt.

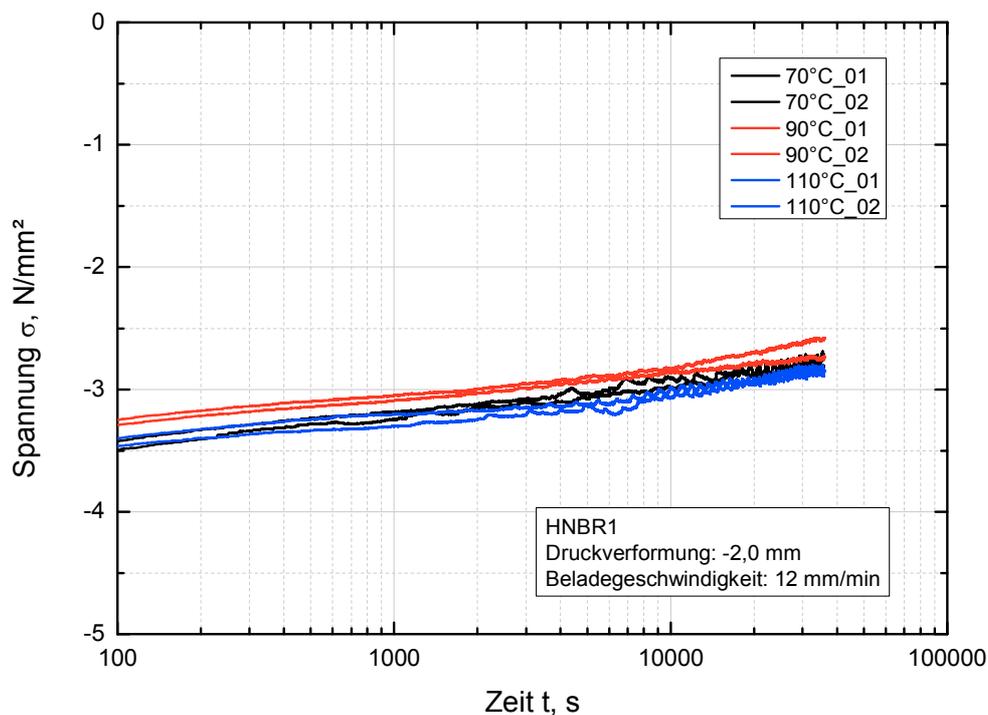


Abb. 4.29: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 bei einer Druckverformung von -2,0mm

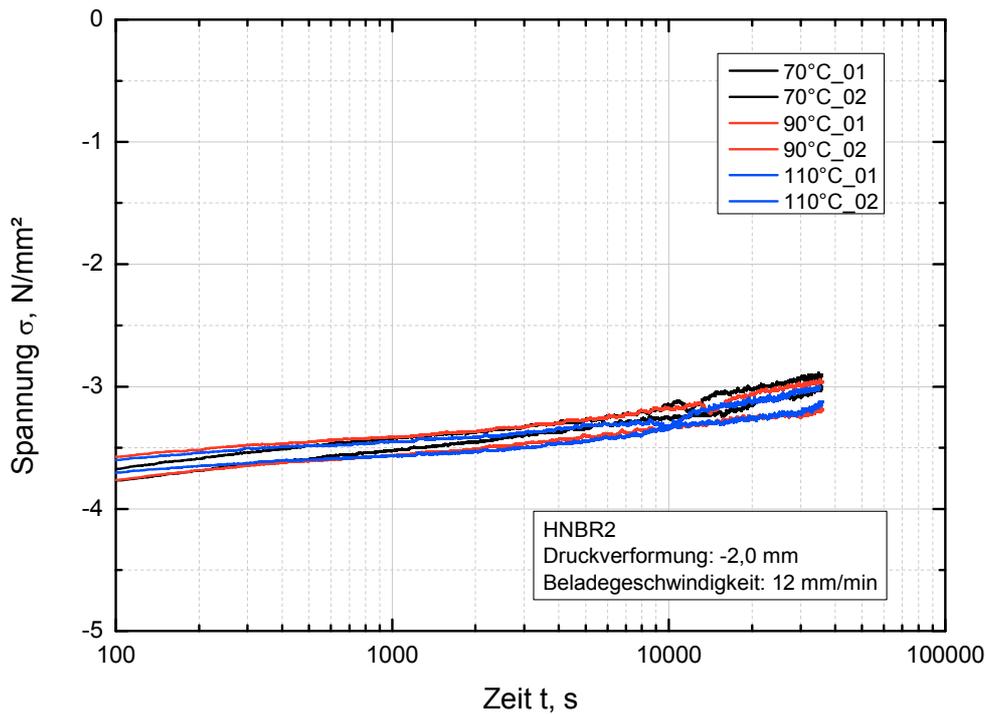


Abb. 4.30: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 bei einer Druckverformung von -2,0mm

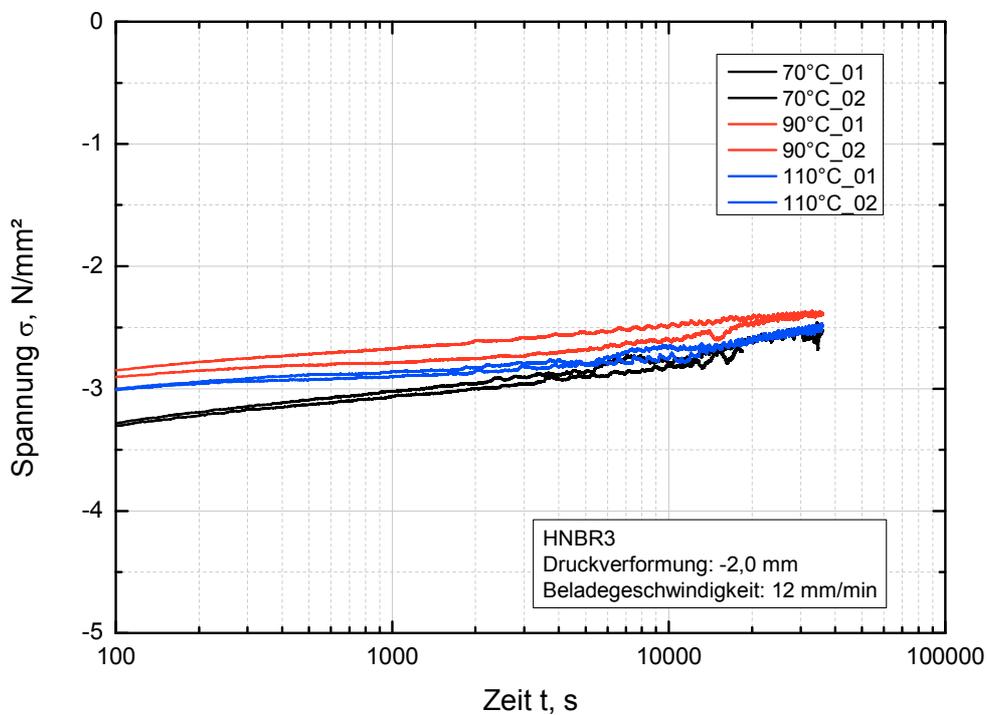


Abb. 4.31: Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 bei einer Druckverformung von -2,0mm

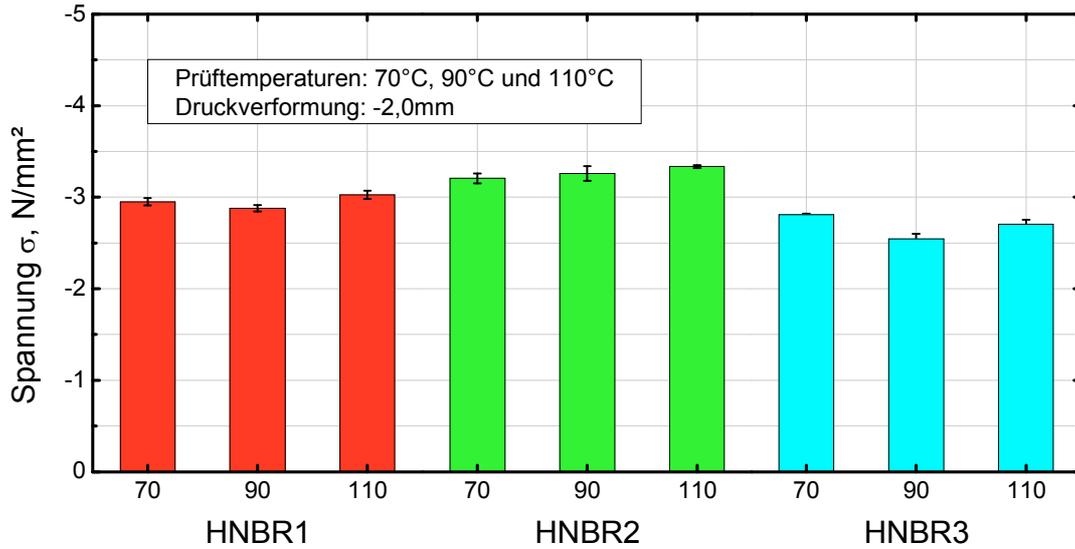


Abb. 4.32: Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -2,0mm Druckverformung

Grundsätzlich sind die Relaxationsprozesse von der Temperatur und der Beanspruchungszeit abhängig. Wie gerade gezeigt, war keine Temperaturabhängigkeit für die gesetzten Prüfparameter ersichtlich. Als Beispiel dafür zeigt Abb. 4.32 eine Zusammenfassung des Temperaturverhaltens bei einer konstanten Dehnung von -2mm oder 25%. Die weiteren durchgeführten Messungen bei niedrigeren Dehnung ($\epsilon=15\%$ und 5%) sind in den folgenden Abbildungen (Abb. 4.33 und Abb. 4.34) dargestellt.

