

Füllstoffeinfluss auf quasi-statische mechanische Eigenschaften von Elastomeren

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Dipl.-Ing. Jan Zimmermann

Saarbrücken

2014

Tag des Kolloquiums: 03. Juni 2015

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel
Prof. Dr.-Ing. Edmund Haberstroh

Vorsitz: Prof. Dr.-Ing. Dirk Bähre

Akad. Mitarbeiter: Dr.-Ing. Joachim Schmitt

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls für Polymerwerkstoffe (LPW) der Universität des Saarlandes in den Jahren 2008 bis 2014.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel. Er gab mir die Chance zum wissenschaftlichen Arbeiten sowie den Forschungsfreiraum zur Durchführung der vorliegenden Dissertation. Außerdem stand er mir in konstruktiven Gesprächen mit Rat und Tat unterstützend zur Seite, was entscheidend zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen hat. Weiterhin danke ich herzlich Herrn Prof. Dr.-Ing. Edmund Haberstroh für die Übernahme des Koreferats der Arbeit sowie die Unterstützung bei der Bereitstellung des Kautschuks.

Den Mitarbeitern des LPW gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit sowie die in jeglicher Hinsicht gewährte Unterstützung, die zum Entstehen dieser Arbeit führten. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Kollegen und Freunden Dr.-Ing. Tobias Naumann, Dr.-Ing. Jan-Martin Kaiser sowie Johannes Zimmer, die bereits während des Studiums und der wissenschaftlichen Tätigkeit am LPW als auch im Privaten mit konstruktiven Diskussionen oder auch bei privaten Unternehmungen stets als gute Freunde an meiner Seite standen.

Außerdem danke ich meiner Lebensgefährtin Anke, die mir während der Durchführung der Arbeit stets Mut zusprach und mich bestärkte, sich immer verständnisvoll zeigte, ein offenes Ohr für mich hatte und mir in allem Weiteren mehr als nur eine Unterstützung war.

Nicht zuletzt danke ich meinen Freunden und insbesondere meiner Familie, die mich stets unterstützte, und ohne die die Entstehung dieser Arbeit neben vielem anderen nicht möglich gewesen wäre.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Beschreibung des Füllstoffeinflusses auf das quasi-statische, mechanische Verhalten von Elastomeren insbesondere unter hydrostatischem Druck. Vulkanisate aus Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk mit und ohne aktive sowie inaktive Füllstoffe werden untersucht. Der entscheidende Materialparameter zu einer Beurteilung dieses Füllstoffeinflusses ist der Kompressionsmodul, der sowohl vom Füllstoffgehalt als auch von der Beanspruchung anhängt. Außerdem wird ein gegenseitiger Einfluss der Belastungen beobachtet. Die Kompressibilität nimmt nach uniaxialer Beanspruchung um ca. 10 % ab, was durch das freie Volumen verursacht wird. Ebenso nimmt die volumetrische Dehnung unter Zugbelastung nach Kompression zu. Bei hydrostatischen Beanspruchungen ergeben sich Modulwerte größer 2 *GPa*, die mit zunehmendem Anteil an verstärkenden Füllstoffen größer werden. Der über die Querdehnung bestimmte Kompressionsmodul bei Zugbelastung nimmt um zwei Größenordnungen kleinere Werte als bei hydrostatischer Beanspruchung an. Um eine hohe Abbildungsgüte durch Finite Elemente Simulationen zu gewährleisten, sind beide Fälle bei der Materialmodellierung zu berücksichtigen. Es wird daher ein deformationsabhängiger Kompressionsmodul für den Übergang von oder zu hydrostatischer Belastung definiert. Durch einen Vergleich von Simulationen mit realen Bauteilversuchen wird gezeigt, dass eine hohe Simulationsgüte für verschiedene Belastungsfälle erreicht wird.

Abstract

The present work contributes to the characterisation of the filler influence on the quasi-static mechanical behaviour of elastomers in particular under hydrostatic pressure. Natural rubber and synthetic styrol butadiene rubber vulcanisates with and without waxes and at different content of carbon black are investigated. The most crucial material parameter to evaluate this influence is the material's bulk modulus, which is shown to depend on both filler content and type of load. Furthermore, a mutual influence of these loading conditions is observed. The compressibility of NR compounds under hydrostatic load after the application of uniaxial tension reduces by 10 %, mainly caused by the influence of free volume. The volumetric strain under uniaxial tension of previously compressed NR also increases. A hydrostatic load state leads to a modulus larger than 2 *GPa*, increasing with the filler content. In any other case, where the rubber is not exposed to hydrostatic loads, the bulk modulus resulting from the lateral strain reduces about two orders of magnitude. To achieve a good result quality in finite element simulation both cases have to be taken into account. Therefore, a deformation dependent bulk modulus is defined in order to provide a smooth transition from and to hydrostatic stress. A comparison of simulation and experimental results of real components proves the high result quality for different load cases.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen zu Elastomeren.....	4
2.1	Stoffklasse der Elastomere, Begriffsklärungen	4
2.2	Elastomere und deren Werkstoffeigenschaften.....	5
2.2.1	Naturkautschuk.....	9
2.2.2	Styrol-Butadien-Kautschuk.....	10
2.2.3	Ruße in Elastomeren	11
2.2.4	Weitere, inaktive Füllstoffe.....	19
2.3	Spannungserweichungs-Effekt.....	20
2.4	Hydrostatisches Kompressionsverhalten	23
2.5	Volumetrisches Verhalten unter mechanischer Beanspruchung.....	27
3	Beschreibung des mechanischen Verhaltens	30
3.1	Tube-Modell zur Beschreibung des deviatorischen Anteils	36
3.2	Ansätze zur Beschreibung des volumetrischen Anteils	39
4	Elastomere unter hydrostatischem Druck – Prüfaufbau und Versuchsdurchführung	45
4.1	Stand der Technik	45
4.2	Versuchsaufbau	48
4.3	Versuchsdurchführung und -auswertung.....	50
5	Experimentelle Untersuchungen.....	53
5.1	Zielsetzung	53
5.2	Untersuchte Werkstoffe.....	55
5.3	Uniaxiale Zugversuche.....	58
5.3.1	Probekörperherstellung	60

5.3.2	Voruntersuchung	61
5.3.3	Spannungs-Dehnungsverhalten	62
5.3.4	Volumetrisches Verhalten unter Zugbeanspruchung	75
5.3.5	Effektiver Verstreckgrad	80
5.3.6	Spannungserweichungs-Effekt	86
5.3.7	Zusammenfassung	94
5.4	Hydrostatische Druckversuche	95
5.4.1	Probekörperherstellung	95
5.4.2	Versuchsdurchführung	96
5.4.3	Ergebnisse	96
5.5	Einfluss der Spannungserweichung auf den hydrostatischen Kompressionsversuch	110
5.6	Einfluss vorheriger Kompressionsbelastung auf Zugbeanspruchungen	115
5.7	Uniaxiale Zugversuche unter hydrostatischem Druck	119
5.8	Zusammenfassung der Ergebnisse	120
6	Validierung anhand von Versuchen und FE-Simulationen	128
6.1	Versuche an Gummi-Metall-Hybridprobekörpern	128
6.2	Evaluation des Modells	138
6.2.1	Simulation uniaxialer Zugversuche	138
6.2.2	Simulation Versuche an GMH	144
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	149
7	Zusammenfassung und Ausblick	152
8	Literaturverzeichnis	158

1 Einleitung

Elastomere kommen aufgrund ihrer einzigartigen Werkstoffeigenschaften in nahezu jedem technischen Bereich, wie z. B. der Automobilindustrie, dem Anlagenbau, der Gebäude- oder Dichtungstechnik zum Einsatz. Sie zeichnen sich unter anderem durch sehr hohe erreichbare Dehnungen von bis zu über 1000 % bei relativ geringen Spannungen aus. Außerdem führen insbesondere ihre guten Dämpfungseigenschaften zur Anwendung in dynamisch beanspruchten Produkten und Systemen, die jedoch gleichermaßen große Herausforderungen an die Elastomerbauteile sowie deren Konstruktion stellen. In technischen Produkten werden Kautschuken aktive Füllstoffe zur gezielten Verbesserung von deren Eigenschaften beigemischt. Einer der am häufigsten verwendeten Füllstoffe zur Verstärkung der Vulkanisate ist Ruß. Viele dieser Produkte sind als Hybridbauteile realisiert, indem die Elastomerkomponenten starr mit einem Festigkeitsträger wie z. B. Metall verbunden und somit teilweise in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt werden. Diese Einschränkung führt dazu, dass die als gültig angesehene Annahme des nahezu inkompressiblen Werkstoffverhaltens von Elastomeren nur unter Einschränkungen anwendbar ist. Ferner baut sich durch die behinderte Gestaltänderung und die dadurch hervorgerufene Änderung des Volumens ein hydrostatischer Beanspruchungszustand auf, der das Werkstoffverhalten signifikant beeinflussen kann. Dadurch wird der Kompressionsmodul neben dem Schubmodul zur entscheidenden Größe bei der Berechnung des Werkstoffverhaltens und somit der Auslegung und Dimensionierung der Elastomerkomponenten. Dieser wird in der Regel jedoch nicht experimentell bestimmt sondern unter der Voraussetzung nahezu inkompressiblen Werkstoffverhaltens abgeschätzt, was Ungenauigkeiten oder signifikante Fehler bei der Dimensionierung der Komponenten verursachen kann. Daneben weisen viele Elastormischungen auch unter nicht-hydrostatischen Beanspruchungen, z. B. bei uniaxialer Zugbelastung, eine Volumendehnung auf, die insbesondere von den eingesetzten Füllstoffen abhängt.

Das volumetrische Verhalten unter hydrostatischer und nicht-hydrostatischer Beanspruchung unterscheidet sich dabei signifikant. Zu möglichen Zusammenhängen oder Wechselwirkungen dieses Verhaltens unter den unterschiedlichen Beanspruchungen existieren keine Aussagen. Insbesondere zu fest mit starren Körpern verbundenen Elastomerkomponenten, bei denen eine Überlagerung verschiedener Beanspruchungen vorliegt, existieren keine Untersuchungen zu dem sich dort einstellenden, volumetrischen Verhalten. Dadurch erfordert eine Dimensionierung die-

ser einen erhöhten Aufwand, da die Versuche in der Regel an Probekörpern durchzuführen sind, die eine zum späteren Produkt vergleichbare Geometrie aufweisen, sodass gleiche Effekte zu erwarten sind, ohne deren Ursachen zu bestimmen.

Daher ist in dieser Arbeit das hydrostatische Kompressionsverhalten und als Materialparameter daraus abgeleitet der Kompressionsmodul von Naturkautschuk (NR) und synthetischem Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) zu bestimmen. Insbesondere der Einfluss des Rußanteils sowie weiterer Füllstoffe auf dieses ist herauszuarbeiten und zu beschreiben. Ferner erfolgt die experimentelle Ermittlung des volumetrischen Verhaltens unter Anlegen einer uniaxialen Zugbelastung, um die Unterschiede zwischen den Belastungsarten in Bezug auf sich einstellende Volumendehnungen zu bestimmen. Da in technischen Bauteilen in der Regel eine Überlagerung unterschiedlicher Beanspruchungen vorliegt, wird der gegenseitige Einfluss von uniaxialer und hydrostatischer Belastung mit besonderem Augenmerk auf das volumetrische Verhalten untersucht. Um eine Beurteilung der gemessenen Effekte und deren Auswirkung auf das reale Bauteilverhalten durchzuführen, sind Gummi-Metall-Hybridbauteile (GMH) zu konstruieren, bei denen verschiedene Belastungszustände überlagert eingestellt werden können. Des Weiteren dienen sie der Validierung eines Materialmodells zur rechnergestützten Auslegung der Elastomerkomponenten.

Materialmodelle werden unter anderem angewandt, um eine rechnergestützte Dimensionierung von Elastomerbauteilen durchzuführen. Gängige Modelle zur Beschreibung des Verhaltens von Elastomeren zeichnen sich durch eine zweigeteilte Formulierung der Energiedichtefunktion aus, einem deviatorischen Anteil, der die Gestaltänderungen wiedergibt, und einem zweiten Anteil zur Abbildung des volumetrischen Beitrags. Die Vielzahl der deviatorischen Formulierungen und die zusätzliche Annahme eines vollständigen oder nahezu inkompressiblen Werkstoffverhaltens bilden viele Belastungsfälle von Elastomerkomponenten mit einer ausreichend hohen Simulationsgüte ab. Parallel dazu existieren eine Reihe volumetrischer Ansätze, die in der Regel den Kompressionsmodul als Materialparameter aufweisen, jedoch keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Beanspruchungen vornehmen. Dies kann bei der Simulation von Bauteilen, deren Elastomerkomponenten zumindest teilweise einem hydrostatischen Druck unterliegen, zu großen Fehlern bei der Berechnung des Werkstoffverhaltens führen. Das volumetrische Verhalten beeinflusst zum einen die Berechnung der wahren Spannung bei der Durchführung von Zugversuchen, zum anderen den sich einstellenden hydrostatischen Druck bei einer Volumenreduktion. Daher

ist eine vom Beanspruchungszustand abhängige Formulierung des Kompressionsmoduls einzuführen, da dieser den einzigen Materialparameter darstellt, der das volumetrische Verhalten abbildet. Der Vergleich der Simulationsergebnisse mit uniaxialen Zugversuchen ebenso wie den Versuchen an GMH-Bauteilen dient der Bewertung der Simulationsgüte dieses Formulierungsansatzes.

2 Grundlagen zu Elastomeren

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Grundlagen zu Elastomeren beschrieben. Es erfolgen eine Einordnung der Stoffklasse der Elastomere sowie eine Beschreibung des eingesetzten, auf natürlicher Basis beruhenden (Natur-) Kautschuks (NR) und dessen Abgrenzung gegenüber dem ebenfalls eingesetzten synthetischen Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Hierzu werden die relevanten Grundlagen bezüglich des mechanischen Verhaltens von Elastomeren zusammengefasst. Darunter fällt unter anderem die sich einstellende Spannungsantwort aufgrund angelegter quasi-statischer Belastungen. Der in unmittelbarem Zusammenhang mit der Belastung bzw. der daraus resultierenden Dehnung stehende Spannungserweichungs-Effekt, auch Mullins-Effekt genannt, wird ebenfalls grundlegend erläutert. Des Weiteren liegt ein besonderes Augenmerk auf dem volumetrischen Verhalten von Elastomerwerkstoffen. Hierzu zählt sowohl das sich durch einen allseitigen, oder hydrostatischen, Druckzustand ergebende Verhalten als auch die sich einstellende Volumenänderung unter nicht allseitiger, quasi-statischer Belastung, z. B. uniaxialer Zugbelastung.

2.1 Stoffklasse der Elastomere, Begriffsklärungen

Nach DIN 53501 [1] ist Elastomer der Oberbegriff für Kautschuk und Gummi, wobei Kautschuk ein unvernetztes, aber vernetzbares Polymer bezeichnet, dessen Glasübergangstemperatur (T_g) unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ liegt [2-4]. Durch eine unter Energiezufuhr irreversibel ablaufende, als Vulkanisation bezeichnete, Vernetzungsreaktion entsteht unter Hinzugabe von Zusatzstoffen aus diesem Gummi. Diese Bezeichnung wird verwendet, wenn die sich aus langkettigen Makromolekülen bildende, weitmaschig vernetzte Struktur einen Vernetzungsgrad nahe 100% aufweist [1, 5]. Die im Folgenden zusammengetragenen Grundlagen beziehen sich auf [6], insofern keine weiteren Quellenangaben gemacht werden. Als Ausgangsprodukte dieser Reaktion kommen sowohl Naturkautschuk, der aus Latex gewonnen wird, als auch synthetisch hergestellte Kautschuke infrage. Diese werden mit einem Vernetzersystem, in der Regel Schwefel oder Peroxid, sowie Reaktionsbeschleunigern versetzt und anschließend unter Energiezufuhr vulkanisiert. Das Endprodukt dieser weist die für Gummi typische Elastizität auf. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass durch Anlegen relativ geringer Kräfte hohe, reversible Dehnungen erreicht werden können. Die Bezeichnung technischer Elastomerwerkstoff greift, wenn dem Kautschuk inklusive der genannten Zusätze weitere Füllstoffe, wie zum Beispiel Ruße, Silikate oder Kieselsäuren, beigemischt werden. Diese Werkstoffe werden im Folgen-

den auch als gefüllte Elastomere bezeichnet. Die Zugabe dieser, aufgrund ihrer Wechselwirkung mit der Polymermatrix als aktiv bezeichneten Füllstoffe dient einer gezielten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Hierzu zählen unter anderem der Abriebwiderstand oder die Festigkeit, weshalb allgemein der Begriff Verstärkung verwendet wird (s. Kapitel 2.2.3) [7, 8]. Der untersuchte Naturkautschuk sowie der Styrol-Butadien-Kautschuk weisen ungesättigte Kohlenwasserstoffketten auf, was durch den jeweils letzten Buchstaben der Kurzbezeichnung, R, als Kennzeichnung für den chemischen Aufbau der Hauptkette verdeutlicht wird [9]. Diese ungesättigten Ketten zeichnen sich unter anderem durch eine schlechte Witterungs- und Ozonbeständigkeit aus, welche eine Zugabe von Antioxidantien zur Sicherstellung der technischen Nutzbarkeit bedingen. Außerdem kommen weitere Füllstoffe in einer Kautschukmischung zum Einsatz. So werden unter anderem Weichmacher zum Herabsetzen der Viskosität und damit zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit zugegeben. Diese nichtverstärkenden Füllstoffe werden als inaktiv bezeichnet. Die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten NR und SBR werden in 2.2.1 und 2.2.2 kurz beschrieben. Zur Unterscheidung zwischen natürlichem und synthetischem Kautschuk als Basis der Mischungen, wird nachfolgend auch bei vernetzten Elastomeren von Kautschuk gesprochen (z. B. Naturkautschuk).

2.2 Elastomere und deren Werkstoffeigenschaften

Die in diesem Kapitel sowie dessen Unterkapiteln dargestellten Grundlagen zu Elastomeren basieren auf den Ausführungen in [6], [10], [11] und [12], insofern keine gesonderte Quellenangabe gemacht wird. Bei energie-elastischen Werkstoffen sind hohe Kräfte zur elastischen Verformung notwendig, da die Abstände der definiert im Raum liegenden Atome geändert werden müssen, wobei die Elastizität durch die Änderung der inneren Energie erreicht wird. Dies bedingt hohe Modulwerte und geringe elastische Dehnungen bei großen äußeren Belastungen. Im Gegensatz dazu sind die sich einstellenden Rückstellkräfte bei Elastomeren darauf zurückzuführen, dass mit der von außen eingebrachten Verformung eine Umorientierung der Makromolekülketten und somit eine Reduzierung der Entropie einhergeht. Die Molekülketten werden dabei aus der statistisch wahrscheinlichsten Konformation, in der sie im entspannten Zustand knäuelartig vorliegen, in eine weniger Anordnungen bietende Konformation überführt. Ihre Ordnung wird erhöht und damit die Entropie herabgesetzt. Diese Entropieänderung erfordert sehr viel geringere Kräfte als eine energie-elastische Verformung, wobei sehr große Dehnungen erreicht werden können (bis $> 1000\%$). Bei Entlastung stellt sich im Elastomer wieder der Zustand größtmöglicher Entropie ein. Daher wird das Verhalten von Elastomeren

in dem Temperaturbereich, in dem sie eingesetzt werden, oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur, auch als entropie-elastisch bezeichnet. Netzwerktheorien zur Beschreibung dieses Verhaltens wurden bereits Mitte des vorigen Jahrhunderts aufgestellt [10], in denen die Spannungs-Dehnungsbeziehungen für Elastomere hergeleitet werden. Unterhalb von T_g finden keine Mikro-Brownschen Bewegungen mehr statt, sodass Elastomere hier ein energie-elastisches Verhalten aufweisen [10, 13, 14]. Der Glasübergangstemperatur lässt sich kein bestimmter Wert, sondern lediglich ein Temperaturbereich zuordnen, da die Kettensegmente der Moleküle unterschiedlich thermisch aktivierbar sind und die Eigenschaftsänderungen somit nicht sprunghaft sondern in einem Übergang stattfinden. Dies wird z. B. anhand der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls nach DIN 7724 [2] oder bei der Durchführung von Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen deutlich. Durch die Zugabe von aktiven Füllstoffen wie Ruß erhöht sich T_g bei einem verbreiterten Übergangsbereich [4], da diese die thermische Aktivierbarkeit beeinflussen, worauf im folgenden Kapitel eingegangen wird [4, 15]. In ihrem Einsatztemperaturbereich, in der Regel oberhalb von $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, zeigen Elastomere das in Abbildung 2-1 beispielhaft dargestellte, charakteristische, nicht-lineare Spannungs-Dehnungsverhalten. Dieses tritt sowohl bei ungefüllten als auch bei gefüllten Elastomeren auf.

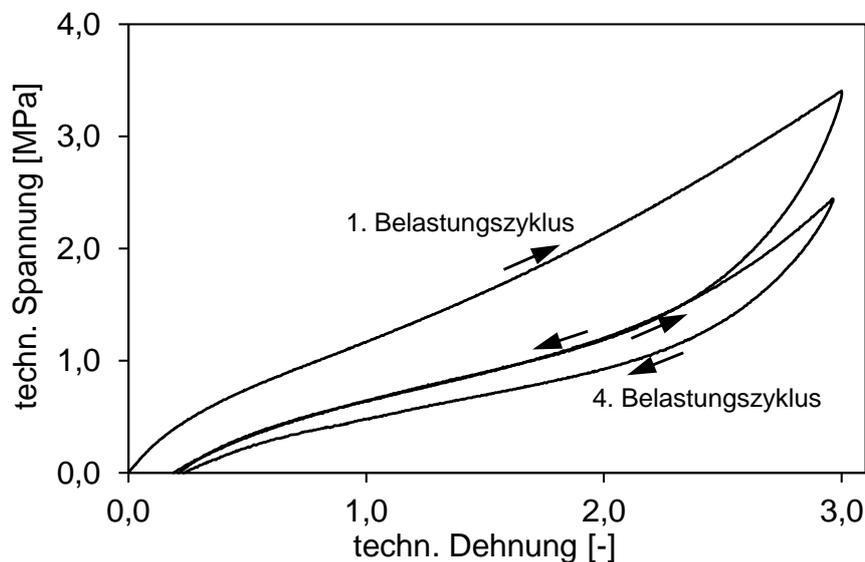


Abbildung 2-1: quasi-statisches Spannungs-Dehnungsverhalten eines Naturkautschuks (erster und vierter Belastungs- und Entlastungszyklus)

Das Einbringen von Füllstoffen beeinflusst neben der Vernetzungsreaktion insbesondere das mechanische Verhalten und ermöglicht eine gezielte Einstellung der physikalischen Eigenschaften des Gummiwerkstoffs (s. Kapitel 2.2.3). Voraussetzung hierfür ist, dass die einge-

brachten Füllstoffe eine Mindestgröße von einigen Nanometern aufweisen und je nach Füllstoff eine maximale Partikelgröße nicht überschreiten dürfen. Edwards beschreibt in [16] neben weiteren Füllstoffen die deutliche Abnahme der Verstärkungswirkung von Rußen mit einem mittleren Partikeldurchmesser von mehr als 300 nm . Der zugrundeliegende Mechanismus beruht auf dem hydrodynamischen Effekt, basierend auf Erklärungen Einsteins [17]. Dieser beschreibt die Verstärkung durch Einbringen von kolloidalen Partikeln in eine Suspension, als welche das Elastomernetzwerk betrachtet wird [17-19]. Eine weitere Ursache der Verstärkungswirkung bei aktiven Füllstoffen liegt darin, dass diese die Vernetzungsdichte erhöhen, indem sie mit den Makromolekülen sowohl chemische als auch physikalische Bindungen eingehen. Die relative Länge der einzelnen Makromoleküle zwischen zwei Vernetzungsstellen wird durch die Mehrzahl an Vernetzungsstellen reduziert und die Moleküle sind somit bei gleicher makroskopischer Dehnung höheren mikroskopischen Dehnungen ausgesetzt. Die Füllstoffe erfahren unter einer anliegenden Belastung im Vergleich zu den Makromolekülen eine vernachlässigbar kleine Deformation, woraus sich die höheren Rückstellkräfte im Vergleich zu ungefüllten Elastomeren ergeben.

Eine eindeutige und allgemein gültige Definition der Verstärkung von Elastomeren durch Einbringen von Füllstoffen existiert nicht. Diese ist allgemein eine Verbesserung mehrerer Eigenschaften [20] und zeichnet sich unter anderem durch eine Erhöhung der Steifigkeit oder eine Verfestigung und damit einen deutlich abweichenden Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven im Vergleich zum ungefüllten Elastomer aus [7, 8, 21]. Eine genauere Beschreibung der Verstärkungsmechanismen ebenso wie der Anbindung der Makromoleküle bei dem – in dieser Arbeit betrachteten – Einsatz von Rußen ist in Abschnitt 2.2.3 angeschlossen. Eine Möglichkeit, die verstärkende Wirkung von Füllstoffen miteinander zu vergleichen, ist die Bestimmung des Anfangsschubmoduls G_0 oder μ_0 oder des Elastizitätsmoduls E_0 . Dieser geht aus der Steigung im oder nahe des Ursprungs des Spannungs-Dehnungsdiagramms hervor, also dem Bereich eines quasi-linear-elastischen Zusammenhangs zwischen Spannung und Dehnung. Mit zunehmendem Anteil aktiver Füllstoffe nehmen die Modulwerte zu, wie unter anderem von Mullins und Tobin anhand des Elastizitätsmoduls gezeigt [22]. Aus der statistischen Theorie der Gummielastizität, die beispielsweise in [23] wiedergegeben ist, ergibt sich bei als ideal angenommenen Elastomernetzwerken unter der Annahme inkompressiblen Verhaltens die Spannung σ in Abhängigkeit von der eingestellten, uniaxialen Dehnung ε nach:

$$\sigma = 3k N_0 T \varepsilon \quad (2.1)$$

Wobei k die Boltzmann-Konstante, N_0 die Anzahl an Ketten pro Kubikzentimeter und T die Temperatur darstellen. Für ausreichend kleine Deformationen ergibt sich der E -Modul gemäß dem Hookeschen Gesetz aus:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E = E_0 = \frac{\sigma}{\varepsilon} = 3k N_0 T = 3G_0 \quad (2.2)$$

Die Inkompressibilitätsannahme führt zu einer Querkontraktionszahl ν von 0,5 und es gilt somit auch die angegebene Beziehung zwischen Elastizitäts- und Schubmodul in Gleichung (2.2). Die allgemein als ausreichend erfüllt angesehene Bedingung der Inkompressibilität wird in Abschnitt 2.4 weiter berücksichtigt. Wird weiterhin angenommen, dass die Netzwerkketten eine mittlere Molmasse M_c aufweisen und N_L die Gesamtzahl aller Polymerketten bei der Dichte ρ darstellt, gilt mit R als allgemeiner Gaskonstante:

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} k N_L T = \frac{\rho}{M_c} RT \quad (2.3)$$

Reale Netzwerke der mittleren Molmasse M_n sind zusätzlich um den Term zu korrigieren, der die vorhandenen, freien Kettenenden abbildet:

$$G_0 = \frac{\rho}{M_c} RT \left(1 - \frac{2M_c}{M_n} \right) \quad (2.4)$$

Im Falle von vorliegenden Verschlaufungen, welche sich i. d. R. ausbilden, ist eine weitere Korrektur dieses Wertes notwendig. Da insbesondere die Zugabe von Füllstoffen das hier dargestellte Verhalten signifikant beeinflusst, wird auf die Erläuterung in Abschnitt 2.2.3 verwiesen, in dem die grundlegenden Mechanismen und Zusammenhänge beim Einsatz von Rußen als aktive Füllstoffe erläutert werden. Die hier dargestellten Zusammenhänge zwischen auftretenden Verformungen, daraus resultierenden Spannungen sowie Werkstoffkennwerten, insbesondere bezogen auf das vorliegende Polymernetzwerk, bilden die Grundlage zur Bewertung erzielter Ergebnisse. Außerdem werden sie zur Materialmodellierung des Verhaltens von Elastomeren herangezogen und anhand dieser Ergebnisse überprüft.

Eine weitere Möglichkeit, die Verstärkung von Elastomeren zu beschreiben, stellt die nach DIN ISO 7619 [24] zu messende Shore-Härte dar. Als Alternative zu den in Gleichungen (2.2) bis (2.4) berechneten Werkstoffkennwerte kann der Schubmodul G^{SH} auch anhand der jeweiligen Shore-Härte H_A der Elastomere abgeschätzt werden. Lutz [25] gibt folgenden, analytischen Zusammenhang vor:

$$G^{SH} = \frac{0,07515 H_A + 0,549}{\left(4,1 + 3,9 \cdot e^{-1,397 \cdot 0,025(100-H_A)}\right) \cdot \left(0,395 \cdot 0,025 (100 - H_A) + 0,315 k^2\right)} \quad (2.5)$$

Battermann und Köhler [26] geben aufgrund experimenteller Korrelationen einen alternativen Ansatz hierfür an:

$$G^{SH} = 0,086 \cdot 1,045^{H_A} \quad (2.6)$$

Im Folgenden werden beide untersuchten Kautschuktypen, NR und SBR, sowie die eingesetzten Ruße beschrieben. Außerdem werden der Einfluss der Ruße und deren Interaktion mit dem Elastomer insbesondere hinsichtlich der resultierenden Verstärkung zusammengefasst.

2.2.1 Naturkautschuk

Naturkautschuk kommt in vielfältigen Anwendungen zum Einsatz. Diese umfassen sowohl die Reifenherstellung als auch die Dichtungstechnik oder schwingungsdämpfende Systeme. Die hohe Elastizität, bedingt durch eine niedrige Glasübergangtemperatur, und eine unter dynamischer Belastung niedrige Wärmeentwicklung sind kennzeichnend für NR. Der hauptsächlich aus cis-1,4-Polyisopren bestehende Naturkautschuk weist einen stereoregulären Aufbau auf, was dazu führt, dass NR prinzipiell kristallisationsfähig ist. Bei Temperaturen oberhalb von 0 °C nehmen die Makromoleküle jedoch den für sie typischen Zustand größtmöglicher Entropie an [27]. Die Kristallisation ist erst bei Temperaturen zwischen -50 °C und 0 °C im ungedehnten Zustand von Bedeutung. Aufgrund seines Aufbaus stellt sich bei NR unter Dehnung eine Verstärkungswirkung ein, die sogenannte Dehnungskristallisation, die durch die Ordnung der Makromoleküle und die damit verbundene Abnahme der Entropie verursacht wird. Diese Eigenschaft wird auch als Selbstverstärkung bezeichnet. Eine genauere Beschreibung dieses Prozesses wird von Magill in [27] gegeben. Dessen Ausprägung hängt von der Temperatur ab, wobei je nach Kautschuk und dessen Zusammensetzung das Erreichen eines

Dehnungsschwellwerts Voraussetzung für das Einsetzen der Kristallisation ist [27-29]. Der Prozess der Dehnungskristallisation ist reversibel und läuft bei Entlastung leicht zeitverzögert ab. Zusätzlich zur Eigenschaft der Selbstverstärkung werden Naturkautschuk je nach Anwendungsfall noch verstärkende Füllstoffe hinzugegeben, um eine gezielte Erhöhung z. B. der Abriebfestigkeit zu erreichen (s. Abschnitt 2.2.3). Die Verarbeitung von NR gestaltet sich aufgrund der langen, verschlauften Moleküle und der damit hohen Molmasse schwierig. Er weist aufgrund von Doppelbindungen innerhalb der Makromolekülketten eine geringe thermische und oxidative Beständigkeit und somit geringe Alterungsbeständigkeit auf. Es kommt dadurch zu Kettenabspaltungen und einem damit verbundenen Härteabfall. Die Einwirkung von Ozon oder ultra-violetter (UV-) Strahlung kann zur Bildung von Mikrorissen führen, welche Ausgangspunkte für Makrorisse sein können. Daher sind Naturkautschuk, je nach Anwendung und Einsatzgebiet, verschiedene Füllstoffe beizumischen, um dessen Eigenschaften und Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen zu verbessern. Diese werden in Abschnitt 2.2.4 inklusive ihrer jeweiligen Wirkung kurz erläutert. Bei einer Vernetzung mit Schwefel tritt bei NR das Phänomen der Reversion auf, sodass sich vernetzte Molekülketten wieder abspalten, wenn sie über einen längeren Zeitraum erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Dies führt auch zu einer Beschränkung der maximal möglichen Einsatztemperatur. Neben diesen weist NR noch weitere positive Eigenschaften auf wie eine hohe Reißfestigkeit oder eine niedrige Wasserquellung.

2.2.2 Styrol-Butadien-Kautschuk

Styrol-Butadien-Kautschuk ist der bedeutendste Synthetikautschuk und findet wegen des günstigen Verhältnisses aus Abrieb- und Nassrutschfestigkeit hauptsächlich in der Reifenindustrie Anwendung. Er zeichnet sich, ebenfalls wie NR, durch eine hohe Molmasse aus, wobei diese vom Styrolgehalt und der jeweiligen Zusammensetzung abhängt, was eine Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens durch die Zugabe von Weichmachern erforderlich macht. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus und der Vielzahl an vergleichbaren Eigenschaften, kommt SBR durch die kostengünstigere Produktion in zahlreichen technischen Produkten zum Einsatz. Im Gegensatz zu NR zeigt SBR keine Kristallisationsfähigkeit, sodass das Phänomen der Dehnungskristallisation nicht auftritt. Daher werden SBR-Werkstoffe mit aktiven Füllstoffen verstärkt, um die Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften der jeweiligen Anwendungen erfüllen zu können. Die Beständigkeit gegenüber Alterung und Ozon ist nicht ausreichend, weswegen, ähnlich zu NR, diese durch Hinzugabe von Füllstoffen verbessert werden

muss. Dadurch können die Lebensdauer unter dynamischer Belastung oder die Beständigkeit bei erhöhten Temperaturen deutlich positiv beeinflusst werden. Im Gegensatz zu Naturkautschuk kommt es bei der thermischen Alterung zu einer Nachvernetzung und somit einer Zunahme der Härte. SBR weist eine geringere Festigkeit ebenso wie schlechtere dynamische Eigenschaften als NR auf, wobei er bezüglich der Hitze- und Alterungsbeständigkeit Vorteile bietet. Bei höheren Temperaturen treten keine Reversion und die damit verbundene Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften auf.

2.2.3 Ruße in Elastomeren

Die im ersten Teil des Kapitels 2.2 beschriebenen Effekte der Verstärkung von technischen Elastomeren durch Zugabe von Füllstoffen werden im Folgenden hinsichtlich der in dieser Arbeit eingesetzten Ruße eingehender erläutert. Sofern keine weiteren Quellen angegeben sind, beruhen die wiedergegebenen Grundlagen auf Donnet und Voet [30], Kraus [31] sowie Donnet et al. [32]. Allgemein sind drei die Rußpartikel auszeichnende Eigenschaften für die die Verstärkung hervorrufenden Wechselwirkungen zwischen Ruß und den Makromolekülketten entscheidend [30, 31, 33-37]:

- Größe der Kontaktfläche
- Aktivität der Oberfläche
- Struktur

Eine Klassifizierung der für den Einsatz als aktive Füllstoffe in Elastomeren geeigneten Ruße und eine Nomenklatur dieser gilt nach dem amerikanischen Normungsinstitut (ASTM) [38]. Es sind vier Zeichen zur Charakterisierung der Ruße vorgesehen, z. B. der in den zu untersuchenden NR-Mischungen verwendete N115. Der Buchstabe N beschreibt einen normalen Einfluss auf die Vulkanisationsrate, die erste Ziffer gibt den Bereich der durchschnittlichen Oberfläche der Rußpartikel an, wobei 1 für eine Oberfläche zwischen 121 und 150 m^2/g steht. Die beiden darauffolgenden Ziffern beinhalten unter anderem nach Leblanc [37] keine durch den Standard festgelegten, zusätzlichen Informationen. Es gilt jedoch, dass höhere Werte eine stärkere Verästelung der bedeuten und somit eine größere Verstärkungswirkung hervorrufen.