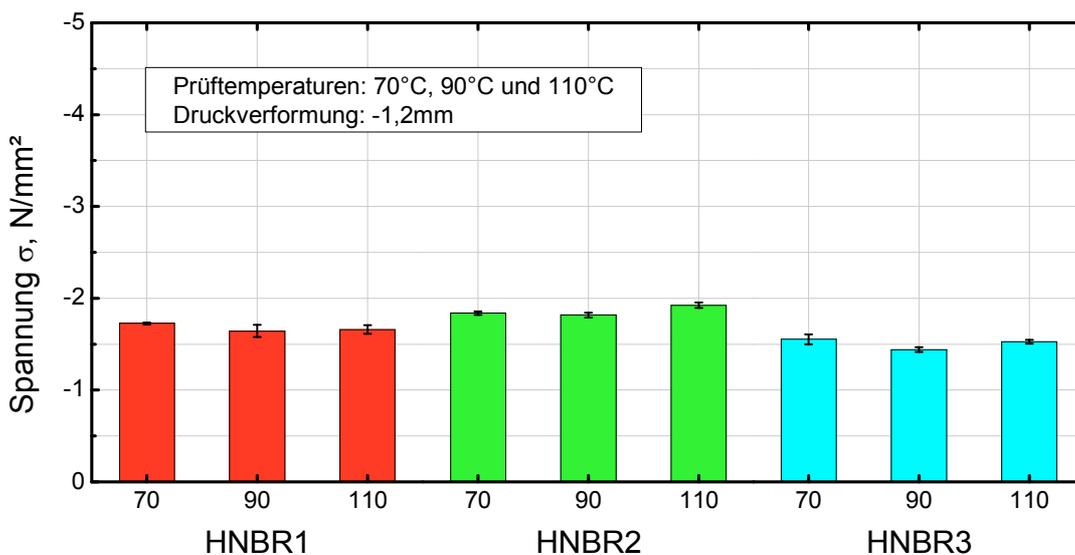


Abb. 4.33: Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -1,2mm Druckverformung

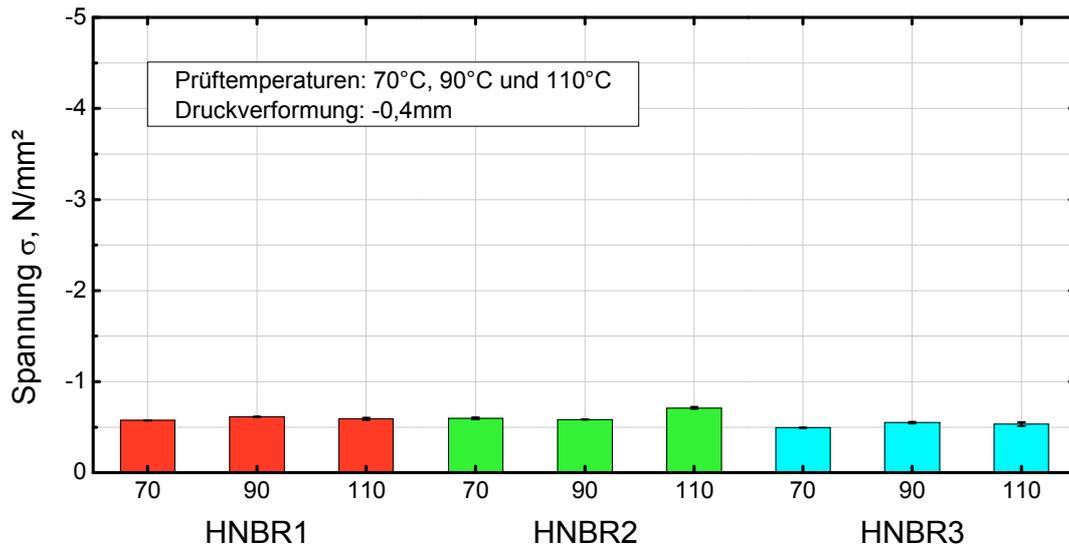


Abb. 4.34: Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -0,4mm Druckverformung

Zusammengefasst konnte festgestellt werden, dass weder für HNBR1, HNBR2 oder HNBR3 eine Tendenz für das Verhalten der mechanischen Eigenschaften, in diesem Fall der Spannungsrelaxation, bezüglich der Temperaturänderung ersichtlich ist. Weiters ist die Auswertung für die Druckverformung von 5% (-0,4mm) aufgrund der niedrigen Spannungswerte fast nicht mehr möglich. Jedoch ist aus den obigen Abbildungen zu erkennen, dass der ACN-Einfluss auf die Druckrelaxation dasselbe Materialverhalten hervorruft, wie im Zug- und Druckversuch bereits festgestellt wurde. HNBR2 zeigt auch hier ein Maximum der Spannungswerte. Diese Erkenntnis wird aus Gründen der einheitlichen Betrachtungsweise und der besseren Vergleichsmöglichkeit in den Abbildungen (Abb. 4.35 bis Abb. 4.37) dokumentiert. Die Kurvenverläufe für alle drei Prüftemperaturen (70°C, 90°C und 110°C) bei einer Druckverformung von -2,0mm werden dabei als Vorzeigebeispiele verwendet und in weiterer Folge mittels Balkendiagrammen und dem Einflussparameter ACN_{DR} festgehalten.

Weiters wurde bei allen Druckrelaxationsmessungen die Beanspruchungszeit von 10h beibehalten und daher die Zeit nicht als Auswertekriterium für etwaige Verhaltensänderungen verwendet.

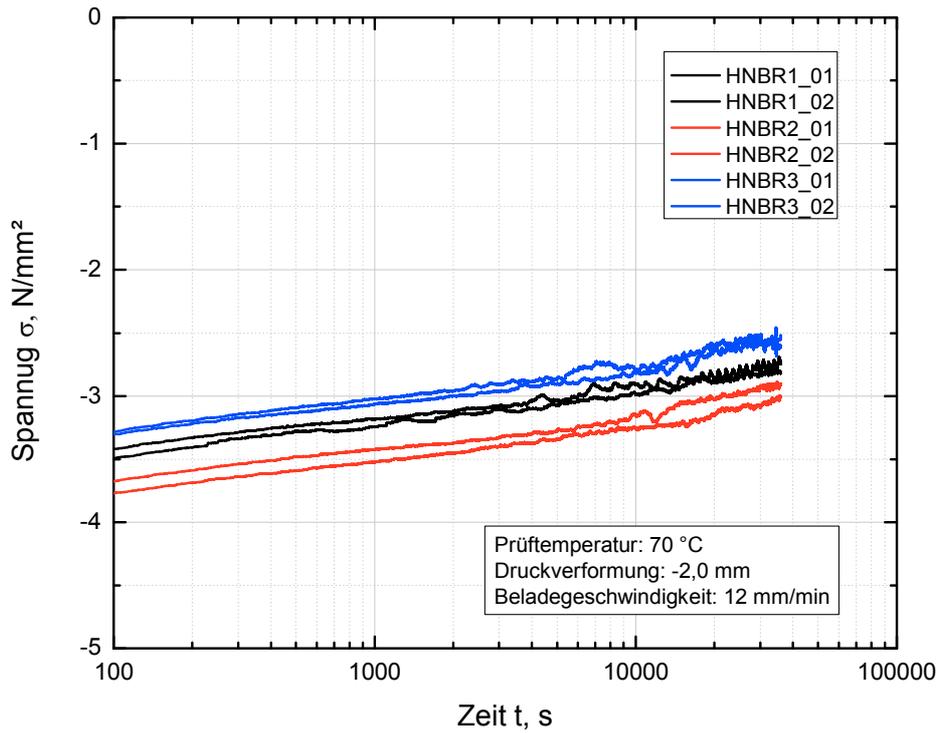


Abb. 4.35: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei T=70°C

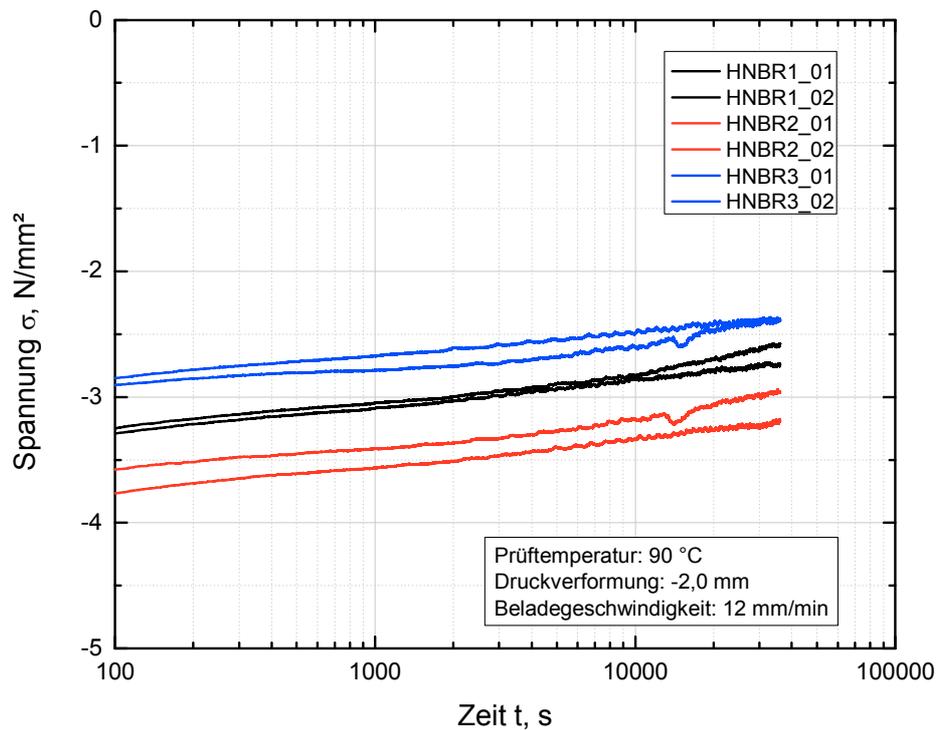


Abb. 4.36: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei T=90°C

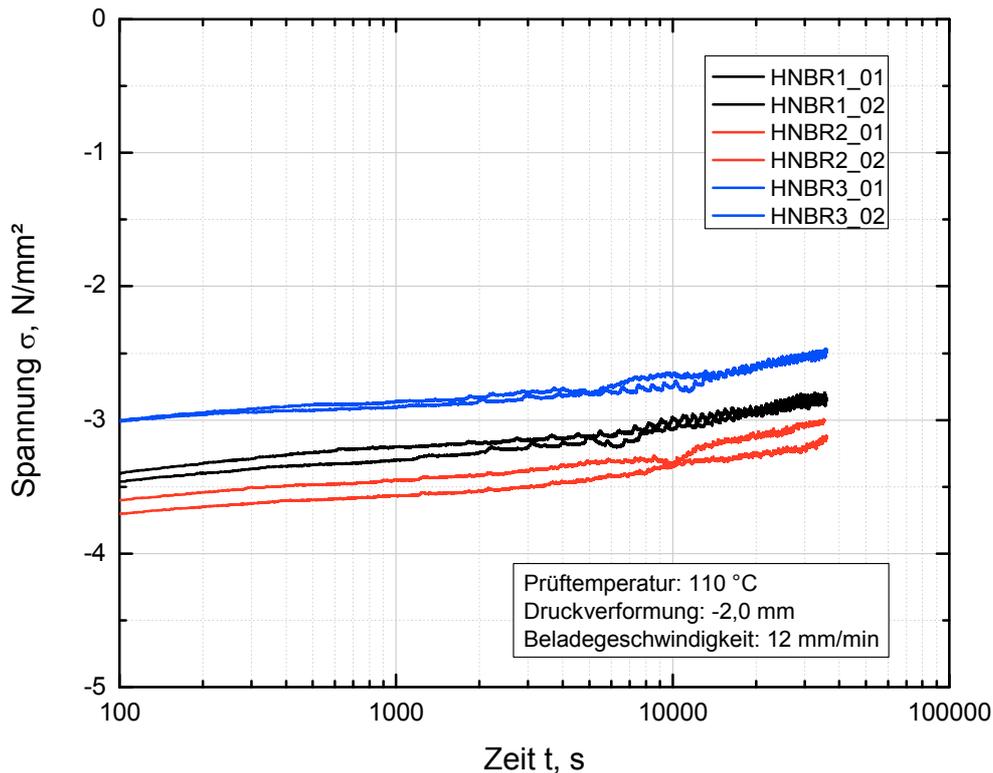


Abb. 4.37: Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei einer Prüftemperatur von 110°C

Anhand der Auswertekurven in den Beispielabbildungen ist deutlich ein ähnliches Verhalten der einzelnen Materialien in Abhängigkeit des ACN-Gehalts, wie auch schon zuvor bei den Ergebnissen der Zug- und Druckauswertung, zu erkennen. In den Auswertediagrammen der Druckrelaxation ist für eine konstante Druckverformung von 25% zu sehen, dass das Prüfmaterial HNBR2 deutlich unterhalb der Kurvenverläufe von HNBR1 und HNBR3 sogar noch über HNBR1 liegt. HNBR2 weist somit die höchsten Druckspannungen während der Druckrelaxation von 10h auf. Die Ergebnisse weisen wieder auf ein Durchlaufen eines Maximums bei dem Prüfmaterial HNBR2 hin. Diese Tendenz der Spannung für die durchgeführten Testparameter, lässt auf eine Zunahme des thermoplastischen Charakters des Elastomers bei steigendem Acryl-Nitril-Gehalt schließen. Ein ähnliches Verhalten wurde in der dynamisch mechanischen Analyse, der Zug- sowie der Druckprüfung festgestellt.

Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Relaxationsvorgänge nach einer Haltezeit von 10 Stunden noch nicht abgeschlossen sind. Die Tendenz einer weiteren Kraft- und somit Spannungsabnahme am Ende der Haltezeiten ist eindeutig zu erkennen.

Um den stationären Wert der Spannung und damit den Gleichgewichtswert ermitteln zu können, müsste die Dauer der Haltezeiten erhöht werden, würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

In Tabelle 4.5 bis Tabelle 4.7 und Abbildungen (Abb. 4.38 bis Abb. 4.40) wird der Einfluss des ACN-Gehalts veranschaulicht.

Tabelle 4.5: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 70°C

	HNBR1 $\epsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR2 $\epsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR3 $\epsilon = -0,4\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-0,6	-0,6	-0,5
	HNBR1 $\epsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR2 $\epsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR3 $\epsilon = -1,2\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-1,7	-1,8	-1,6
	HNBR1 $\epsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR2 $\epsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR3 $\epsilon = -2,0\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-3,0	-3,2	-2,8

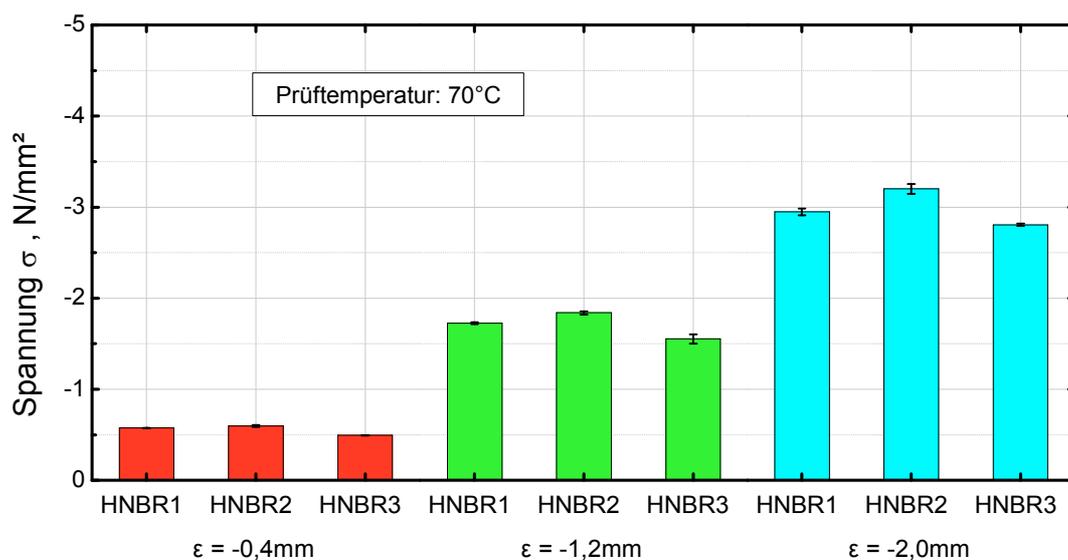


Abb. 4.38: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 70°C

Tabelle 4.6: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 90°C

	HNBR1 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-0,6	-0,6	-0,6
	HNBR1 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-1,6	-1,8	-1,4
	HNBR1 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-2,9	-3,3	-2,6

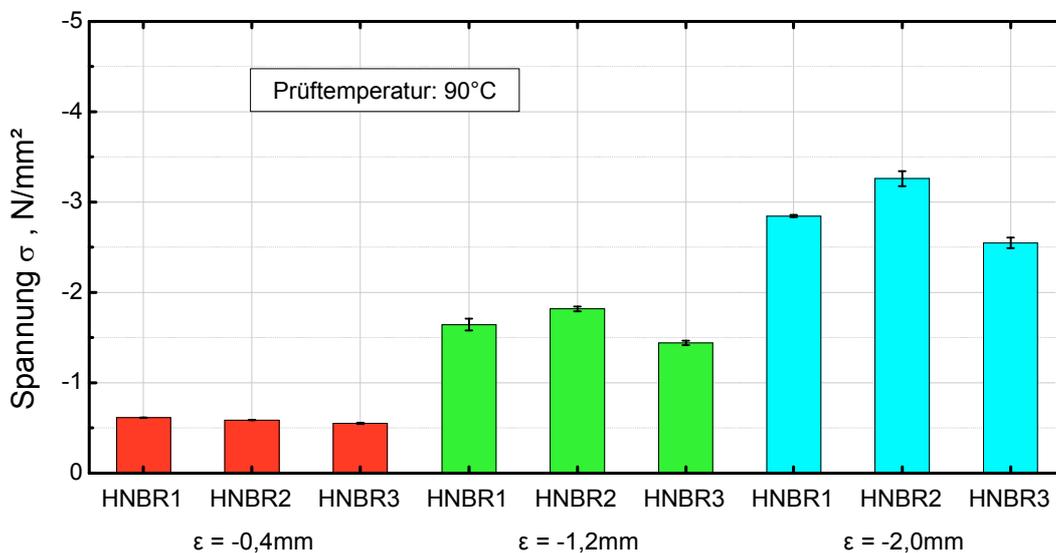


Abb. 4.39: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 90°C

Tabelle 4.7: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 110°C

	HNBR1 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -0,4\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-0,6	-0,7	-0,5
	HNBR1 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -1,2\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-1,7	-1,9	-1,5
	HNBR1 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR2 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$	HNBR3 $\varepsilon = -2,0\text{mm}$
Spannung [N/mm ²]	-3,0	-3,3	-2,7

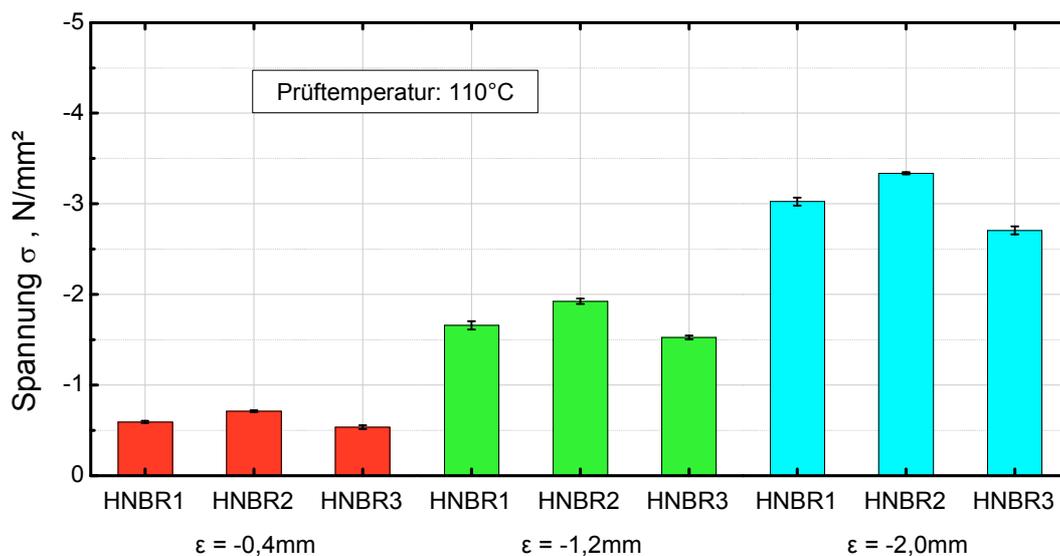


Abb. 4.40: Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 110°C

In den Balkendiagrammen wurden die einzelnen Spannungswerte bei einer Relaxationsdauer von 10h für alle Materialien unter den jeweiligen Dehnungen ($\varepsilon=5\%$, 15% und 25%) und Prüftemperaturen ($T=70^\circ\text{C}$, 90°C und 110°C) zusammengefasst. Anhand dieser Diagramme ist die zuvor erwähnte Tendenz bezüglich des ACN-Gehalts deutlich zu erkennen. Bei allen Vergleichen der

Materialien untereinander zeigt das Material HNBR2 mit dem mittleren ACN-Gehalt die höchsten Spannungswerte auf. Für die Messdaten bei der geringsten Dehnung von nur 5% sind die Spannungsunterschiede nur noch ansatzweise zu erkennen, da mit diesen geringen Werten die Grenzen des Prüfsystems erreicht werden. Die Spannungen steigen bei höheren konstanten Druckverformungen und im Detail werden die Spannungsunterschiede zwischen HNBR1, HNBR2 und HNBR3 auch besser ersichtlich. Anhand dieser Werte ist ein ähnliches Materialverhalten wie zuvor bei Zug und Druckprüfung ersichtlich.

4.5 Vergleich der Einfluss-Parameter Acryl-Nitril-Gehalt und Temperatur

Um einen Vergleich der Einflussfaktoren für alle Prüfmethode zu ermöglichen, wurden mehrere Parameter verwendet.

Es wurden zwei grundsätzliche Einflüsse untersucht und in weiterer Folge für die einzelnen Prüfmethode ausgewertet. In diesem Abschnitt werden nun der Temperatureinfluss mittels der Faktoren T_z für die Zugprüfung, T_D für die Druckprüfung und T_{DR} für die Druckrelaxationsprüfung untereinander verglichen. Der Einfluss des ACN-Gehalts wird als Faktor ACN_z , ACN_D und ACN_{DR} dargestellt und untersucht. Die Zusammenhänge der Faktoren sind in Abb. 4.41 dargestellt.

Die Faktoren für die Temperatur als auch für den ACN-Gehalt stellen die Verhältnisse der Spannungen zueinander dar. Alle Temperatur-Faktoren mit dem Index 1 vergleichen die Spannungswerte zwischen der Prüftemperatur 70°C und 90°C, die mit dem Index 2 vergleichen den nächsten Temperatursprung (90°C zu 110°C) und die Faktoren mit dem Index 3 untersuchen das Verhältnis von der niedrigsten zur höchsten Temperatur (70°C zu 110°C).

In einem ähnlichen Prinzip untersuchen die ACN-Faktoren die Spannungswerte der unterschiedlichen Prüfmaterialien. Die Faktoren mit dem Index 1 vergleichen die Abhängigkeit der Spannung vom ACN-Gehalt zwischen HNBR1 und HNBR2, Faktoren mit dem Index 2 das Verhältnis von HNBR2 zu HNBR3 und jene mit dem Index 3 untersuchen das Verhalten zwischen dem Prüfmaterial mit dem niedrigsten ACN-Gehalt (HNBR1) und dem höchsten (HNBR3).