Erste Untersuchungen zur Beschreibung der Verstärkungswirkung von Rußen wurden von Guth [39] angestoßen und durchgeführt. Der dort beschriebene Ansatz geht auf eine Beschreibung des hydrodynamischen Effekts zurück, der die Beeinflussung der Viskosität von

kolloidalen Suspensionen aufgrund von Füllstoffen beschreibt [17, 18]. Die Viskosität der Emulsion η ergibt sich in Abhängigkeit von der der Suspension η_0 und der Volumenkonzentration c des Füllstoffs gemäß:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5c) \quad (2.7)$$

Die Mengenangaben des Rußes sowie aller weiteren Füllstoffe in Kautschukmischungen erfolgt in Teilen pro Hundert Teilen Kautschuk (*phr*). Daraus lässt sich mit Hilfe der Dichte die jeweils zur Beschreibung der Verstärkungswirkung notwendige Volumenkonzentration bestimmen. Der dargestellte Einfluss der Volumenkonzentration des Füllstoffs auf die Viskosität lässt sich in gleicher Weise auf physikalische Eigenschaften, zum Beispiel auf den Elastizitätsmodul und damit auch auf den Schubmodul (vgl. Gleichung (2.2)), von kolloidalen Suspensionen anwenden und auf Elastomere übertragen [39, 40]:

$$E = E_0(1 + 2,5c) \quad (2.8)$$

Diese hydrodynamische Verstärkung angewandt auf den Elastizitätsmodul E ausgehend von dem Modulwert des reinen Elastomers E_0 setzt voraus, dass die Rußpartikel keine gegenseitige Wechselwirkung untereinander ausüben [40]. Daraus wird gefolgert, dass die Gültigkeit nur bei einem geringen Volumenanteil ($c < 0,1$) und wenig verstärkenden Füllstoffen besteht, also eine rein hydrodynamische Verstärkung abgebildet wird. Bei einer höheren Konzentration an Rußpartikeln ergibt sich gemäß Guth und Gold [19] ein zusätzlicher Term, der die Interaktionen dieser mitberücksichtigt und nach Guth [39] die Verstärkung bis zu einer Füllstoffkonzentration von $c = 0,3$ ausreichend genau abbildet:

$$E = E_0(1 + 2,5c + 14,1c^2) \quad (2.9)$$

Alternativ erhalten Hsaio-Sheng und Acrivos [41] für die Abhängigkeit des Schubmoduls von dem eines ungefüllten Elastomers und dem Volumenanteil an verstärkenden Füllstoffen ϕ :

$$G = G_0(1 + 2,5\phi + 5,0\phi^2) \quad (2.10)$$

Ausführliche Untersuchungen zum Spannungs-Dehnungsverhalten und sich daraus ergebenden E-Moduln von Elastomeren in Abhängigkeit vom Rußanteil unter Verwendung zwei ver-

schiedener Rußtypen werden von Mullins und Tobin [22] durchgeführt. Diese bestätigen die Anwendbarkeit obiger Gleichungen zur Berechnung des füllstoffanteilabhängigen Moduls im quasi-linear-elastischen Bereich. Bei größeren Dehnungen kommt es bei gefüllten Elastomeren jedoch zu teils starken Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Werten. Diese entstehen aufgrund der Bildung chemischer und / oder physikalischer Bindungen der Polymerketten an die Rußpartikel, was als „bound rubber“ bezeichnet wird, sowie durch die Abschirmung von Teilen des Elastomers gegenüber Deformationen durch die Füllstoffe („occluded rubber“). Die damit einhergehende Verstärkung resultiert zum einen aus der Mehrzahl an zusätzlich eingebrachten Vernetzungsstellen, zum anderen aus der Behinderung der Ausbildung eines uniformen Spannungszustandes aufgrund der geringeren Segmentbeweglichkeit. Aus den höheren mikroskopischen Dehnungen resultieren überproportional höhere Rückstellkräfte, was einer Erhöhung z. B. des E-Moduls gleichkommt.

In [42] fasst Dannenberg die Abhängigkeit des „bound rubber“ von der Oberfläche der Ruße, deren Aktivität sowie der sich ausbildenden Struktur zusammen. Außerdem diskutiert er die Möglichkeit, dass sich in unmittelbarer Umgebung der Partikel eine separate Elastomerphase bildet, deren Eigenschaften sich deutlich von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Wang et al. [43], Wolff und Wang [36] sowie Wolff et al. [44] diskutieren in diesem Zusammenhang den Einfluss der Oberflächenaktivität. Die im Vergleich zu Silikaten höhere dispersive Komponente bei Rußen bewirkt eine stärkere Füllstoff-Polymerbindung. Dies führt zu einem höheren Anteil an „bound rubber“, und somit höheren Festigkeitswerten im Bereich größerer, nicht-linearer Dehnungen. Den Einfluss der Oberflächenaktivität auf die Eigenschaften von Elastomeren zeigen Ou et al. [45], indem sie diese gezielt reduzieren und somit die Bildung von „bound rubber“ deutlich verringern, was zu einer weniger starken Einschränkung der Mobilität der Polymerketten führt. Dies geht einher mit einer lokalen Verteilungsveränderung der molaren Masse. Modelle zur Bestimmung des Anteils an „bound rubber“, basierend auf der Änderung der Verteilung der molaren Masse von Polymerketten durch deren Anbindung an Ruße, werden von Meissner zusammengefasst und experimentell auf ihre Anwendbarkeit überprüft [46]. Bei weiteren Untersuchungen des „bound rubber“ in unmittelbarer Umgebung der Rußpartikel stellt Struik das Vorhandensein einer glasartigen Hülle um die Partikel fest [47, 48]. Dies wird durch weitere Ergebnisse bestätigt, unter anderem wird von Berriot et al. [49, 50] gezeigt, dass eine glasartige Schicht mit einer temperaturabhängigen Dicke von wenigen Nanometern existiert. Diese Schicht weist per se keine auf einen konstanten Wert geän-

derte Glasübergangstemperatur auf, sondern es wird ein Gradient in T_g detektiert. Nakajima und Nishi [51] stellen mittels Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) fest, dass die „bound rubber“-Schicht zwei Lagen aufweist. In Übereinstimmung mit den anderen veröffentlichten Ergebnissen, wird eine glasartige Phase, sowie eine dünne Schicht unvulkanisierten Elastomers detektiert, welche sich ebenfalls durch eine feste Bindung an die Rußpartikel auszeichnet. Die so untersuchten E-Modulwerte beider Schichten liegen oberhalb dessen der Elastomermatrix, weshalb diese zur Verstärkung des gefüllten Elastomers beitragen. Hierauf aufbauend wird ein neuer Ansatz beschrieben, der eine dreidimensionale Auflösung des Verbundes aus Ruß und „bound rubber“ mittels 3D-Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht [52]. Dies führt zu einer Ableitung mechanischer Eigenschaften basierend auf quantitativen Parametern durch Anwenden einer zweiphasigen Mischungsregel.

Neben der Ausbildung dieses Füllstoff-Kautschuk-Netzwerks bilden die Rußpartikel Aggregate aus, was zu einer dreidimensionalen Struktur in gefüllten Elastomeren führt. Medalia und Heckmann [35] zeigen, dass die entstehende Struktur stark von der Größe einzelner Primärstrukturen abhängt, sodass die Verstärkungswirkung des dort untersuchten, mit verschiedenen Rußgehalten gefüllten SBR von dem Füllstoffanteil und einem ausschließlich strukturabhängigen Faktor beschrieben werden kann. Aufgrund der Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Netzwerken und dem damit verbundenen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, verlieren die vereinfachenden Annahmen zur Bestimmung mechanischer Größen ihre Gültigkeit. Wird außerdem eine Erhöhung der Rußkonzentration über $c = 0,3$ hinaus betrachtet, so bewirkt dies eine deutliche Abweichung des gemessenen von dem in Gleichung (2.9) dargestellten Zusammenhang. Dies wird in Abhängigkeit von dem eingesetzten Ruß sowie dessen Eigenschaften von einigen Autoren als Grenzwert der Perkolation angegeben [36, 53, 54]. Das bedeutet, dass Ruße bei höheren Konzentrationen zu dreidimensionalen, durchgängigen Netzwerken agglomerieren. Daher wird ein Korrekturfaktor a eingeführt, der das Verhältnis von Länge zu Breite der so entstandenen Strukturen einbezieht:

$$E = E_0 \left(1 + 0,67ac + 1,62a^2c^2 \right) \quad (2.11)$$

Dies setzt jedoch voraus, dass sich die ausbildenden Strukturen in Größe und Form gleichen, ohne diese genauer zu untersuchen. Eine Möglichkeit, die Struktur zu bestimmen, stellt die

Dibutylphthalat- (DBP-) Absorption dar [55], welche die mittlerweile als „Oil Absorption Number“ (OAN) bezeichnete Kennzahl bestimmt. Hierbei wird das freie Volumen zwischen den einzelnen, agglomerierten Rußpartikeln bestimmt, wobei basierend auf der Kenntnis der Rußpartikelgröße sowie deren Geometrie die DBP-Zahl bzw. die OAN theoretisch ermittelt werden kann. Das freie Volumen steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Ausbildung einer Rußstruktur. Medalia zeigt für verschiedene Ruße eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Werten [33]. Unter der getroffenen Annahme einer mittleren Packungsdichte der Rußpartikel lässt sich mit der DBP-Zahl das besetzte Gesamtvolumen des Rußes ϕ_r' berechnen, zusammengesetzt aus dem eingebrachten Rußvolumen ϕ_r und dem durch die Strukturbildung entstandenem freie Volumen. ϕ_r als Volumenanteil entspricht hierbei der in Gleichungen (2.7) bis (2.9) und (2.11) eingesetzten Konzentration c :

$$\phi_r' = (1 + 0,02139 \text{ DBP}) \cdot 0,685 \cdot \phi_r \quad (2.12)$$

Die Voraussetzung stabförmiger Strukturen des Rußes zur Anwendung von Gleichung (2.11) ist nicht zutreffend. Somit verliert diese insbesondere auch bei höheren Dehnungen ihre Gültigkeit [35], was von Kraus [56] aufgegriffen wird. Hier ist der strukturabhängige Shift-Faktor zur Abbildung der Verstärkungswirkung mit Hilfe der DBP-Zahlen bestimmt, dessen Anwendung zu einer guten Übereinstimmung zwischen Experimenten und Theorie bis zu hohen Dehnungen von 400 % führt. Die Abweichung von der auf Füllstoffkonzentration und Struktur der Aggregate beruhenden Berechnung führt Kraus [56, 57] darauf zurück, dass das freie Volumen innerhalb der Aggregate vom Kautschuk besetzt wird, dieser also in der Struktur eingeschlossen ist, weshalb sich der Begriff des „occluded rubber“ etabliert hat. Dieser ist zumindest teilweise von dem umgebenden Polymernetzwerk abgeschirmt, wird somit bei einer äußerlich aufgebrachten Deformation nicht mitbeansprucht und führt zu einer Erhöhung des effektiven Füllstoffanteils. Eine allgemeine Betrachtung der Effekte resultierend sowohl aus Füllstoff-Füllstoff- als auch von Füllstoff-Kautschuk-Netzwerken und deren Konsequenzen für die Verstärkung von gefüllten Elastomeren wird unter anderem von Medalia [34] durchgeführt. Die Zugfestigkeit unterliegt hauptsächlich dem Einfluss der Partikelgröße, wohingegen die Struktur die sich einstellenden Härte- und Modulwerte dominiert [34, 36, 43].

Neben diesen statischen Kenngrößen wird auch die Steifigkeit gefüllter Elastomere unter oszillierender Anregung durch die Netzwerkbildung signifikant beeinflusst, was allgemein als

Payne-Effekt bezeichnet wird [58]. Die von Payne gezeigten Verstärkungswirkungen des Speichermoduls in Abhängigkeit von der angelegten Dehnungsamplitude in gefüllten Elastomeren sind in Abbildung 2-2 dargestellt. Die Ursachen dieser Erhöhung der Steifigkeit sind seither vielseitig diskutiert. Fröhlich et al. [54] geben das Abgleiten von Füllstoffen aufeinander aufgrund dünner Polymerschichten auf deren Oberfläche als Grund für die Verringerung des Speichermoduls bei höheren Dehnungen an. Das damit verbundene Aufbrechen des Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes führt dazu, dass bei Dehnungen größer 30 % der von der Struktur und Oberflächenaktivität beeinflusste „occluded rubber“ die sich einstellenden Modulwerte bestimmt. Eine erhöhte Oberflächenaktivität führt zur vermehrten Bildung von Füllstoff-Kautschuk-Verbindungen und hemmt aufgrund deren Interaktion die Bildung eines Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes. Dehnungen deutlich unter 5 % führen nicht zum Aufbrechen der Verbindungen, weswegen sich in diesem Bereich aufgrund des Füllstoff-Füllstoff-Netzwerkes höhere Modulwerte einstellen. Hierbei ist die Größe der Primärpartikel ein entscheidender Faktor bei der Betrachtung dieses Effekts. Bei einer geringeren Größe dieser sinkt der Abstand zwischen einzelnen Aggregaten und eine insgesamt größere Füllstoffoberfläche entsteht, was die Wahrscheinlichkeit einer Netzwerkbildung deutlich erhöht. Die für dynamische Belastungen detektierten Mechanismen beeinflussen teilweise auch das statische Verhalten von Elastomeren und somit deren Festigkeit sowie die Modulwerte.

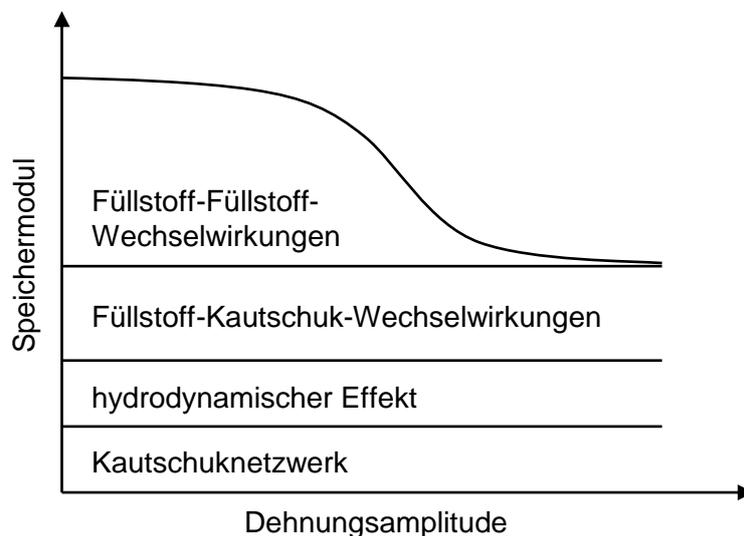


Abbildung 2-2: Einfluss der Verstärkungseffekte eines gefüllten Elastomers

Die starken Interaktionen zwischen Elastomer und Füllstoff führen zu im Elastomer inhomogenen mechanischen Eigenschaften und lokal anliegenden, mikroskopischen Deformationsunterschieden. Aufgrund dessen etablieren Mullins und Tobin [22] basierend auf Gleichung

(2.9) für Füllstoffkonzentrationen $c \leq 0,08$ einen dehnungsabhängigen Verstärkungsfaktor f_a , bei höheren Konzentrationen, entsprechend Gleichung (2.11), f_b :

$$f_a = \sigma/\varepsilon \cdot E_0 = E/E_0 = 1 + 2,5c + 14,1c^2 \quad \forall c \leq 0,08$$

$$f_b = 1 + 0,67ac + 1,62a^2c^2 \quad \text{sonst}$$
(2.13)

Die in [34] auf Basis der Gleichungen (2.9) und (2.12) berechneten Modulwerte zeigen deutliche Abweichungen zu den experimentell ermittelten Werten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der „occluded rubber“ nur teilweise von der Deformation ausgenommen ist und somit nicht komplett als Füllstoff betrachtet werden darf. Daher wird ein Effektivitätsfaktor F des „occluded rubber“ zur Beschreibung des von der Deformation ausgenommenen Anteils als Quotient des effektiven und des tatsächlichen „occluded rubber“ eingeführt und fließt in die Berechnung der Modulwerte ein:

$$F = \frac{V - \varphi}{\varphi' - \varphi}$$
(2.14)

Mit dem effektiven Füllstoffvolumenanteil in Abhängigkeit vom relativen Schubmodul G/G_0 gilt nach Guth und Gold [19]:

$$V = \left(-2,5 + \left\{ 6,25 + 56,4 \left[\frac{G}{G_0} - 1 \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \right) / 28,2$$
(2.15)

Versuche an mit verschiedenen Rußen gefüllten Elastomeren bei unterschiedlichen Temperaturen ergeben z. B. für grafitiertes Ruß N330 ein absinkendes Verhältnis von effektivem V zum Rußvolumenanteil ϕ unter Last, was durch molekulares Abgleiten der Polymerketten an den Partikeloberflächen begründet ist.

Den Verstärkungsfaktor $f_{a/b}$ zur Anpassung der Modulwerte nach Gleichung (2.13) übertragen Mullins und Tobin [22] auch auf die Bestimmung der effektiven Streckung λ' in Abhängigkeit

von der anliegenden Dehnung ε , um somit die höheren mikroskopischen Dehnungen durch die angelegte makroskopische Dehnung beschreiben zu können:

$$\lambda' = 1 + f_{a/b} \varepsilon \quad (2.16)$$

Wolff und Donnet [59] führen hierauf basierend einen effektiven, dehnungsabhängigen Volumenanteil ϕ_{eff} , ein, der den Volumenanteil an Füllstoff ϕ korrigiert:

$$\varphi_{eff} = \varphi(1 + \delta(\lambda)) \quad (2.17)$$

Hierbei wird eine lineare Abhängigkeit der Funktion $(1 + \delta(\lambda))$ von dem makroskopischen Verstreckgrad λ festgestellt [60]:

$$(1 + \delta(\lambda)) = 1,1 + 0,12\lambda \quad (2.18)$$

Eine Extrapolation dieser Gleichung in den isotropen Status, $\delta(\lambda) \rightarrow 1$, liefert demnach einen Grenzwert von 1,22, was das Vorhandensein einer zusätzlichen, härteren Übergangsschicht zwischen Elastomer und Füllstoff bestätigt [60]. Als Alternative hierzu führen Batchelor und Green [61] oder Smallwood [40] den Dehnungsverstärkungsfaktor a_d abhängig von Füllstoffvolumenanteil ein:

$$a_d = \frac{1}{1 - \varphi} \quad (2.19)$$

Eine Beschreibung der Dehnungsverstärkung durch den Faktor in Gleichung (2.13) ohne Modifikation, also einzig auf hydrodynamischen Effekten basierend, führt zu einer Verletzung der Energieerhaltung, wie Domurath et al. zeigen [62]. Ausgehend davon leiten sie eine Beziehung zur Bestimmung der Verstärkung der Spannungen her. Neben der Dehnungsverstärkung a_d aufgrund in die Elastomermatrix eingebrachter Füllstoffe wird ein weiterer Faktor a_s benötigt. Dieser beschreibt die Wirkung von Dehnungsänderungen innerhalb des Elastomers auf die Energie und ergibt sich basierend auf Einstein [17] nach Gleichung (2.10) zu:

$$a_s = 1 + 0,5\varphi + O(\varphi^2) \quad (2.20)$$

Dies führt zu einer makroskopischen Spannung σ^* von:

$$\sigma^* = a_s a_d \sigma \quad (2.21)$$

Eine Zusammenfassung der Verstärkungsmechanismen in gefüllten Elastomeren sowie möglicher Beschreibungsansätze dieser ist unter anderem von Heinrich et al. [60] oder Sotta [63] gegeben. Letzterer geht zusätzlich auf die Beeinflussung der Glasübergangstemperatur durch die Entstehung glasartiger Strukturen bei der Anbindung von Elastomer und Füllstoff, „bound rubber“, ein. Dies führt zu einer enormen Verstärkungswirkung knapp oberhalb von T_g . Dieser Effekt wird mit wachsendem Abstand zu T_g vernachlässigbar gering, sodass die sich einstellende Spannung hauptsächlich auf entropie-elastische Ursachen zurückzuführen lässt. Diese werden in dieser Arbeit aufgrund des betrachteten Temperaturbereichs ausschließlich untersucht.

2.2.4 Weitere, inaktive Füllstoffe

Neben Rußen sind Silikate oder Kieselsäuren die in Kautschukmischungen am häufigsten eingesetzten, verstärkenden Füllstoffe. Diese werden allerdings in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Zusätzlich zu verstärkenden Füllstoffen kommen in Kautschukmischungen weitere, teils inaktive Zusätze zum Einsatz, die einer Reihe von Aufgaben zuzuordnen sind und die mechanischen Eigenschaften nicht oder in vernachlässigbar geringem Maß beeinflussen, und nach [6] zusammengefasst werden. Als Vernetzersystem zur Vulkanisation wird bei den in dieser Arbeit eingesetzten Mischungen auf Schwefel zurückgegriffen. Dieser bestimmt die Struktur des reinen Kautschuknetzwerks und dessen Vernetzungsdichte und beeinflusst damit unmittelbar die mechanischen Eigenschaften des Elastomers. Alternative Vernetzungssysteme stellen Peroxide oder reaktive Harze dar, die hier nicht weiter betrachtet werden. Die Vernetzung mit Schwefel erfordert zum gezielten Einstellen der mechanischen Eigenschaften sowie einem schnelleren Reaktionsverlauf den Einsatz von Aktivatoren sowie Beschleunigern. Diese führen außerdem zu einer höheren Beständigkeit der Elastomere gegenüber Alterungsvorgängen im Vergleich zu Systemen ohne deren Zugabe, da sie die Anbindung von Schwefel an die Polymerketten beeinflussen. Als typische Aktivatoren eignen sich Stearinsäure sowie Zinkoxid, das vor dem Einsatz von Rußen auch als verstärkender Füllstoff Verwendung fand. Zu den Hauptbestandteilen technischer Kautschukmischungen zählen neben diesen auch Weichmacher, die einer Verbesserung der Verarbeitbarkeit sowie der Mischbarkeit der einzelnen

Zusatzstoffe mit dem eingesetzten Kautschuk dienen. Hierzu werden in der Regel Mineralöle eingesetzt. Außerdem werden den Mischungen noch Alterungsschutzmittel beigemischt, um die Anfälligkeit gegenüber Umwelteinflüssen zu reduzieren. Dies betrifft insbesondere den Schutz vor Wärmeeinstrahlung und Sauerstoff, welcher das Netzwerk angreift und die Vernetzungsstellen aufbricht, sowie Schutzmittel gegen Licht- und Ozonwirkung. Letztere migrieren bei den vulkanisierten Produkten an die Oberfläche und bilden dort einen Schutzfilm aus, der darunterliegende Schichten vor den oben genannten Einflüssen abschirmt. Die Weichmacher sowie sämtliche Zusätze zum Schutz vor Alterungsvorgängen werden im Folgenden allgemein als Wachse bezeichnet. Abbildung 2-3 zeigt schematisch den Einfluss aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Eigenschaften des Kautschuks bzw. Gummis. Hier wird die deutlich stärkere Wirkung aktiver Füllstoffe auf die Eigenschaften hervorgehoben. Außerdem ist zu sehen, dass z. B. bezüglich der Reißfestigkeit ein Maximum an Füllstoffmenge zur Eigenschaftsverbesserung existiert und mit weiter zunehmendem Füllstoffanteil die positive Beeinflussung dieser rückläufig ist.

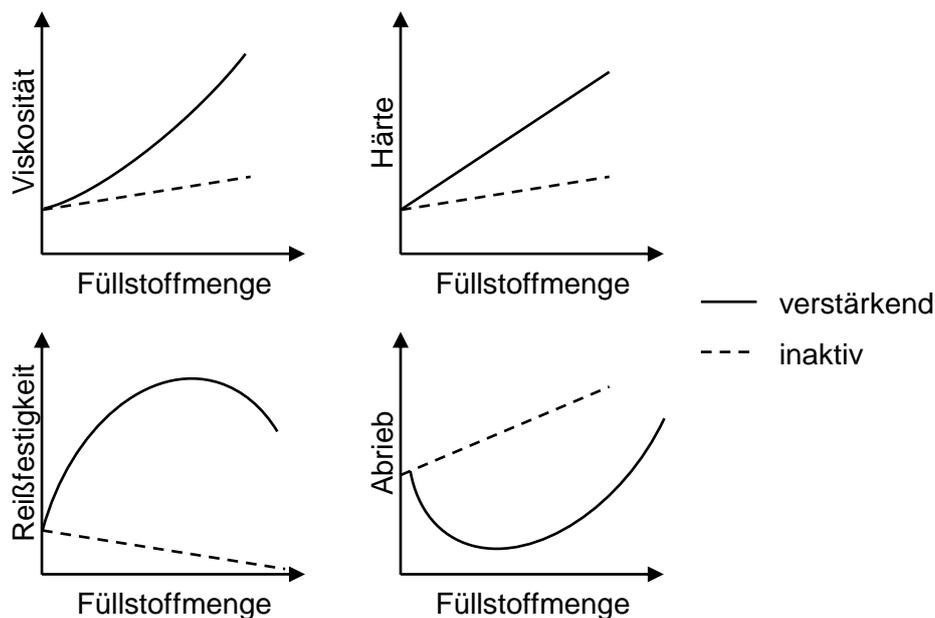


Abbildung 2-3: schematische Darstellung des Einflusses von Füllstoffen auf ausgewählte Eigenschaften eines Kautschuks nach [6]

2.3 Spannungserweichungs-Effekt

Neben dem Einfluss des Füllstoffgehalts weisen Elastomere eine Besonderheit im Spannungs-Dehnungsverhalten auf, die besonders während der ersten Belastungszyklen ausgeprägt ist, und sowohl bei ungefüllten, als auch in verstärktem Maße bei gefüllten Elastomeren auftritt. Die sich einstellende Spannung der ersten Belastungszyklen weicht deutlich voneinander ab

und es stellt sich eine bleibende Restdehnung ein. Dies ist in Abbildung 2-1 anhand des ersten und vierten Zyklus eines uniaxial belasteten, gefüllten Naturkautschuks dargestellt. Dieses Phänomen ist bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt und wird seitdem in zahlreichen Publikationen untersucht [64-68]. Die ersten detaillierteren Untersuchungen hierzu sowohl an ungefüllten als auch gefüllten Elastomeren werden von Mullins [69] durchgeführt, wonach der Spannungserweichungs-Effekt auch als Mullins-Effekt bezeichnet wird. Einzig bei nicht kristallisierenden, ungefüllten Elastomeren kann keine Spannungserweichung festgestellt werden [70, 71]. Abhängig vom Kautschuk und den Füllstoffen ergibt sich nach bis zu zehn Belastungszyklen, welche auch als Konditionierung bezeichnet werden, ein gleichbleibender Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve, der zur Bestimmung der Werkstoffparameter herangezogen wird. Unbelastete Prüfkörper werden dementsprechend als unkonditioniert bezeichnet. Der Effekt ist durch Lagerung und unter Einfluss erhöhter Temperaturen fast vollständig reversibel, sodass sich bei Belastung nach der Auslagerung wieder dem ersten Belastungszyklus nahezu identische Spannungen einstellen [66, 67, 72]. Harwood und Payne [66, 67] weisen jedoch auch nach, dass dieser Prozess mit zunehmendem Füllstoffanteil langsamer und unvollständig abläuft. Außerdem ist die Erweichung von gefüllten Elastomeren bei gleichen makroskopischen Dehnungen deutlich stärker ausgeprägt als die von ungefüllten, was auf die in Kapitel 2.2.3 aufgeführten Wechselwirkungen zwischen Polymerketten und aktiven Füllstoffen zurückzuführen ist. Harwood et al. [65] zeigen, dass es durch eine Korrektur der Dehnung mittels des in Gleichung (2.13) beschriebenen Dehnungsverstärkungsfaktors f zu einem identischen Erweichungsgrad von ungefüllten und mit verschiedenen Rußkonzentrationen gefüllten Elastomeren kommt. Gleiche mikroskopische Dehnungen führen somit zu einem identischen Erweichungsgrad. Einen anderen Ansatz beschreiben Dannenberg und Brennan [73], die die zur Einstellung der Dehnung notwendige Energie miteinander vergleichen und somit zeigen, dass bei gleicher, zur Verformung aufgebrauchter Dehnungsenergie, der sich einstellende Energieverlust gleich ist. Die Dehnungsenergie entspricht der Fläche unter der Spannungs-Dehnungskurve, der sich einstellende Energieverlust, welchen die für Gummi typische Hysterese kennzeichnet, ist eine Beschreibungsgröße der Spannungserweichung.

Trotz der eingehenden Untersuchungen bezüglich der Spannungserweichung sind die diesem Effekt zugrundeliegenden Mechanismen bislang nur unzureichend geklärt. Als mögliche Ursache der Erweichung führt unter anderem Bueche [74] auf, dass einzelne Polymerketten bei Belastung aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen, Verschlaufungen und Vernetzung

dieser unterschiedlich stark gedehnt werden, wodurch manche ihre maximal ertragbare Dehnung früher erreichen. Dies kann zum Aufbrechen von Vernetzungsstellen (1) oder dem Riss einzelner Ketten (2) führen, wodurch die Polymermatrix geschwächt wird, da diese Ketten bei einer erneuten Belastung dieser keinen Widerstand mehr entgegenbringen. Eine Erhöhung der Anzahl der Vernetzungsstellen durch Einbringen von Füllstoffen verstärkt den Effekt, sodass Polymerketten bereits bei kleineren makroskopischen Dehnungen stärker gedehnt werden, und somit brechen oder sich von der Füllstoffoberfläche lösen. Außerdem kommt es zum Aufbrechen sowohl von Füllstoff-Kautschuk-Bindungen (3) als auch des Füllstoffnetzwerks (4) an sich. Eine weitere Begründung liegt in dem von Houwink [75] postulierten Konzept des molekularen Gleitens von Polymerketten an der Füllstoffoberfläche unter anliegenden Deformationen (5). Hierbei kommt es nicht zum Ablösen vom Füllstoff sondern lediglich zu einem Verschieben der Anbindungsstellen, weshalb diese Polymerketten bei den darauffolgenden Belastungszyklen eine andere Konformation aufweisen und die Spannungserweichung mit hervorrufen. Das Auftreten dieses Mechanismus wird unter anderem von Clément et al. [76] durch Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie während Zugversuchen bestätigt. Dass die Einbeziehung des Dehnungsverstärkungsfaktors zur Beurteilung der Erweichungseffekte vergleichbare Ergebnisse bei gleichen mikroskopischen Dehnungen liefert, führt laut Mullins [64] zu dem Schluss, dass die bisher genannten Effekte (1) - (5) in diesem Zusammenhang einen geringen Einfluss besitzen. Dies kann jedoch nicht als allgemein gültig angesehen werden. Das Aufbrechen von Füllstoffaggregaten beeinflusst zum Beispiel die Spannungserweichung nur bei sehr kleinen Dehnungen bis zu 0,1 %. Daher führen Harwood und Payne [66] die langsame und unvollständige Reversion dieses Effektes, und damit auch die Spannungserweichung, bei gefüllten Elastomeren darauf zurück, dass Füllstoffpartikel und -aggregate während der Deformation des Netzwerkes ihre Position ändern und bei Entlastung die Bewegung der Polymerketten einschränken oder behindern. Somit können diese nicht mehr oder nur teilweise in ihre ursprüngliche Konformation zurückkehren.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die aufgeführten Erklärungen jeweils einen Beitrag zur Spannungserweichung leisten, wobei nach derzeitigem Stand keine dieser Theorien die Ursachen hierfür eigenständig und vollständig erklärt. Daher werden unter anderem von Diani et al. [71] alle möglichen Ursachen zur Beschreibung des Mullins-Effektes zusammengetragen. Ein von Besdo und Ihlemann [77] entwickeltes Simulationsmodell zur Beschreibung der Deformation eines makromolekularen Netzwerkes bildet den Effekt der Spannungs-

erweichung in guter Näherung ab. Eine Grundvoraussetzung für die Spannungserweichung ist das Vorhandensein von festen Verbindungen innerhalb des Netzwerks, die z. B. als Füllstoff-Elastomer-Verbindung oder auch kristalline Strukturen interpretiert werden können. Unter Anlegen einer äußeren Belastung unterliegen diese einer entsprechend den beschriebenen Mechanismen ablaufenden Erweichung. Die von Dannenberg und Brennan [73] vorgeschlagene Beschreibung der Spannungserweichung durch den sich einstellenden Energieverlust wird im Weiteren als Kriterium zu dessen Beschreibung genutzt. Hierbei gibt der Energieverlust η als Quotient aus der zur Deformation des aktuellen und des ersten Belastungszyklus benötigten Energie die Spannungserweichung wieder. η stellt somit eine Skalierungsgröße der Energie dar. Die Bezeichnung Schädigung für die eingebrachte Spannungserweichung wird als Stand der Technik angesehen und kann daher in diesem Zusammenhang ebenfalls angewandt werden.

Eine makroskopische Erfassung des Effekts der Spannungserweichung und damit der eingebrachten Schädigung ist dennoch möglich und wird zumeist anhand uniaxialer, quasi-statischer Zugversuche untersucht, wie z. B. in [78] beschrieben. Unter anderem zeigen Kahrman et al. [79, 80] jedoch die starke Anisotropie dieses Effektes. Dazu wird eine Schädigung in Form mehrerer, uniaxialer Belastungszyklen in einem Probekörper induziert und dieser anschließend Dehnungen quer zur ursprünglichen Belastungsrichtung ausgesetzt. Trotz der Konditionierung in 0° -Richtung weisen die Proben bei um 90° zu dieser versetzten Belastungen einen ausgeprägten Spannungserweichungs-Effekt auf. Die sich einstellende Erweichungen als Verhältnis der Verformungsenergie des ersten und fünften Belastungszyklus sind nahezu identisch. Dieses Verhalten spielt bei Elastomerbauteilen, die in der Regel mehraxialen Beanspruchungen unterliegen, eine entscheidende Rolle.

2.4 Hydrostatisches Kompressionsverhalten

Elastomere werden aufgrund ihrer guten Dämpfungseigenschaften sowie der bei einigen Mischungen ausgeprägten Barriereigenschaften unter anderem als Dichtungen in Systemen eingesetzt, wobei sie dort teils hohen Drücken ausgesetzt sind. Daher ist neben dem mechanischen Verhalten das hydrostatische Kompressionsverhalten entscheidend. Dieses ist außerdem bei stark gekammerten Elastomerbauteilen, wie z. B. Fahrwerkslagerbuchsen, von großer Bedeutung [81]. Dort baut sich in der Elastomerkomponente bei anliegenden, äußeren Belastungen ebenfalls ein signifikanter, hydrostatischer Druckzustand auf.

Elastomere reagieren auf Anlegen äußerer Belastungen mit einer Gestaltänderung, also einer nahezu isochor ablaufenden Deformation. Da, im Gegensatz zu den hierzu benötigten, relativ geringen Kräften, eine Veränderung des Volumens nur unter sehr viel höheren Belastungen möglich ist. Der Kompressionsmodul ist bei Volumenänderungen entsprechend dem Schubmodul bei reiner Gestaltänderung der beschreibende Materialparameter. Aufgrund dessen, dass der Kompressionsmodul einige Größenordnungen größer als der Schubmodul ist, wird das Verhalten von Elastomeren als nahezu inkompressibel bezeichnet, was bei kleinen Deformationen zu einer Querkontraktionszahl ν nahe 0,5 führt [13, 82-84]. Unter der Voraussetzung kleiner Dehnungen ergibt sich die Querkontraktionszahl, welche als Verhältnis von Quer- zu Längsdehnung definiert ist, aus den Werkstoffkennwerten Schubmodul und Kompressionsmodul durch folgende Beziehung [83, 85]:

$$\nu = -\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11} \quad (2.22)$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K - 2G} \quad (2.23)$$

mit dem Kompressionsmodul unter anderem nach Penn [86]:

$$K = \frac{\partial p}{\partial(\Delta V/V_0)} \quad (2.24)$$

Umgekehrt tendiert der Kompressionsmodul bei einer Querkontraktionszahl nahe 0,5 gegen unendlich, oder dessen Reziproke, die Kompressibilität, gegen 0, was auch als „zero-compressibility“ bezeichnet wird [82]. Dies ist in den meisten Fällen eine ausreichende Voraussetzung zur Beschreibung des Verhaltens von Elastomeren. Eine Bestimmung des Kompressionsmoduls erfolgt in Praxis relativ selten, da dies den Einsatz einer aufwändigen Testapparatur und -prozedur voraussetzt. Unter anderem führen Adams und Gibson [87] oder Wood und Martin [88] entsprechende Messungen durch und erfassen den Zusammenhang zwischen sich einstellendem hydrostatischen Druck p und volumetrischer Dehnung J , die folgendermaßen definiert ist:

$$J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \lambda_1^3 = (1 + \varepsilon_i)^3 = 1 - \Delta V/V_0 \quad (2.25)$$

λ_i entspricht der Stauchung in der jeweiligen Koordinatenrichtung aufgrund der Druckbelastung, wobei diese unter hydrostatischer Belastung und isotropem Werkstoffverhalten identisch sind.

In Abbildung 2-4 ist der Zusammenhang zwischen volumetrischer Dehnung und hydrostatischem Druck, wie ihn z. B. Adams und Gibson [87] detektierten, schematisch dargestellt. In dem von ihnen betrachteten Druckbereich zwischen 100 MPa und 1 GPa ergibt sich ein mit zunehmender Volumenreduktion progressiv ansteigender Druckwert, was weitere Untersuchungen bestätigen [82]. Diese Druckbereiche liegen jedoch teils deutlich oberhalb derer, die in den oben beschriebenen, technischen Anwendungen vorliegen. Der dort maximal auftretende Druck beläuft sich auf 50 MPa , ist in der Regel jedoch kleiner [89].