Für alle Faktoren, Temperatur als auch ACN-Gehalt, gilt, dass bei einem Faktor größer 1 die Spannungen zunehmen und im Gegensatz für kleiner 1 die Spannungen abfallen.

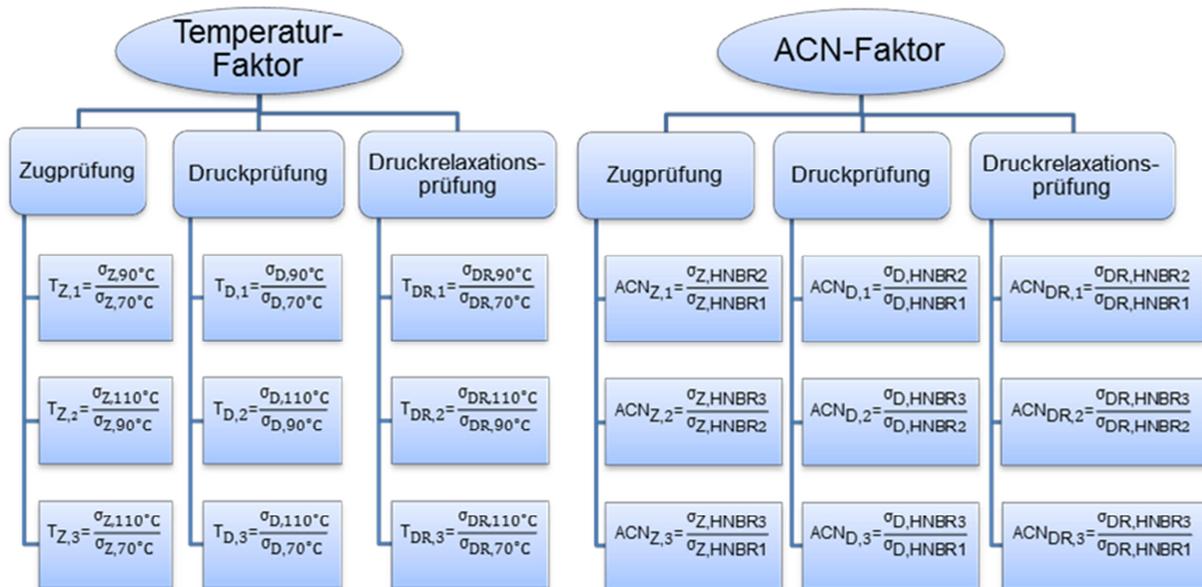


Abb. 4.41: Überblick über die verwendeten Einflussfaktoren

Ein Überblick über den Temperatureinfluss wird in Abb. 4.42 dargestellt. Zu beachten ist in dieser Zusammenstellung, dass der Temperatureinfluss für den Zugversuch anhand der Bruchspannung dargestellt ist, wogegen für die Prüfmethode Druck und Druckrelaxation eine Spannung bei $\epsilon = -60\%$ respektive $\epsilon = -25\%$ verwendet wurde. Begründet wird dies dadurch, dass weder bei Druck noch Druckrelaxation die Bruchspannung ermittelt wurde und im Falle des Zugversuchs der Temperatureinfluss nur in Bezug auf die Bruchspannung festgestellt werden konnte (siehe die Ergebnisdarstellung und Diskussion für die einzelnen Prüfmethode im Kapitel 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION). Unter diesen Voraussetzungen werden die Zusammenhänge des Temperatureinflusses zwischen den einzelnen Prüfmethode untersucht und in weiter Folge diskutiert.

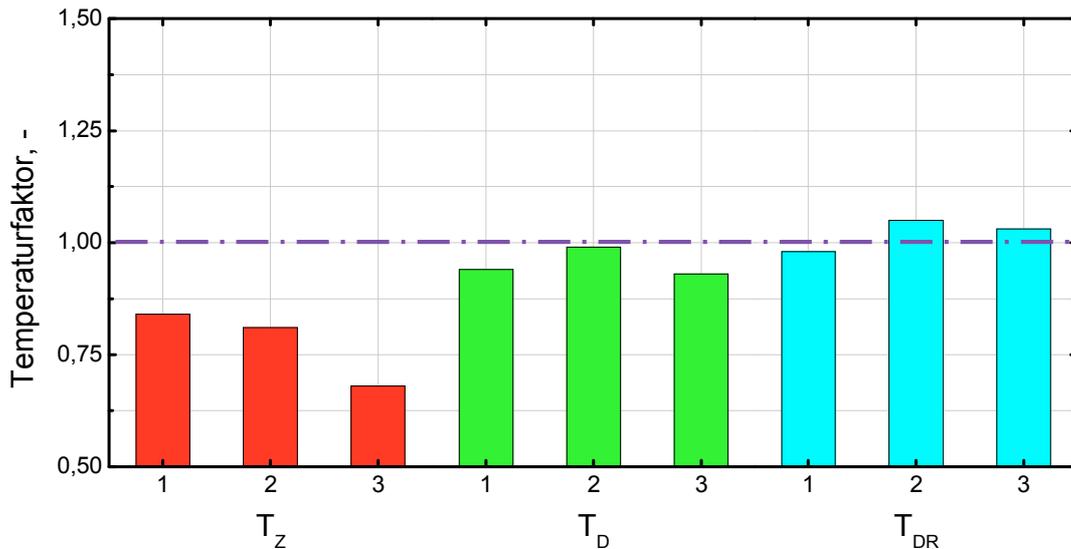


Abb. 4.42: Übersicht des Temperatureinflusses über alle Prüfmethode

Grundsätzlich ist in dem Auswertediagramm für den Temperatureinfluss für die Zugprüfung und für die Druckprüfung ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Für beide Temperaturfaktorauswertungen sind Spannungsverhältnisse unter 1, sprich eine Abnahme der Spannung, beziehungsweise annähernd 1, kein Einfluss auf die Spannung zu erkennen. Nur die Auswertung der Temperaturfaktoren für die Druckrelaxation stellt keine erkennbare Tendenz, wie zuvor bei Zug- und Druckversuch, dar.

Für den Zugversuch ist ein ähnliches Verhältnis für $T_{Z,1}$ und $T_{Z,2}$ zu erkennen, was so viel bedeutet wie eine Abnahme der Spannung im gleichen Verhältnis bei einer Temperatur Erhöhung von 70°C auf 90°C und von 90°C auf 110°C. $T_{Z,3}$ stellt den größten Einfluss dar und spiegelt das Verhalten der Spannung von 70°C auf 110°C wider. Bei der Temperatúrauswertung für den Druckversuch zeigt sich ebenfalls, wie für den Zugversuch, ein Abfall der Spannung für steigende Temperaturen anhand der Verhältnisse unter 1 ($T_{D,1}$ und $T_{D,3}$). Der Temperatureinflussfaktor $T_{D,2}$ ist nur minimal unterhalb von 1 und lässt darauf schließen, dass bei Druckversuchen der Temperatureinfluss, je höher die Temperaturen werden, geringer wird. Die Verhältnisse, dargestellt durch $T_{DR,1}$, $T_{DR,2}$ und $T_{DR,3}$, für die Druckrelaxation zeigen kein einheitliches Verhalten und sind auch nicht ident mit der Temperaturtendenz, wie für die Zug- und Druckdaten festgestellt. Aus diesem Grund wird auf eine weitere Analyse dieser Daten zum Vergleichen der Prüfmethode nicht weiter eingegangen.

In der nächsten Abbildung (Abb. 4.43) werden die Faktoren zur Auswertung des Einflusses des Acryl-Nitril-Gehalts auf die Spannungen der einzelnen Prüfmethode dargestellt.

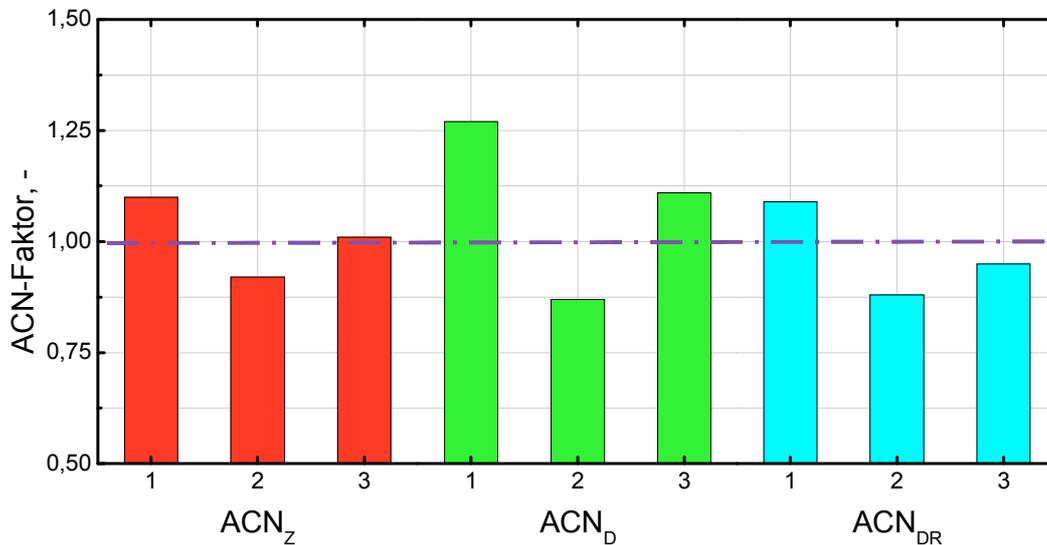


Abb. 4.43: Übersicht des ACN-Einflusses über alle Prüfmethode

Im Gegensatz zur Temperaturanalyse der Prüfmethode zeigen die Daten für den ACN-Einfluss für alle Prüfmethode ähnliche Tendenzen. Für alle Prüfmethode zeigt der ACN-Faktor mit dem Index 1 (Spannungsverhältnis HNBR2 zu HNBR1) ein deutliches Verhältnis größer 1. Dies bedeutet, sowohl für Zug, Druck und Druckrelaxation ein Spannungsanstieg mit steigendem ACN-Gehalt. Des Weiteren ist im Auswertediagramm ein Verhältnis kleiner 1 und somit eine Spannungsabnahme für die Faktoren, die den ACN-Einfluss von HNBR3 auf HNBR2 darstellen, zu sehen. Die ACN-Faktoren, die den größten Anstieg des ACN-Gehalts repräsentieren (ACN_{Z,3}, ACN_{D,3} und ACN_{DR,3}), pendeln für die durchgeführten Prüfmethode um 1.

Zusammengefasst ist für alle Prüfungen eine Tendenz zu einem Maximum der mechanischen Werte (Spannung) für den mittleren ACN-Gehalt zu erkennen.

4.6 Hyperelastische Materialmodellierung

Zur Erstellung eines Materialmodells sind in der FEM Software ABAQUS drei Prüfverfahren als Eingangsparameter notwendig. Bei diesen Prüfungen handelt es sich um die zuvor im Kapitel Experimentelles beschriebenen drei Versuche:

- Uniaxial (Zugversuch)
- Biaxial („Blow up“-Versuch)
- Planar (Scherversuch)

Diese Versuche wurden bei Raumtemperatur für ein Material (HNBR2) durchgeführt und diese Ergebnisdaten (Abb. 4.44 bis Abb. 4.46) wurden als Spannungs/Dehnungs-Mittelwertkurven (Eingangsparameter Abb. 4.47) in das Simulationsprogramm ABAQUS übertragen.