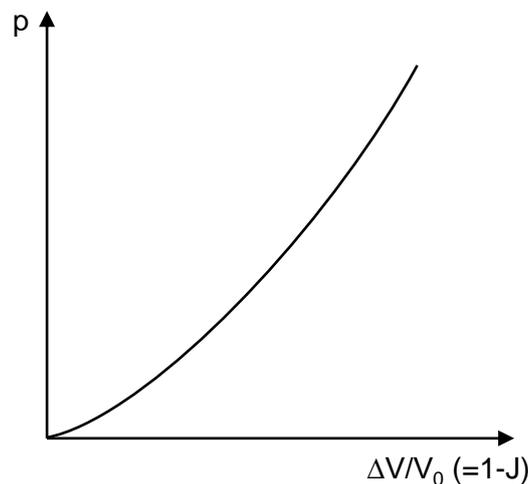


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen volumetrischer Dehnung und hydrostatischem Druck einer Elastomerprobe

Eine der wenigen Messreihen, die diesen Bereich erfassen, wurde von Bradley et al. [90] durchgeführt und ergibt den in Abbildung 2-5 dargestellten, linearen Zusammenhang zwischen Dehnung und hydrostatischem Druck, wobei die Auflösung insbesondere im niedrigen Druckbereich beschränkt ist. Bei dem angewandten Messprinzip wird eine Zylinderprobe aus Gummi in einen Metallzylinder gleichen Durchmessers eingelegt und einseitig durch einen Kolben belastet. Aufgrund der fehlenden Ausweichmöglichkeiten des Elastomers baut sich ein hydrostatischer Druckzustand auf. Eine genauere Diskussion dieses Prinzips erfolgt in Kapitel 4.1. Der so gewonnene und hier dargestellte Zusammenhang zwischen Druck und Kompression ergibt für den getesteten gefüllten NR einen konstanten Kompressionsmodul nach Gleichung (2.24) von ca. $3,3 \text{ GPa}$. Weitere Untersuchungen bezüglich des Kompressi-

onsmoduls liefern ebenfalls Werte zwischen 2 GPa und 4 GPa für mittlere bis hohe Druckbereiche bis zu 1 GPa [82, 83, 87, 88]. Holownia [83, 84] stellt für den Kompressionsmodul eine nahezu lineare Abhängigkeit zu dem in Elastormischungen eingebrachten Ruß (0 phr bis 120 phr) sowohl für NR als auch für verschiedene synthetische Kautschuktypen (Chloropren-Kautschuk (CR), Isopren-Kautschuk (IR), Butadien-Kautschuk (BR)) fest. Neben diesen Messungen wird noch der E-Modul der einzelnen Mischungen zur Ermittlung der Querkontraktionszahl nach Gleichung (2.22) bestimmt. Es zeigen sich mit wachsendem Rußanteil leicht abfallende Werte, wobei für NR mit dem höchstem Rußanteil der geringste Wert $\nu_{NR,min} = 0,498$ festgestellt wird. Der Abfall bei CR ist deutlich größer ($\nu_{CR,min} = 0,494$). Es ist festzuhalten, dass bei praxisnahen Rußanteilen (bis ca. 80 phr) der in der Literatur gegebene Richtwert $\nu = 0,499$ in guter Übereinstimmung mit den Messergebnissen steht, jedoch einer genaueren Bestimmung für obige Anwendungen bedarf.

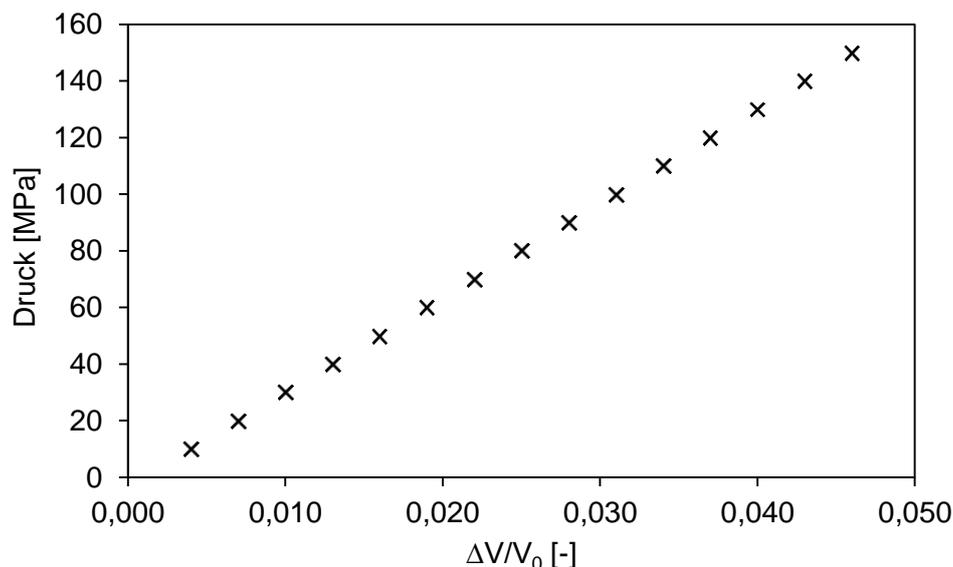


Abbildung 2-5: Ergebnisse eines hydrostatischen Kompressionsversuchs an rußgefülltem Naturkautschuk nach Bradley et al. [90]

Neben dem hydrostatischen Druckverhalten treten bei auf Zug belasteten Elastomerbauteilen, deren Flächen teilweise an starre Körper fest angebunden sind, hydrostatische Zugbeanspruchungen auf, wie beispielsweise von Dorfmann [91] gezeigt. Diese können im Elastomer durch Kavitation eine Schädigung bewirken, welche zu einer dauerhaften Änderung dessen Volumens sowie des Zug-Kompressionsmoduls führt. Die dort ablaufenden Mechanismen entsprechen zum Teil denen des Spannungserweichungs-Effekts (s. Kapitel 2.3), weshalb analog der Begriff der volumetrischen Spannungserweichung eingeführt wird. Dieser wird im

Weiteren nicht verwendet und der Begriff der volumetrischen Spannungserweichung in dieser Arbeit somit ausschließlich auf hydrostatische Kompressionszustände bezogen.

2.5 Volumetrisches Verhalten unter mechanischer Beanspruchung

Neben der volumetrischen Dehnung bzw. Stauchung aufgrund eines hydrostatischen Beanspruchungszustands, stellt sich bei Elastomeren unter nicht hydrostatischer Beanspruchung, z. B. uniaxialer Zugbeanspruchung, ebenfalls eine volumetrische Dehnung ein. Diese tritt auch bei Gummibauteilen auf, die keiner vollständigen oder zumindest teilweisen Restriktion hinsichtlich ihrer Bewegungsfreiheit unterliegen und auf eine äußere Belastung gemäß den allgemein getroffenen Annahmen mit isochoren Gestaltänderungen reagieren könnten. Dass dennoch eine Volumenänderung auftritt, ist bereits seit vorvergangenem Jahrhundert bekannt und seitdem in zahlreichen Veröffentlichungen thematisiert [29, 86, 92, 93]. Le Cam [94] gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse sowie die diesen Effekt bestimmenden Ursachen.

In der Regel werden die auftretenden, volumetrischen Effekte während eines gewöhnlichen Zugversuchs nach [78] z. B. über Dilatometer, durch Bestimmung der spezifischen Dichte oder mittels optischer Dehnungsmessung bestimmt. Schippel [95] stellt an mit Bleikugeln versetztem, durchsichtigem Gummi fest, dass sich mit Beginn der Deformation an diesen in Belastungsrichtung beidseitig kleine Leervolumina ausbilden, die somit zu einer Zunahme des Gesamtvolumens der Probe führen. Mit steigender Dehnung verstärkt sich dieser als Kavitation bezeichnete Effekt. Untersuchungen an SBR weisen zwei in gefüllten Vulkanisaten auftretende Mechanismen als Ursache der Volumenzunahme aus [96, 97]. Zum einen ist dies in dem Aufbrechen von Füllstoffaggregaten begründet, das mit Beginn der Deformation einsetzt und fortan einen gleichmäßig steigenden Beitrag liefert. Zum anderen trägt das Auflösen von Füllstoff-Elastomer-Bindungen hierzu bei, das allerdings erst bei Erreichen eines Grenzwerts der mikroskopischen Dehnungen stattfindet. Eine fortschreitende Dehnungserhöhung führt bei einer stetig wachsenden Anzahl an Polymerketten zum Ablösen, wodurch die Kavitation verstärkt wird (vgl. Kapitel 2.3). Dadurch kommt es bei gefüllten Elastomeren mit zunehmendem Füllstoffanteil zu einer deutlich stärkeren Kavitation als bei ungefüllten. Mohsen et al. [98] untersuchen SBR-Proben, Jobando und Quarles [99] NR-Proben mit Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS) zur Bestimmung des freien Volumens. Sie weisen für den jeweiligen Kautschuk einen dehnungsabhängigen Anstieg des freien Volumens und somit den Effekt der Kavitation nach.

Bei einigen Kautschukarten, u.a. Naturkautschuk, lässt sich bei ausreichend hohen Dehnungen ein gegenläufiges Phänomen beobachten, das Volumen nimmt hier ab. Dies wird von Feuchter [100] darauf zurückgeführt, dass NR bei höheren Dehnungen in Abhängigkeit von der Füllstoffzugabe zu Dehnungskristallisation neigt. Dadurch ordnen sich die Polymerketten parallel an und nehmen somit einen dichtergepackten Zustand an, was mit einer Volumenabnahme einhergeht. Daher wird an der Probe eine weniger starke Zunahme oder sogar eine Abnahme der relativen Volumenänderung festgestellt, was den Schluss zulässt, dass es sich hierbei um ein Phänomen erster Ordnung handelt. Dementsprechend ist die Kavitation eines zweiter Ordnung, das jedoch mit Beginn der Deformation auftritt. Dass die von Shinomura und Takahashi [96, 97] beschriebenen Effekte nicht einzig verantwortlich für die auftretende Kavitation sind, ergibt sich aus der Tatsache, dass Holt und McPherson [101] keine Beeinflussung der Belastungsgeschichte, also auch der Spannungserweichung, auf diese feststellten. Die beiden für das volumetrische Verhalten unter mechanischer Belastung verantwortlichen Effekte sind reversibel, d. h. bei einer Entlastung der Probe nimmt diese wieder ihr ursprüngliches Volumen ein. Chenal et al. [102] und Le Cam und Toussaint [29] untersuchen die beiden konkurrierenden Effekte an einem ungefüllten NR. Die Be- und Entlastung bei Dehnungen unterhalb derer keine Kristallisation stattfindet weist keine nennenswerte Hysterese der relativen Volumenänderung über der Dehnung auf. Sobald die zur Kristallisation notwendige Grenzdehnung überschritten ist, sinkt das Volumen ab, wobei nach Entlastung eine deutliche Hysterese festzustellen ist. Dies begründen die Autoren mit der unterschiedlichen Kinetik des Kristallisations- und Kristallschmelzvorgangs. Abbildung 2-6 zeigt schematisch die konkurrierenden Einflüsse der Kavitation und Kristallisation auf die relative Volumenänderung in Abhängigkeit von der Dehnung.

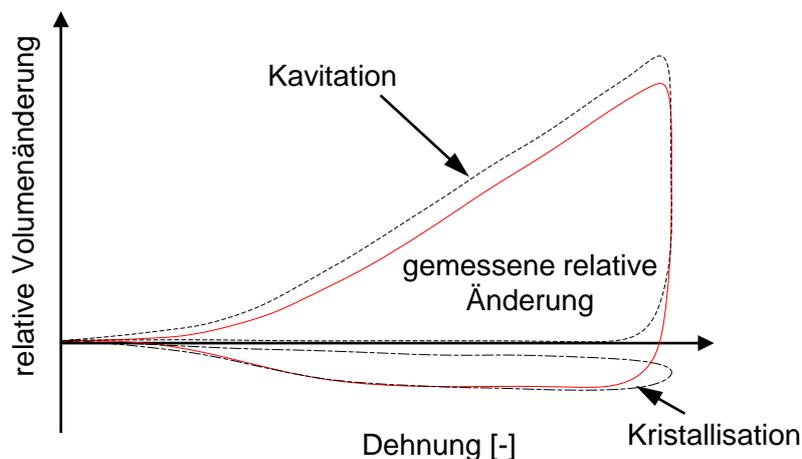


Abbildung 2-6: schematische Darstellung der konkurrierenden Effekte der relativen Volumenänderung unter mechanischer Beanspruchung nach [102]

Eine Zugabe von Füllstoffen führt zu einer deutlich verstärkten Kavitation sowie einem Herabsetzen des Grenzwertes der Dehnungskristallisation aufgrund der in 2.2.3 beschriebenen Effekte. Die Zunahme der Kavitation überwiegt und behindert dadurch teilweise auch die Dehnungskristallisation, weshalb die sich einstellende Hysterese deutlich geringer ausfällt. Le Cam und Toussaint [103] arbeiten für NR heraus, dass der Mullins-Effekt keinen Einfluss auf den Grenzwert zur Dehnungskristallisation und Kristallitschmelze hat, die Hysterese der relativen Volumenänderung nach dem ersten Belastungszyklus jedoch leicht abnimmt. Der dort betrachtete SBR weist im ersten Zyklus eine leichte Hysterese auf, welche bei anschließenden Belastungen nicht auftritt, sodass eine lineare Abhängigkeit zwischen relativem Volumen und Dehnung besteht.

3 Beschreibung des mechanischen Verhaltens

Eine Möglichkeit zur mathematischen Beschreibung des im vorherigen Kapitel zusammengefassten, mechanischen Werkstoffverhaltens stellen Materialmodellen dar, durch deren Einsatz dieses Verhalten auf Basis der Finite Elemente Methode (FEM) simuliert werden kann. Der physikalisch sinnvollen Beschreibung durch Materialmodelle liegen drei Prinzipien zu Grunde [104-107]:

- Prinzip des Determinismus: Der momentane Spannungszustand hängt nur von der momentanen und vergangenen Bewegung des Körpers ab.
- Prinzip der lokalen Wirkung: Der Spannungszustand eines materiellen Punktes wird nur durch die Deformationsgeschichte in dessen unmittelbarer Umgebung bestimmt.
- Prinzip der materiellen Objektivität: Das Materialverhalten muss unabhängig vom betrachteten Bezugssystem sein, d. h. ein Wechsel des Koordinatensystems oder Starrkörperrotationen beeinflussen das Verhalten nicht.

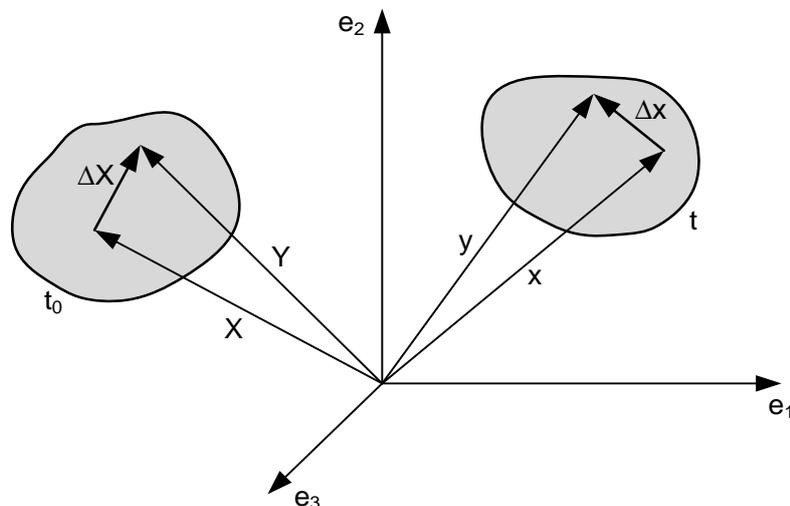


Abbildung 3-1: Bewegung eines materiellen Linienelements von der Referenz- (t_0) in die Momentankonfiguration (t)

Die in Abbildung 3-1 dargestellte Deformation eines Linienelements ΔX von der Referenz zum Zeitpunkt t_0 in die Momentankonfiguration Δx zur momentanen Zeit t wird durch den Deformationsgradienten \mathbf{F} abgebildet. Dieser beschreibt die Deformation eines Körpers unter dem Einfluss äußerer Belastungen. Bei unmittelbar nebeneinanderliegenden, materiellen Punkten verknüpft \mathbf{F} die entsprechenden materiellen Linienelemente:

$$dx = \mathbf{F} \cdot dX \quad (3.1)$$

Analog gilt für die Abbildung von Volumenelementen von der Referenz- in die Momentankonfiguration (s. auch Gleichung (2.25)):

$$dv = \det \mathbf{F} \cdot dV = J \cdot dV \quad (3.2)$$

Wobei die Determinante von \mathbf{F} der Jakobideterminante J entspricht und sich unter der Annahme inkompressiblen Werkstoffverhaltens ergibt:

$$J (= \det \mathbf{F}) = 1 \quad (3.3)$$

Der Deformationsgradient lässt sich polar in eine Rotation \mathbf{R} und eine Streckung \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} zerlegen, wobei die Rotation durch die Forderung der materiellen Objektivität keinen Beitrag zur Werkstoffbeanspruchung liefert:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (3.4)$$

Mit dem rechten \mathbf{U} bzw. linken \mathbf{V} Strecktensor werden zwei symmetrische Verzerrungstensoren, rechter \mathbf{C} und linker \mathbf{B} Cauchy-Green-Tensor, definiert:

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} = \mathbf{U}^2 \quad (3.5)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2 \quad (3.6)$$

Unter der Voraussetzung isotroper, inkompressibler, elastischer Festkörper und der Tatsache, dass keine zeitabhängigen Effekte betrachtet werden, sind im weiteren ausschließlich hyperelastische Materialmodelle vorgestellt. Nach Haupt [108] ergibt sich daraus der Spannungszustand $\boldsymbol{\sigma}(t)$ eines materiellen Punktes in Abhängigkeit vom Deformationsgradienten zu:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = p(t) \mathbf{I} + f(\mathbf{B}(t)) \quad (3.7)$$

Der erste Term stellt die Abhängigkeit der Spannung vom hydrostatischen Druck, der zweite die von der aufgebrauchten Deformation durch die zu bestimmende Funktion $f(\mathbf{B}(t))$ dar, welche ihrerseits vom Cauchy-Green-Tensor abhängt. Der über diese Funktion zu beschreibende Zusammenhang zwischen der Deformation und der sich einstellenden Spannung beruht hierbei im Allgemeinen auf:

- phänomenologischen Ansätzen für die Formänderungsenergiedichte W ,
- molekular-statistischen Betrachtungen des Werkstoffverhaltens über die freie Helmholtz-Energie Φ ,
- oder mathematischen Approximationen.

Letztere werden im Folgenden nicht weiter betrachtet. Die Grundlagen zur Theorie der Gummielastizität basierend auf phänomenologischen oder molekular-statistischen Ansätzen sind unter anderem von James und Guth [10], Ogden [109] oder Treloar [23] dargestellt. Die in Gleichung (3.7) gezeigte, additive Aufteilung der Spannungsantwort in einen vom Druck und einen von der Gestaltänderung abhängigen Anteil wird in dieser Form bereits von Flory postuliert [110]. Unabhängig vom gewählten Ansatz zur Beschreibung von $f(\mathbf{B}(t))$ ist die Aufspaltung der Energiefunktionen in einen volumetrischen und einen gestaltändernden, deviatorischen Anteil als gültig angesehen. Nach der Gibbsschen Relation gilt allgemein für die sich einstellende Spannung [105]:

$$\boldsymbol{\sigma} = 2\mathbf{B} \frac{\partial W}{\partial \mathbf{B}} = 2\mathbf{B} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{B}} \quad (3.8)$$

Allgemein gilt nach Treloar [23] unter Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für einen reversiblen Prozess:

$$\Phi = W - T \cdot s \quad (3.9)$$

Zur Berechnung der Spannung nach Gleichung (3.8) ist der Cauchy-Green-Tensor über Verzerrungsgrößen anzugeben. Eine Möglichkeit hierzu ist die von Mooney [111] eingeführte Beschreibung durch die drei Invarianten des Tensors, welche für den linken und rechten gleich sind. Diese sind für den linken Cauchy-Green-Tensor \mathbf{B} wie folgt definiert und können durch Ersetzen des linken durch den rechten Cauchy-Green-Tensor \mathbf{C} gleichermaßen bestimmt werden. Alternativ hierzu kann nach Valanis und Landel [112] eine Beschreibung über die Hauptverstreckgrade λ_i erfolgen:

$$I_1 = \mathbf{B} : \mathbf{I} = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \quad (3.10)$$

$$I_2 = \frac{1}{2} (I_1^2 - \mathbf{B} : \mathbf{B}) = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 \quad (3.11)$$

$$I_3 = \det \mathbf{B} = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = J \quad (3.12)$$

Um eine getrennte Formulierung des deviatorischen und volumetrischen Anteils des Materialmodells zu ermöglichen, wird der Deformationsgradient \mathbf{F} in gleicher Weise aufgespalten, mit dem deviatorischen Anteil:

$$\bar{\mathbf{F}} = J^{-1/3} \cdot \mathbf{F} \quad (3.13)$$

sodass

$$\det \bar{\mathbf{F}} = 1 \quad (3.14)$$

Daraus ergibt sich für die entsprechenden Verstreckgrade:

$$\bar{\lambda}_i = J^{-1/3} \cdot \lambda_i \quad (3.15)$$

Allgemein gilt unabhängig von der Basis der verwendeten Energiedichtefunktion, dass sich diese gemäß Gleichung (3.7) additiv in einen gestalt- und einen volumenändernden Anteil aufspalten lässt:

$$W^{ges} = W(\bar{I}_1, \bar{I}_2) + W^{vol}(J) \quad (3.16)$$

Der volumetrische Anteil hängt dabei ausschließlich von der dritten Invariante des Cauchy-Green-Tensors ab (s. Gleichung (3.12)), wohingegen der erste Summand durch volumenerhaltende Größen beschrieben ist. Dies bildet die Basis für eine Vielzahl an Materialmodellen zur Beschreibung des hyperelastischen Werkstoffverhaltens von Elastomeren. Eine Zusammenfassung einiger, gängiger Materialmodelle ist z. B. in [106] oder [113] zu finden. Ein von den

beiden Materialparametern C_{10} und C_{01} und den deviatorischen Invarianten \bar{I}_1 und \bar{I}_2 , welche sich aus den Gleichungen (3.10) - (3.12) unter Anwendung von Gleichung (3.15) ergeben, abhängiges Modell nach Mooney und Rivlin lautet [111]:

$$W = C_{10}(\bar{I}_1 - 3) + C_{01}(\bar{I}_2 - 3) \quad (3.17)$$

Daneben entwickelt unter anderem Ogden [109, 114, 115] ein Modell basierend auf der Abhängigkeit der Formänderungsenergiedichte von den Hauptverstreckgraden sowie den Materialparametern μ_i und α_i :

$$W = \sum_{i=1}^N \frac{2\mu_i}{\alpha_i} \left(\bar{\lambda}_1^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_2^{\alpha_i} + \bar{\lambda}_3^{\alpha_i} - 3 \right) \quad (3.18)$$

Weitere Formulierungen der Formänderungsenergiedichte zur Materialmodellierung sind unter anderem von Wu und van der Giessen [116, 117], basierend auf einer kompletten Netzwerkbeschreibung als Weiterentwicklung des Kettenmodells, oder von Gent [118] gegeben. Auf dessen Modellierungsansatz beruhen wiederum zahlreiche weitere Ansätze, wie z. B. nach Idrissa et al. [119]. Im Gegensatz zu diesen beschreiben Arruda und Boyce [120] mittels Langevin-Statistik ein auf molekular-statistischer Theorie beruhendes, nicht-gaußsches Acht-Kettenmodell mit den Materialparametern C_i :

$$W = \sum_{i=1}^5 C_i (\bar{I}_1^i - 3^i) \quad (3.19)$$

Kilian verwendet die Analogie im Aufbau der Zustandsgleichungen idealer Gase und Elastomere, um darauf basierend aus der van der Waals-Gleichung realer Gase eine Spannungs-Dehnungsbeziehung für reale Elastomere herzuleiten [121-123]. Daraus resultiert folgendes Materialmodell:

$$W = \mu \left[-(\lambda_m^2 - 3)(\ln(1 - \eta) + \eta) - \frac{2}{3} a \left(\frac{\tilde{I} - 3}{2} \right)^{3/2} \right] \quad (3.20)$$

mit dem maximalen, endlichen Verstreckgrad der Polymerketten λ_m , dem globalen Materialparameter a , der die Wechselwirkungen zwischen den Ketten beschreibt, sowie β als Skalierungsfaktor zwischen erster und zweiter Invariante:

$$\tilde{I} = (1 - \beta)\bar{I}_1 + \beta\bar{I}_2$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{\lambda_m^2 - 3}}$$

Eine Einbeziehung der Undurchdringbarkeit und somit der gegenseitigen Behinderung benachbarten Polymerketten bei der Einnahme bestimmter Konformationen führt zu einer realistischeren Beschreibung des Werkstoffverhaltens von Elastomeren. Die möglichen Konformationen, die aufgrund der umliegenden Ketten eingenommen werden können, liegen innerhalb eines Konformationsschlauchs. Basierend auf diesem Ansatz beschreiben Straube und Heinrich [124] ein Modell, welches eine Abhängigkeit der Dimension der Konformationsschläuche von der Deformation in einer Spannungs-Dehnungsbeziehung abbildet und daher als Tube-Modell bezeichnet wird. Die Modellierung mit physikalisch motivierten Materialparametern bietet den Vorteil, dass anhand einer Kalibrierung des Modells, z. B. durch uniaxiale Zugversuche, verschiedene, vom uniaxialen Fall abweichende Belastungszustände abgebildet werden können [125]. Steinmann et al. [126] sowie Hossein und Steinmann [127] untersuchen eine Vielzahl der veröffentlichten, phänomenologisch und mikro-mechanisch motivierten Materialmodelle hinsichtlich deren Simulationsgüte. Die Grundlage hierzu bilden die von Treloar [128] ermittelten Spannungs-Dehnungszusammenhänge eines schwefelvernetzten Elastomers für rein uniaxiale, reine Schub- (pure shear) sowie äquibiaxiale Belastungen. Die Materialparameter werden für jeweils eine Belastungsart bestimmt und zur Simulation der anderen beiden Fälle genutzt. Als Kriterium der Simulationsgüte der jeweiligen Modelle dient die Abweichung der Ergebnisse von den Messwerten der entsprechenden Belastungsfälle. Diese Untersuchungen weisen für das Tube-Modell die höchste Simulationsgüte und eine sehr gute Ergebnisqualität für alle Belastungen nach. Daher wird eine Variante des Modells neben einigen Erweiterungen im Folgenden vorgestellt und zu FE-Simulationen herangezogen.

Diese Modelle und zahlreiche weitere, zum Teil Weiterentwicklungen dieser, werden eingesetzt, um das Werkstoffverhalten von Elastomeren zu beschreiben. Allen Ansätzen gemein ist,

dass sie eine Beschreibung des ideal elastischen Verhaltens ungefüllter Elastomere darstellen und über die in Kapitel 2.2.3 gegebenen Beziehungen angepasst werden können. In Praxis wird die zur Simulation des Werkstoffverhaltens benötigte Kalibrierung durch Versuche an Elastomeren der gewünschten und später einzusetzenden Zusammensetzung durchgeführt, um die Verstärkungswirkung der Füllstoffe direkt miteinzubeziehen. Daneben gibt es eine Vielzahl an Ansätzen, die das visko-hyperelastische Verhalten, teilweise unter Einbeziehung von z. B. Alterungseffekten von Elastomeren abbilden. Diese werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Neben der Abbildung des isochoren Anteils sind eine Reihe von Ansätzen zur Beschreibung des volumetrischen Anteils veröffentlicht, wovon einige in Kapitel 3.2 angegeben und bewertet werden.

3.1 Tube-Modell zur Beschreibung des deviatorischen Anteils

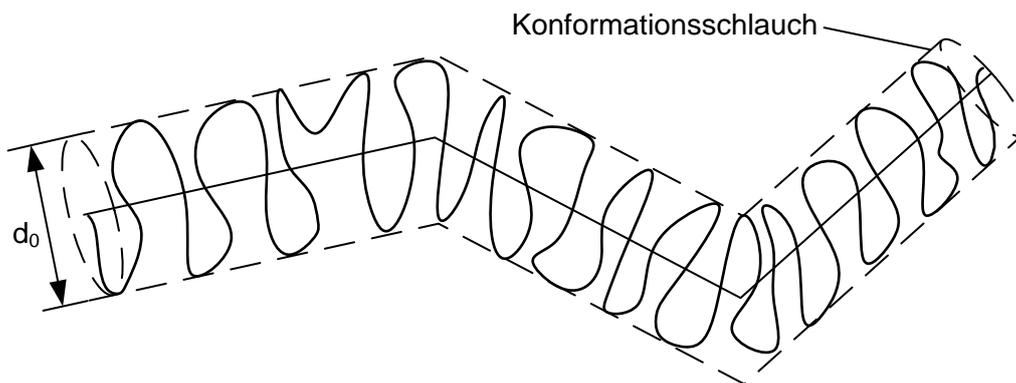


Abbildung 3-2: schematische Darstellung des Tube-Modells (d_0 : Durchmesser des Konformationsschlauchs)

Die schematische Darstellung einer Polymerkette und dem in diesem Modell angenommenen Konformationsschlauch ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Alle möglichen Konformationen, die diese Kette einnehmen kann, liegen aufgrund der Behinderungen durch benachbarte Ketten innerhalb dieses Schlauchs. Die grundlegende Gleichung zur Beschreibung der dehnungsabhängigen Spannung geht auf Straube und Heinrich [124] bzw. Heinrich und Vilgis [129] zurück. Danach ergibt sich die Spannung im Fall einer uniaxialen Deformation unter Annahme eines inkompressiblen Werkstoffverhaltens zu:

$$\sigma = \left(G_c + G_e \frac{\lambda^{\alpha\beta} - \lambda^{-2\alpha\beta}}{\alpha\beta (\lambda^2 - \lambda^{-1})} \right) \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.21)$$

Der Deformationsexponent α kann nach [130, 131] für das Röhrenmodell gleich 0,5 gesetzt werden. β stellt einen Materialparameter dar, der zwischen 0 und 1 liegt und sich im nichtgequollenen Zustand zu 1 ergibt. Die beiden Modulwerte G_i können über das physikalische Netzwerk berechnet werden und sind vom Füllstoffanteil abhängig [129]:

$$G_c(\varphi) = G_c \cdot (1 - \varphi) + k_B T v_n \varphi \quad (3.22)$$

$$G_e(\varphi) = \frac{v_s k_B T}{4\sqrt{6}d_0^2} \quad (3.23)$$

Wobei k_B die Boltzmann-Konstante, φ den Füllstoffanteil, T die Temperatur und v_n die Dichte der Netzstellen darstellen. Der den Einfluss der Vernetzung widerspiegelnde Modulwert G_c ergibt sich im ungefüllten Zustand nach Gleichung (2.3), wobei dieser keine Unterscheidung zwischen physikalischen und chemischen Verbindungen trifft. Der zweite Wert G_e beschreibt den Einfluss der Verschlaufungen der Polymerketten in Abhängigkeit des Füllstoffanteils auf den Modul, wobei v_s der Dichte der Kettensegmente und d_0 dem mittleren Durchmesser der Schläuche entsprechen. Beide Modulwerte können durch Auftragen der Mooney-Spannung σ_M über $f(\lambda)$, dem sogenannten Mooney-Plot, der aus Gleichung (3.21) hervorgeht, für kleine und mittlere Dehnungen bestimmt werden:

$$f(\lambda) = \frac{\lambda^{\alpha\beta} - \lambda^{-2\alpha\beta}}{\alpha\beta (\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (3.24)$$

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = \left(G_c + G_e \frac{\lambda^{\alpha\beta} - \lambda^{-2\alpha\beta}}{\alpha\beta (\lambda^2 - \lambda^{-1})} \right) \quad (3.25)$$

G_c entspricht dem theoretischen Schnittpunkt des linearen Bereichs mit der Spannungsachse für $f(\lambda) = 1$ und G_e ergibt sich als die Steigung in diesem Bereich kleiner bis moderater Dehnungen [129]. Die Bestimmung von G_c sowohl für gefüllte als auch ungefüllte Elastomere ermöglicht nach Gleichung (3.22) die Berechnung von v_n . Beide Materialparameter werden zur Kalibrierung des Materialmodells im Folgenden jedoch anhand der aus Werkstoffprüfungen gewonnenen Messdaten ermittelt. Der Parameter β kann nach bei langen Ausgangsketten gleich 1 gesetzt werden [132, 133]. Eine allgemein gültige Formulierung der durch Integrati-

on aus Gleichung (3.21) resultierenden spezifischen freien Energie zum Einsatz in FE-Berechnungen, erweitert zur Anwendung auch bei großen Dehnungen, ergibt sich nach [106]:

$$\Phi = \Phi_C + \Phi_{Tube} = \frac{1}{2} G_c \left(\frac{I_1(1-\alpha^2)}{1-\alpha^2 I_1} + \ln(1-\alpha^2 I_1) \right) + \frac{2}{\beta^2} G_e (\lambda_1^{-\beta} + \lambda_2^{-\beta} + \lambda_3^{-\beta} - 3) \quad (3.26)$$

Hierbei beschreibt Φ_C den Beitrag der chemische Netzknoten und Φ_{Tube} den entsprechenden Anteil aufgrund von Verschlaufungen und damit einhergehenden, gegenseitigen Behinderungen. Eine ähnliche Formulierung hierzu inklusive der numerischen Umsetzung geben Heinrich und Kaliske [134, 135] an. Zur Beschreibung der Verstärkungswirkung von in das Elastomer eingebrachten Füllstoffen wird in Gleichung (3.26) der modifizierte Verstreckgrad λ' aus Gleichung (2.16) eingesetzt. Als Alternative hierzu geben Klüppel und Schramm [136] einen physikalisch begründeten Ansatz an, der auch eine Beschreibung des Mullins-Effekts ermöglicht. Sie geben die freie Energiedichte bzw. die sich daraus ergebende Spannung bei uniaxialer Belastung, zurückgeführt auf Edwards und Vilgis [137], folgendermaßen an [138]:

$$W = \frac{1}{2} G_c \left(\frac{\left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \left(1 - \frac{T_e}{n_e} \right)}{1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right)} + \ln \left(1 - \frac{T_e}{n_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \right) \right) + 2G_e \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^{-1} - 3 \right) \quad (3.27)$$

$$\sigma = G_c (\lambda - \lambda^{-2}) \left(\frac{1 - T_e / n_e}{\left(1 - \frac{T_e}{n_e} (\lambda^2 + 2 / \lambda - 3) \right)^2} - \frac{T_e / n_e}{1 - \frac{T_e}{n_e} (\lambda^2 + 2 / \lambda - 3)} \right) + 2G_e (\lambda^{-1/2} - \lambda^{-2}) \quad (3.28)$$

T_e gibt hierbei den vernetzungsabhängigen sogenannten Langley-Einfangfaktor an, der den Anteil an elastisch aktiven Verhakungen beschreibt, n_e steht für die Anzahl an Kettensegmenten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verschlaufungen und ist somit polymerspezifisch. Anstelle des Quotienten n_e/T_e wird auch die Anzahl an statistischen Kettensegmenten zwischen zwei Netzknoten n als Maß für die endliche Kettendehnung im Modell eingesetzt und kann experimentell anhand der Spannungs-Dehnungskurven bestimmt werden [136]. Diese entspricht dem Kehrwert von α^2 aus Gleichung (3.26), wobei β gleich 1 gesetzt wird.

3.2 Ansätze zur Beschreibung des volumetrischen Anteils

Die im vorangegangenen Teil zusammengefassten, deviatorischen Ansätze zur Modellierung von Elastomeren beschreiben deren hyperelastisches Werkstoffverhalten für einen Großteil der Anwendungsfälle mit hoher Güte. Dies betrifft insbesondere das Spannungs-Dehnungsverhalten und somit die korrekte Bestimmung der sich unter äußeren Belastungen einstellenden Rückstellkräfte unter der Annahme inkompressiblen Werkstoffverhaltens. Eine Voraussetzung hierfür ist, dass die Elastomerkomponente keinen Einschränkungen hinsichtlich ihrer Bewegungsfreiheit unterliegt und somit nahezu ausschließlich mit einer Gestaltänderung auf die Belastung reagieren kann. Dies trifft unter anderem auf uniaxiale Zugversuche oder auf äquibiaxiale Streckversuche zu, wie z. B. in [126] und [127] gezeigt. Eine Deformation quer zur Belastungsrichtung ist hiermit jedoch nicht korrekt abzubilden, da das in Kapitel 2.5 beschriebene volumetrische Verhalten nicht berücksichtigt wird. Es baut sich bei jeder mechanischen Belastung ein moderater, hydrostatischer Beanspruchungszustand auf, der z. B. im Fall uniaxialer Zugbeanspruchung zum gezeigten volumetrischen Verhalten führt und zur Spannungsberechnung beiträgt. Es wird unter anderem von Penn [86] gezeigt, dass die in [93] für inkompressibles Werkstoffverhalten aufgestellten Spannungsbeziehungen

$$\sigma_i = \lambda_i \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} - p \quad (3.29)$$

bei höheren Verstreckgraden keine korrekten Werte liefern, und daher ein Term zur Beschreibung des volumetrischen Anteils zu ergänzen ist. Das ist in besonderem Maße der Fall, wenn die Elastomere einem signifikant höheren hydrostatischen Druck ausgesetzt sind, wie beispielsweise bei Dichtungen. Außerdem tritt dies bei stark gekammerten Elastomerbauteilen auf, wie der in Abbildung 3-3 dargestellten Fahrwerkslagerbuchse. Das Einpressen der Buchse z. B. in Querstreben oder Querlenker von Kraftfahrzeugen, welches als Kalibrierung bezeichnet wird, führt zur radialen Stauchung der äußeren Schale (F_K). Dadurch wird ein Großteil der Elastomerkomponente ebenfalls gestaucht ohne die Möglichkeit einer Entlastung quer zur Beanspruchungsrichtung, wodurch sich ein hydrostatischer Druckzustand aufbaut. Im Betriebsfall kommt es zu einer relativen Verschiebung von innerer und äußerer Metallkomponente (F_r), was einseitig zu einer weiteren Erhöhung des hydrostatischen Drucks führt. Die in Abbildung 3-3 gezeigten Simulationsergebnisse weisen den Einfluss des volumetrischen Teils der gewählten Energiedichtefunktion nach, da einzig der Kompressionsmodul bei den einzelnen Simulationen verändert wird [81]. Die Simulation sind mit der Software Abaqus

durchgeführt, wobei das dort implementierte Modell nach Kilian (s. Gleichung (3.20)) zum Einsatz kommt. Die übrigen, an Daten uniaxialer Zugversuche ermittelten Materialparameter sind konstant gehalten. Die hohe Sensitivität der Ergebnisse bezüglich der Wahl des Kompressionsmoduls bestätigt die Notwendigkeit der Formulierung eines volumetrischen Anteils sowie der genauen Kenntnis des Verhaltens von Elastomeren unter hydrostatischem Druck. Dies wird unter anderem von Horgan und Murphy [139] anhand von Versuchen an hohlen Zylindern bestätigt. Diese stellen bei überlagerten Belastungen durch uniaxialen Zug und gleichzeitiger Druckbelastung durch Aufblasen des Zylinderhohlraums einen signifikanten Einfluss der Kompressibilität auf das Simulationsergebnis fest.

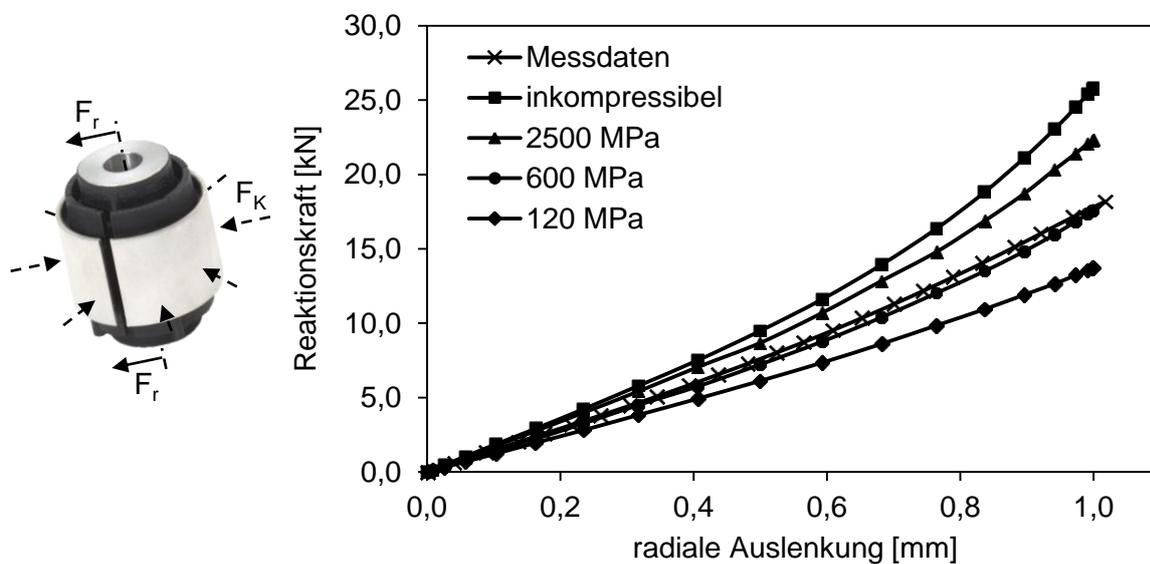


Abbildung 3-3: Fahrwerkslagerbuchse (Vorwerk Autotec GmbH & Co KG) mit Darstellung der anliegenden Belastungen (links), Einfluss des Kompressionsmoduls auf FE-Simulationsergebnisse (rechts) nach [81]

Zur Modellierung des volumetrischen Ansatzes gilt für die Cauchy-Spannung nach Ogden [93] unter Verwendung der Verstreckgrade aus Gleichung (3.15) für einen leicht kompressiblen Werkstoff:

$$J\sigma_i = \frac{2}{3} \bar{\lambda}_i \frac{\partial W}{\partial \bar{\lambda}_i} - \frac{1}{3} \bar{\lambda}_j \frac{\partial W}{\partial \bar{\lambda}_j} - \frac{1}{3} \bar{\lambda}_k \frac{\partial W}{\partial \bar{\lambda}_k} + J \frac{\partial W}{\partial J} \quad (3.30)$$

Der hydrostatische Teil der Spannung ergibt sich unmittelbar zu [86, 93]:

$$\frac{1}{3} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) = \frac{\partial W}{\partial J} \quad (3.31)$$

Basierend hierauf gibt Ogden [93] eine Definition des Kompressionsmoduls als isotropen Kennwert, der sich damit auf Basis der linearen Theorie der Elastizität unabhängig von den Verstreckgraden λ_i ergibt:

$$\frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial J} \text{tr}(\boldsymbol{\sigma}) = \frac{\partial^2 W}{\partial J^2} = K \quad (3.32)$$

Weiterhin ergibt sich der volumetrische Anteil W^{vol} aus Gleichung (3.16) als Produkt des konstanten Kompressionsmoduls K mit einem Funktional $g(J)$ zur Beschreibung des volumetrischen Verhaltens. Aufgrund der Forderung, dass sowohl die Energiedichte als auch die Spannung in der Referenzkonfiguration gleich 0 sind, sowie der Bedingung aus Gleichung (3.32), gilt für das Funktional g :

$$g(1) = g'(1) = 0 \quad \text{und} \quad g''(1) = 1 \quad (3.33)$$

Murnaghan [140] gibt eine grundlegende Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Druck und Volumenreduktion über die Kompressibilität κ und den Materialparameter β an:

$$p = \frac{1}{\beta \kappa} \left[(V_0/V)^\beta - 1 \right] \quad (3.34)$$

Daraus ergibt sich unter anderem nach Peng und Landel [141] für $\beta = 1$ die folgende Beziehung für den volumetrischen Anteil der Energiedichtefunktion:

$$W^{vol} = \frac{K}{2} (J - 1)^2 \quad (3.35)$$

Auf dieser Grundlage schlägt Ogden [82, 142] folgende Gleichung zur Beschreibung des volumetrischen Anteils der Spannung und somit des hydrostatischen Drucks vor, welche die hydrostatischen Druckexperimente von Adams und Gibson [87] sehr gut abbildet:

$$p = -K g'(J) = -K \frac{1}{9} (J^{-1} - J^{-10}) \quad (3.36)$$

Hartmann und Neff [143] fassen einige der in Literaturquellen gegebenen Ansätze zusammen, unter anderem [140, 142, 144-146], und schlagen einen weiteren Ansatz vor, welcher ebenfalls die in (3.33) gegebenen Bedingungen erfüllt. Außerdem vergleichen sie die Ansätze hinsichtlich deren Abbildungsgüte von hydrostatischen Druckversuchen. Bei moderaten Volumendehnungen ergibt sich:

$$W^{vol} = K \frac{1}{50} (J^5 + J^{-5} - 2) \quad (3.37)$$

In Abbildung 3-4 ist die sich entsprechend der Volumendehnung einstellende, hydrostatische Spannung von vier verschiedenen Ansätzen gezeigt, wobei lediglich der Ansatz von Hartmann und Neff die Konvexitätsbedingung erfüllt. Die hier dargestellten Spannungen unterscheiden sich bei größeren Volumendehnungen deutlich, sowohl für Kompression als auch Expansion. Die in technischen Anwendungen auftretenden Werte liegen in der Regel um 1, also im Bereich kleiner Volumendehnungen, sodass sich die gewählten Ansätze weniger stark voneinander unterscheiden. Anhand der in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse werden diese Ansätze hinsichtlich der Abbildungsgüte des volumetrischen Verhaltens sowohl unter hydrostatischer Druckbeanspruchung als auch bei uniaxialem Zug bewertet.

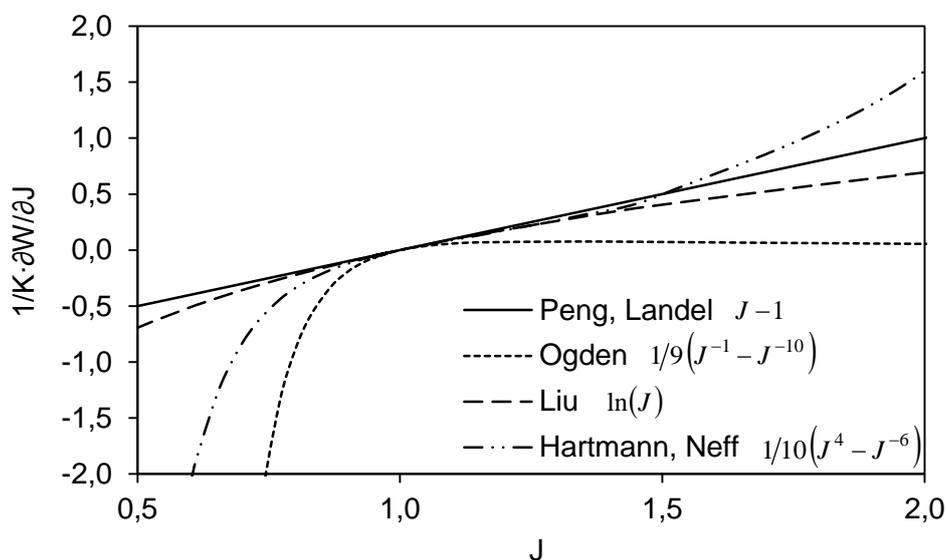


Abbildung 3-4: Vergleich ausgewählter, volumetrischer Ansätze zur Beschreibung des volumetrischen Spannungsanteils

Penn [86] zeigt Einschränkungen des Ansatzes aus Gleichung (3.35), da höhere Dehnungen, in diesem Fall größer 50 %, zu hohen Abweichungen bei der Beschreibung des volumetrischen Verhaltens unter uniaxialer Zugbeanspruchung führen. Aufgrund dieser dehnungsabhängigen Kompressibilität definieren Peng und Landel [141] eine relative Kompressibilität, welche die durch unterschiedliche Dehnungen entstehende Anisotropie berücksichtigt:

$$\bar{K}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \frac{K}{(\bar{I}_1/\bar{I}_2)^n} \quad (3.38)$$

Die von Penn erzielten Ergebnisse werden von Horgan und Murphy [147, 148] bestätigt. Sie weisen nach, dass der gezeigte Ansatz hydrostatische Druckzustände – bei Volumendehnungen $J \geq 0,95$ – ebenso wie die volumetrischen Dehnungen unter Zugbelastung bis zu moderaten Dehnungen von ca. 100 % sehr gut abbildet. Bei größeren Dehnungen trifft dies weder auf diesen noch auf höherwertige Ansätze (s. Abbildung 3-4) zu. Eine gute Beschreibungsgüte beider Belastungszustände mittels des linearen Ansatzes erfordert unterschiedliche Kompressionsmodulwerte. Für hydrostatische Druckversuche ergibt sich ein Wert von ca. 2,5 GPa, wohingegen eine lineare Regression für die Abbildung der Zugversuche einen Wert von 2 GPa liefert. Daraus wird geschlossen, dass diese Ansätze keine geeignete Möglichkeit bieten, die Zusammenhänge zwischen volumetrischem Verhalten und sich einstellender Spannung durch einen Materialparametersatz abbilden zu können. Dies trifft insbesondere auf die nicht-lineare Beziehung zwischen Volumenänderung und Cauchy-Spannung zu. Basierend auf diesen Ergebnissen schlagen Horgan und Murphy eine zweigeteilte Formulierung des volumetrischen Teils vor, die zwischen Volumenzunahme ($J > 1$) und Volumenabnahme ($J \leq 1$) unterscheidet [147]:

$$W^{vol} = \frac{K}{2}(J-1)^2, \quad J \leq 1 \quad (3.39)$$

$$W^{vol} = \int \frac{K(J-1)}{1+b(J-1)+c(J-1)^2} dJ, \quad J > 1 \quad (3.40)$$

Gleichung (3.40) mit den dimensionslosen Materialparametern b und c ist konvex und erfüllt somit die von Hartmann und Neff gestellten Bedingungen. Ein sich hieraus ergebender Vorteil ist die Verwendung eines Kompressionsmodulwertes sowohl für eine Zunahme als auch

eine Reduktion des Volumens [143]. Die hier vorgestellten Ansätze werden bezüglich der Abbildung des hydrostatischen Druckverhaltens und des volumetrischen Verhaltens unter uniaxialer Zugbeanspruchung in Kapitel 6 bewertet. Außerdem wird das Verhalten von Gummi-Metall-Hybridbauteilen unter Zug- und Druckbelastung mit diesen Ansätzen abgebildet.

4 Elastomere unter hydrostatischem Druck – Prüfaufbau und Versuchsdurchführung

Im vorangegangenen Kapitel 3 wird der Einfluss der Kompressibilität auf das Verhalten von Elastomeren unter vollständigen oder teilweisen hydrostatischen Druckzuständen herausgearbeitet. Insbesondere der sich im Betriebszustand der in [81] betrachteten Fahrwerkslagerbuchsen (s. Abbildung 3-3) einstellende, mehraxiale Beanspruchungszustand führt aufgrund der stark gekammerten Elastomerkomponente zu lokal hohen, hydrostatischen Druckwerten und dadurch hervorgerufenen Volumenänderungen. Die theoretische Beschreibung und damit die FE-Simulation dieses Verhaltens erfordert die Kenntnis oder Bestimmung des Kompressionsmoduls als ein entscheidender Materialparameter. Außerdem trägt eine Betrachtung des mechanischen Verhaltens, z. B. in Form uniaxialer Zugversuche, unter allseitigem Druck zu einer verbesserten Abbildung und Vorhersagegüte dieser bei. Hierzu wird in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über den Stand der Technik bezüglich der Untersuchung von Elastomeren unter hydrostatischem Druck gegeben sowie eine daraus abgeleitete Konzeption eines Prüfstandes. Weiterhin sind erste Versuche sowie deren Auswertung beschrieben.

4.1 Stand der Technik

Es existiert eine Reihe von Methoden zur Messung der Kompressibilität von Polymeren und speziell von Elastomeren. Matsuoka und Maxwell [149] stellen eine Apparatur vor, die es ermöglicht, mit einem Messaufbau sowohl den Elastizitätsmodul als auch den Kompressionsmodul einer Probe zu bestimmen. Das Prinzip beruht darauf, dass in einen metallischen Hohlzylinder mit einem Innendurchmesser von $6,35\text{ mm}$ eine Probe vom Durchmesser $6,3\text{ mm}$ eingelegt wird. Die Kammer wird von beiden Seiten mit Stahlkolben ($\varnothing = 6,35\text{ mm}$) geschlossen, welche die eingelegte Probe während des Versuchsablaufs komprimieren. In der ersten Kompressionsphase unterliegt die Probe keiner Einschränkung und reagiert somit auf die uniaxiale Druckbelastung durch radiales Ausweichen. Der in diesem Bereich gemessene Zusammenhang zwischen Kraft und Längenänderung der Probe ergibt nach Gleichung (2.2) den E-Modul. Nach Anlegen der Probe an die Zylinderwand beginnt die zweite Phase, in der sich durch die Behinderung von Deformationen quer zu Belastungsrichtung ein hydrostatischer Druck aufbaut. Die zur weiteren Kompression und somit zum Zusammendrücken der Stahlzylinder benötigte Kraft ebenso wie der sich daraus ergebende Kompressionsmodul übersteigen die Werte der ersten Phase um einige Größenordnungen. Aus den so ermittelten

Werkstoffkennwerten kann unmittelbar nach Gleichung (2.22) die Querkontraktionszahl bestimmt werden. Diese Methode wird unter anderem von Warfield et al. [150, 151] angewandt und bestätigt eine gute Ergebnisqualität für viskoelastische Werkstoffe und insbesondere für amorphe Polymere. Einen ähnlichen Ansatz zur Bestimmung der Kompressibilität bzw. der Querkontraktion von Elastomeren wählen Wood und Martin [88]. Im Unterschied zur ersten vorgestellten Methode kommt hier lediglich ein Zylinder zur Kompression der Probe zum Einsatz, was einen geringeren Aufwand bei größerer Messgenauigkeit bedeutet. Die in die Kammer einzulegende Elastomerprobe weist einen geringeren Durchmesser als diese auf, sodass ebenfalls zwei Werkstoffparameter bestimmt werden können und dadurch eine Berechnung der Querkontraktion ermöglicht wird. Holownia [83] greift diese Methode auf, um die Kompressionseigenschaften sowie Querkontraktionszahlen von Elastomeren mit unterschiedlichen Rußgehalten zu bestimmen. Beide Ansätze sehen eine Bestimmung des Kompressionsmoduls unter Kontakt zwischen Zylinderwand und Probe vor, wodurch eine ausreichende Schmierung der Probe zur deutlichen Reduktion von Reibeffekten vorgesehen werden muss. Die verwendeten Schmiermittel dürfen hierbei keine Auswirkungen auf das betrachtete Elastomer haben, also dieses nicht zersetzen oder dessen Eigenschaften ändern. Aufgrund der hohen Anforderungen an den Prüfaufbau und die Toleranzen von Zylinder und Probe sowie den beschriebenen Herausforderungen bei der Versuchsdurchführung wird dieses Messprinzip bei der Durchführung dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Neben der Messung des Moduls bei hydrostatischen Belastungszuständen kann alternativ hierzu eine indirekte Bestimmung des Kompressionsmoduls anhand der bei uniaxialen Zugversuchen erfassten Daten erfolgen. Durch den Einsatz von optischen Dehnungsmessverfahren z. B. über Grauwertkorrelation oder Lasermessung wird eine Aufnahme der Längs- ebenso wie der Querdehnung ermöglicht, wie unter anderem in [152, 153] angewandt. Aus diesen lässt sich, unter der Annahme eines isotropen Werkstoffverhaltens quer zur Belastungsrichtung, die Querkontraktionszahl nach Gleichung (2.22) bestimmen, die zusammen mit dem für den linearen Deformationsbereich ermittelten Elastizitätsmodul nach Gleichung (2.23) eine Berechnung des Kompressionsmoduls erlaubt. Die in diesem Fall hervorgerufene Beanspruchung wirkt allerdings nicht hydrostatisch und wird daher nicht zur Bestimmung der Kompressionsmoduls angewandt. Der Einfluss dieser Belastung ist durch die Dehnungserfassung bei uniaxialen Zugversuchen herauszuarbeiten und den Ergebnissen von hydrostatischen Experimenten gegenüberzustellen.

Ein weiteres Prinzip zur Erfassung des Zusammenhangs zwischen Druck und volumetrischer Dehnung von Elastomeren stellt Klatt [154] vor. Eine Probe wird in eine fluidgefüllte Kammer gelegt und ist allseitig von dem eingesetzten Fluid umschlossen, welches i.d.R. Silikonöl oder Wasser ist. Eine anschließende, definierte Reduktion des Kammervolumens bewirkt einen Druckanstieg, der mittels Sensoren detektiert wird. Daraus lässt sich nach Gleichung (2.24) der Kompressionsmodul bestimmen. Diese Methode erfordert allerdings eine vollständige Evakuierung der in der Kammer befindlichen Luft, da diese aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Kompressibilität das Messergebnis deutlich beeinflusst.

Daneben gibt es eine Reihe weiterer Verfahren zur Bestimmung des dynamischen Kompressionsmoduls. Dies wird z. B. aus den Ergebnissen dynamisch-mechanischer Analysen (DMA) realisiert [155]. Unter anderem nutzen Hartmann und Jarzynski [156] die Ultraschall-Immersion-Methode zur Bestimmung des dynamischen Kompressionsmoduls durch die Messung der Geschwindigkeiten von Longitudinal- und Transversalwellen in Festkörpern. Ähnlich der Methode nach Klatt [154] bestimmen Holownia und James [157] den dynamischen Kompressionsmodul an einer in eine fluidgefüllte Kammer eingebrachten Elastomerprobe. Eine zweite, gleichgroße und ebenfalls gefüllte Kammer ohne Probe wird als Referenz neben der ersten angebracht. Ein durch beide Kammern laufender Zylinder mit Querschnittsprung oszilliert und verändert somit frequenzabhängig das Volumen in den Kammern in gleichem Maße. Die gemessene Druckdifferenz zwischen beiden Kammern sowie deren zeitliche Verzögerung aufgrund viskoelastischer Effekte beschreibt den dynamischen Kompressionsmodul sowie den Verlustmodul im betrachteten Frequenzbereich.

Die Möglichkeit zur Durchführung uniaxialer Versuche unter hydrostatischer Druckbelastung wird in keiner dem Autor bekannten Publikation beschrieben, und ist daher bei der Entwicklung des Prüfstandes eingehend zu untersuchen. Aufgrund des einfachen Aufbaus und der Möglichkeit, beliebige hydrostatische Druckzustände einzustellen, wird zur Bestimmung des hydrostatischen Kompressionsverhaltens das Prinzip einer fluidgefüllten Kammer ausgewählt, welches im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt wird. Des Weiteren erlaubt diese Ausführung eine einfache Erweiterung zur Durchführung z. B. uniaxialer Zugversuche an allseitig druckbelasteten Probekörpern.

4.2 Versuchsaufbau

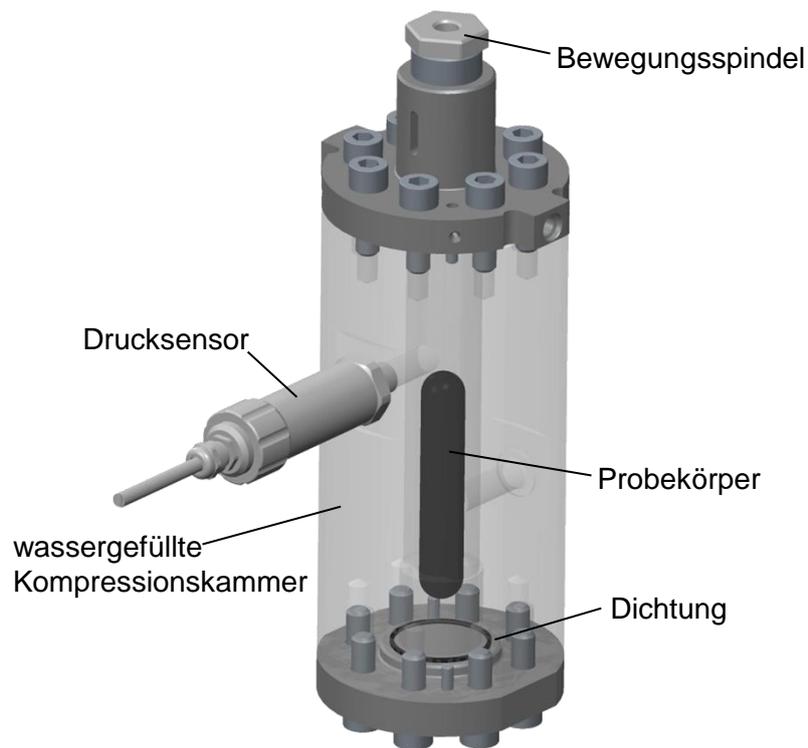


Abbildung 4-1: hydrostatischer Kompressionsprüfstand

Der zur Durchführung hydrostatischer Kompressionsversuche entwickelte Prüfstand ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Ein Stahlzylinder dient der Aufnahme der jeweiligen Elastomerprobe sowie des Fluids als Druckmedium. Im System eingeschlossene Luft führt zu einem geringeren Druckanstieg und beeinflusst diesen während der Kompressionsphase, was sich unmittelbar auf die Bestimmung des Kompressionsmoduls auswirkt und somit zu einer Verfälschung der Messergebnisse führt. Aufgrund dieser hohen Sensitivität der Messung bezüglich Lufteinschlüssen in der Kammer wird Wasser als Fluid eingesetzt, da sich Luft in diesem im Vergleich zu Silikonöl in deutlich geringerem Umfang löst (ca. 1 Vol-% zu ca. 9 Vol-%). Die Kammer wird beidseitig durch mit einer Dichtung versehene Deckel abgeschlossen, wobei im oberen Deckel eine Bewegungsspindel eingebracht ist. Eine Einheit aus Servomotor und Planetengetriebe (MDrive 34 Plus und Planetary Gearbox) treibt über ein Trapezgewinde die Spindel an, sodass diese eine translatorische Bewegung ausführt, welche das Kammervolumen ändert. Die sich einstellende Volumenänderung der Kammer wird über die aktuelle Position der Spindel sowie deren Querschnitt bestimmt. Ein seitlich am Zylinder angebrachter Sensor (HDA 4700) detektiert den Druckverlauf während der Kompressions- und Entlastungsphase. Die Abdichtung der Deckel ist mittels Kantseals (Firma Trelleborg) realisiert,

welche eine Shore-A-Härte von 90 Sh A aufweisen und somit deutlich härter sind als die zu untersuchenden Gummimischungen, die maximal 70 Sh A betragen. Außerdem wird durch Referenzmessungen deren Einfluss auf das Messergebnis eliminiert (s. Kapitel 4.3). Weiterführende Informationen sowie Details zur Konstruktion sind [81] und [158] zu entnehmen.

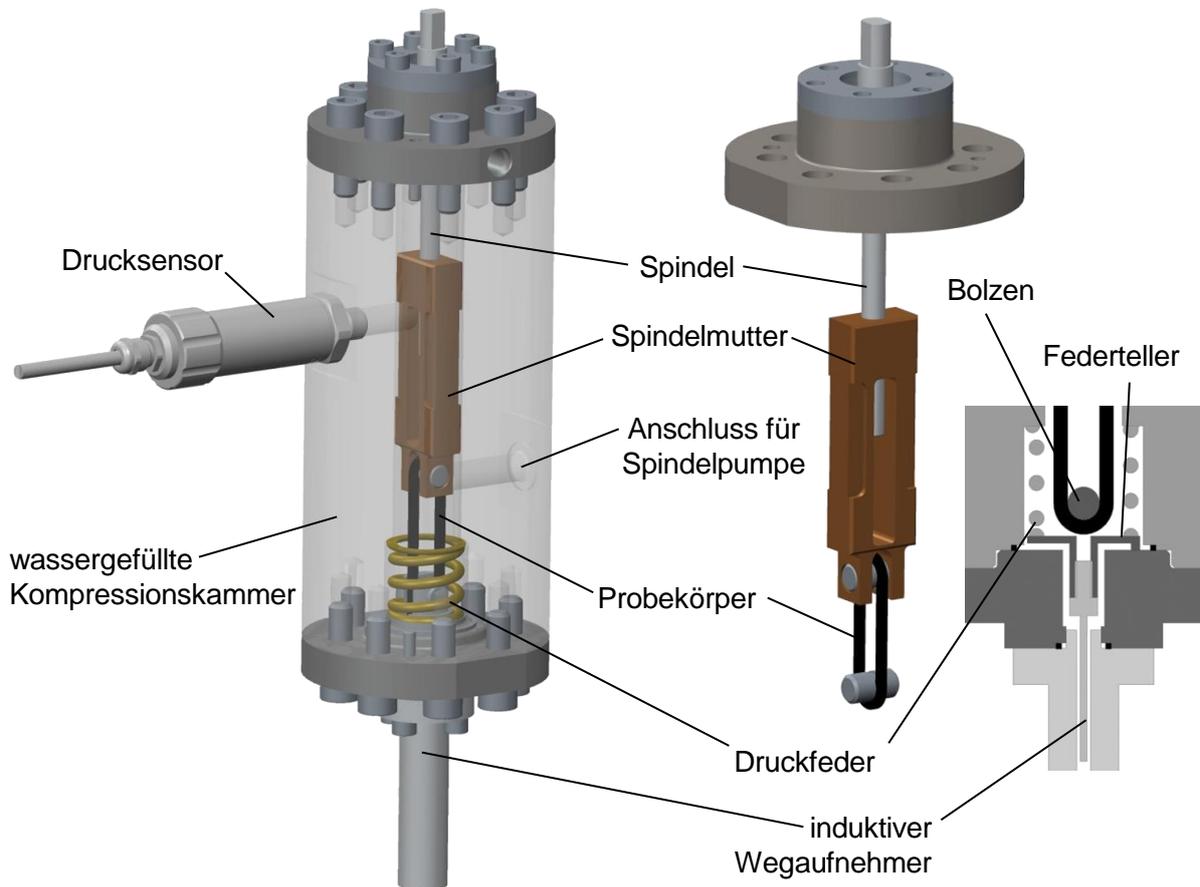


Abbildung 4-2: Prüfstand zur Durchführung uniaxialer Zugversuche unter hydrostatischem Druck

Die Durchführung mechanischer Versuche unter allseitiger Druckbelastung wird durch einen geänderten Aufbau ermöglicht. Die zur Belastung der Probe in der Kammer benötigte translatorische Bewegung ist durch eine Spindel und einen Bronzeschlitten realisiert, wodurch der Aufwand zur Abdichtung der Kammer durch die reine Rotation erheblich reduziert wird. Des Weiteren ändert sich das Kammervolumen nicht durch aus der Kammer bewegte Bauteile, was eine einfache Aufrechterhaltung des Drucks ermöglicht. Eine Führung der Spindel wird durch die Gestaltung der Zylinderwände im oberen Bereich der Kammer erreicht. Die zur Auswertung benötigte Kraftmessung erfolgt indirekt über eine Druckfeder mit linearer Kennlinie und einen induktiven Wegaufnehmer (Messotron), der im unteren Deckel der Kammer angebracht ist. Die Feder ist auf einer Seite an einem Absatz der Kammer abgestützt, auf der anderen an einem Teller, der sowohl der Probenaufnahme als auch zur Befestigung des Weg-

sensors dient. Über die bekannte Kennlinie der Feder sowie den gemessenen Weg bei der Belastung der Probe kann unmittelbar auf die Kraft zur Längung dieser geschlossen werden. Der Aufbau ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Der gewünschte Druck wird über den Sensor und mittels einer seitlich angebrachten Spindelpumpe eingestellt, die hier nicht gezeigt wird.

4.3 Versuchsdurchführung und -auswertung

Zur Vorbereitung einer Messung werden die Kammer inklusive der Deckel und Dichtungen sowie die darin einzusetzenden Probekörper mit Aceton gespült und getrocknet. Dies dient der Entfernung möglicher Fettrückstände an den jeweiligen Oberflächen, die zu einem Festhaften von Luftblasen an den Oberflächen führen können. Da die eingesetzten Werkstoffe, sowohl das Fluid als auch die Systemkomponenten der Kammer, eine unterschiedliche Kompressibilität aufweisen, sind Referenzmessungen durchzuführen. Bei diesen wird anstelle der Elastomerprobe ein Stahlzylinder gleichen Volumens in die Kammer eingelegt. Die Kammer wird vor dem Start der Messung mit Wasser gefüllt, vollständig geschlossen und zur Entlüftung mehrfach durchspült. Dies wird durch eine Handvakuumpumpe erreicht, die am oberen Deckel der Kammer angeschlossen wird. Am unteren Deckel ist ein Schlauch angeschlossen, der Wasser aus einem darunter befindlichen Behälter aufgrund des Unterdrucks nachführt. Nach ausreichender Evakuierung der Luft aus der Kammer wird die Einheit aus Motor und Getriebe aufgesetzt. Der Versuch läuft automatisiert ab, indem der aufgesetzte Motor die zyklische Volumenabnahme und -zunahme entsprechend der im Programm festgelegten Parameter durchführt. Neben der Anzahl an Belastungszyklen ist die Volumenverdrängung pro Minute, und somit indirekt die Dehnrates, sowie das insgesamt zu verdrängende Volumen einzustellen, welches durch den begrenzten Maximaldruck von *300 bar* nicht zwingend erreicht werden muss. Durch mehrfache Be- und Entlastung werden Effekte, wie z. B. ein mögliches Setzen der Dichtungen, eliminiert. Abbildung 4-3 zeigt die Mittelwerte und zugehörige Standardabweichung von drei an verschiedenen Tagen durchgeführten Referenzmessungen, was die hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Prüfaufbaus verdeutlicht (Standardabweichung: $\leq 3\%$). Zur besseren Übersichtlichkeit wird die Standardabweichung nur für jeden 50. Messwert dargestellt. Des Weiteren ist zur Veranschaulichung ein Druckbereich bis *100 bar* ausgewählt, alle Messungen sind jedoch bis zu einem Druckanstieg von maximal *300 bar* durchgeführt, wobei die Systemkomponenten für Druckwerte bis mindestens *350 bar* ausgelegt sind. Dieser Bereich deckt einen Großteil des in Abschnitt 2.4 als technisch relevant definierten Druckbereichs ab.

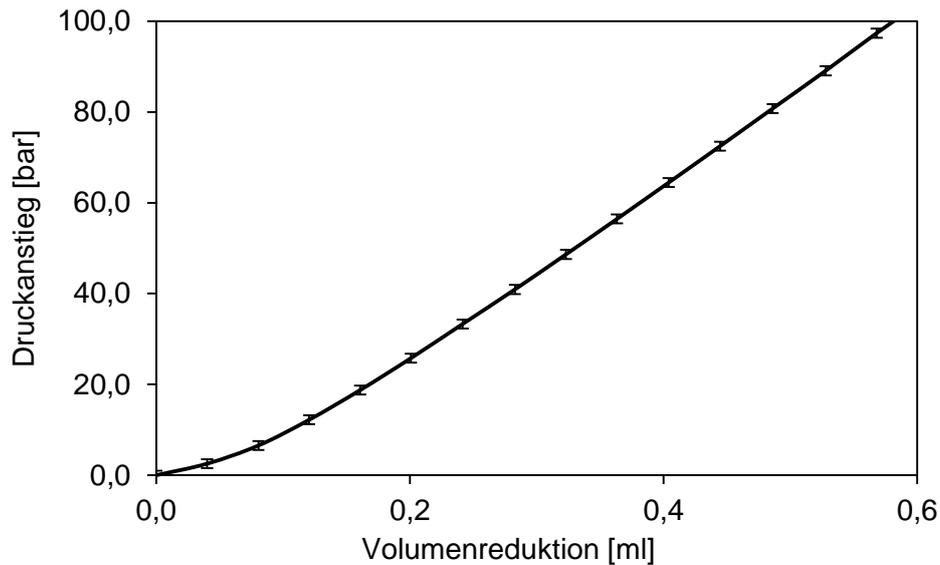


Abbildung 4-3: Mittelwert dreier Referenzmessungen inkl. Standardabweichung

Als Probekörpergeometrie kommt ein Zylinder vom Durchmesser 18 mm bei einer Länge von 100 mm zum Einsatz, dessen Enden kugelförmig sind, woraus sich ein Volumen von 23.920 mm^3 ergibt. Der Probekörper ist aufgrund der geringen Oberfläche im Vergleich zum Volumen so gestaltet, dass Luftblasen schlecht anhaften können und er von allen Seiten von dem eingesetzten Kammerfluid umgeben sein kann, ohne in Kontakt zur Kammerwand zu stehen. Der zur Probe volumengleiche Stahlzylinder weist den gleichen Durchmesser wie der Probekörper bei abgeflachten Enden auf. Dessen im Vergleich zu Elastomeren und Wasser deutlich geringere Kompressibilität hat einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Messung und ermöglicht somit eine Extraktion des Systemverhaltens inklusive der Dichtungen. Dieses wird bei Messungen an Elastomeren als Korrektur mitberücksichtigt und subtrahiert wie in Abbildung 4-4 gezeigt. Die zur Einstellung eines bestimmten Druckwertes benötigte Volumenreduktion des Elastomers (ΔV) und die daraus zu berechnende Kompressibilität ergibt sich aus der in der Abbildung 4-5 dargestellten Differenz einer Messung an einem gefüllten Naturkautschuk zur Referenzmessung. Bei jeder Messung werden vier aufeinanderfolgende Belastungszyklen durchgeführt, um zum einen mögliche Setzeffekte ausschließen zu können, und zum anderen mögliche, bei Elastomeren auftretende, zyklenabhängige Effekte zu detektieren. Ebenso wird nach Abschluss einer Messreihe eine weitere Referenzmessung durchgeführt, um sicherzustellen, dass sich das Systemverhalten, und somit die Basis zur Berechnung der Kompressibilität, im Verlauf der Messungen nicht ändert. Die Belastungsgeschwindigkeit zeigt in dem möglichen, einzustellenden Bereich bis 2 ml/min keinen Einfluss auf den gemessenen Zusammenhang zwischen Kompression und Druckanstieg und ist somit

zu vernachlässigen. Die Messungen sind bei einer Geschwindigkeit von $1,5 \text{ ml/min}$ durchgeführt, woraus sich nach Gleichung (2.25) und der Auswertung zu Abbildung 4-5 eine Dehnrage von ca. $0,045 \text{ 1/s}$ ergibt. Die geringe Dehnrage erfüllt die Voraussetzung quasi-statischer Versuche und beeinflusst das Messergebnis nicht. Ebenso ist der Einfluss einer möglichen Temperaturerhöhung während der Kompressionsphase vernachlässigbar gering, da die Wassertemperatur konstant gehalten wird. Beides wird anhand von Vorversuchen an Kautschukmischungen unterschiedlicher Zusammensetzungen und mehrfacher Wiederholung dieser untersucht und bestätigt.