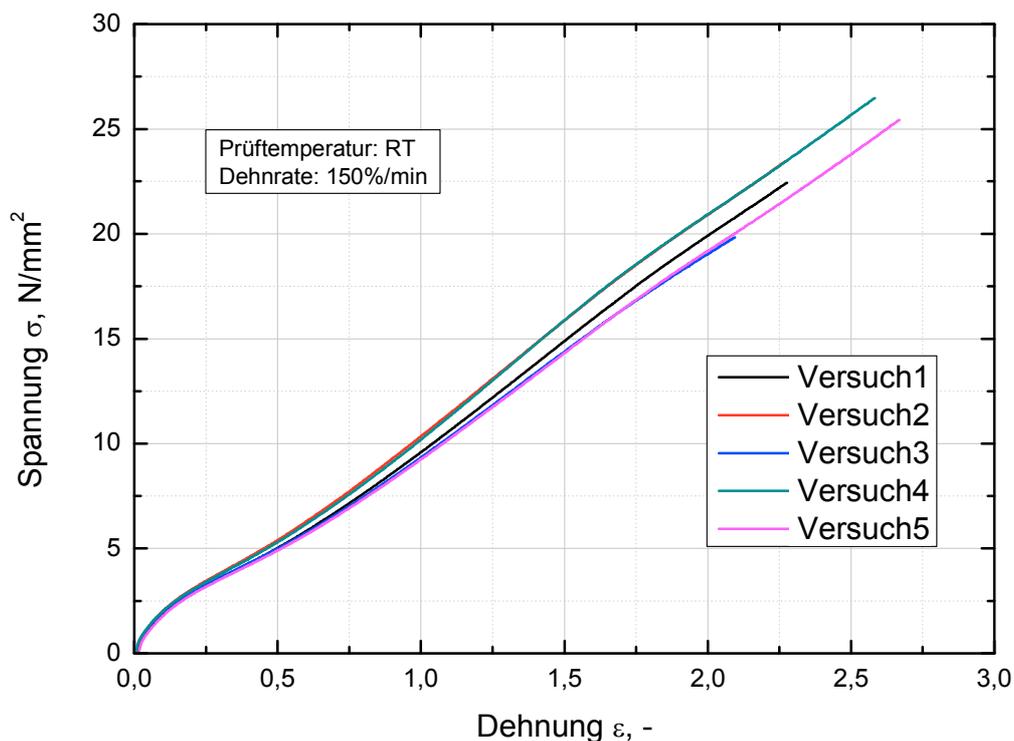


Abb. 4.44: Gemessene Zugversuchsdaten für Materialmodellierung

Die bei Raumtemperatur ermittelten Zugergebnisse liegen innerhalb einer Abweichung von 10% und werden zur weiteren Verwendung in einer Mittelwertkurve zusammengefasst (Abb. 4.47).

Die Schwankungen sowie die unterschiedlichen maximalen Spannungen und Dehnungen in den Auswertkurven (Abb. 4.45) für den „Blow up“-Versuch können

durch die Datenerfassung mittels dem 3D Oberflächendehnung-Erfassungssystem ARAMIS erklärt werden. Die Oberflächenerfassung erfolgt mittels zwei Kameras, die durch den unterschiedlichen Beobachtungswinkel die Oberflächendehnung erfassen. Da dieses System nur in einem sehr kleinen Einsatzbereich (z.B. Aufnahmewinkel, Wegdifferenz zwischen Kamera und Probe und Lichtspiegelungen) funktioniert, können leichte Umgebungsänderungen während der Messung die Ergebnisse beeinflussen.

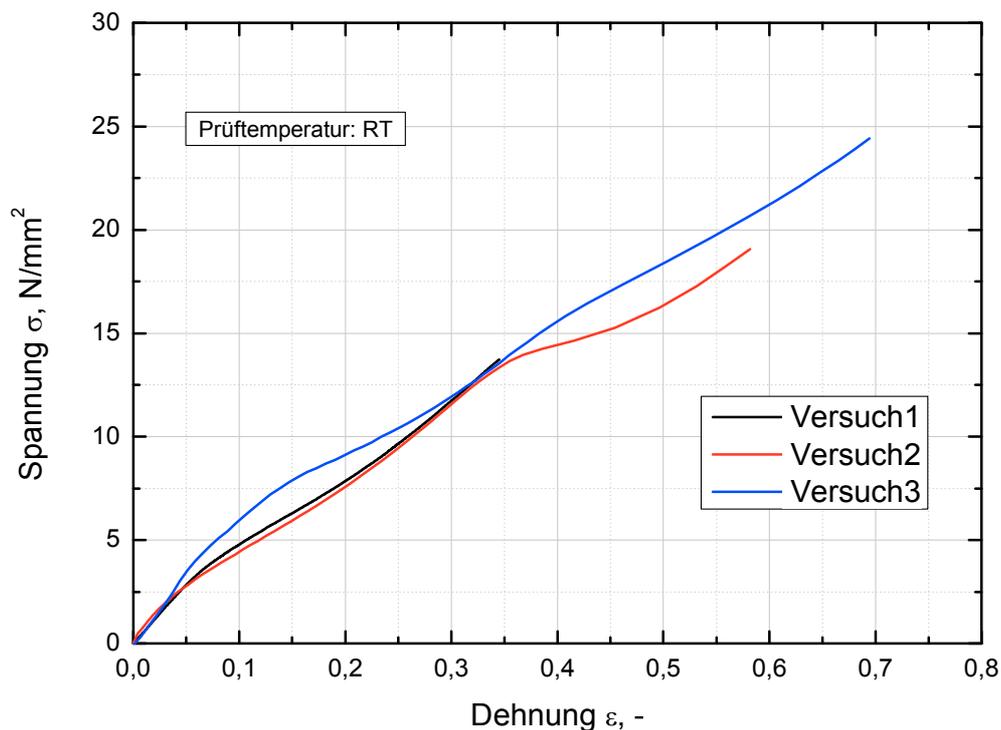


Abb. 4.45: Gemessene „Blow-up“-Versuchsdaten für Materialmodellierung

In diesem Fall ist wahrscheinlich eine Lichtspiegelung für die Ergebnisdaten im Versuch1 und Versuch2 verantwortlich. Die Probe ist zu diesem Zeitpunkt ($\epsilon=35\%$ bzw. 58%) noch nicht zerstört, jedoch haben sich die Prüfbedingungen soweit verändert, dass eine weitere Auswertung nicht mehr möglich war. Die bis zu diesem Zeitpunkt der Messung erhaltenen Daten können jedoch zur Auswertung verwendet werden. Aus diesem Grund wurde wie zuvor für den Zugversuch auch hier eine Mittelwertkurve der drei Messungen erstellt und als Eingangsparameter für die Simulation (Abb. 4.47) verwendet.

Aus der Prüfung an der MTS mit dem verwendeten Probekörper FWPS zum Erreichen einer nahezu 100%igen Scherbelastung, konnten die Daten (Abb. 4.46) ermittelt werden und als Mittelwertkurve für die Materialmodellierung in ABAQUS bereitgestellt werden. Die einzelnen Scherdaten zeigen eine Abweichung von unter 5%, wie durch die Überdeckung der Auswertekurven dargestellt ist.

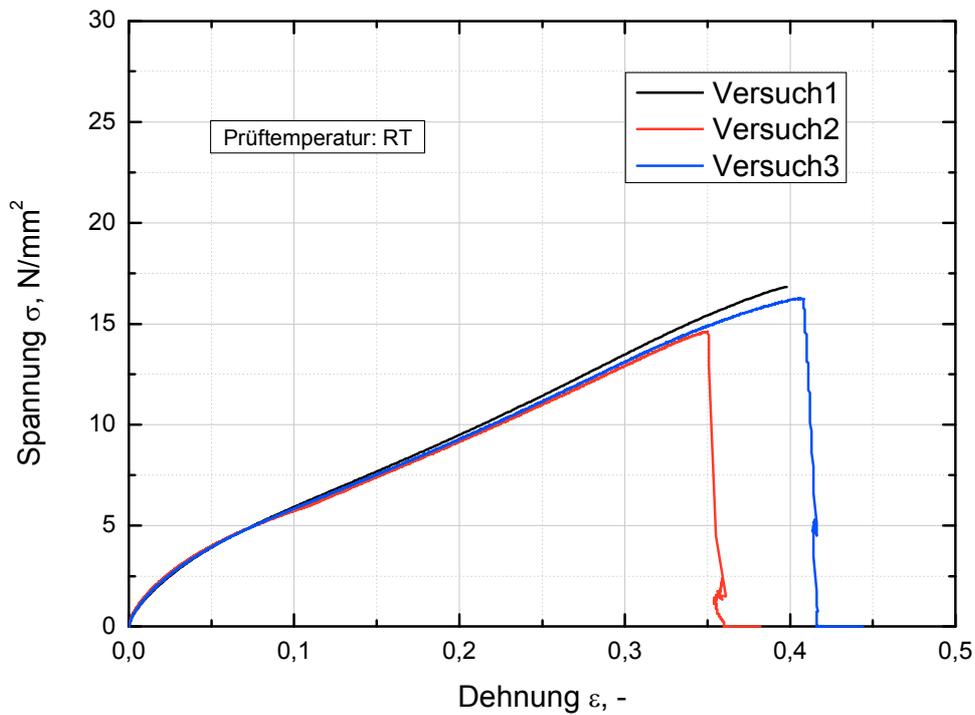


Abb. 4.46: Gemessene Scherversuchsdaten für Materialmodellierung

In nachfolgender Abbildung (Abb. 4.47) sind die Mittelwertskurven für die verwendeten Belastungsarten (unixail, biaxial und planar) zusammengefasst dargestellt. Diese Kurven dienen als Eingangsparameter für eine Materialsimulation durch ABAQUS.

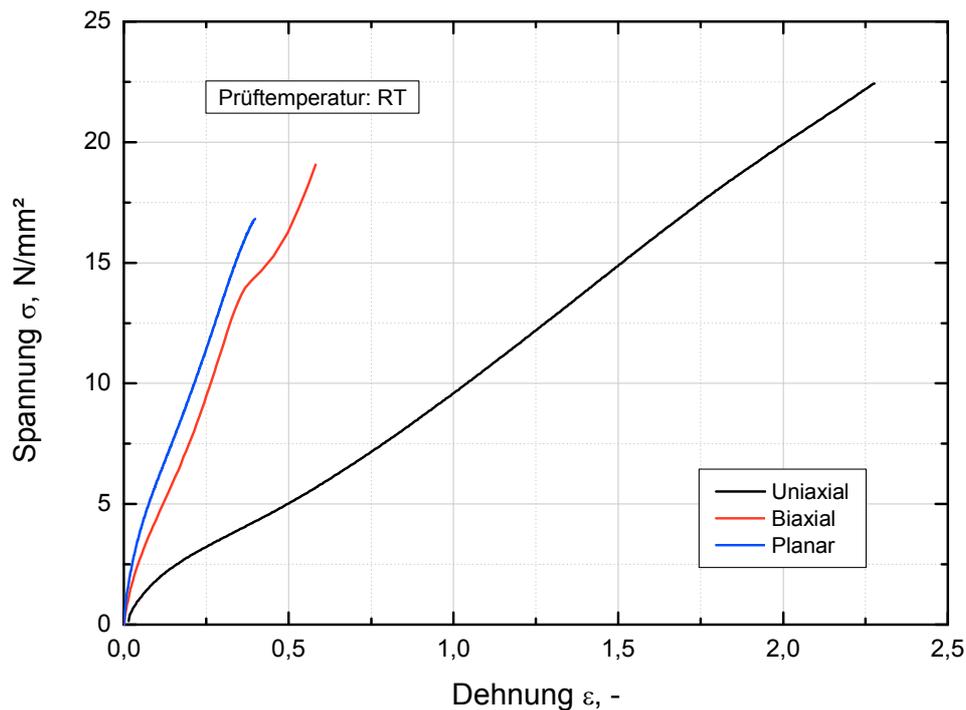


Abb. 4.47: Eingangsparmeter (uniaxial, biaxial und planar) für Simulation

ABAQUS iteriert eine Mehrparameter-Funktion so lange, bis keine weitere Annäherung der Simulationsergebnisse zu den Eingangsparmeter (Abb. 4.47) errechnet werden kann. Zu diesem Zweck sind in ABAQUS mehrere Mehrparameter Stoffgesetze, wie in Kapitel 0 beschrieben, implementiert. Während der Auswertungen wurden mehrere der vorhandenen Stoffgesetze für die Simulation geprüft. Das Ogden-Modell zweiter Ordnung ergab für die verwendeten Eingangsparmeter die größte Annäherung der simulierten Daten zu den gemessenen Daten und wurde daher für die Materialsimulation verwendet. In Tabelle 4.8 sind die ermittelten Materialparameter für das Ogden-Modell aufgelistet.

Tabelle 4.8: Koeffizienten für ein Ogden-Modell zweiter Ordnung

n	μ_n	α_n
1	1,926	3,325
2	5,027	-2,839

Die ABAQUS Software erstellt Diagramme für das festgestellte Materialverhalten der drei Grundprüfungen. Mit Hilfe dieser Diagramme werden nun die gemessenen Materialverhalten mit den simulierten des Materialmodells verglichen. In Abb. 4.48 werden nun die Daten für den uniaxialen Versuch verglichen.

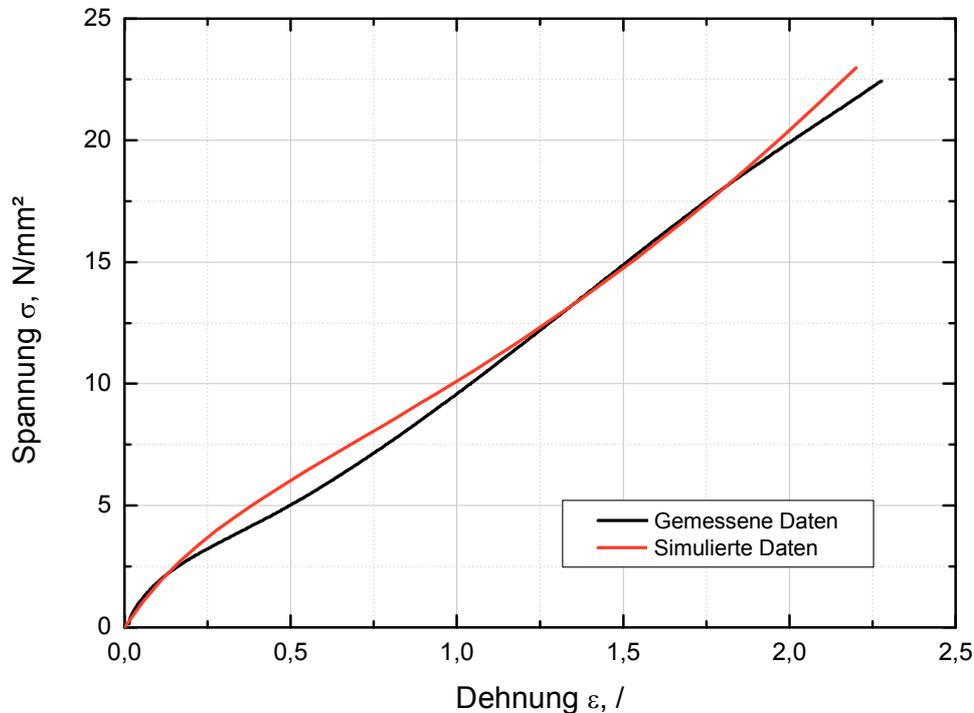


Abb. 4.48: Gegenüberstellung gemessene uniaxiale Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung

Eine Übereinstimmung der simulierten Werte und der gemessenen Werte wurde für den uniaxialen Test bis zu einer Dehnung von über 200% gefunden. Die simulierte Kurve schwankt leicht und ist bis zirka 100% Dehnung leicht über der gemessenen Kurve und gegen Ende der Auswertung wiederum leicht erhöht. Die Abweichung beträgt maximal um die 1N/mm², dies entspricht einer Abweichung von 5%.

In Abb. 4.49 werden die simulierten Werte mit dem gemessenen Materialverhalten unter biaxialer Belastung verglichen. Der biaxiale Test wurde bis zu einer Dehnung von 35% durchgeführt. Dieser Wert war die niedrigste Dehnung, die bei den drei Grundprüfungen zur Erstellung eines hyperelastischen Materialmodells aufgetreten ist.

Das Ergebnisdiagramm zeigt wie bei den Ergebnissen der uniaxialen Simulation eine Übereinstimmung. In diesem Fall liegt die simulierte Kurve nahezu wie eine

Ausgleichsgerade. Am Anfang unterschätzt die Simulation die auftretende Spannung und gegen Ende der Messung wird die Spannung überschätzt. Auch in diesem Fall liegt die Abweichung im Durchschnitt bei 5%.

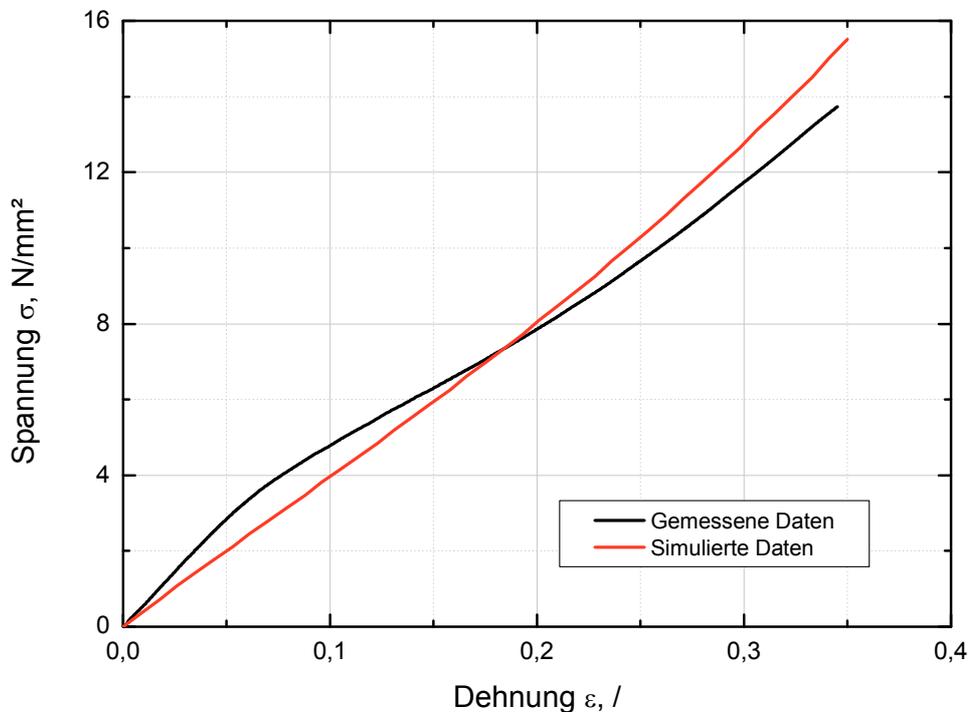


Abb. 4.49: Gegenüberstellung gemessene biaxiale Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung

Die Übereinstimmung der experimentellen und der simulierten Daten für den planaren Test wird in Abb. 4.50 gezeigt. Das Verhalten der beiden Kurven zeigt keine brauchbare Übereinstimmung. Das simulierte Materialverhalten unterschätzt die auftretende Spannung um ein Vielfaches und ist dadurch nicht geeignet Aussagen über das reale Verhalten zu tätigen. Auch andere Materialmodelle liefern keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Um die Simulationsdaten näher an das reale Verhalten anzupassen, müssten noch zusätzliche Untersuchungen durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, um eine bessere Simulation zu erreichen, liegt darin, zusätzliche Materialmodelle heranzuziehen. Auf diese weiterführenden Schritte konnte leider im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer Bezug genommen werden.

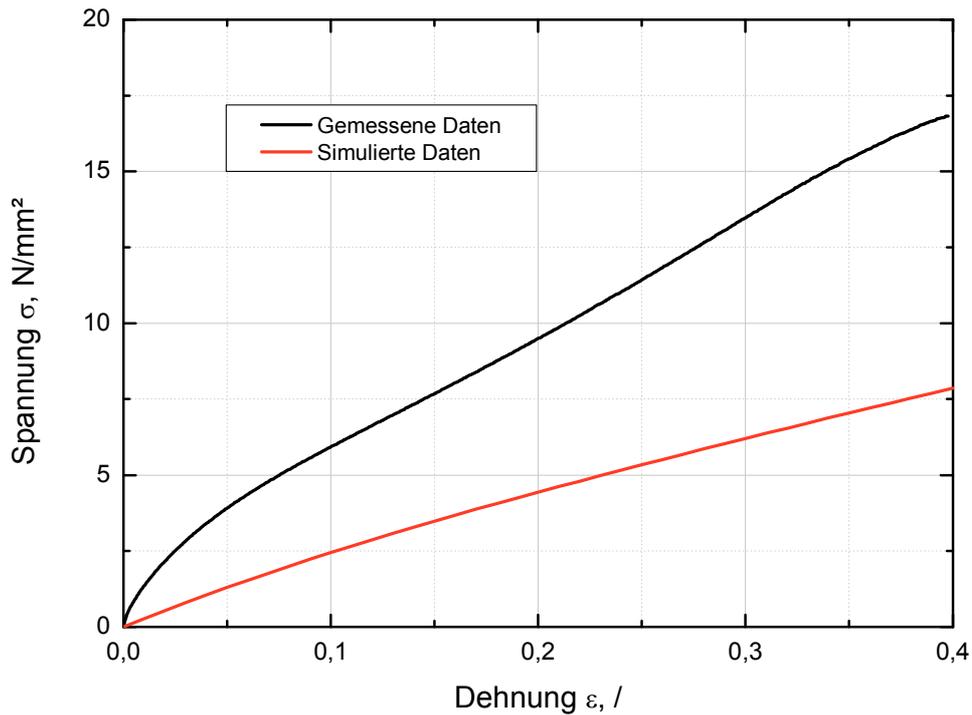


Abb. 4.50: Gegenüberstellung gemessene planare Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung

Während der Erfassung der Daten für die Simulation konnte auf Grund des Prüfaufbaus des „Blow-Up“-Versuchs eine Dickenänderung nicht miteinbezogen werden. Für diese Auswertungen wurde eine konstante Dicke (Ausgangsdicke) angenommen. Da sich die Dicke jedoch über der Zeit ändert, kann dies als ein Grund für die Abweichung der simulierten Daten von den gemessenen Ergebnissen sein. Um in weiteren Versuchen die Volumenkonstanz zu gewährleisten, müssen Verbesserungen am Prüfaufbau vorgenommen werden und eine in situ Dickenmessung implementiert werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel dieser Arbeit war es die mechanischen Eigenschaften von hydrierten Nitril-Butadien Kautschuken auf den Einfluss von Temperatur und des Acryl-Nitril-Gehalts zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden anhand von drei ACN-Gehalt unterschiedlichen HNBR und bei drei unterschiedlichen Temperaturen Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse wurden untereinander verglichen und ACN-Gehalt Abhängigkeiten sowie Temperaturabhängigkeiten von HNBR ermittelt. Ein weiteres Aufgabengebiet lag darin ein mögliches hyperelastisches Materialmodell zu erstellen.