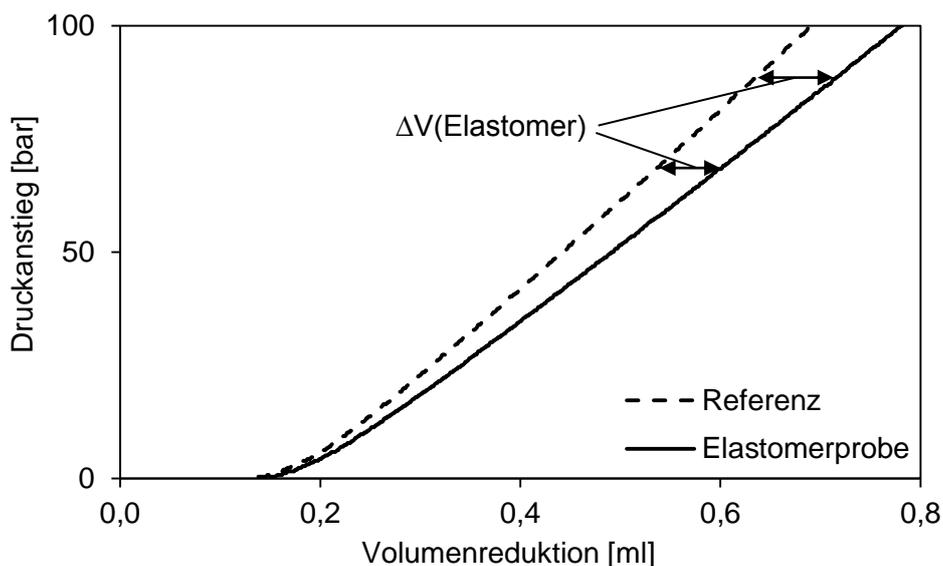


Abbildung 4-4: Ergebnis eines hydrostatischen Kompressionsversuchs (Referenz und NR)

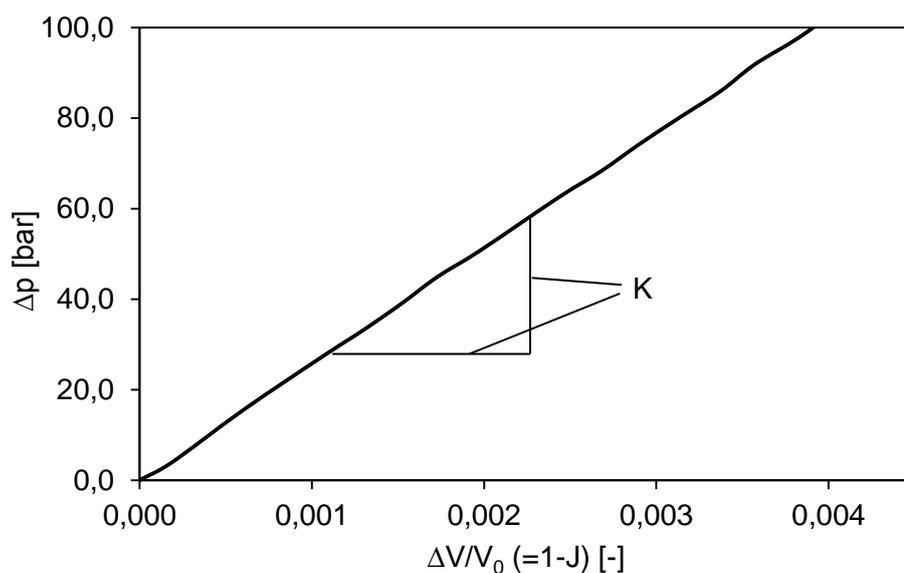


Abbildung 4-5: Auswertung des hydrostatischen Kompressionsversuchs an NR

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Zielsetzung

Der Einfluss verstärkender Füllstoffe, hauptsächlich auf das Verhalten von Elastomeren unter Zugbeanspruchung, ist ausführlich diskutiert und vielfach analytisch beschrieben (s. Kapitel 2.2.3). Hierbei sind der Kautschuktyp, die eingesetzten Füllstoffe sowie deren Gehalt entscheidende Einflussgrößen. Demgegenüber sind wenige Versuchsreihen und -ergebnisse zur Wirkung von Füllstoffen auf das hydrostatische Kompressionsverhalten von Elastomeren veröffentlicht (vgl. Kapitel 2.4). Nach den Ergebnissen von Holownia [83, 84] besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Rußgehalt und der Verstärkung in Form einer Erhöhung des Kompressionsmoduls und somit eine im Vergleich zum Elastizitäts- oder Schubmodul geringere Verstärkungswirkung der dort untersuchten Elastomermischungen. Im Rahmen dieser Arbeit werden hydrostatische Kompressionsversuche an Mischungen aus NR und SBR mit verschiedenen Füllstoffgehalten jeweils mit und ohne Wachse durchgeführt. Basierend hierauf ist zu überprüfen, ob für die betrachteten Mischungen ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Rußgehalt besteht. Ergebnisse einer analytischen Beschreibung dieser Abhängigkeit werden von Omnès et al. [159] vorgestellt, wobei die Wirkung der Füllstoffe sowie der Anbindung des Elastomers an diese abgeschätzt wird, ohne die angewandten Beziehungen wiederzugeben. Daher ist eine analytische Beschreibung des Verstärkungsverhaltens in Abhängigkeit der eingesetzten Füllstoffe abzuleiten, wie sie in Kapitel 2.2.3 für den Elastizitäts- bzw. Schubmodul zusammengefasst ist. Der Einfluss von Wachsen als inaktive Füllstoffe wird herausgestellt. Aufgrund der höheren Kompressibilität der Wachse im Vergleich zu Rußen ist zu überprüfen, ob sie sich weniger auf das Kompressionsverhalten auswirken, sondern hauptsächlich die Durchmischung und sich daraus ergebend die Verteilung und Anbindung von Rußen und Elastomerketten beeinflussen. Der dadurch bedingte, unmittelbare Einfluss auf den resultierenden Kompressionsmodul ist zu bestimmen. Ferner wird vermutet, dass zwischen der Volumenstauchung und dem hydrostatischen Druck ein linearer Zusammenhang besteht, unabhängig von der Zusammensetzung der jeweiligen Mischung, was durch die Versuche ebenfalls zu untersuchen ist.

Um die Wirkung der Füllstoffe und deren Gehalt in den unterschiedlichen Kautschuktypen vergleichen zu können, werden Zugversuche an allen betrachteten Mischungen durchgeführt.

Die Auswertung der uniaxialen Zugversuche bildet die Grundlagen zur Bewertung des Verhaltens unter hydrostatischer Beanspruchung sowie der gegenseitigen Wechselwirkung der Beanspruchungen. Die auftretenden Effekte sind in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung herauszuarbeiten und deren Ursachen zu bewerten und analysieren. Somit ist insbesondere der Einfluss des Kautschuks von dem der Füllstoffe sowie deren Anbindung zu unterscheiden. Die Verstärkung ist anhand des Schubmoduls zu bestimmen und der analytischen Beschreibung nach Kapitel 2.2.3 gegenüberzustellen. Hierbei ist ausschließlich der Bereich kleiner, linearer Dehnungen von Bedeutung, da zum einen der Schubmodul für diesen bestimmt wird, zum anderen somit ein Vergleich zu den Kompressionsversuchen möglich ist, da dort ebenfalls sehr kleine Volumenstauchungen ($J > 0,985$, $\lambda_i \geq 0,995$) betrachtet werden.

Des Weiteren ist der Zusammenhang zwischen der unter Zugbelastung auftretenden, volumetrischen Dehnung und den Füllstoffen zu erfassen. Nach den in Kapitel 2.5 dargestellten Untersuchungen ist eine höhere Volumendehnung mit zunehmendem Füllstoffanteil zu erwarten, die durch das freie Volumen v_f und dessen Änderung hervorgerufen wird. Dieses stellt eine signifikante Größe beim volumetrischen Verhalten und dessen Evolution unter Zugbelastungen einer Elastomermischung dar (s. Kapitel 2.5). Aufgrund des in Elastomeren vorhandenen freien Volumens wird vermutet, dass dieses, je nach Kautschuktyp und Größe der Leerstellen, auch das hydrostatische Kompressionsverhalten beeinflusst. Das freie Volumen wird, wie das mechanische Verhalten, ebenfalls durch den Kautschuktyp, die eingesetzten Füllstoffe sowie deren Gehalt und daraus folgend das Vernetzungsverhalten bestimmt [160, 161]. Salgueiro et al. [160] zeigen, dass SBR sowohl mehr freies Volumen als auch größere Leerstellen im Vergleich zu NR aufweist. Es ist zu zeigen, dass dies einen Einfluss auf das hydrostatische Kompressionsverhalten hat. Die Größe und Häufigkeit der Leerstellen bei SBR führen zu der Annahme eines abweichenden, weicheren Verhaltens im Vergleich zu NR, das sich zu Beginn der Kompression zeigt, da hier eine geringere Kompressibilität in direktem Zusammenhang mit den Leerstellen erwartet wird. Es ist somit zu zeigen, dass die größeren Leerstellen bei SBR das Kompressionsverhalten beeinflussen und die Kompressibilität bei Einsetzen der Volumenreduktion erhöhen.

Bei den meisten Elastomeren unter Zugbelastung bilden sich Leerstellen und wachsen aufgrund von Kavitation, welche hauptsächlich auf das Aufbrechen von Füllstoffaggregaten und das Auflösen von Füllstoff-Elastomer-Bindungen zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 2.5). Über-

lagert mit anderen Effekten, die zur Spannungserweichung führen, ändert sich durch eine angelegte Zugbelastung die relative Lage einzelner Ketten und auch Verschlaufungen, wie Dal und Kaliske [162] zeigen, was unter anderem für den Effekt der Spannungserweichung verantwortlich ist (s. Kapitel 2.3). Es ist zu überprüfen, ob und wie stark diese Effekte bei den untersuchten Elastormischungen auftreten. Das Auftreten dieser führt zur Annahme einer Beeinflussung des freien Volumens sowie lokal der Kettenbeweglichkeit und damit der Kompressibilität in Abhängigkeit vom Kautschuktyp, den Füllstoffen sowie deren Gehalt. Es ist zu zeigen, inwieweit die bei der Spannungserweichung und während des Zugversuchs ablaufenden Mechanismen das hydrostatische Kompressionsverhalten verändern und welche der auftretenden Effekte einen Einfluss ausüben. Insbesondere bei den untersuchten NR-Mischungen wird eine durch die Zugbelastung bedingte Vergrößerung des freien Volumens und somit eine Erhöhung der Kompressibilität angenommen.

Toki et al. [163] zeigen, dass sich bei einem Großteil des Elastomers in Zugversuchen selbst bei Dehnungen von bis zu 600 % keine Vorzugsrichtung der Moleküle ausbildet. Maximal ein Fünftel der Molekülketten bei dieser Dehnung sind in Belastungsrichtung orientiert. Auf Basis dessen oder auch den Ergebnissen von Kahraman und Haberstroh [80] ist davon auszugehen, dass hydrostatische Kompressionsversuche im Anschluss daran durchgeführte Zugversuche hinsichtlich des Spannungs-Dehnungsverhaltens nicht beeinflussen. Es findet insbesondere aufgrund der sehr viel geringeren eingebrachten Dehnungen keine Umorientierung der Molekülketten statt. Die unter anderem in [163] und [80] dargestellten Ergebnisse sind durch Zugversuche unter unterschiedlichen hydrostatischen Druckzuständen zu bewerten. Somit ist direkt der Einfluss eines allseitigen Drucks auf das Spannungs-Dehnungsverhalten zu bestimmen. Ferner ist zu prüfen, ob das volumetrische Verhalten unter Zugbelastungen aufgrund der vorherigen Kompressionsbelastung verändert wird.

5.2 Untersuchte Werkstoffe

Der Einfluss von Rußen auf den Kompressionsmodul wird an Elastomerprobekörpern basierend auf Naturkautschukmischungen mit unterschiedlichem Rußanteil untersucht (s. Tabelle 5-1), die vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) bereitgestellt sind. Dieser wird in Teilen pro hundert Masseteile Kautschuk (*phr*) angegeben und variiert in vier Stufen von 0 *phr* bis 50 *phr*. Um mögliche Auswirkungen der weiteren Füllstoffe, wie Antioxidantien oder Alterungsschutzmittel bewerten zu können, wird eine zweite Mischungsreihe

betrachtet, die identische Rußanteile jedoch keine Wachse aufweist. Unter dem Begriff Wachse werden hier alle Zusätze zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit sowie der Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen zusammengefasst. Zu diesen zählen beide Vulkanox-Typen, die dem Schutz gegenüber Alterung, Hitze und Sauerstoff dienen, ebenso wie Antilux als Licht- und Ozonschutz und ein Mineralöl (Vivatec) als Weichmacher. Schwefel als Vernetzersystem ist Bestandteil aller Mischungen, ebenso wie Zinkoxid, Stearinsäure und Vulkazit, zur Aktivierung bzw. Beschleunigung der Vulkanisationsreaktion. Die als Ausgangsmischung dienende Variante I gleicht einer Mischung, wie sie für Reifenauflflächen von Lastkraftwagen eingesetzt wird. Daher werden die Mischungen mit Wachsen (I bis IV) als Praxismischungen (P) bezeichnet, die restlichen, also ohne Wachse, (V bis VIII) als Modellmischungen (M).

Neben den NR-Mischungen werden zur Betrachtung synthetischen Kautschuks auch SBR-Mischungen untersucht, die ebenfalls mit vier unterschiedlichen Rußgehalten zwischen 0 phr und 65 phr , jeweils mit und ohne Wachse, ausgeführt sind (s. Tabelle 5-2). Diese werden von der Firma Rado Gummi GmbH gemischt und aufbereitet. Das hier eingesetzte Struktol als Homogenisator verbessert die Verarbeitbarkeit der Mischungen. Als Weichmacher kommt das Mineralöl Tudalen zum Einsatz, die übrigen Wachse sind vergleichbar mit denen der NR-Mischungen. Auch bei den SBR-Mischungen kommt ein schwefelvernetzendes System zum Einsatz, ebenso wie die hierbei eingesetzten Beschleuniger und Aktivatoren. Eine Unterscheidung der Praxismischungen, die ebenfalls in ähnlicher Form zur Reifenherstellung eingesetzt werden, und Modellmischungen erfolgt gemäß der der NR-Mischungen. Die Zusammensetzungen der getesteten NR- sowie SBR-Mischungen sind in Tabelle 5-1 bzw. Tabelle 5-2 in phr angegeben. Anhand der jeweiligen Mischungszusammensetzung lässt sich unter Berücksichtigung der Dichte ρ_{CB} des eingesetzten Rußes der entsprechende Rußvolumenanteil ϕ_{CB} berechnen:

$$\phi_{CB} = \frac{\text{Masseanteil Ruß [phr]}}{\text{Gesamtmasse [phr]}} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{\rho_{CB} \text{ g}} \quad (5.1)$$

Die Dichte ist hierbei $\rho_{CB, N115} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ für den in NR-Mischungen eingesetzten Ruß bzw. $\rho_{CB, N772} = 1,9 \text{ g/cm}^3$ für den der SBR-Mischungen. Die in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 eingetragenen Volumenanteile an Ruß dienen als Grundlage zur Berechnung der Verstärkung der Elastomere nach Kapitel 2.2.3. Außerdem ist hier der Füllstoffvolumenanteil nach Gleichung (2.12) angegeben, welcher die an der Deformation behinderten Anteile des Elastomers mit-

einbezieht. Das in den NR-Mischungen eingesetzte Ruß weist eine deutlich höhere Oberflächenaktivität auf, was durch den entsprechenden DBP-Adsorptionswert deutlich wird ($DBP_{N115} = 113$, $DBP_{N772} = 65$).

Bestandteil	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Praxismischungen P				Modellmischungen M			
NR	100							
Zinkoxid	4							
Vulkanox 4020	2				0			
Vulkanox HS (TMQ)	2				0			
Antilux 654	1,5				0			
Vivatec 500	4				0			
Stearinsäure	2							
Schwefel	1,75							
Vulkacit CZ (CBS)	1,75							
Ruß N115	50	33	17	0	50	33	17	0
ϕ_{CB}	0,148	0,109	0,063	0	0,157	0,116	0,067	0
ϕ_r^c	0,346	0,254	0,146	0	0,367	0,271	0,157	0

Tabelle 5-1: Zusammensetzung der NR-Mischungen

Bestandteil	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Praxismischungen P				Modellmischungen M			
SBR	100							
Tudalen 1849 TE	12				0			
Zinkoxid Silox 2C Pulver	3,5							
Stearinsäure PalmeraB1805	1							
Antilux 500 L	2				0			
Vulkanox 4020 LG	2				0			
Struktol 40 MS Flakes	2				0			
Rubersul 400	2,4							
CBS-C 100 %	1,2							
Ruß Corax N772	65	43	22	0	65	43	22	0
ϕ_{CB}	0,179	0,134	0,078	0	0,198	0,15	0,089	0
ϕ_r^c	0,293	0,219	0,128	0	0,324	0,245	0,146	0

Tabelle 5-2: Zusammensetzung der SBR-Mischungen

Der Füllstoffvolumenanteil ϕ_r' entspricht dem zusammengesetzten Anteil an fest gebundenem, von der Deformation ausgenommenem Elastomeranteil und dem Rußvolumenanteil ϕ_{CB} . Die erhöhte Oberflächenaktivität bei N115 sowie die unterschiedliche Größe der Primärpartikel von N115 ($d = 25 \text{ nm}$) im Vergleich zu N772 ($d = 70 \text{ nm}$), und damit der freien Oberfläche, wirken sich auf ϕ_r' aus. Trotz der geringeren relativen Rußmenge bei den NR-Mischungen ist ϕ_r' deutlich höher als bei den SBR-Mischungen.

Zusammenfassend soll durch die nachfolgend beschriebenen Versuche an Vulkanisaten der in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 gegebenen Elastormischungen, deren Ergebnisse sowie der Interpretation dieser, Folgendes untersucht bzw. gezeigt werden:

- Einfluss der Füllstoffe auf hydrostatische Kompression
- Einfluss des freien Volumens auf hydrostatische Kompression
- Analytische Beschreibung der Verstärkung durch Füllstoffe bei hydrostatischer Belastung anhand des Kompressionsmoduls
- Einfluss der Effekte der Spannungserweichung und des volumetrischen Verhaltens unter Zugbeanspruchung auf hydrostatisches Kompressionsverhalten
- Einfluss hydrostatischer Kompression auf uniaxiale Zugbeanspruchung und insbesondere das dabei auftretende, volumetrische Verhalten
- Einfluss eines hydrostatischen Druckzustands auf das Spannungs-Dehnungsverhalten

5.3 Uniaxiale Zugversuche

Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften von Elastomeren stellen uniaxiale Zugversuche dar. Anhand des dabei erhaltenen Spannungs-Dehnungszusammenhangs lassen sich die werkstoffspezifischen Kenngrößen wie der Schubmodul bestimmen. Auf Basis dieser lässt sich unmittelbar der Effekt der Verstärkung bei Elastomeren durch den Einsatz von Füllstoffen nach Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 quantifizieren. Ein weiteres Ziel der uniaxialen Zugversuche ist die Bestimmung des in Kapitel 2.5 beschriebenen, volumetrischen Verhaltens. Hierzu wird eine optische Dehnungserfassung anhand eines dreidimensionalen Bildkorrelationsverfahrens eingesetzt, sodass auftretende Längs- und Querdehnungen detektiert werden. Zur Erfassung der eingebrachten Spannungserweichung aufgrund wiederholter Be- und Entlastungszyklen nach Kapitel 2.3, werden je vier Belastungszyklen durchgeführt. Somit werden der Einfluss des Füllstoffgehalts auf die

Spannungserweichung und deren Beeinflussung des volumetrischen Verhaltens bestimmt. Um den Einfluss der Temperatur auf das Verhalten von Elastomeren vernachlässigen zu können, werden sämtliche Zugversuche bei einer Umgebungstemperatur von $20\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ durchgeführt. In Vorversuchen ergeben sich sowohl für höhere ($> 0,5\text{ s}^{-1}$) als auch niedrigere Dehnraten keine Unterschiede im Spannungs-Dehnungsverhalten und den Hysteresen der einzelnen Belastungszyklen. Daher werden alle Zugversuche bei einer maximalen Dehnrates von $0,05\text{ s}^{-1}$ durchgeführt und quasi-statische und somit vergleichbare Spannungs-Dehnungszusammenhänge ermittelt. Aufgrund der bei Elastomeren auftretenden hohen Dehnungen wird die logarithmische Hencky-Dehnung ε in als auch quer zur Belastungsrichtung erfasst:

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{1}{L} dL = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) \quad (5.2)$$

Aus dieser errechnen sich die bei Elastomeren häufig betrachteten Verstreckgrade in Belastungsrichtung λ_1 bzw. unter Annahme isotropen Werkstoffverhaltens quer zu dieser $\lambda_2 = \lambda_3$ gemäß:

$$\lambda_{1,2} = \exp(\varepsilon_{1,2}) \quad (5.3)$$

Zur Auswertung der Zugversuche wird die wahre Spannung anhand der gemessenen Kraft F , dem Anfangsquerschnitt der Probe A_0 sowie der detektierten Querdehnung λ_2 berechnet. Es gilt unter der Annahme isotropen Verhaltens quer zur Belastungsrichtung:

$$\sigma_{wahr} = \frac{F}{A_0 \cdot \lambda_2^2} \quad (5.4)$$

Die Berechnung des Schubmoduls zur Beschreibung der Verstärkungswirkung erfolgt ebenso wie die Ermittlung der Materialparameter zur FE-Simulation am Zusammenhang von Verstreckgrad und technischer, also auf den Ursprungsquerschnitt A_0 bezogener Spannung. Zur weiteren Beschreibung des Einflusses der untersuchten Füllstoffe auf das Verhalten der einzelnen Mischungen werden die sich einstellenden Spannungen anhand der effektiven Verstreckgrade nach Kapitel 2.2.3 miteinander verglichen. Diese berücksichtigen neben dem Einfluss der Ruße noch die Wirkung des an der Deformation gehinderten Elastomeranteils, was insbesondere für den Vergleich der Verstärkungswirkung bei uniaxialen und hydrostatischen

Belastungen von Bedeutung ist. Des Weiteren wird der Spannungserweichungs-Effekt ausgewertet, um mögliche Zusammenhänge eines durch uniaxiale Vorbelastung geänderten Kompressionsverhaltens bewerten zu können. Diese berechnet sich dem Vorgehen unter anderem von Dannenberg und Brennan [73] folgend als Quotient der zur Verformung benötigten Energie des aktuellen W_i und des ersten Belastungszyklus W_1 und es gilt:

$$\eta = \frac{W_i}{W_1} \quad (5.5)$$

5.3.1 Probekörperherstellung

Die Durchführung sämtlicher Zugversuche erfolgt an S2-Schulterstäben nach DIN 53504 [78], die die in Abbildung 5-1 dargestellten Spezifikationen aufweisen. Die Dicke der Proben beträgt 2 mm . Das Vorgehen zur Herstellung dieser ist ebenfalls in der Norm beschrieben. Es werden aus der jeweiligen Kautschukmischung Platten in einem Pressverfahren unter Druck bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ über 180 s vulkanisiert, aus denen mittels eines Stanzmessers die endgültige Probenform auszustanzen ist. Die Platten weisen eine Fläche von $140 \times 100 \text{ mm}^2$ auf, aus jeder Platte fünf Zugprobekörper entnommen werden. Der zur optischen Dehnungsmessung auszuwertende Bereich liegt innerhalb des 25 mm langen Steges in der Mitte des Probekörpers und wird mit einem Specklemuster versehen. Des Weiteren werden die mittlere Ausgangsbreite sowie -dicke bestimmt, da diese innerhalb der gegebenen Toleranzen variieren können, woraus sich die zur Spannungsberechnung notwendige Querschnittsfläche ergibt.

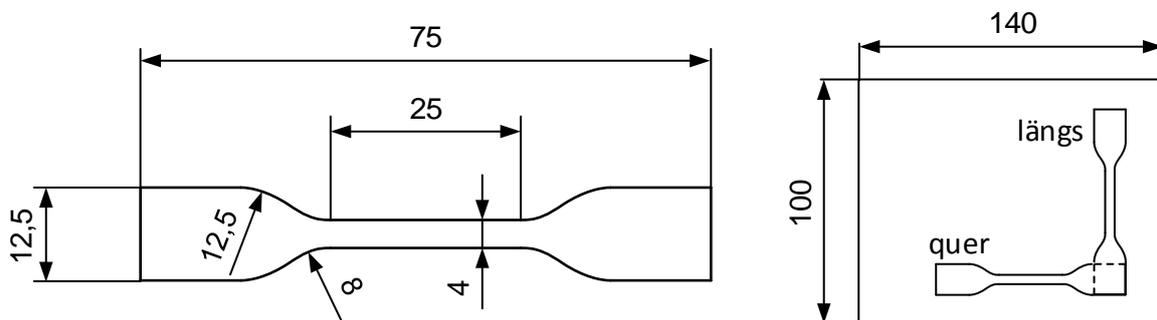


Abbildung 5-1: S2-Schulterstab nach DIN 53504 [78] (links), Platte mit unterschiedlichen Richtungen zum Ausstanzen der Probekörper (rechts)

5.3.2 Voruntersuchung

Die Charakterisierung des Spannungs-Dehnungsverhaltens der einzelnen NR- und SBR-Mischungen erfolgt an sechs Zugversuchen je Mischung zur statistischen Absicherung der Messergebnisse. Eine mögliche Richtungsabhängigkeit der Ergebnisse durch herstellungsbedingte Einflüsse wird in einer Voruntersuchung betrachtet. Es werden Zugversuche an in unterschiedlichen Richtungen (s. Abbildung 5-1) und an verschiedenen Positionen aus den Platten ausgestanzten Probekörpern durchgeführt, um sowohl das Spannungs-Dehnungs- als auch das volumetrische Verhalten zu vergleichen. Abbildung 5-2 zeigt den aus je drei Versuchen gemittelten Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und wahrer Spannung von NR am Beispiel von Mischung VI (33M, s. Tabelle 5-1). Der geringe Unterschied am Umkehrpunkt der Kurve wird durch die geringe Abtastrate verursacht, und wird als vernachlässigbar klein bewertet. Des Weiteren ist die Abweichung der Kurven bei einem Verstreckgrad von ca. 2,8 darauf zurückzuführen, dass sich der maximale Verstreckgrad bei den beiden Zugversuchen (2,8 zu 2,87) aufgrund der Einspannung und dem festgelegten Verfahrensweg dieser geringfügig unterscheidet. Ein richtungsabhängiges Verhalten, insbesondere bei den im Weiteren zu untersuchenden Belastungspfaden, ist somit auszuschließen und muss bei der Durchführung der im Folgenden vorgestellten Versuche keine Berücksichtigung finden.

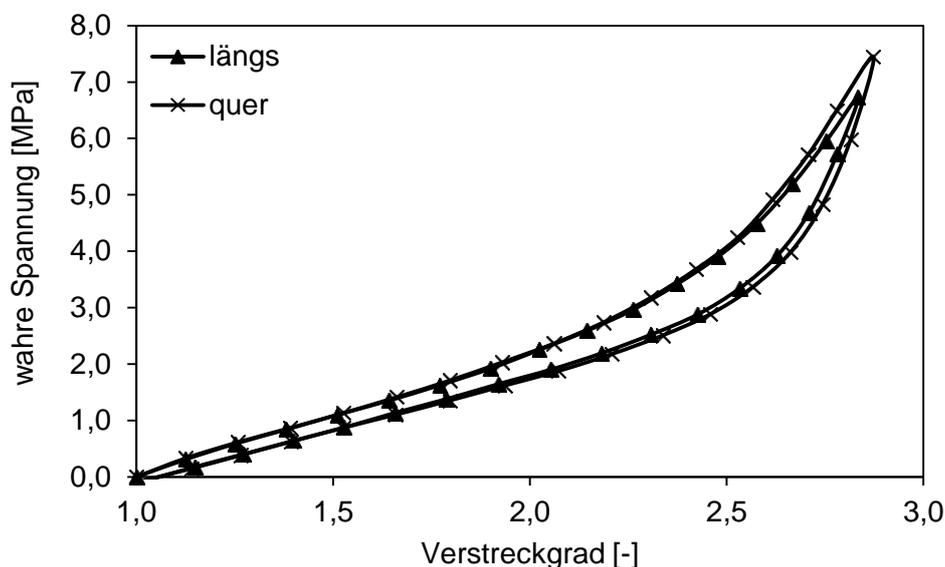


Abbildung 5-2: Spannungs-Dehnungskurven von längs und quer ausgestanzten S2-Probekörper (33M)

In Abbildung 5-3 ist das sich ergebende volumetrische Verhalten in Form der volumetrischen Dehnung J gegen den Verstreckgrad in Zugrichtung λ_1 dargestellt. Der maximale Fehler beträgt hierbei 3,8 % und resultiert zum Großteil aus der Dehnungsmessung quer zur Belas-

tungsrichtung, da diese anfällig ist gegenüber seitlichen Bewegungen der Probe oder Einspannung und Änderungen in der Umgebung, z. B. der Lichtverhältnisse. Daraus ergibt sich auch die Abweichung der wahren Spannung bei höheren Verstreckgraden ($\lambda > 2,5$), was in Kapitel 5.3.4 noch einmal aufgegriffen wird. Da die Ergebnisse lediglich vernachlässigbare Abweichungen aufweisen, die im Bereich der Standardabweichungen von 4,4 % liegen, kann keine Richtungsabhängigkeit festgestellt werden.

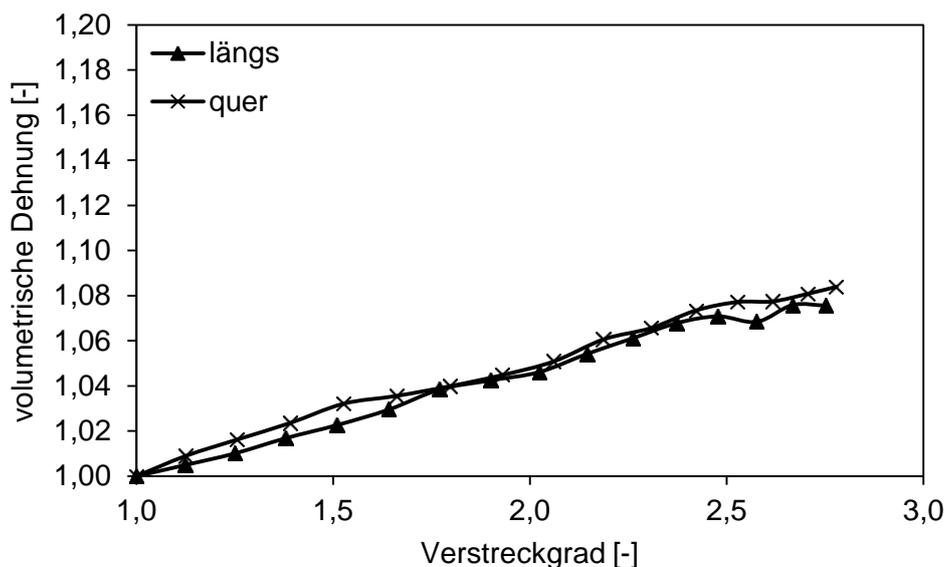


Abbildung 5-3: volumetrische Dehnung von längs und quer ausgestanzten S2-Probekörper (33M)

5.3.3 Spannungs-Dehnungsverhalten

Das Spannungs-Dehnungsverhalten der Elastormischungen wird gemessen, um insbesondere die Schubmodulwerte unter dem Einfluss der Füllstoffe zu bestimmen. Anhand dieser kann die Verstärkung nach Kapitel 2.2.3 berechnet werden. Die berechneten Werte dienen als Grundlage zur Beurteilung einer möglichen Verstärkung bei hydrostatischen Kompressionsbeanspruchungen in Kapitel 5.4. Des Weiteren wird die jeweilige Verstärkung gemäß den in 2.2.3 und 3.1 vorgestellten Grundlagen bewertet, eingeordnet und die Modulanteile werden extrahiert, um die bei Kompressionsversuchen auftretenden Effekte und deren mögliche Ursachen beurteilen zu können. Dies lässt ferner Rückschlüsse auf eine mögliche Beeinflussung des gemessenen Verhaltens, insbesondere des Druckverhaltens, durch das freie Volumen zu.

5.3.3.1 Naturkautschuk

Abbildung 5-4 zeigt die wahre Spannung in Abhängigkeit vom Verstreckgrad für zwei NR-Mischungen mit einem Rußanteil von 33 phr (II) bzw. 17 phr (III). Zur besseren Übersicht-

lichkeit werden hier und in den folgenden Diagrammen nur die Belastungskurven des vierten Zyklus dargestellt. Die maximale Standardabweichung der jeweils sechs Versuche beträgt 10 % bei Mischung II bzw. 6 % bei Mischung III, bei allen anderen Mischungen beträgt die Standardabweichung der wahren Spannung weniger als 10 %, die der Nennspannung weniger als 6,5 %. Diese Unterschiede sind auf die hohe Sensitivität der Messung der Querdehnung zurückzuführen und werden in Kapitel 5.3.4 erneut aufgegriffen. Die in Kapitel 2.2.3 beschriebene Verstärkungswirkung durch das Einbringen von Ruß bzw. Erhöhen des Rußanteils ist deutlich zu erkennen. Die Spannung von Mischung II (33 phr) liegt im Bereich kleiner bis mittlerer Verstreckgrade bei ungefähr dem doppelten Wert der von Mischung III (17 phr). Außerdem weicht das für Elastomere charakteristische, nicht-lineare Verhalten bei höheren Verstreckgraden voneinander ab. Der höhere Füllstoffanteil und damit die größere Vernetzungsdichte bedingen eine kürzere relative Kettenlänge und weniger freie Ketten zur Deformation bei höher gefüllten Mischungen (vgl. Kapitel 2.2). Aufgrund dessen führt die gleiche makroskopische Dehnung bei Mischungen II durch die Anbindung von Molekülen an die eingebrachten Füllstoffe und der damit verbundenen, teilweisen Abschirmung derer gegenüber der Deformation zu höheren mikroskopischen Dehnungen (s. Kapitel 2.2.3). Diese verursachen die relative Spannungserhöhung bei einem deutlich geringeren makroskopischen Verstreckgrad λ_c ($\lambda_{c,II} \approx 1,9$, $\lambda_{c,III} \approx 2,2$).

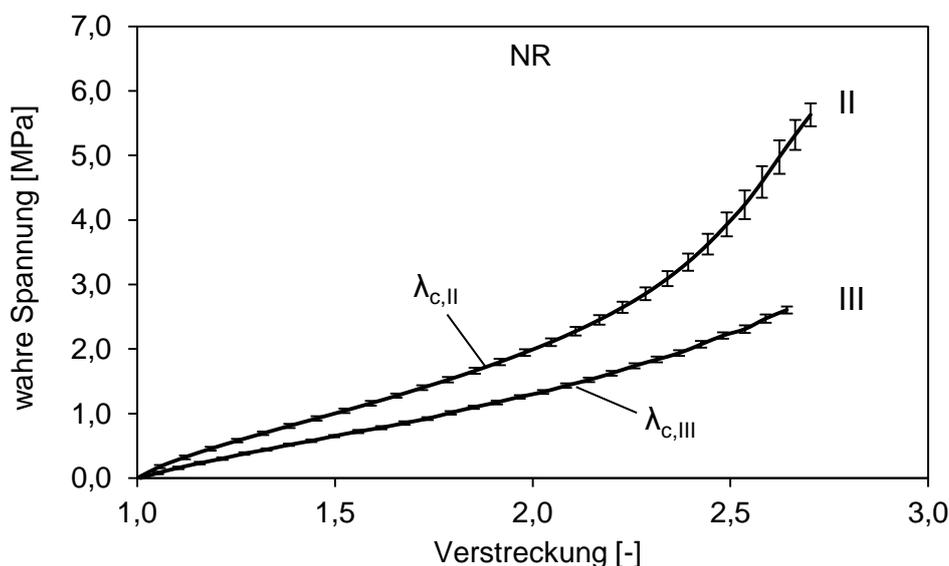


Abbildung 5-4: Zusammenhang zwischen wahrer Spannung und Verstreckgrad inkl. Standardabweichung für zwei NR-Mischungen (II: 33P und III: 17P)

Dieses Verhalten wird für alle getesteten Mischungen mit unterschiedlichen Rußanteilen detektiert, unabhängig davon, ob es sich um Mischungen mit oder ohne Wachse handelt. Dies

ist beispielhaft für die Modellmischungen in Abbildung 5-5 dargestellt. Ein Vergleich der Praxis- (P-) und Modell- (M-) Mischungen ohne Ruß in Abbildung 5-6 zeigt, dass die P-Mischungen durch den Einfluss der Wachse weicher als die M-Mischungen sind. Die eingesetzten Wachse reduzieren die sich einstellende Spannung um ca. 5 %. Das gleiche Verhalten stellt sich bei den Mischungen mit einer Rußmenge von 33 *phr* ein, wobei der Unterschied der Spannung größer ist als bei den ungefüllten Mischungen. Dies ist darin begründet, dass aufgrund der zusätzlichen Wachse der relative Füllstoffanteil des die Verstärkung verursachenden Rußes ϕ_{CB} der Praxismischungen unter dem der Modellmischungen liegt (s. Tabelle 5-1).

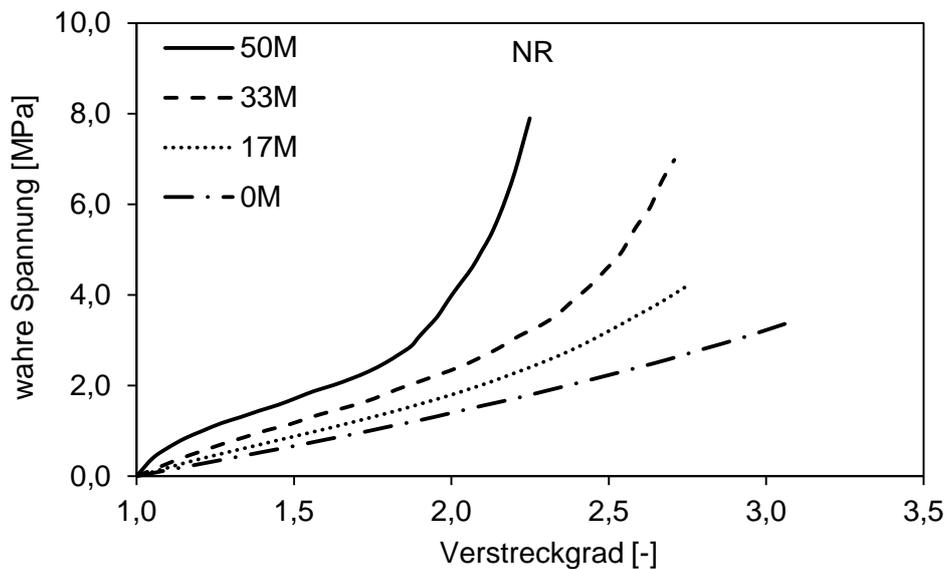


Abbildung 5-5: Zusammenhang zwischen wahrer Spannung und Verstreckgrad der Modellmischungen (V: 50M, VI: 33M, VII: 17M, VIII: 0M)

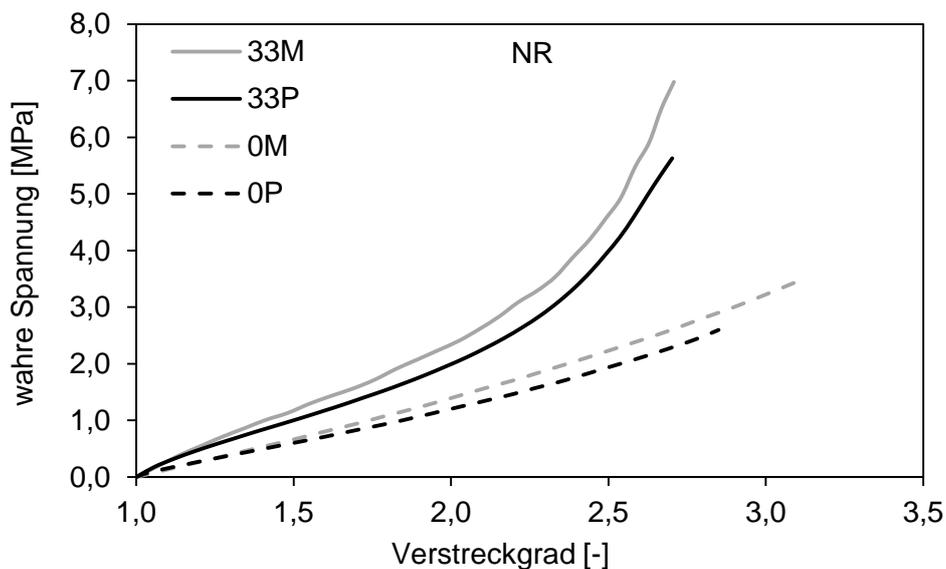


Abbildung 5-6: Vergleich des Spannungs-Dehnungsverhaltens von P-Mischungen (II: 33P, IV: 0P) und M-Mischungen (VI: 33M, VIII: 0M)

5.3.3.2 Styrol-Butadien-Kautschuk

Die Ergebnisse des Spannungs-Dehnungsverhaltens der NR-Mischungen treten in vergleichbarer Form auch bei den SBR-Mischungen auf. In Abbildung 5-7 ist der Zusammenhang zwischen wahrer Spannung und Verstreckgrad für die betrachteten Praxismischungen dargestellt. Die Verstärkung durch den Einsatz von Rußen ist klar zu erkennen und führt bei gleichem Verstreckgrad zu einer deutlich höheren Spannung. Insbesondere der Wendepunkt der Kurve verschiebt sich mit höherem Füllstoffanteil signifikant zu kleineren Werten ($\lambda_{c,I} < 2,0$, $\lambda_{c,III} \approx 2,4$).

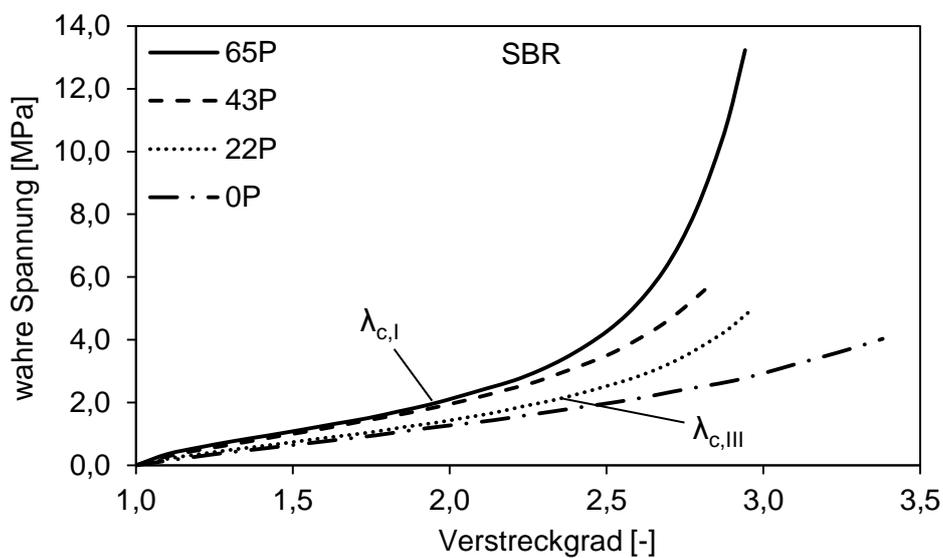


Abbildung 5-7: Zusammenhang zwischen wahrer Spannung und Verstreckgrad der Modellmischungen (I: 65P, II: 43P, III: 22P, IV: 0P)

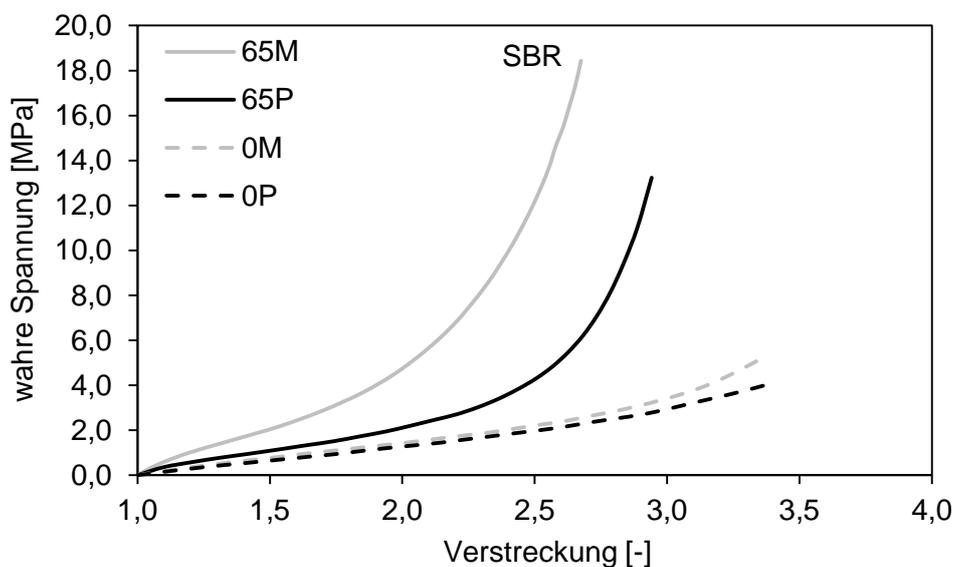


Abbildung 5-8: Vergleich des Spannungs-Dehnungsverhaltens von P-Mischungen (I: 65P, IV: 0P) und M-Mischungen (V: 65M, VIII: 0M)

Ein Vergleich von Modell- und Praxismischungen (s. Abbildung 5-8) zeigt, dass ungefüllte Mischungen eine geringe Abweichung aufweisen und sich hauptsächlich durch den jeweiligen Wendepunkt der Kurve unterscheiden. Im Gegensatz dazu tritt bei den gefüllten Mischungen eine deutliche Verstärkung der M-Mischungen gegenüber den P-Mischungen ein. Eine genauere Beschreibung dessen sowie die Ursachen hierfür werden im folgenden Abschnitt gegeben. Die Standardabweichung der dargestellten wahren Spannung beträgt maximal 8,5 %, die der Nennspannung maximal 5,7 %.

5.3.3.3 Schubmoduln

Um die weiteren Ergebnisse hinsichtlich möglicher Unterschiede zwischen NR und SBR beurteilen zu können, sind diese in Abbildung 5-9 für die ungefüllten Praxis- und Modellmischungen dargestellt. Die beiden P- bzw. M-Mischungen liegen jeweils übereinander, sodass kein Unterschied zwischen den eingesetzten Elastomeren hinsichtlich des uniaxialen Verhaltens besteht. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus und vieler vergleichbarer Eigenschaften (s. Kapitel 2.2) sowie der bei beiden Typen eingesetzten Schwefelvernetzung ist dieses Ergebnis zu erwarten. Des Weiteren zeigt sich, dass der Einfluss der Wachse in Abwesenheit aktiver Füllstoffe auf das Spannungs-Dehnungsverhalten vernachlässigbar ist. Dieses nahezu identische Verhalten dient unter anderem der Erklärung der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse.

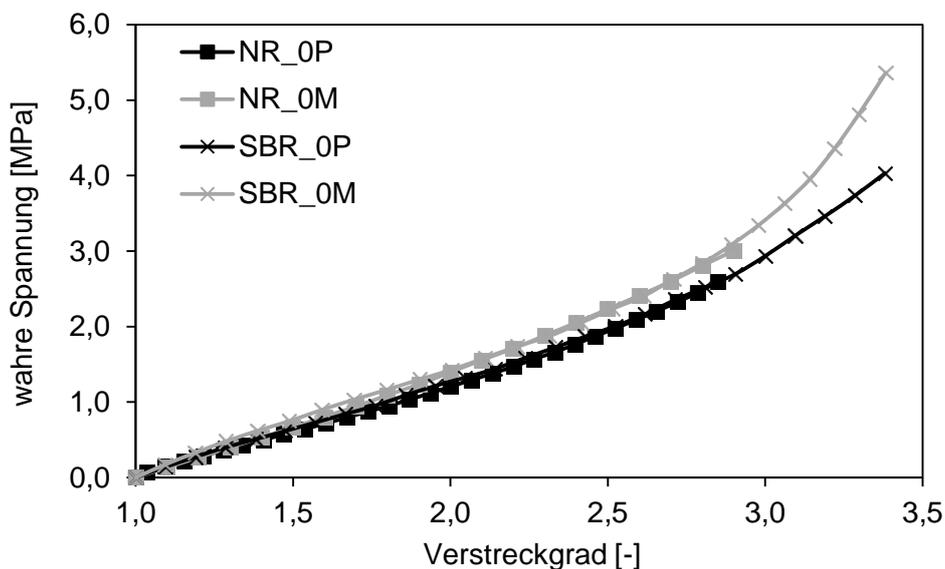


Abbildung 5-9: Vergleich der ungefüllten NR- und SBR-Spannungs-Dehnungskurven

Um die Verstärkungswirkung quantifizieren zu können und somit vergleichbar zu machen, werden zu den einzelnen Spannungs-Dehnungskurven die zugehörigen Schubmoduln bestimmt (s. Kapitel 2). Hierzu wird die Beziehung zur Beschreibung uniaxialer Beanspru-

chungszustände des Materialmodells aus Gleichung (3.28) mittels einer Matlab-Routine an die Spannungs-Verstreckgraddaten der jeweiligen Mischungen durch die Minimierung des Fehlerquadrats angenähert. Als Spannungskennwert wird die technische Spannung oder Nennspannung gemäß Kapitel 3.1 eingesetzt. Die sich hieraus ergebenden Modulwerte G_c und G_e ergeben in Summe den Schubmodul G_{fit} . Zur Überprüfung dieser Werte werden die Moduln durch Berechnen des E-Moduls im Bereich sehr kleiner Verstreckgrade ($\lambda < 1,02$) und Anwendung von Gleichung (2.2) bestimmt. Bei SBR besteht zusätzlich aufgrund der bekannten Shore-Härten noch die Möglichkeit, die Modulwerte nach der Abschätzung durch Battermann und Köhler (s. Gleichung (2.6)) zu berechnen (s. Tabelle 5-4). Die Abschätzung liefert für die gefüllten SBR-Mischungen Abweichungen von maximal 10 % zu den anhand der Spannungs-Dehnungsbeziehungen bestimmten Werten (vgl. Abbildung 5-10) und kann daher als Näherungsformel angewandt werden. Die ungefüllten Proben (IV, VIII) weisen eine um mehr als die Hälfte geringere Shore-Härte auf, wodurch der tatsächliche Schubmodul um mehr als 50 % unterschätzt wird. Zur Quantifizierung der Verstärkungswirkung als auch zur Durchführung realistischer FE-Simulationen ist diese Methode ungeeignet, da die Modulwerte nach Battermann und Köhler [26] teilweise über- oder unterschätzt werden und somit keine eindeutige Tendenz besteht. Außerdem unterschätzt die aufgrund der Shore-Härte A bestimmte Verstärkung der Modellmischungen die tatsächliche stärker als die der Praxismischungen.

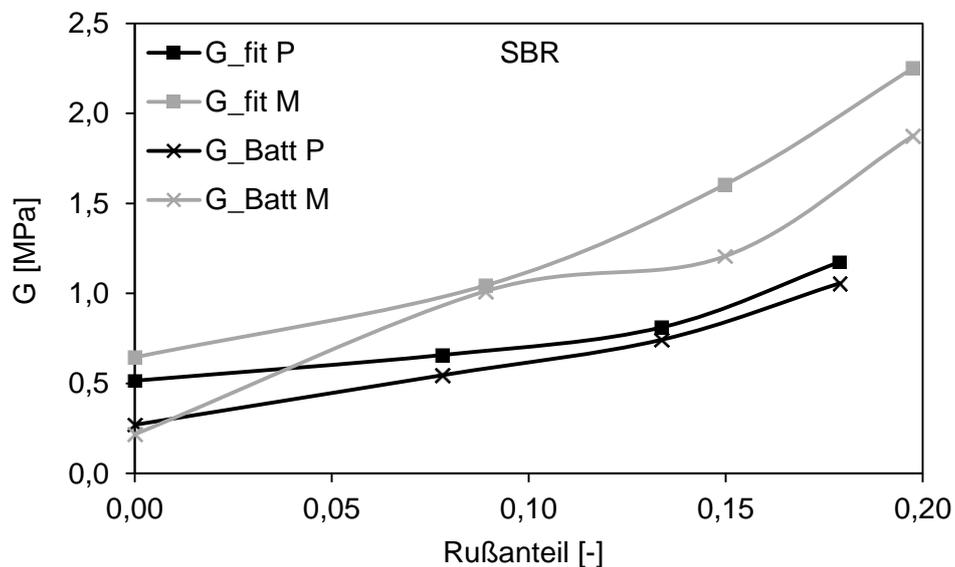


Abbildung 5-10: Vergleich der Schubmodulwerte aus Spannungs-Dehnungskurven G_{fit} und der Abschätzung nach Battermann [26] G_{Batt} der SBR-Mischungen in Abhängigkeit vom Rußanteil

Die im Bereich kleiner Dehnungen berechneten Schubmoduln, die für NR in Tabelle 5-3 und für SBR in Tabelle 5-4 dargestellt sind, bestätigen die mittels des Materialmodells bestimm-

ten Werte. Zusätzlich sind hier noch die Volumenanteile an Ruß ϕ_{CB} sowie die effektiven Füllstoffvolumenanteile ϕ_r' eingetragen. Letztere dienen dazu, den theoretischen Modulwert G_ϕ einer verstärkten Mischung durch den der ungefüllten Mischung nach Gleichung (2.9) zu bestimmen. Das ebenfalls in den Tabellen angegebene Verhältnis des theoretisch berechneten und des aus den Messdaten ermittelten Wertes weist die Abweichung zwischen diesen auf.

NR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,148	0,109	0,063	0	0,157	0,116	0,067	0
ϕ_r'	[-]	0,346	0,254	0,146	0	0,367	0,271	0,157	0
V	[-]	0,355	0,229	0,039	0	0,426	0,262	0,133	0
F	[-]	1,042	0,827	-0,278	0	1,281	0,940	0,728	0
G_{fit}	[MPa]	1,497	0,945	0,458	0,409	2,050	1,162	0,702	0,444
Stabw.	[%]	1,13	1,22	1,07	0,69	1,24	0,87	0,47	1,28
G_ϕ	[MPa]	1,455	1,041	0,682	0	1,692	1,203	0,773	0
G_ϕ/G_{fit}	[-]	0,972	1,102	1,489	0	0,825	1,036	1,102	0

Tabelle 5-3: gefittete und effektive Schubmodulwerte der NR-Mischungen

SBR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,179	0,134	0,078	0	0,198	0,15	0,089	0
ϕ_r'	[-]	0,293	0,219	0,128	0	0,324	0,245	0,146	0
V	[-]	0,225	0,132	0,077	0	0,341	0,248	0,139	0
F	[-]	0,406	-0,022	-0,022	0	1,139	1,030	0,878	0
G_{fit}	[MPa]	1,175	0,812	0,658	0,515	2,252	1,604	1,044	0,645
Stabw.	[%]	1,29	1,31	1,21	1,10	1,36	1,19	1,11	1,15
G_ϕ	[MPa]	1,517	1,147	0,799	0	2,118	1,597	1,073	0
G_ϕ/G_{fit}	[-]	1,292	1,413	1,215	0	0,941	0,989	1,028	0
Härte	ShA	57	49	42	26	70	60	56	21
G_{ShA}	[MPa]	1,057	0,743	0,546	0,27	1,873	1,206	1,012	0,217

Tabelle 5-4: gefittete, effektive und abgeschätzte Schubmodulwerte der SBR-Mischungen

Der Modulwert wird, wie in Kapitel 2.2.3 angegeben, bei der Berechnung in der Regel überschätzt. Dies ist darin begründet, dass der Rußanteil zusammen mit dem tatsächlich von der Deformation ausgenommenen Anteil an Elastomerketten geringer als der hier verwendete

effektive Füllstoffvolumenanteil ϕ_r' ist. Teile der eingeschlossenen Molekülketten leisten bei Deformation und damit verbundenem teilweisen Auseinanderbrechen der Rußagglomerate und Freisetzen dieser Molekülketten entgegen der Annahme der Berechnung einen Beitrag zum Modulwert. Die einzig auftretende Unregelmäßigkeit stellen die Spannungs-Dehnungskurve und der dazugehörige Schubmodul von Mischung III (17 phr) dar. Diese weist ein im Vergleich sowohl zu den anderen P-Mischungen als auch zu der entsprechenden M-Mischung (VII) zu weiches Verhalten auf. Die Herstellung der Mischung und Probekörper ist hierfür ursächlich, was durch die nachfolgenden Auswertungen weiter herausgearbeitet wird. Die NR-Mischungen mit 50 phr Ruß (I und V) unterschätzen den Modulwert aufgrund einer angenommenen Bildung einer durchgängigen Rußstruktur. Der relative Fehler, der bei der Berechnung entsteht, wird mit steigendem Volumenanteil geringer und beträgt höchstens 10 % außer bei der NR-Praxismischung (III) mit 49 %. Neben der relativen Annäherung von G_{fit} und G_ϕ mit steigendem Volumenanteil für alle Mischungsreihen und beide Kautschuktypen weisen die Modellmischungen eine deutlich bessere Vorhersagegüte auf. Dies deutet daraufhin, dass dort ein größerer Anteil an Molekülketten fest mit den Füllstoffen verbunden und von der Deformation dauerhaft ausgeschlossen ist. Bei SBR stellt sich ein relativer Fehler der Modellmischungen aller betrachteten Volumenanteile kleiner 10 % ein.

Zum Vergleich werden der effektive Volumenanteil V und der Effektivitätsfaktor F nach Medalia (Gleichungen (2.15) und (2.14)), basierend auf der Guth-Gold-Beziehung (Gleichung (2.9)) berechnet und ebenfalls in den Tabellen angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Füllstoffgehalt die Verstärkungswirkung in Relation stärker zunimmt als über die Guth-Gold-Beziehung vorhergesagt. Dies liegt darin begründet, dass es zur Ausbildung einer verzweigten Rußstruktur kommt, welche eine zusätzliche Verstärkung hervorruft (vgl. Kapitel 2.2.3). Bei einem Effektivitätsfaktor F gleich 1 ist der Grenzwert der Perkolation erreicht, ab dem sich eine durchgängige Rußstruktur bildet, sodass der analytische Modul unter dem tatsächlichen liegt. Ein weiterer Nachweis der Bildung einer durchgängigen Rußstruktur und somit des Überschreitens der Perkulationsgrenze ist mit den zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich. Eine Methodik zu deren Bestimmung stellt die dielektrische Spektroskopie dar, die unter anderem von Kastner [164] bei der Untersuchung von NR-Mischungen mit verschiedenen Rußanteilen und -strukturen eingesetzt wird. Dort wird über die Messung der veränderlichen Leitfähigkeit in Verbindung mit weiteren Methoden, wie z. B. der Rasterkraftelektronenmikroskopie und kalorimetrischen Messungen, die

Perkolationsgrenze nachgewiesen. Diese durchgängige Rußstruktur führt zu einem deutlich höheren Modulwert im Bereich der betrachteten, sehr kleinen Dehnungen.

Der Perkolationsgrenzwert liegt bei den betrachteten NR-Praxismischungen im Bereich $0,109 \leq \phi_{CB_Per} \leq 0,148$ bzw. $0,254 \leq \phi_{r_Per} \leq 0,346$ und somit zwischen den beiden höchsten betrachteten Füllstoffanteilen. Bei den Praxismischungen aus SBR ist dieser Punkt der Perkolationsgrenze noch nicht erreicht, für den Volumenanteil an Ruß gilt hier $\phi_{CB_Per} \geq 0,18$ bzw. $\phi_{r_Per} \geq 0,293$. Die Ergebnisse der NR-Modellmischungen mit einer durchgängigen Struktur bei der höchstgefüllten Mischung bestätigen die Grenzwerte, so gilt für NR: $0,116 < \phi_{CB_Per} < 0,157$ bzw. $0,271 < \phi_{r_Per} < 0,367$.

Bei SBR ergeben sich die gleichen Effekte. Durch den höheren Schubmodul der gefüllten und ungefüllten M-Mischungen bezogen auf den effektiven Füllstoffanteil und die niedrigere Perkolationsgrenze im Vergleich zu den P-Mischungen wird angenommen, dass diese eine stärkere Rußstrukturbildung aufweisen. Das Fehlen von Wachsen begünstigt die Agglomeration von Rußen sowie die Ausbildung einer, ab ausreichendem Füllstoffgehalt ($\phi_{r_Per} \geq 0,146$), durchgängigen Struktur. Der starke Einfluss der Wachse in diesen Mischungen wird auch an den größeren Modulwerten der M-Mischungen deutlich. Die Abweichung der gemessenen von den berechneten Modulwerten G_ϕ/G_{fit} der Modellmischungen ist deutlich kleiner als bei Praxismischungen. Dies führt zu der Annahme, dass das Fehlen von Wachsen außerdem zu einer geänderten Anbindung der Elastomerketten an Füllstoffe führt und ein größerer Anteil des Elastomers von der Deformation ausgeschlossen ist, was unmittelbar höhere Modulwerte bedingt. Diese Annahme ist anhand der folgenden Ergebnisse zu bewerten.

Die Verteilung der Rußaggregate und -agglomerate wird durch Aufnahmen der NR-Proben mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) deutlich, die in Abbildung 5-11 gezeigt werden. Analog zu den Ergebnissen von Hanke [165] lassen sich die Ruße klar von der restlichen Mischung abgrenzen. Die untere Reihe der Aufnahmen stellt die Modellmischungen dar, die Rußgehalte in *phr* der jeweils übereinander angeordneten Aufnahmen sind gleich (33 *phr* und 0 *phr*). Die bei II und VI auftretenden kleinen, hellen Punkte sind die im Elastomer verteilten Rußaggregate bzw. Rußagglomerate. Mit zunehmendem Rußgehalt wird deren Verteilung dichter und es sind teilweise strukturähnliche Gebilde zu erkennen.

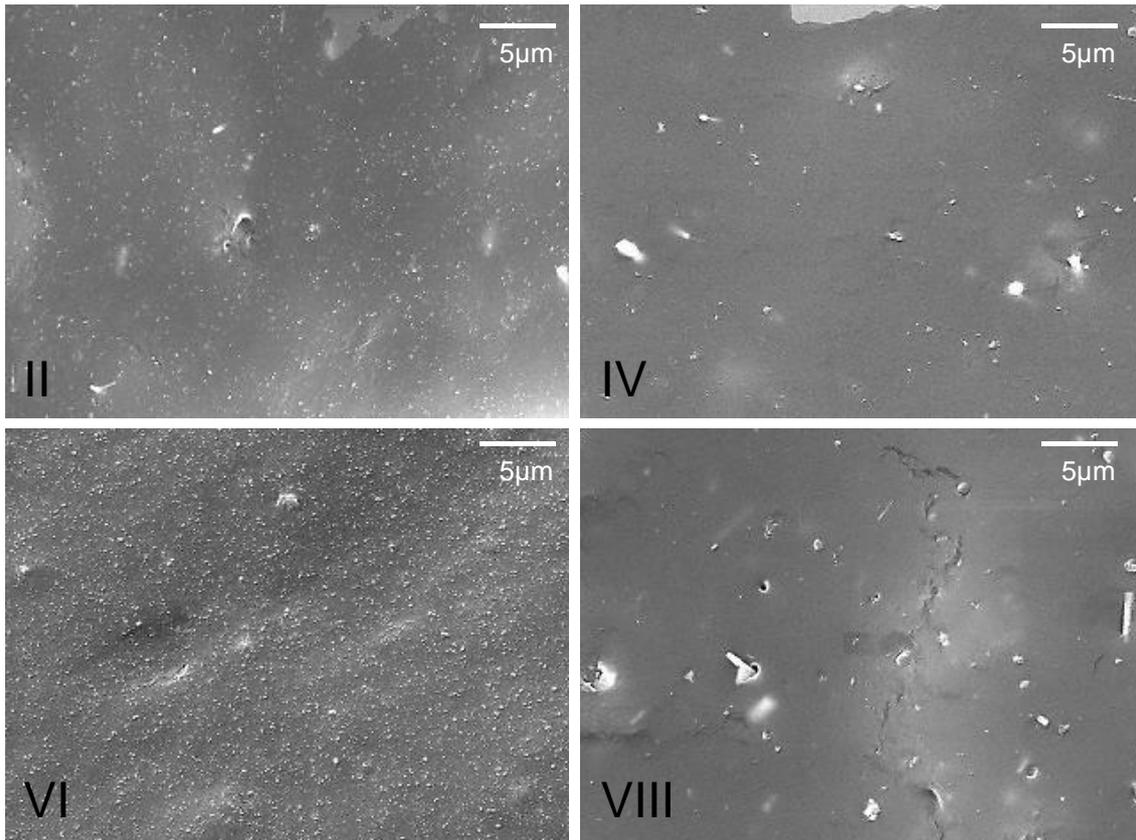


Abbildung 5-11: Schnittbilder der NR-Mischungen mittels REM am Institut für Neue Materialien (INM) aufgenommen (Vergrößerung: 5000x; II: 33P, IV: 0P, VI: 33M, VIII: 0M)

Dies wird deutlicher bei der vergrößerten Darstellung der Schnitte der Mischungen mit 33 *phr* in Abbildung 5-12. Hierbei ist zu sehen, dass die Modellmischung einen größeren Anteil an Rußaggregaten bzw. -agglomeraten aufweist, was auch unmittelbar an der diskutierten Verstärkungswirkung erkennbar ist. Der deutliche Unterschied zwischen der Praxis- und der Modellmischung ist aufgrund des ähnlichen Rußanteils ($\phi_{CB, II} = 0,109$ zu $\phi_{CB, VI} = 0,116$) nicht einzig auf diesen zurückzuführen. Vielmehr bestärkt dies die Annahme, dass das Fehlen der Wachse die Anbindung von Elastomer an die Füllstoffe ändert, und somit zu einem größeren effektiven Füllstoffanteil führt. Die größeren, zusammenhängenden weißen Stellen sind Reflexionen der in den Mischungen eingebrachten weiteren Füllstoffe. Eine mikroskopische Betrachtung des Einflusses verschiedener Vernetzungssysteme und Kautschuktypen auf deren Morphologie wird von Hanke [165] durchgeführt und weist die Anwendbarkeit der Methodik nach und bestätigt die gemachten Beobachtungen. In dem markierten Ausschnitt auf Abbildung 5-13 ist ein Teil der angenommenen, zusammenhängenden Rußstruktur einer 50M-Mischung (V) dargestellt, deren Rußgehalt über dem Perkulationsgrenzwert liegt. Da sich die Strukturen dreidimensional ausformen, sind in den Schnitten stets auch nicht zusammenhängende Aggregate zu sehen, sodass ein Nachweis der Perkolation z. B. mit den von Kastner

[164] Methoden durchzuführen ist, welche bei der Erstellung dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen.

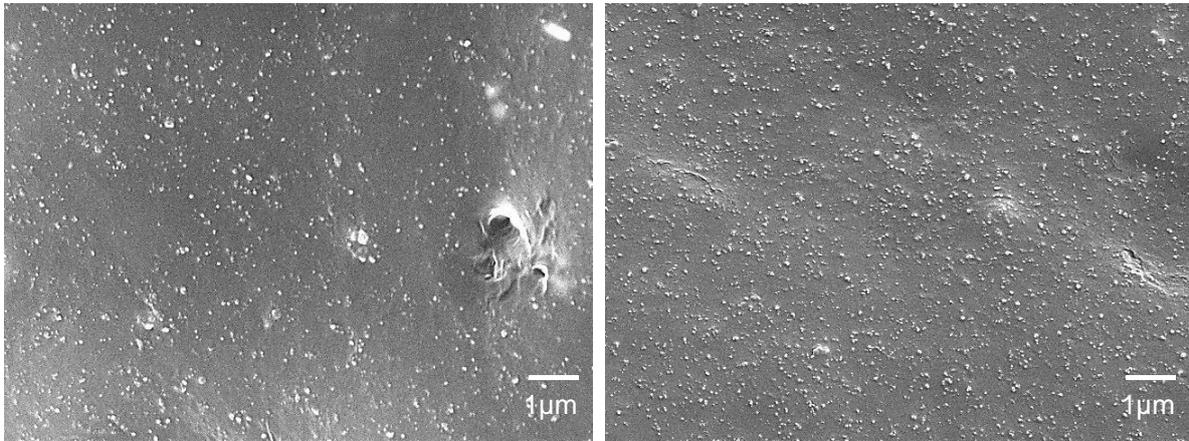


Abbildung 5-12: REM-Aufnahmen (INM) NR, links: 33P (II), rechts 33M (VI) (Vergrößerung: 10000x)

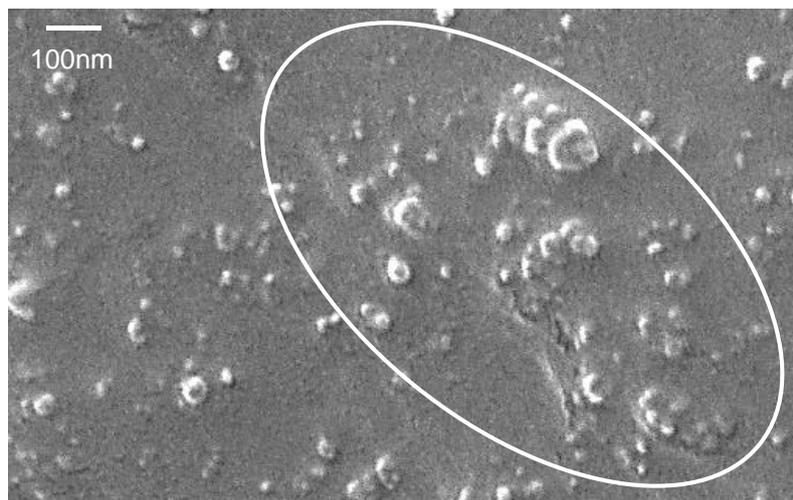


Abbildung 5-13: REM-Aufnahme (INM) 50M (Vergrößerung: 50000x), Ausbildung einer Rußstruktur

Abbildung 5-14 zeigt die Abhängigkeit des Schubmoduls vom Rußvolumenanteil der Praxis- und Modellmischungen für NR und SBR. Die Charakteristik sämtlicher Verläufe deutet darauf hin, dass das verwendete Modell nach Gleichung (2.9) zur analytischen Bestimmung der Verstärkungswirkung geeignet ist. Der kleinere Durchmesser der Rußpartikel in den NR-Mischungen sowie deren höhere Adsorptionsfähigkeit führen zu einem deutlich schnelleren Anstieg des Modulwertes mit steigendem Rußanteil für das untersuchte NR trotz niedrigeren Schubmoduls im ungefüllten Zustand (vgl. Kapitel 2.2.3). Um die Verstärkung der beiden Elastomertypen miteinander vergleichen zu können, ist in Abbildung 5-14 der Verlauf des Schubmoduls gegenüber dem Füllstoffvolumenanteil aufgetragen, also dem Anteil aus Ruß und eingeschlossenem Elastomer. Diese Darstellung verdeutlicht die größere Verstärkungs-

wirkung bei Modellmischungen, was die getroffene Annahme einer begünstigten Agglomeration und / oder einer vermehrten Anbindung von Füllstoffen und Elastomerketten, und somit deren Abschirmung gegenüber der Deformation, in Abwesenheit von Wachsen unterstreicht (s. 2.2.3 und 2.2.4). Es wird angenommen, dass es zu einer Zunahme des Anteils an von der Deformation ausgeschlossenen Elastomer kommt, was bedeutet, dass eine größere Anzahl an Molekülen fest mit dem Ruß verbunden ist. Des Weiteren tritt dieser Effekt bei SBR und den dort eingesetzten größeren Rußpartikeln verstärkt auf. Die schlechte Mischbarkeit von SBR ohne den Zusatz von Wachsen (vgl. Kapitel 2.2 und z. B. [6, 12]) führt bereits bei ungefüllten Mischungen zu einer Ungleichverteilung der sonstigen Füllstoffe (s. Tabelle 5-2), die eine Verstärkungswirkung gegenüber Zugbelastungen bewirken. Bei NR tritt dieser Effekt deutlich abgemildert auf.