Basierend auf den zuvor beschriebenen experimentellen Ergebnissen können einige grundlegende Aussagen getroffen werden:

Mechanische Eigenschaften in Bezug auf die Temperatur:

- ❖ Bei steigender Prüftemperatur sinkt der Speichermodul für alle drei Prüfmaterialien.
- ❖ Im Frequenzscan ist ersichtlich, dass der Unterschied der Speichermoduln mit steigender Temperatur abnimmt. Es kann behauptet werden, dass der Temperatureinfluss bei höheren Temperaturen abgeschwächt wird.
- ❖ Temperaturscan und Frequenzscan der DMA zeigen bei 1Hz und bei gleichen Prüftemperaturen unterschiedliche Ergebniswerte.
- ❖ Für den Zugversuch konnte keine Steifigkeitsänderung bei variierenden Temperaturen nachgewiesen werden.
- ❖ Der Temperatureinfluss auf das Materialverhalten für den Zugversuch wurde anhand der Bruchspannung und Bruchdehnung ermittelt. σ_B und ε_B weisen bei steigender Temperatur einen Abfall auf.

- ❖ In den Ergebnissen der Temperaturanalyse für die Druckprüfung ist ein ähnliches Verhalten wie in der dynamisch mechanischen Analyse ersichtlich. Bei steigender Temperatur, erfolgt eine Abnahme der mechanischen Eigenschaften. Diese Tendenz wird jedoch bei steigenden Temperaturen immer geringer.
- ❖ Für die Druckrelaxationsprüfung wurden keine Temperaturtendenzen gefunden.

Um bei anderen Temperaturbereichen sicher zu stellen, ob ein temperaturabhängiges Verhalten für hydrierte Nitril-Butadien Materialien besteht oder nicht, wären weitere Messungen bei niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur und Temperaturen unter 0°C) sowie Hochtemperaturmessungen (140°C) notwendig.

Mechanische Eigenschaften in Bezug auf den ACN-Gehalt:

- ❖ Eine steigende Glasübergangstemperatur bei steigendem Acryl-Nitril-Gehalt ist aus den dynamisch mechanischen Analysen ersichtlich. Bei dem niedrigsten ACN-Gehalt liegt der T_g bei -22°C und beim höchsten ACN-Gehalt steigt T_g auf -10°C.
- ❖ Mit steigendem Acryl-Nitril-Gehalt und mit fallender Prüffrequenz zeigt sich anhand der dynamisch mechanischen Analyse eine Annäherung des Speichermoduls für die Prüfmaterialien HNBR2 und HNBR3. Eine Tendenz zu einem Maximum der Werte für den mittleren ACN-Gehalt ist zu erkennen.
- ❖ Im Hinblick auf die ACN-Abhängigkeit durchläuft das Materialverhalten für alle Prüfmethode ein Maximum. Für den untersuchten Bereich des ACN-Gehalts weisen die Spannungs/Dehnungswerte bei einem mittleren ACN-Gehalt die größten Werte auf. Die Begründung für das Durchlaufen eines Maximums kann im steigenden thermoplastischen Verhalten gesehen werden.

Zur weiteren Untersuchung des Materialverhaltens sollten in möglichen weiteren Projekten und Arbeiten Tests mit sich stärker unterscheidenden ACN-Gehalten durchgeführt werden. Zu diesem Zweck eignen sich weitere Variationen des Acryl-Nitril-Gehalts. Weiters wären dieselben Untersuchungen an nicht hydrierten Nitril-Butadien Kautschuken (NBR) sowie ähnlichen verstärkten Kautschuktypen durchzuführen, um Ähnlichkeiten aufzuzeigen. Des Weiteren sollten zum besseren Verständnis des thermoplastischen Elastomerverhaltens in Abhängigkeit des ACN-Gehalts morphologische Untersuchungen durchgeführt werden. Ergebnisse aus diesen Prüfungen könnten weitere Einblicke und Möglichkeiten zur Erklärung des Materialverhaltens ergeben.

Hyperelastisches Materialmodell:

- ❖ Als bestes hyperelastisches Materialmodell zur Ermittlung des realen Materialverhaltens hat sich das Ogden Modell zweiter Ordnung herauskristallisiert.
- ❖ Die beste Übereinstimmung der simulierten Werte und der gemessenen Werte wurde für den uniaxialen Test bis zu einer Dehnung von über 200% und für den biaxialen Test bis zu $\epsilon=35\%$ gefunden. Die maximalen Abweichungen betragen zirka 5%.
- ❖ Das Verhalten der Simulation und der realen Werte zeigt für planare Belastungen keine brauchbare Übereinstimmung. Das simulierte Materialverhalten unterschätzt die auftretende Spannung und eine geeignete Aussage über das reale Verhalten kann nicht getätigt werden.

Um das bestehende hyperelastische Materialmodell noch weiter zu adaptieren und zu verfeinern, müssen speziell im Simulationsbereich der planaren Belastungen weitere Prüfungen durchgeführt werden. Mit Hilfe zusätzlicher Messdaten besteht die Möglichkeit, dass das Simulationsprogramm ABAQUS das Materialverhalten genauer widerspiegeln kann. In weiterer Folge ist eine Erweiterung der für die Simulation verwendeten Materialmodelle beziehungsweise Modelle mit höheren Ordnungen möglich. Eine Adaptierung für die Dickenmessung für den „Blow-Up“-Versuch wäre

ein Vorschlag, um die Volumenkonstanz zu gewährleisten und die Datensimulation dadurch noch exakter zu ermöglichen.

6 LITERATUR

ABAQUS Manual (2010). Version 6.10, Dassault Systemes Simulia Corp., Providence, RI, USA.

Achenbach, M. (2002). „Stand der Materialbeschreibung technischer Elastomere unter besonderer Berücksichtigung ihrer dynamischen Eigenschaften“, Seminarvortrag am ILR der TU Berlin.

Achenbach, M. (1991). „Thermoelastisches Verhalten von Gummi am Beispiel einer Gummimaschine“, Bericht Parker-Prädifa GmbH, Februar 1991.

Baur, E., Brinkmann, S., Osswald, T. A., Schmachtenberg, E. (2007). „Saechling Kunststoff Taschenbuch“, 30. Aufl., Hanser, München.

Beyer, H., Francke, W., Walter, W. (2004). „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 24.Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart.

Bormann, A. (2005). „Elastomerringe zur Schwingungsberuhigung in der Rotordynamik; Theorie, Messung und optimierte Auslegung“, Dissertation, Fakultät V – Verkehrs- und Maschinensysteme, Technischen Universität Berlin, Berlin.

Brown, R.P. (1996). „Physical Testing of Rubber“, 3. Aufl., Chapman & Hall, London.

Dick, J.S. (2001). „Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance“, Hanser, München.

Deutsches Institut für Normung, (2009). „DIN 53504 Prüfung von Kautschuken und Elastomeren – Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch“, Beuth, Berlin.

Deutsches Institut für Normung, (1982). „DIN 53535 Grundlagen für dynamische Prüfverfahren“, Beuth, Berlin.

Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. (2003). „Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen“, 2. Aufl., Hanser, München.

Ehrenstein, G.W., Pongratz, S. (2007). „Beständigkeit von Kunststoffen, Band1“, Hanser, München.

Elsner, P., Eyre, P., Hirth, T. (2008). „Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen“, 7. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg.

Elsner, P., Eyre, P., Hirth, T. (2008). "Polymer Engineering – Technologien und Praxis", Springer, Berlin Heidelberg.

Feichter, Ch. (2006). „Characterization of the fatigue behavior of elastomer compounds by fracture mechanics methods“, PhD Thesis, University of Leoben, A.

Grellmann, W., Seidler, S. (2005). „Kunststoffprüfung“, Hanser, München.

Hellerich, W., Harsch, G., Haenle, S. (2004). „Werkstoffführer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfung, Kennwerte“, 9. Aufl., Hanser, München.

Hoffmann, W. (1989). „Rubber Technology Handbook“, (Hoffmann, Hrsg.), pp. 67 – 78 und 469 – 483, Hanser, München.

International Organization for Standardization, (2011). „ISO 4664-1:2011 Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of dynamic properties -- Part 1: General guidance“, (ISO copyright office, Hrsg.), Genf.

International Organization for Standardization, (2011). „ISO 7743:2006-11 - Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of compression stress-strain properties“, (ISO copyright office, Hrsg.), Genf.

International Organization for Standardization, (2008). „ISO 3384:2008-07 Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of stress relaxation in compression -- Part 1: Testing at constant temperature“, (ISO copyright office, Hrsg.), Genf.

International Organization for Standardization, (2005). „Test Standard: ISO 37:2005“, (ISO copyright office, Instron, Hrsg.), Genf.

Kalweit, A., Paul, C., Peters, S. (2006). „Handbuch für technisches Produktdesign - Material und Fertigung, Entscheidungsgrundlagen für Designer und Ingenieure“, (Kalweit, Paul, Peter, Hrsg.), pp. 98 – 103, Springer, Berlin Heidelberg.

Kempermann, Th. (1991). In „Handbuch für die Gummiindustrie“, (Bayer AG, Hrsg.), pp. 79-131, Leverkusen

Lederer, K. (2006). "Characterization of Rapid Gas Decompression Behavior of Pressurized Elastomer Seals", Diplomarbeit, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Mach, E. (2009). „Characterization and Simulation of the Deformation Behavior of NBR-PTFE Compounds“, Bachelor Thesis, Institute of Materials Science and Testing of Plastics, University of Leoben, A.

Miller, K., Axel Products, Inc. (2004). „Testing Elastomers for Hyperelastic Material Models in Finite Element Analysis“, Hrsg.: Axel Products, Inc., Ann Arbor, MI

Morton, M. (1987). „Rubber Technology“, 3. Aufl., Van Nostrand Reinhold, New York.

Mosch, A (2002). „Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Poly(isopren)“, Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Hannover, Hannover.

Nortest, Materials Testing Instruments (2004). „Stress Relaxation in Elastomers – Test Methods, Instruments and Life Time Estimations – Nortest Suppl“, (Nortest, Hrsg.), Northhampton.