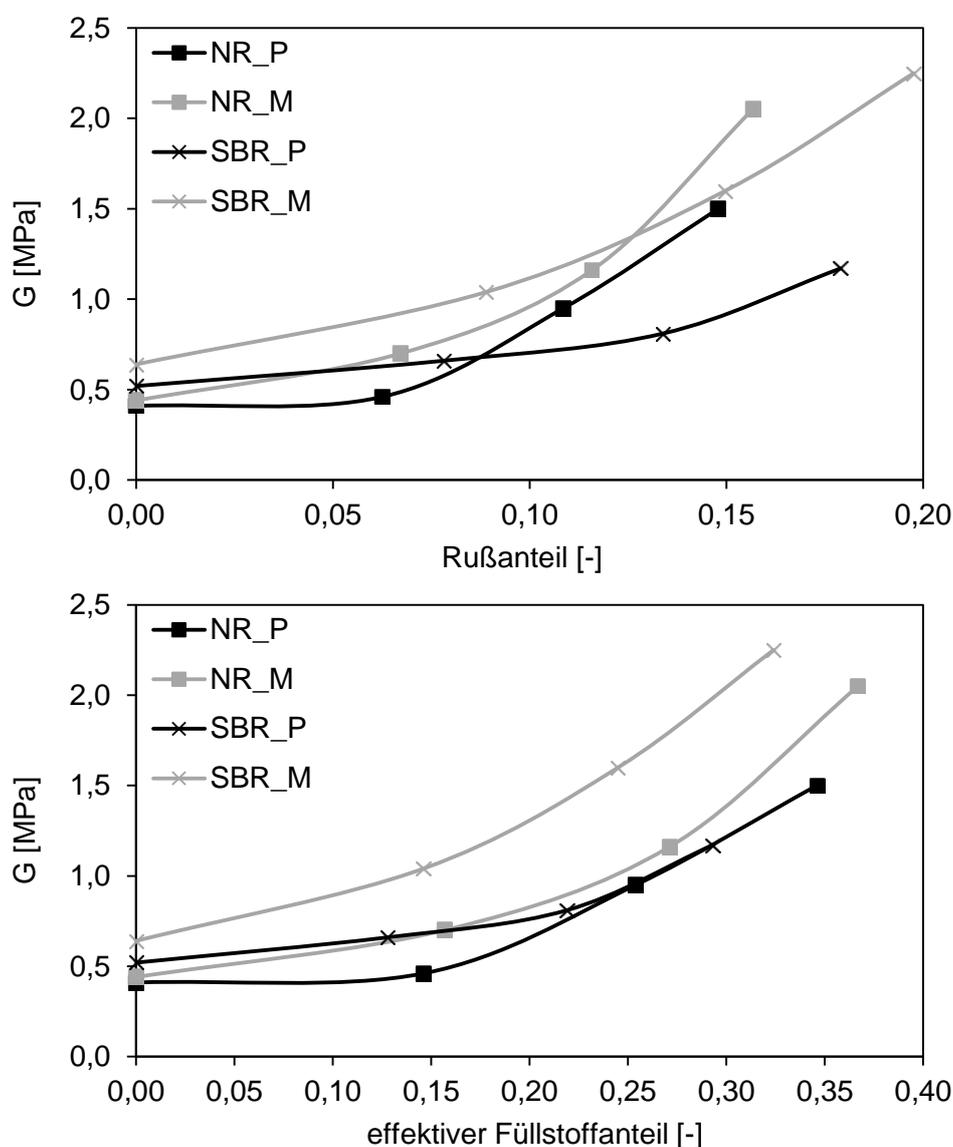


Abbildung 5-14: Abhängigkeit der Schubmodulwerte vom Rußanteil (oben) bzw. effektiven Füllstoffanteil der NR- und SBR-Modell- und Praxismischungen

Diese Annahmen sind durch die weiterführende Auswertung sowie Versuchsreihen in den folgenden Kapiteln zu untersuchen. Bei den Modulwerten der NR-Mischungen stellt sich unabhängig vom Füllstoffgehalt ein konstanter Abstand zwischen Praxis- und Modellmischungen ein. Die Praxismischungen des SBR weisen nahezu die gleiche effektive Verstärkungswirkung auf wie die des NR. Der Einfluss der Wachse auf diese ist jedoch sehr viel stärker ausgeprägt. Die SBR-Mischungen ohne Wachse weisen einen höheren Schubmodul im ungefüllten Zustand und eine größere Verstärkungswirkung aus. Dies zeigt, dass die eingesetzten Wachse in Kombination mit den großen Rußpartikeln in den SBR-Mischungen das sich ausbildende Netzwerk beeinflussen und die Modulwerte reduzieren.

Die in Abbildung 5-15 dargestellten Modulwerte G_c und G_e verdeutlichen die beschriebenen Zusammenhänge. Mit zunehmendem Füllstoffanteil nimmt der durch Vernetzungen resultierende Modul G_c ab, da sich Füllstoff-Kautschuk-Bindungen ausbilden und unmittelbar die Netzbildung behindern, was die Zahl der Netzknoten reduziert. G_c weist für NR und SBR ähnliche Werte und einen nahezu identischen Verlauf auf. Aus der Ähnlichkeit der molekularen Struktur folgt aufgrund der Modulwerte unmittelbar, dass beide Kautschuktypen ein ähnliches Vernetzungsverhalten zeigen (vgl. Kapitel 2.2 und 3.1). Der Einfluss der Wachse auf die Modulwerte ist bei NR vernachlässigbar. Gegenüber dem Zusammenhang von G_c und dem Füllstoffanteil führt die größer werdende Zahl der Verschlaufungen und Füllstoff-Kautschuk-Bindungen zu einem deutlichen Anstieg des Schubmodulanteils G_e mit zunehmendem Füllstoffanteil. Die SBR-Praxismischungen zeigen dabei den gleichen Effekt wie NR und weisen eine zu dieser vergleichbaren Verstärkung auf, wobei bei den ungefüllten Mischungen im Gegensatz zu NR die Verschlaufungen die Modulwerte dominieren. Die bereits beschriebene, größere Verstärkung der SBR-Mischungen ohne Wachse lässt sich auf eine erhöhte Anzahl an Verschlaufungen und Bindungen zwischen Füllstoff und Kautschuk zurückführen, die über den Modul G_e abgebildet wird. Dieser ist im Vergleich zu allen anderen Mischungen um ca. 50 % größer. Somit ist ein signifikant größerer Einfluss der Wachse bzw. deren Wegfall bei SBR mit dem dort eingesetzten Rußtyp festzustellen. Wobei sich dieser nicht auf die Vernetzungen sondern ausschließlich auf sich ausbildende Verschlaufungen und Bindungen zum Füllstoff auswirkt. Ohne Wachse steigt die Zahl dieser Bindungen deutlich an. Dies kann, den Ausführungen in Kapitel 2.2.4 folgend, an der durch Wachse verbesserten Misch- und Verarbeitbarkeit liegen, oder an einer möglichen Beeinflussung des Mechanismus der Anbindung von Rußpartikeln untereinander und zu Elastomerketten. Eine genaue Beurtei-

lung dessen ist anhand der durchgeführten Versuche und mit den zur Verfügung stehenden Versuchsmitteln und -methoden an dieser Stelle nicht möglich. Hierzu sind die Nachweise anhand der in Kapitel 2, der dort zitierten Quellen sowie der bisher beschriebenen Methoden zu führen.

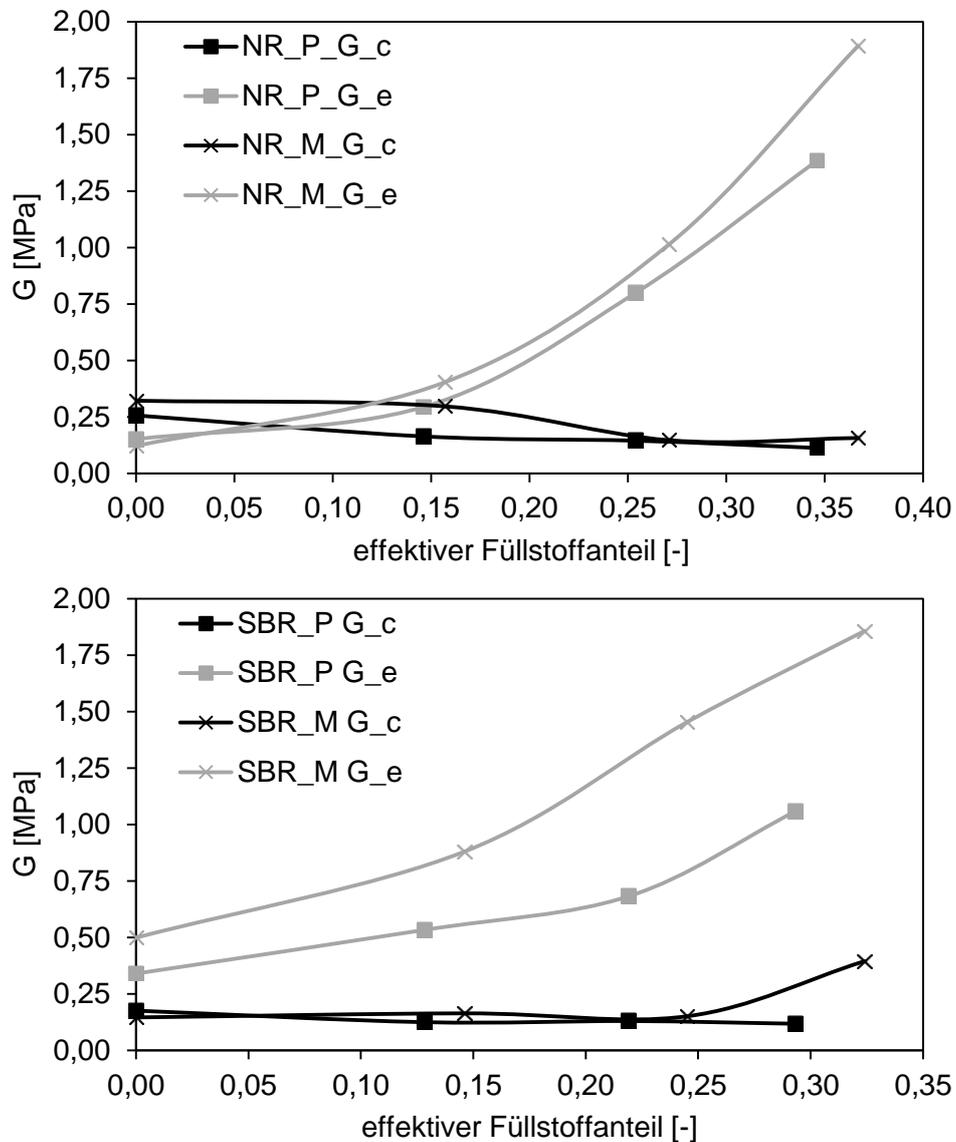


Abbildung 5-15: Vergleich der Modulwerte G_c und G_e für NR- (oben) und SBR-Mischungen (unten) in Abhängigkeit vom effektiven Füllstoffanteil

5.3.4 Volumetrisches Verhalten unter Zugbeanspruchung

Neben dem dargestellten Spannungs-Dehnungsverhalten uniaxial belasteter Elastomere kann das volumetrische Verhalten während der Belastung aus den Daten der optischen Dehnungserfassung extrahiert werden. Dadurch sind die im Elastomer auftretenden Effekte im Zusammenhang mit der Evolution des freien Volumens nach Kapitel 2.5 zu zeigen. Dies dient au-

ßerdem dazu, die Bewertung der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse zu unterstützen. Die mit der Bestimmung des volumetrischen Verhaltens gemessene Querkontraktion nach Gleichung (2.22) ermöglicht eine Bestimmung eines Kompressionsmoduls für die vorliegende Beanspruchung nach (2.23). Die Ergebnisse dessen werden in Kapitel 6.2 aufgegriffen und bewertet. Die Einflüsse der Füllstoffe und deren Gehalt auf dieses Verhalten werden für NR- und SBR-Mischungen im Folgenden kurz skizziert.

In Abbildung 5-16 ist die volumetrische Dehnung dem Verstreckgrad für die NR-Modellmischungen gegenübergestellt. Die in Kapitel 2.5 beschriebene Volumenzunahme unter Anlegen einer Zugbelastung wird auch hier festgestellt und nach den in Kapitel 2.5 zusammengestellten Grundlagen als Kavitation bezeichnet, also der Entstehung oder Vergrößerung von freiem Volumen innerhalb des Elastomers. Die ungefüllte Mischung weist eine zu vernachlässigende Zunahme bis zu Verstreckgraden $\lambda > 2$ auf. Alle gefüllten Proben zeigen eine deutliche Volumenzunahme mit zunehmender Streckung. Diese nimmt mit zunehmendem Rußanteil überproportional zu, da insbesondere an den eingebrachten Füllstoffen Kavitationseffekte auftreten. Dies stimmt mit den in [96-99] gezeigten Ergebnissen überein, welche die Kavitation auf das Aufbrechen von Füllstoffaggregaten und Füllstoff-Elastomer-Bindungen zurückführen und somit auf Prozesse, die im Zusammenhang mit der Spannungserweichung ausführlich diskutiert (s. Kapitel 2.3), allerdings nicht einzig verantwortlich für das beobachtete Verhalten sind.

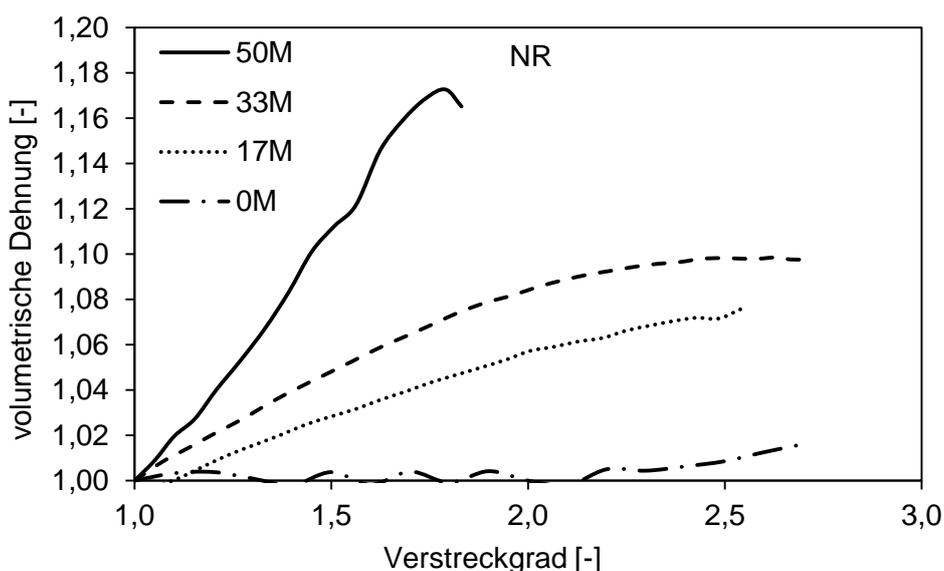


Abbildung 5-16: Zusammenhang zwischen volumetrischer Dehnung und Verstreckgrad der NR-Modellmischungen (V: 50M, VI: 33M, VII: 17M, VIII: 0M)

Eine Möglichkeit, das freie Volumen sowie dessen Abhängigkeit von der eingebrachten Dehnung zu bestimmen, stellen Diffusionsmessungen dar, diese hängen jedoch neben dem freien Volumen noch von der Löslichkeit der Moleküle sowie der Morphologie ab [165]. Außerdem besteht keine Möglichkeit, die Anzahl und Größe einzelner Leerstellen zu bestimmen. Die Positronen Annihilation Lebensdauer Spektroskopie (PALS) [166] hingegen ist eine geeignete Methode, um auch dies zu untersuchen. Diese wird z. B. von Salguiero et al. [167] oder Wästlund [168] eingesetzt, um sowohl die Größe des freien Volumens als auch die Größe der Leerstellen zu bestimmen. Die Ermittlung der Ursachen dieses Verhaltens und insbesondere bezogen auf das freie Volumen ist mit den für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht möglich. Die Bestimmung der einzelnen Ursachen sowie ihres Beitrages zum beobachteten Verhalten ist zur Interpretation der weiteren Ergebnisse nicht notwendig.

Die in Kapitel 2.5 genannten Quellen weisen eine stetig fortschreitende Volumenvergrößerung mit steigender Dehnung nach, insofern keine gegenläufigen Effekte auftreten. Die in zahlreichen Publikationen (vgl. Kapitel 2.5) nachgewiesene Volumenabnahme ab höheren Dehnungswerten ist auf eine einsetzende Dehnungskristallisation zurückzuführen. Toki et al. [163] zeigen, dass sich maximal ein Fünftel der Elastomerketten in Belastungsrichtung orientieren, also eine dichter gepackte Ordnung einnehmen und das Volumen reduzieren. Dieser Vorgang wird im Vergleich zur Kavitation als der dominierende beschrieben, sodass das Volumen des Elastomers ab einem mischungsabhängigen Dehnungsschwellwert durch Einsetzen der Kristallisation sinkt bzw. die Volumenzunahme rückläufig ist. Dies führt zu der bei NR zu beobachtenden Volumenabnahme, die am Verlauf der Kurve der 50M-Mischung (V) bei $\lambda = 1,8 \pm 0,15$ zu sehen ist. Dies entspricht dem Verstreckgrad, ab dem ein leichter Knick und infolgedessen ein starker Anstieg der Spannung detektiert wird (s. Abbildung 5-5).

Der Verlauf der Kurve der 33M-Mischung (VI) weist ebenfalls ab $\lambda > 2$ eine verzögerte Volumenzunahme auf, was darauf hindeutet, dass ab hier vereinzelt die Dehnungskristallisation einsetzt, die allerdings mit den hier durchgeführten Versuchen nicht zweifelsfrei nachzuweisen ist. Unterstützt wird diese Annahme durch das in Abbildung 5-5 dargestellte Spannungs-Dehnungsverhalten. Der Effekt tritt im Vergleich zu Mischung (V) jedoch deutlich abgemildert auf, da die Orientierung der Moleküle aufgrund der größeren Bewegungsfreiheit und des größeren mittleren Abstands zwischen Netzknoten (größeren Anzahl an Konformationen) langsamer abläuft (vgl. 2.2).

Die in Abbildung 5-17 für den Zusammenhang von volumetrischer Dehnung und Verstreckgrad am Beispiel der NR-Modellmischung mit 17 phr Ruß dargestellte Standardabweichung nimmt mit größer werdenden Verstreckgraden zu. Dies ist in der Form bei sämtlichen getesteten Mischungen zu beobachten und zeigt die Grenzen des Messaufbaus bei der Bestimmung der Querdehnung unter großer uniaxialer Deformation. Die Schwankungen resultieren aus der hohen Sensitivität des Messaufbaus bei der Messung der Querdehnung gegenüber Bewegungen der Probekörper oder geringen Änderungen der Lichtverhältnisse während der Belastungszyklen. Dies verdeutlicht unter anderem das Ergebnis der ungefüllten Mischung aus Abbildung 5-16, die keine nennenswerte volumetrische Dehnung aufweisen dürfte (s. Kapitel 2.5). Die Mittelung über sechs Versuche erlaubt dennoch eine reproduzierbare Messung und Aussagen über das volumetrische Verhalten, insbesondere bei, für die Bewertung der weiteren Ergebnisse entscheidenden, kleinen Dehnungen.

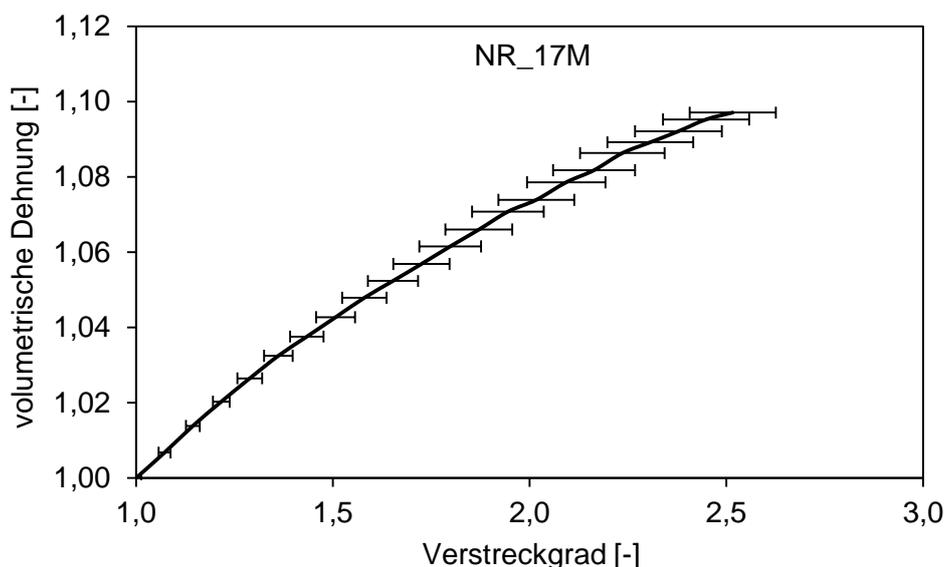


Abbildung 5-17: gemessene Standardabweichung beim volumetrischen Verhalten über dem Verstreckgrad am Beispiel von NR-Mischung VII (17 phr)

Der in Abbildung 5-18 dargestellte Vergleich zwischen P- und M-Mischungen (II, III & VI, VII) zeigt, dass die Praxismischungen mit einem geringeren Rußvolumenanteil eine ebenfalls geringere volumetrische Dehnung aufweisen. Des Weiteren ist bei der 33P-Mischung kein Anzeichen einer einsetzenden Dehnungskristallisation bis zu einem Verstreckgrad von $\lambda = 2,5$ zu finden. Die Ursachen hierfür sind zum einen der geringere Füllstoffvolumenanteil (s. auch Tabelle 5-3), und im Gegensatz dazu der in Kapitel 5.3.3 beschriebene Effekt des Wegfallens der Wachse bei den Modellmischungen. Die bereits in Kapitel 5.3.3 getroffene Annahme, dass in Modellmischungen, also ohne Wachse, mehr Moleküle an Rußagglomerate gebunden

werden, wird somit auch durch diese Ergebnisse unterstützt. Das Einbringen von Füllstoffen verstärkt die Volumenzunahme unter Dehnung (s. 2.5). Da die Volumenzunahme ebenso wie die Zunahme des Schubmoduls deutlich stärker ist als die Unterschiede beim Füllstoffgehalt (s. Kapitel 5.3.3.3 und Tabelle 5-1), ist ein größerer Anteil des Elastomers von der Deformation ausgenommen als bei Praxismischungen und somit als zusätzlicher Füllstoff zu betrachten. Bei Anlegen einer äußeren Belastung ordnen sich diese dadurch kürzeren, freien Kettenanteile bei geringerer makroskopischer Dehnung in Belastungsrichtung an, sodass der Schwellwert, bei dem Dehnungskristallisation einsetzt, früher erreicht wird (s. Kapitel 2.5).

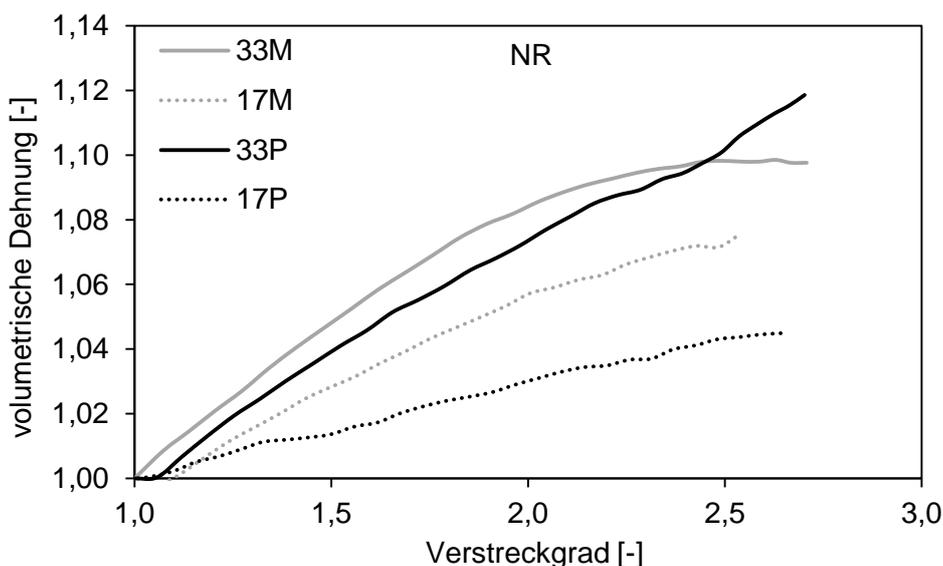


Abbildung 5-18: Vergleich volumetrischer Dehnungen von NR-Modell- und Praxismischungen (II: 33P, III: 17P, VI: 33M, VII: 17M)

Zum Vergleich ist in Abbildung 5-19 die volumetrische Dehnung über dem Verstreckgrad für drei SBR-Modellmischungen gezeigt. Im Gegensatz zu NR weist SBR kein Dehnungskristallisationsverhalten auf, was durch die Messungen bei den betrachteten Dehnungen bestätigt wird. Außerdem zeigen die Spannungs-Dehnungskurven (s. Kapitel 5.3.3.2) eine stetig größer werdende Steigung und keinen leichten Knick wie die von NR. Dem Ergebnis von NR entsprechend, nimmt die volumetrische Dehnung mit zunehmendem Füllstoffgehalt ebenfalls zu, was auch unter anderem den von Mohsen et al. [98] publizierten Ergebnissen entspricht. Die Ursachen hierfür sind die gleichen wie die bei den Ergebnissen der NR-Mischungen diskutiert. Die Messung der ungefüllten Mischungen zeigt ein von dem erwarteten abweichendes Verhalten, da dort eine deutliche Volumenzunahme mit steigender Dehnung beobachtet wird. Nach Kapitel 2.5 wäre auch hier für die betrachteten Verstreckgrade keine volumetrische Dehnung zu erwarten. Diese Abweichung ist mutmaßlich dem Prüfaufbau zuzuschreiben,

wird bei den weiteren Ausführungen jedoch kritisch hinterfragt und erneut bewertet. Gleiches gilt für Mischung VI ab Verstreckgraden größer 2, da dort eine nachlassende Volumenzunahme beobachtet wird. Ein Vergleich der volumetrischen Dehnungen bezogen auf den Verstreckgrad, den Einfluss der Wachse und des Kautschuktyps ermöglicht die Betrachtung der effektiven Verstreckgrade. Diese berücksichtigen die teilweise Behinderung der Deformation einzelner Elastomerketten durch den Füllstofftyp sowie dessen Einfluss auf die Vernetzung.

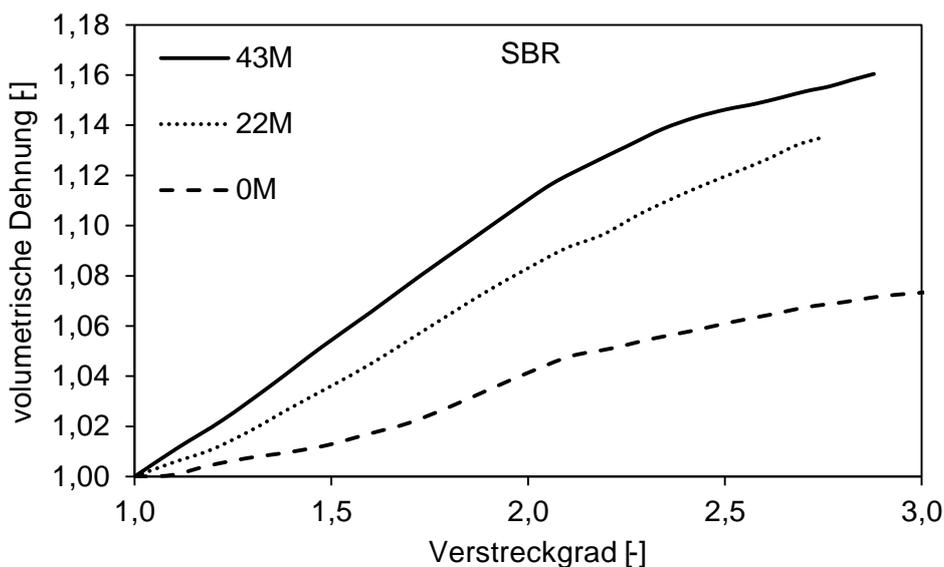


Abbildung 5-19: Zusammenhang zwischen volumetrischer Dehnung und Verstreckgrad der SBR-Modellmischungen (VI: 43M, VII: 22M, VIII: 0M)

5.3.5 Effektiver Verstreckgrad

Die Ursache für das abweichende Verhalten der volumetrischen Dehnung und auch der Spannungs-Dehnungskurven liegt am Einfluss der Füllstoffe und dessen unterschiedlichem Gehalt. Aufgrund der Füllstoffe, deren Anbindung an Elastomerketten und der damit verbundenen Einschränkung der Beweglichkeit dieser ist die mikroskopische Dehnung deutlich größer als die makroskopische. Daher wird in diesem Abschnitt der effektive Verstreckgrad λ' nach Gleichung (2.16) betrachtet. Dadurch ist zu zeigen, inwieweit die beschriebenen Effekte bei einem vergleichbaren Verstreckgrad und somit das mikroskopische Verhalten der Mischungen gleich sind. Somit ist nachzuweisen, dass das mechanische Verhalten des Elastomers gleichbleibt. Ist dies der Fall, kann durch Unterschiede zwischen Praxis- und Modellmischungen unmittelbar gezeigt werden, dass ein Wegfall von Wachsen zu einer veränderten Anbindung von Elastomer und Füllstoffen führt und ein größerer Elastomeranteil gebunden sein muss und somit von der Deformation ausgeschlossen ist. Dies ist insbesondere für die Bewertung der hydrostatischen Kompressionsversuche (s. Kapitel 5.4) sowie der möglichen Wech-

selwirkungen der unterschiedlichen Belastungen von Bedeutung (s. 5.5 und 5.6). Aus diesem Grund werden hier lediglich die effektiven Verstreckgrade betrachtet, jedoch nicht eine mögliche Dehnungsverfestigung nach Gleichung (2.17). Diese eignet sich zur Beschreibung des füllstoffabhängigen Verhaltens zur Formulierung in Materialmodellen, wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 5-20 ist beispielhaft der Zusammenhang der Nennspannung bezogen auf den effektiven Verstreckgrad für NR und SBR dargestellt. Die Spannungs-Dehnungszusammenhänge mit effektiven Verstreckgraden zeigen eine gute Übereinstimmung unabhängig vom eingesetzten Rußvolumenanteil. Die maximale Abweichung der Spannungen beträgt für die dargestellten Praxismischungen weniger als 2 %, mit der bereits beschriebenen Ausnahme der NR-Mischung III. Somit wird gezeigt, dass das mikroskopische Verhalten und damit das Verhalten der Elastomerketten unabhängig vom Füllstoffanteil das gleiche ist. Die unterschiedlichen Spannungs-Dehnungszusammenhänge sind daher auf die Füllstoffe und deren Einfluss auf die Anbindung zurückzuführen, das mechanische Verhalten des Elastomers selbst bleibt hingegen unverändert. Dies wird auch durch den in Abbildung 5-20 dargestellten Zusammenhang zwischen effektivem Verstreckgrad und Nennspannung belegt.

Weiterhin belegen diese Daten die Bildung einer durchgängigen Rußstruktur bei Mischung V (50M: 50 phr). Diese führt zu einem höheren Modulwert und somit einer größeren Steigung bei sehr kleinen Dehnungen. Diese Deformationen bedingen ein Aufbrechen der Struktur, sodass die Mischung bei weiter steigender Dehnung das gleiche Verhalten wie die weniger gefüllten Mischungen zeigt. Dies wird insbesondere am gleichen Verlauf der Mischungen V (50M) und VI (33M) deutlich und ist z. B. mittels Leitfähigkeitsanalysen nachzuweisen [164]. Diese stehen bei der Erstellung dieser Arbeit nicht zu Verfügung. Die gleichen Beobachtungen bei SBR bestätigen dieses Ergebnis. Einen Unterschied stellt der Wendepunkt der Kurven, der die endliche Verstreckbarkeit beschreibt, bei höheren Verstreckgraden dar, was besonders bei SBR deutlich zu sehen ist. Dieser beschreibt die einsetzende Verstärkung durch die Orientierung der Molekülketten aufgrund der angelegten Deformation. Je geringer der Rußanteil, desto weiter verschiebt sich der Wendepunkt zu kleineren Verstreckgraden und desto kleiner ist der maximal erreichbare Verstreckgrad der Moleküle. Dieser gibt die endliche, maximale Kettenlänge an, zu deren Erreichen eine theoretisch unendlich große Spannung angelegt werden müsste.

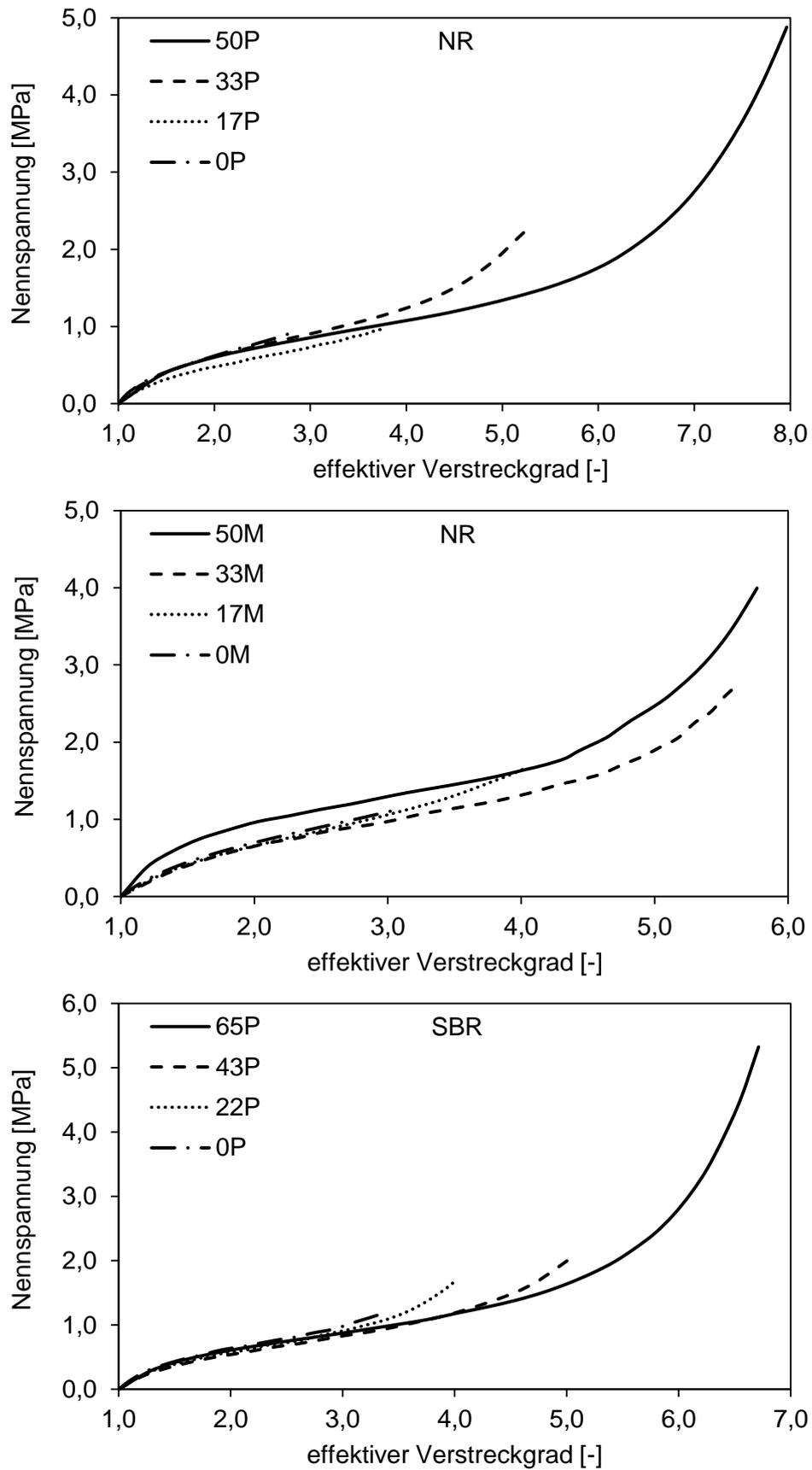


Abbildung 5-20: Verlauf der Nennspannungen der NR-Praxis- (oben) und -Modellmischungen (mitte) bezogen auf den effektiven Verstreckgrad (I: 50P, II: 33P, III: 17P, IV: 0P, V: 50M, VI: 33M, VII: 17M, VIII: 0M) sowie der SBR-Praxismischungen (I: 65P, II: 43P, III: 22P, IV: 0P)

Da die effektive Darstellung des Verstreckgrades den mikroskopischen Zustand bei einer Streckung widerspiegelt, gilt, dass mit zunehmendem Füllstoffanteil höhere maximale Verstreckgrade erreicht werden. Aufgrund des mikroskopisch gleichen Verhaltens, also einer gleichen Spannungs-Dehnungsbeziehung, werden Unterschiede der Elastomerketten als Ursache dieses Verhaltens ausgeschlossen. Den Ergebnissen von Meissner [169] und Meissner und Matějka [170] folgend, ist dieser Effekt auf eine spannungsbedingte Reorganisation einzelner Ketten zurückzuführen, die mit zunehmender Spannung stärker wird. Die reorganisierte Struktur als Reaktion auf die angelegte Belastung bleibt nach Entlastung und somit auch bei einer wiederholten Belastung unverändert und führt zu einer höheren Verstreckbarkeit. Mit zunehmendem Füllstoffanteil nimmt bei gleicher äußerer Deformation, die in den durchgeführten Versuchen für alle Mischungen übereinstimmt, die mikroskopische Dehnung und somit auch die Spannung zu, welche den beschriebenen Effekt bedingt und verstärkt. Dadurch erhöht sich die maximale Verstreckbarkeit mit dem Anteil an Füllstoffen durch stattfindende Reorganisation, wodurch die beobachteten Ergebnisse erzielt werden. Im Folgenden ist zu zeigen, dass diese Reorganisation möglicherweise auch einen Einfluss auf sonstige mechanische Beanspruchungen ausübt. Die Werte der Mischung III (17 phr) weichen auch hier von den übrigen ab. Die Ergebnisse dieser Mischungen zeigen bereits bei der Auswertung in 5.3.3.3 eine Abweichung von dem zu erwarteten Verlauf, welche zum Beispiel an dem entsprechenden Schubmodul deutlich wird (vgl. Tabelle 5-4 und Abbildung 5-14).