Röthemeyer, F., Sommer, F. (2006). „Kautschuktechnologie Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte“, 2. Aufl., Hanser, München.

Schneider, M.F. (2009). „Modifikation und Molmassenreduktion von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mittels Olefinmetathese“, Dissertation, Fakultät für Chemie, Technischen Universität München, München.

Säwe, M. (2007). „Untersuchung zur Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamiden“, Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät, Gottfried Wilhelm Leibnitz Universität, Hannover.

Schrittesser, B. (2010). „Characterization of the Rapid Gas Decompression Behavior of HNBR Based Rubber“, Master Thesis, Institute of Materials Science and Testing of Plastics, University of Leoben, A.

Tieke, B. (1997). „Makromolekulare Chemie“, 1.Aufl., Wiley-VGH, Weinheim.

7 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1:	Klassifizierung von Elastomeren nach Hitze- und Ölbeständigkeit (Kalweit et al., 2006).....	2
Abb. 2.2:	Tg über ACN Gehalt (Kempermann, 1991)	6
Abb. 2.3:	Druckverformungsrest von NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991).....	6
Abb. 2.4:	Quellbeständigkeit (Gewichtsänderung ΔG) von NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991) ASTM-Öl Nr.1 – überwiegend paraffinisches Mineralöl ASTM-Öl Nr.3 – aromatisch/paraffinisches Mineralöl Kraftstoff B – iso-Oktan/Toluol 70/30 Kraftstoff C – iso-Oktan/Toluol 50/50	7
Abb. 2.5:	Einfluss des Restdoppelbindungsgehaltes von HNBR auf die Heißluft- und Ölbeständigkeit (14d bei 150°C) (Kempermann, 1991).....	8
Abb. 2.6:	Druckverformungsrest von vollhydriertem HNBR mit und ohne Temperung in Abhängigkeit von der Temperatur (Kempermann, 1991) 10	
Abb. 2.7:	Druckverformungsrest bei -10°C in Abhängigkeit vom Restdoppelbindungsgehalt (Kempermann, 1991)	10
Abb. 2.8:	Einfluss der Temperatur auf die Härte von HNBR, FPM und Acryl-Kautschuke (ACM) (Kempermann, 1991).....	11
Abb. 2.9:	Rückprallelastizität von HNBR und NBR in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt (Kempermann, 1991)	12
Abb. 2.10:	Mögliche Anordnung der Comonomere in der Copolymerkette	12
Abb. 2.11:	Schematische Darstellung des Acryl-Nitril-Butadien Kautschuks	14
Abb. 2.12:	Sohio-Verfahren zur Herstellung von Acryl-Nitril	14
Abb. 2.13:	Copolymerisationsdiagramm, $r_1=0,28$, $r_2=0,02$ bei einer Temperatur von 5°C	15
Abb. 2.14:	Schematische Darstellung schwefelhaltiger Netzknoten (Säwe, 2007) .	16
Abb. 2.15:	Abhängigkeit der Vulkanisateigenschaften von der Vernetzungsdichte (Säwe, 2007)	17
Abb. 2.16:	Stark vereinfacht dargestellter Hydrierungsprozess	18
Abb. 2.17:	Schematische Darstellung typischer DMA-Kurven (Ehrenstein et al., 2003)	20
Abb. 2.18:	Zugprobe nach Norm (DIN 53504:2009-10)	23

Abb. 2.19:	Aufbau von Elastomeren aus vernetzten, verknäulten Makromolekülen (links). Veranschaulichung der reversiblen entropieelastischen Kräfte am Beispiel eines freien Kettensegmentes (Achenbach, 2002)	29
Abb. 3.1:	Verwendeter Prüfaufbau für die dynamisch mechanische Analyse	33
Abb. 3.2:	Probekörper und Einspannvorrichtung für die dynamisch mechanische Analyse.....	34
Abb. 3.3:	Verwendete Zugprüfmaschine INSTRON 4505.....	35
Abb. 3.4:	Einspannvorrichtung (links, mitte) und Prüfkörper für die Zugprüfung (rechts)	36
Abb. 3.5:	Einspannvorrichtung für die Druckprüfung.....	37
Abb. 3.6:	Verwendete Prüfmaschine MTS 858 Table Top System	40
Abb. 3.7:	Einspannvorrichtung (links) und Prüfkörper für die planare Prüfung (rechts)	41
Abb. 3.8:	(a) 3D Oberflächendehnung-Erfassungssystem ARAMIS (b) Verwendeter Prüfaufbau (Blow Up).....	42
Abb. 3.9:	Versuchsablauf (a) Versuchsstart, langsamer Druckaufbau (b) Steigerung des Drucks (c) Kurz vor explosionsartiger Zerstörung der Probe	42
Abb. 3.10:	Verlauf der Druckbeaufschlagung für „Blow up“-Test.....	43
Abb. 3.11:	Einspannvorrichtung (links) und zerstörter Prüfkörper für die biaxiale Prüfung (rechts).....	44
Abb. 3.12:	Datenreduzierung für die Zugprüfung.....	46
Abb. 3.13:	Datenreduzierung für die Druckprüfung.....	46
Abb. 3.14:	Datenreduzierung für die Druckrelaxationsprüfung auf die 10fache Beladungszeit	47
Abb. 3.15:	Datenreduzierung für die Druckrelaxationsprüfung	48
Abb. 3.16:	Definitionen der Temperaturfaktoren für Zug, Druck und Druckrelaxation.....	49
Abb. 3.17:	Definitionen der ACN-Faktoren für Zug, Druck und Druckrelaxation	50
Abb. 4.1:	Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR1 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexer-Modul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$).....	51

Abb. 4.2:	Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR2 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexermodul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$).....	52
Abb. 4.3:	Dynamisch mechanische Analyse mittels Temperaturscan für HNBR3 (Speichermodul E' , Verlustmodul E'' , Komplexermodul E^* und Verlustfaktor $\tan(\delta)$).....	52
Abb. 4.4:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Glasübergangstemperatur der getesteten Materialien und der Literaturwerte (Kempermann, 1991).....	53
Abb. 4.5:	Speichermoduln E' in Abhängigkeit von der Temperatur der geprüften Materialien	54
Abb. 4.6:	Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 70°C Prüftemperatur.....	55
Abb. 4.7:	Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 90°C Prüftemperatur.....	56
Abb. 4.8:	Einfluss des ACN-Gehalts auf den Speichermodul E' bei 110°C Prüftemperatur.....	56
Abb. 4.9:	Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR1	58
Abb. 4.10:	Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR2	58
Abb. 4.11:	Einfluss der Prüftemperatur auf den Speichermodul E' bei HNBR3	59
Abb. 4.12:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 unter Zugbelastung	60
Abb. 4.13:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 unter Zugbelastung	61
Abb. 4.14:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 unter Zugbelastung	61
Abb. 4.15:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Bruchspannung unter Zugbelastung.....	63
Abb. 4.16:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Bruchdehnung unter Zugbelastung	64
Abb. 4.17:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 70°C Prüftemperatur.....	65
Abb. 4.18:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 90°C Prüftemperatur.....	65
Abb. 4.19:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Zugbelastung bei 110°C Prüftemperatur.....	66
Abb. 4.20:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = 100\%$ unter Zugbelastung.....	67
Abb. 4.21:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 unter Druckbelastung.....	69

Abb. 4.22:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 unter Druckbelastung.....	69
Abb. 4.23:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 unter Druckbelastung.....	70
Abb. 4.24:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannung unter Druckbelastung ...	71
Abb. 4.25:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 70°C Prüftemperatur.....	72
Abb. 4.26:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 90°C Prüftemperatur.....	73
Abb. 4.27:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, unter Druckbelastung bei 110°C Prüftemperatur.....	73
Abb. 4.28:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = -60\%$ unter Druckbelastung.....	75
Abb. 4.29:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR1 bei einer Druckverformung von -2,0mm	76
Abb. 4.30:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR2 bei einer Druckverformung von -2,0mm	77
Abb. 4.31:	Einfluss der Prüftemperatur für HNBR3 bei einer Druckverformung von -2,0mm	77
Abb. 4.32:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -2,0mm Druckverformung	78
Abb. 4.33:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -1,2mm Druckverformung	78
Abb. 4.34:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannungsrelaxation für -0,4mm Druckverformung	79
Abb. 4.35:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei T=70°C.....	80
Abb. 4.36:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei T=90°C.....	80
Abb. 4.37:	Materialverhalten, abhängig vom ACN Gehalt, bei einer Prüftemperatur von 110°C.....	81
Abb. 4.38:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 70°C.....	82
Abb. 4.39:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 90°C.....	83
Abb. 4.40:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation bei einer Prüftemperatur von 110°C.....	84
Abb. 4.41:	Überblick über die verwendeten Einflussfaktoren.....	86

Abb. 4.42: Übersicht des Temperatureinflusses über alle Prüfmethode	87
Abb. 4.43: Übersicht des ACN-Einflusses über alle Prüfmethode	88
Abb. 4.44: Gemessene Zugversuchsdaten für Materialmodellierung	89
Abb. 4.45: Gemessene „Blow-up“-Versuchsdaten für Materialmodellierung	90
Abb. 4.46: Gemessene Scherversuchsdaten für Materialmodellierung	91
Abb. 4.47: Eingangsparameter (uniaxial, biaxial und planar) für Simulation	92
Abb. 4.48: Gegenüberstellung gemessene uniaxiale Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung	93
Abb. 4.49: Gegenüberstellung gemessene biaxiale Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung	94
Abb. 4.50: Gegenüberstellung gemessene planare Daten und Simulation mittels Ogden-Modell zweiter Ordnung	95

8 TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1:	Einfluss des Acryl-Nitril-Gehalts auf die Elastomereigenschaften (Kempermann, 1991)	5
Tabelle 2.2:	Probekörperabmessungen für Zugversuche (alle Angaben in mm) (DIN 53504:2009-10).....	22
Tabelle 3.1:	Übersicht über die verwendeten Prüfmaterialien	32
Tabelle 3.2:	Übersicht über die Prüfparameter für die dynamisch mechanische Analyse.....	34
Tabelle 3.3:	Übersicht über die Prüfparameter für die Zugprüfung.....	36
Tabelle 3.4:	Übersicht über die Prüfparameter für die Druckprüfung	37
Tabelle 3.5:	Übersicht über die Prüfparameter für die Druckrelaxationsprüfung ...	38
Tabelle 3.6:	Übersicht über die Prüfparameter für die planare Prüfung	40
Tabelle 3.7:	Übersicht über die Prüfparameter für die biaxiale Prüfung	43
Tabelle 4.1:	Einfluss der Prüftemperatur auf Bruchspannung und Bruchdehnung unter Zugbelastung	63
Tabelle 4.2:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = 100\%$ unter Zugbelastung.....	67
Tabelle 4.3:	Einfluss der Prüftemperatur auf die Spannung unter Druckbelastung	71
Tabelle 4.4:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Spannung bei $\epsilon = -60\%$ unter Druckbelastung	74
Tabelle 4.5:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 70°C	82
Tabelle 4.6:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 90°C	83
Tabelle 4.7:	Einfluss des ACN-Gehalts auf die Restspannung bei Druckrelaxation und einer Prüftemperatur von 110°C	84
Tabelle 4.8:	Koeffizienten für ein Ogden-Modell zweiter Ordnung	92