Der Vergleich von Praxis- und Modellmischungen für NR und SBR (s. Abbildung 5-21) bestätigt die zuvor getroffenen Annahme einer verstärkten Anbindung des Elastomers an die Füllstoffe in Abwesenheit von Wachsen. Die Kurven der Modellmischungen weisen höhere Spannungen bei gleichen Verstreckgraden aus als die Praxismischungen. Durch den größeren Anteil an von der Deformation ausgeschlossenen Elastomer müsste dieser bei der Berechnung der effektiven Verstreckgrade mitberücksichtigt werden, was zu größeren Werten führen würde. Dadurch wären die Unterschiede zwischen den jeweiligen Kurven zu eliminieren und es bestätigt sich, dass das mikroskopische Verhalten gleich ist. Ein Nachweis dessen ist mittels der in Kapitel 2.2.3 sowie der in den dort angegebenen Quellen beschriebenen Methoden z. B. zur Bestimmung des Anteils an „bound rubber“ möglich, die zur Durchführung der Arbeit jedoch nicht zur Verfügung standen. Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bestätigen dennoch die getroffene Annahme.

Die endliche Verstreckbarkeit ist bei den Modellmischungen durch diese höhere mikroskopische Dehnung höher, was den Schnittpunkt der Kurven gefüllter Mischungen gleichen Rußanteils bei höheren Verstreckgraden verursacht. Der große Unterschied der höchstgefüllten SBR-Mischungen ist auf die Bildung einer Struktur und somit Erhöhung des Anfangsschubmoduls zurückzuführen (s. 2.2.3 bzw. 5.3.3). Außerdem wird angenommen, dass diese Struktur aufgrund der großen Primärpartikel, im Vergleich zu der in NR ausgebildeten, langsamer mit der von außen aufgegebenen Deformation aufbricht, was den unterschiedlichen Verlauf der beiden Kurven (65M vs. 65P) erklären könnte, jedoch nicht mit den durchgeführten Versuchen und zur Verfügung stehenden Mitteln zweifelsfrei geklärt werden kann. U. a. die von Kastner [164] eingesetzte dielektrische Spektroskopie stellt eine zum Nachweis geeignete Methode dar.

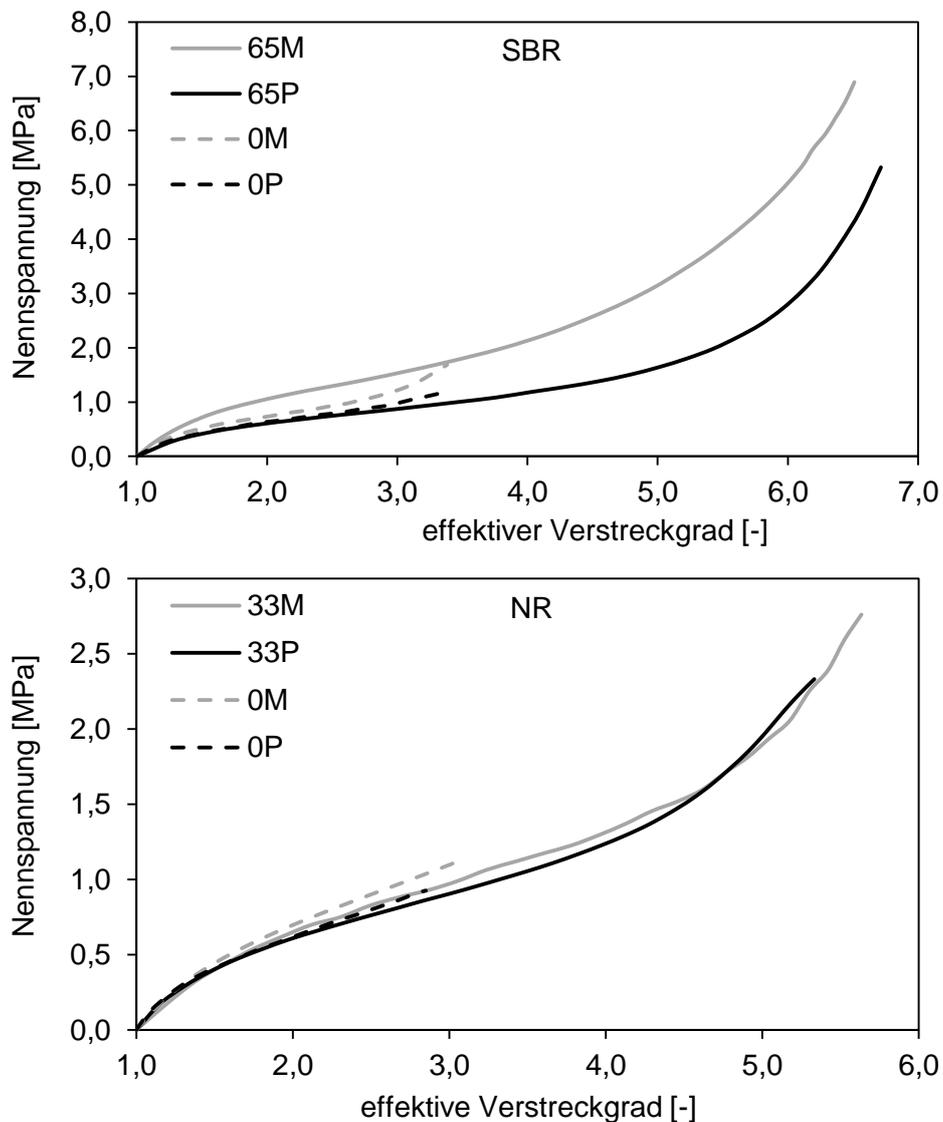


Abbildung 5-21: Vergleich des auf den effektiven Verstreckgrad bezogenen Nennspannungsverlaufs von NR-Praxis- und NR-Modellmischungen (oben, II: 33P, IV: 0P und VI: 33M, VIII: 0M) bzw. SBR-Praxis- und SBR-Modellmischungen (unten, I: 65P, IV: 0P und V: 65M, VIII: 0M)

Neben der Spannung wird auch die volumetrische Dehnung in Abhängigkeit von dem effektiven Verstreckgrad bestimmt und ist in Abbildung 5-22 für NR- und SBR-Mischungen dargestellt. Die obere Darstellung zeigt die volumetrische Dehnung der gefüllten Mischungen aus Abbildung 5-16 bezogen auf den effektiven Verstreckgrad. Analog zur Spannung stimmt das beobachtete Verhalten der Mischungen auf die mikroskopischen Dehnungen bezogen sehr gut überein. Zum Vergleich ist das Ergebnis einer Praxismischung (II: 33P) eingetragen, das dies ebenfalls belegt. Die geringfügigen Unterschiede sind auf das Fehlen der Wachse zurückzuführen, was bereits bei der Auswertung der Spannungs-Dehnungsbeziehungen (vgl. Abbildung 5-20 und Abbildung 5-21) diskutiert wird. Das deutlich hiervon abweichende Verhalten der Modellmischung mit 50 phr Ruß (V) wird auf deren durchgängige Rußstruktur zurückgeführt, die nach den bereits vorgestellten Untersuchungen anzunehmen ist (vgl. Kapitel 5.3.3).

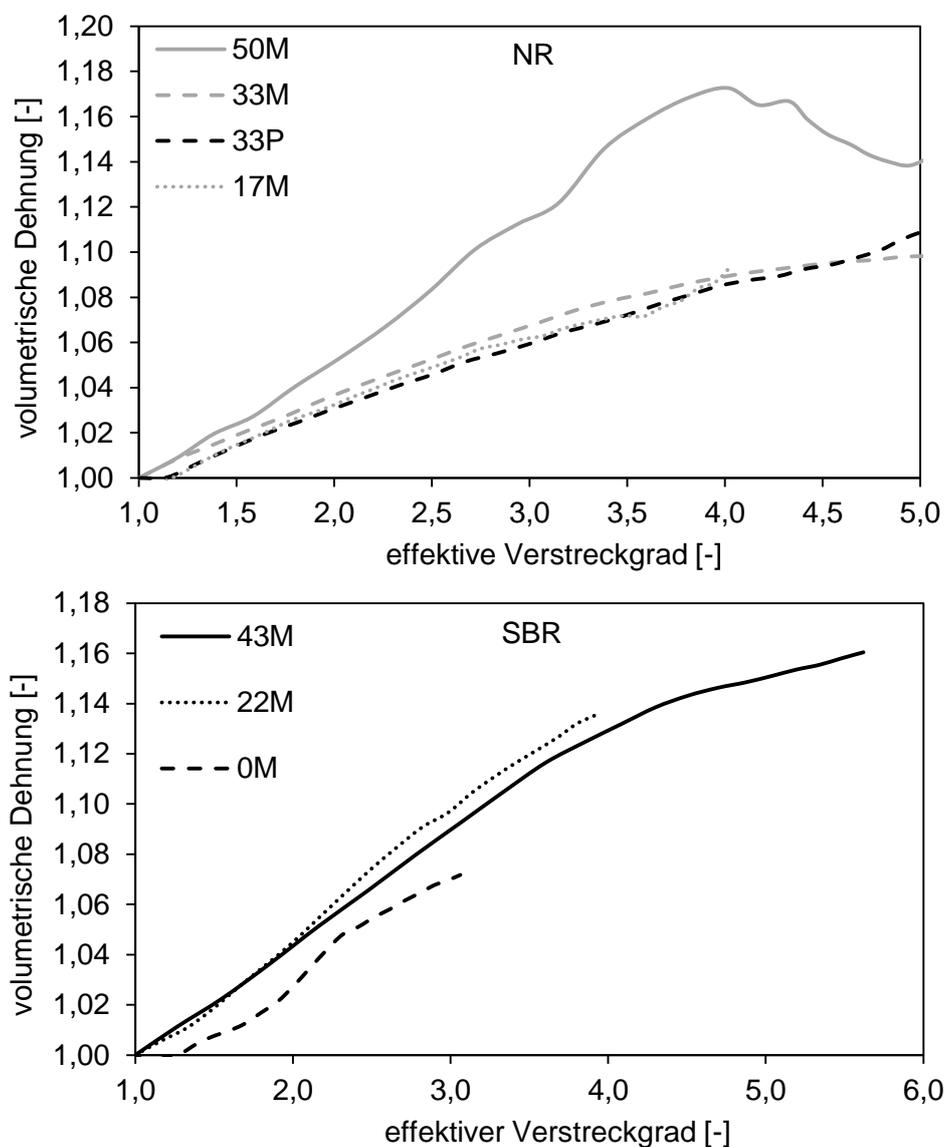


Abbildung 5-22: Vergleich der volumetrischen Dehnung von NR-Mischungen (oben) und SBR-Mischungen (unten) bezogen auf den effektiven Verstreckgrad

Als mögliche Ursache der größeren, beobachteten volumetrischen Dehnung wird das bei geringen Dehnungen stattfindende Aufbrechen der Struktur vermutet. Dadurch entstehen vermehrt kleinere Rußaggregate bzw. -agglomerate und somit eine geänderte Verteilung der Füllstoffe. Diese beeinflussen die auftretende Kavitation laut Kapitel 2.5 sowie der dort aufgeführten Quellen und führen zu einer erhöhten Volumendehnung. Dies kann mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht direkt nachgewiesen werden, sodass diese Annahme einzig an den im Folgenden vorgestellten Ergebnissen überprüft werden kann. Ferner ist die einsetzende Dehnungskristallisation als nach 2.5 einzig mögliche Ursache eines Volumenrückgangs bei einem Verstreckgrad von 4 zu erkennen. Die weiteren Mischungen weisen keine eindeutig einsetzende Kristallisation auf. Die Ergebnisse der SBR-Mischungen bestätigen die gemachten Beobachtungen, wobei das Verhalten der ungefüllten Mischung, wie bereits in Kapitel 5.3.4 gezeigt, als Ausnahme anzusehen und eingehender zu untersuchen ist.

5.3.6 Spannungserweichungs-Effekt

Die durch mehrfaches Be- und Entlasten der Proben während des Zugversuchs eingebrachte Spannungserweichung (s. Kapitel 2.3) wird in Abbildung 5-23 am Beispiel der NR-Modellmischung mit 33 phr Ruß gezeigt. Die sich ergebende Hysterese im vierten Belastungszyklus ist auf das Aufbrechen und Reagglomerieren von Füllstoffbindungen zurückzuführen [171]. Die Erfassung des Einflusses der untersuchten Füllstoffe auf diesen Effekt soll insbesondere zu der Beurteilung und Erklärung möglicher Auswirkungen von uniaxialen auf hydrostatische Belastungen in Kapitel 5.5 beitragen.

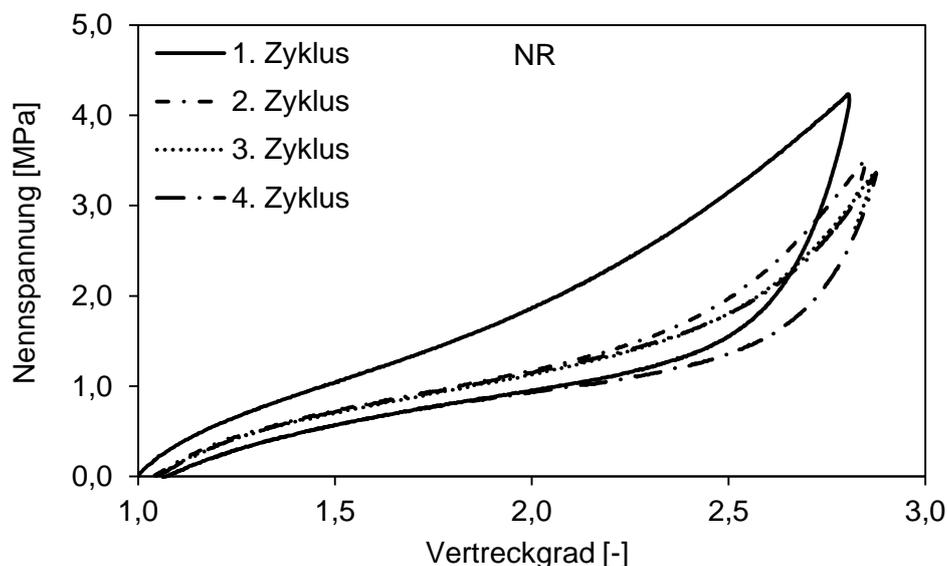


Abbildung 5-23: Spannungserweichung am Beispiel der NR-Modellmischung VI (33 phr)

Der deutliche Rückgang der Spannungen in nach dem ersten Belastungszyklus folgenden Belastungen ist charakteristisch für Elastomere. Bei den hier verwendeten Mischungen stellt sich bei gleichbleibender Maximaldehnung nach dem dritten Zyklus ein konstanter, zyklusunabhängiger Be- und Entlastungspfad ein. Die in den Elastomer eingebrachte Erweichung η kann als Quotient der zur Deformation benötigten Energie von viertem und erstem Zyklus aufgefasst werden (vgl. Gleichung (5.5)). Die Fläche unter dem jeweiligen Belastungspfad entspricht dabei dem Maß für diese Energie. Der Einfluss des Füllstoffanteils auf die Spannungserweichung ist in Abbildung 5-24 gezeigt, indem der erste und vierte Belastungspfad der ungefüllten (IV) einer mit 33 phr Ruß gefüllten Mischung (II) gegenübergestellt werden. Die ungefüllte Mischung zeigt kein ausgeprägtes zyklusabhängiges Verhalten und somit ist auch nur eine geringe Spannungserweichung feststellbar.

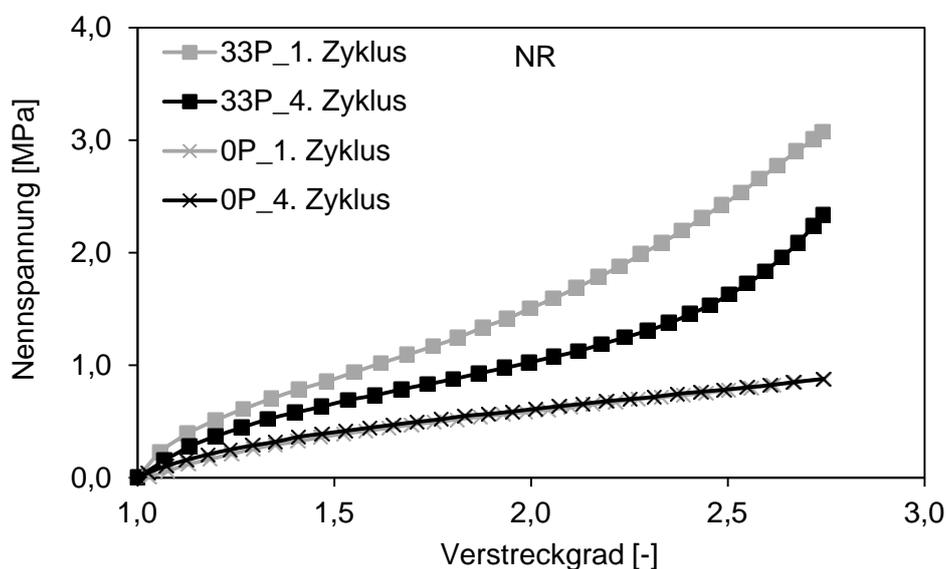


Abbildung 5-24: Vergleich der Spannungserweichung der Praxismischungen II (33 phr) und IV (0 phr)

Die ermittelte Spannungserweichung aller Mischungen bei einem maximalen Verstreckgrad $\lambda_{max} = 2,8$ in Abhängigkeit vom effektiven Füllstoffanteil ist in Abbildung 5-25 dargestellt. Mit zunehmendem Füllstoffanteil nimmt auch die durch die uniaxiale Dehnung eingebrachte Erweichung zu, was das Abfallen der Kurven aufzeigt. Werden effektive Verstreckgrade betrachtet, stellt sich das von Harwood [65] beschriebene, identische Erweichungsverhalten bei gleicher mikroskopischer Dehnung ein. Die ungefüllte Modellmischung des Styrol-Butadien-Kautschuks weist im Gegensatz zu den anderen ungefüllten Mischungen eine deutliche Spannungserweichung ($\eta = 0,82$) auf. Mit zunehmendem Rußgehalt nimmt diese weniger stark zu als bei den übrigen Mischungsreihen. Der Einfluss der Wachse ist sowohl für NR als auch SBR gering mit Ausnahme der SBR-Modellmischungen. Die Spannungserweichung der SBR-

Mischungen ist für geringe Füllstoffanteile größer als die der NR-Mischungen, beide gleichen sich mit zunehmendem effektivem Anteil jedoch an.

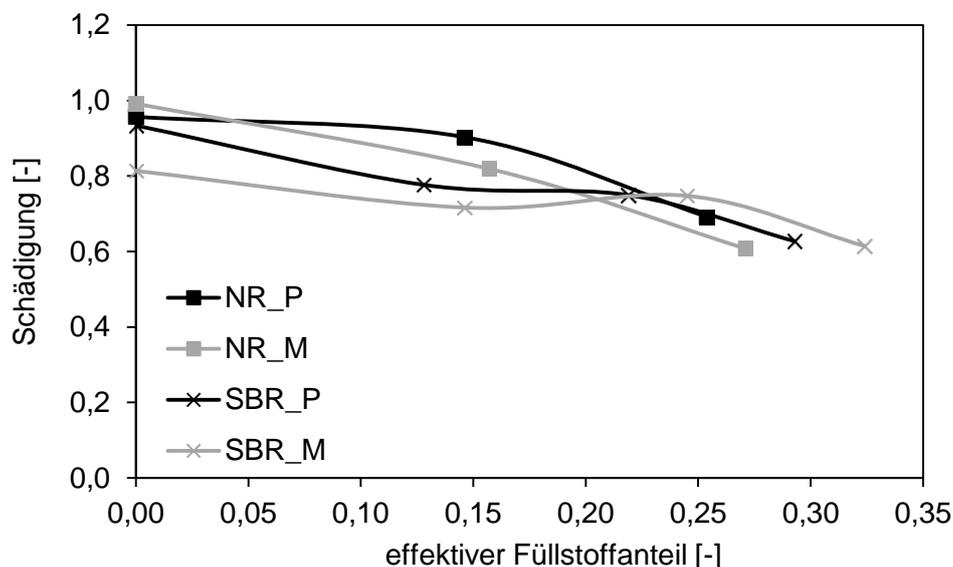


Abbildung 5-25: Schädigung der NR- und SBR-Mischungen bezogen auf den effektiven Füllstoffanteil

Abbildung 5-26 stellt die Entwicklung des Schubmoduls bezogen auf den effektiven Füllstoffanteil der NR- und SBR-Mischungen für den jeweils ersten und vierten Belastungszyklus dar. In beiden Fällen wird der sich durch die eingebrachte Erweichung einstellende Rückgang der Modulwerte deutlich, wobei dieser ein vergleichbares Verhältnis der jeweiligen Mischungsreihen aufweist. Eine Ausnahme hiervon bilden die NR-Mischung III und SBR-Mischung II (s. Kapitel 5.3.3), was zu den Abweichungen im Verlauf der gezeigten Diagramme führt. Die ungefüllten NR-Mischungen zeigen einen geringen Einfluss der Belastungszyklen auf den Schubmodul. Durch die Abwesenheit von verstärkenden Füllstoffen und nach dem in Kapitel 2.3 zusammengefassten, aktuellen Forschungsstand, ist dies hauptsächlich auf das Aufbrechen von Vernetzungsstellen oder den Riss einzelner Polymerketten zurückzuführen. Dies bestätigt die in Kapitel 2.3 beschriebene Annahme von Mullins [64] für die getesteten NR-Mischungen. Im Gegensatz dazu stellt sich bei SBR-Mischungen auch im ungefüllten Zustand eine nicht vernachlässigbare Erweichung ein. Bei beiden Elastomertypen zeigen die Praxismischungen bei Primärbelastung im Verhältnis zum konditionierten Zustand höhere Modulwerte, wobei die absoluten Werte der Modellmischungen oberhalb der der Praxismischungen liegen. Die Ausnahme hierbei bilden die NR-Praxismischungen, bei denen sich eine in Relation größere Erweichung einstellt. Da diese im Gegensatz zu den Modellmischungen eine aufgrund der bisherigen Ergebnisse angenommene, deutlich geringere Füllstoffstrukturbildung aufweisen, und die Wachse eine bessere Durchmischung und Verteilung

gewährleisten (s. Kapitel 5.3.3 bis 5.3.5), sind mehr Füllstoff-Kautschuk-Verbindungen vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass ein signifikanter Beitrag der Spannungserweichung durch das Aufbrechen dieser Verbindungen sowie das Abgleiten von Polymerketten an der Füllstoffoberfläche verursacht wird (vgl. Kapitel 2.3). Dass dieser Effekt bei SBR nicht auftritt, führt zu der Annahme, dass der eingesetzten Rußtyp bzw. dessen deutlich größere Primärpartikel zu weniger Füllstoff-Kautschuk- und Füllstoff-Füllstoff-Verbindungen führen. Der Nachweis dieser Annahme ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht durchführbar, spielt bei der Interpretation der weiteren Ergebnisse allerdings eine untergeordnete Rolle. Dennoch werden die weiteren Auswertungen auch hinsichtlich der hier getroffenen Annahme bewertet.

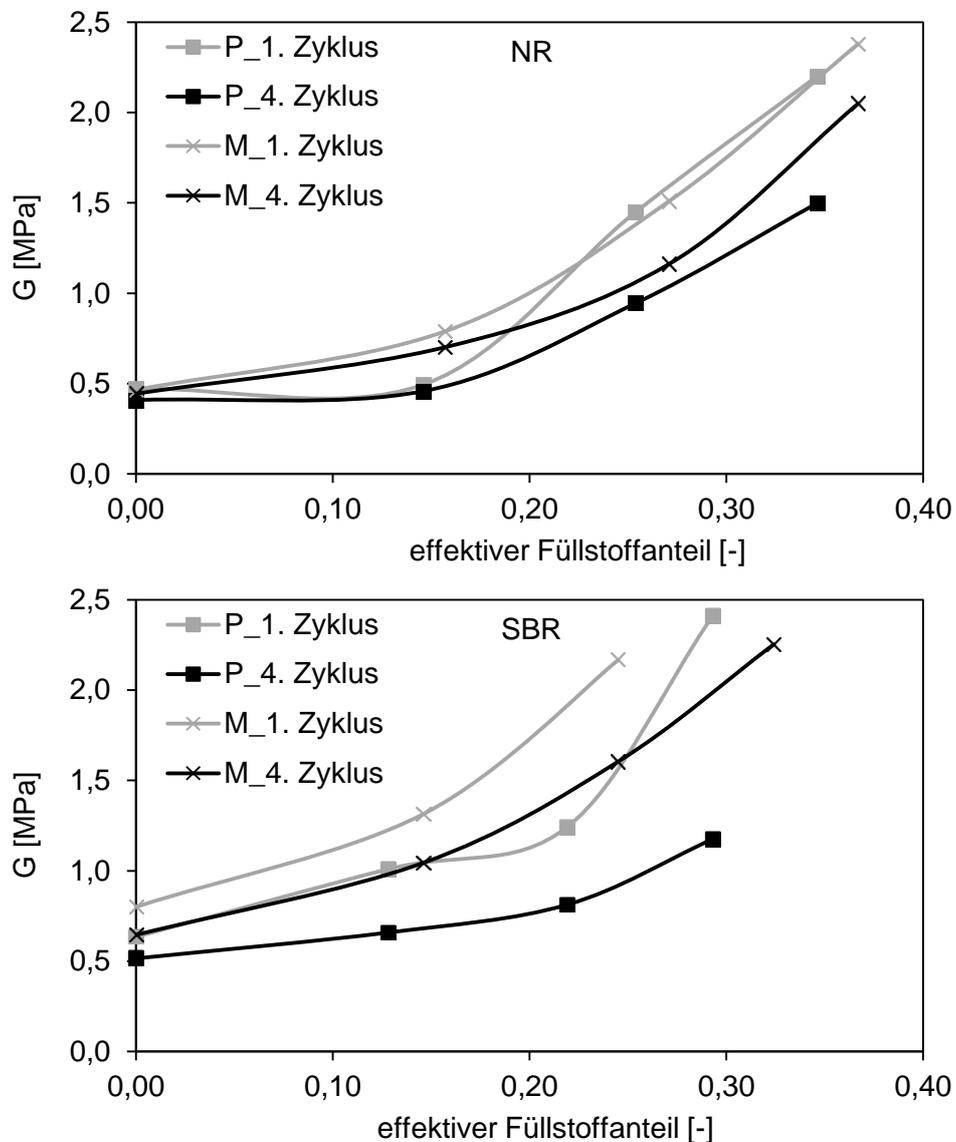


Abbildung 5-26: Einfluss der Spannungserweichung auf die Schubmodulwerte der NR- (oben) und SBR-Mischungen (unten) bezogen auf den effektiven Füllstoffanteil

In Abbildung 5-27 ist die über den Energierückgang bestimmte Spannungserweichung W der relativen Abnahme des Schubmoduls vom ersten G_1 zum vierten G_{fit} Belastungszyklus der NR-Mischungen gegenübergestellt. Dieser Relativwert erlaubt eine gute Abbildung des Erweichungsverhaltens der Praxismischungen mit Rußen bei einer Abweichung kleiner 4 %. Die Modellmischungen zeigen eine deutlich größere Abweichung (bis zu 25 %). Bei höheren effektiven Füllstoffanteilen ($> 0,25$), kehrt sich die Entwicklung des Verhältnisses der Moduln von viertem und erstem Zyklus im Gegensatz zu der bestimmten Erweichung um und tendiert gegen 1. Die Ursache hierfür wird in der begünstigten Bildung eine Füllstoffstruktur vermutet, die aufgrund der Ergebnisse der Zugversuche (s. 5.3.3, 5.3.4 und 5.3.5) in diesen Mischungen anzunehmen ist und den bei kleinen Dehnungen gemessenen Modul stark erhöht. Das Aufbrechen dieser Struktur bei äußerer Belastung ist bei Entlastung reversibel (vgl. [6]), sodass sich eine ähnliche Struktur ausbildet, die wiederum den Modul des darauffolgenden Belastungszyklus signifikant beeinflusst.

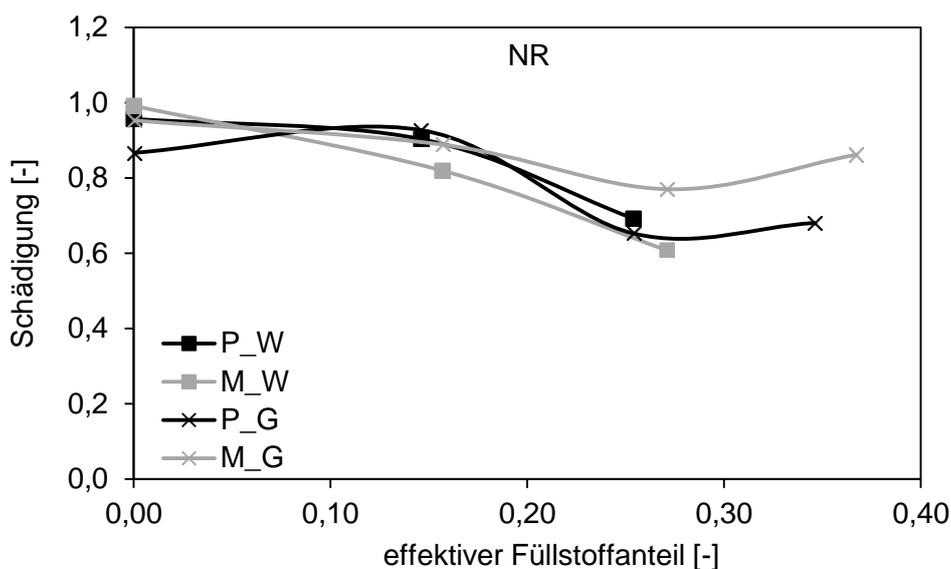


Abbildung 5-27: Vergleich der durch Energiedichte $_W$ und Schubmodul $_G$ bestimmten Spannungserweichung bei NR

Im Gegensatz hierzu hat das Aufbrechen einer solchen Struktur einen geringen und nur bei kleinen Dehnungen auftretenden Einfluss auf die Spannungserweichung (s. 2.3). Daher ist die Beschreibung der Spannungserweichung über die Modulwerte für Mischungen mit ausgeprägten oder durchgängigen Rußstrukturen aufgrund deren dominanten Einflusses auf den Modul für die hier betrachteten Mischungen nicht zulässig. Diese ist durch die in Kapitel 2.3 beschriebenen Ursachen bedingt. Die gleichen Beobachtungen werden bei den SBR-Mischungen gemacht, wobei sich dort keine Zunahme von η für hohe Füllstoffanteile ein-

stellt. Der maximale Fehler bei der Abschätzung der Erweichung über Modulwerte beträgt 8 %. Die Übereinstimmung des effektiven Spannungs-Dehnungszusammenhangs lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Spannungserweichung unabhängig vom Verstreckgrad konstante Werte liefert. Wenn sich im gefüllten Elastomer keine ausgeprägte Füllstoffstruktur ausgebildet, stellt der Schubmodul bei den hier untersuchten Praxismischungen eine gute Möglichkeit zur Beurteilung der Spannungserweichung dar.

Abbildung 5-28 vergleicht die beiden Anteile der Schubmoduln des ersten (G_{Ic} und G_{Ie}) und vierten (G_c und G_e) Belastungszyklus bezogen auf den effektiven Füllstoffanteil der NR-Mischungen. Der aus Vernetzungen resultierende Beitrag zum Modul G_c erfährt bei Praxis- und bei Modellmischungen bis zu einem Füllstoffgehalt kleiner 15 % keinen nennenswerten Rückgang. Hier bricht die Rußstruktur aufgrund der kleineren Primärpartikel unter äußerer Belastung auf, sodass sich kleinere Agglomerate im Bulk verschieben, ohne dass sich die Elastomerketten von diesen lösen, und sich somit auf G_e nicht aber auf G_c auswirken. Dies wird unter anderem durch Zhou et al. [172] mittels Nano-Röntgenstrahltomographie untersucht. Eine weitere Möglichkeit zum Nachweis der Perkolation und somit auch zum Aufbrechen bzw. Reagglomerieren der durchgängigen Struktur stellt die Leitfähigkeitsmessung dar [164]. Eine Detektion des Aufbrechens der Struktur kann mit den zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stehenden Mitteln und Methoden nicht realisiert werden. Diese bewirkt den konstanten Beitrag von G_c zum Schubmodul unabhängig vom Belastungszyklus. Mit weiter steigendem Füllstoffanteil bei den Modellmischungen nimmt die Zahl der Netzwerkknoten insbesondere durch die Bildung von Füllstoff-Kautschuk- und Füllstoff-Füllstoff-Netzwerken stärker zu. Dies ruft zudem eine signifikante Erweichung durch Aufbrechen dieser Verbindungen oder Abgleiten der Polymerketten an der Oberfläche bei uniaxialer Belastung hervor. Daher sind die entsprechenden Modulwerte des jeweils vierten Belastungszyklus ab diesem Füllstoffgehalt deutlich geringer als die der ersten Zyklen. Der den Einfluss der Verschlaufungen widerspiegelnde Modul G_e nimmt entsprechend mit steigendem Füllstoffgehalt zu.

Die Spannungserweichung zwischen erstem und viertem Zyklus führt bei P-Mischungen zu einem signifikanten Rückgang von G_e (ca. 30 %). Die Modellmischungen hingegen zeigen keinen nennenswerten Einfluss auf diesen Wert. Dies bestätigt, dass in Abwesenheit von Wachsen ein deutlich größerer Anteil an Elastomer an die Rußpartikel gebunden oder von diesen eingeschlossen ist. Diese werden bei Einbringen der Spannungserweichung freigesetzt

und Erhöhen die Anzahl an Verschlaufungen, wirken also dem bei der Erweichung auftretenden Effekt entgegen. Im Gegenzug stellt sich bei Mischungen mit Wachsen ein nahezu konstanter Beitrag der Vernetzungen ein, die Zahl der Verschlaufungen wächst mit steigendem Füllstoffanteil, und nimmt durch die Spannungserweichung wiederum ab.

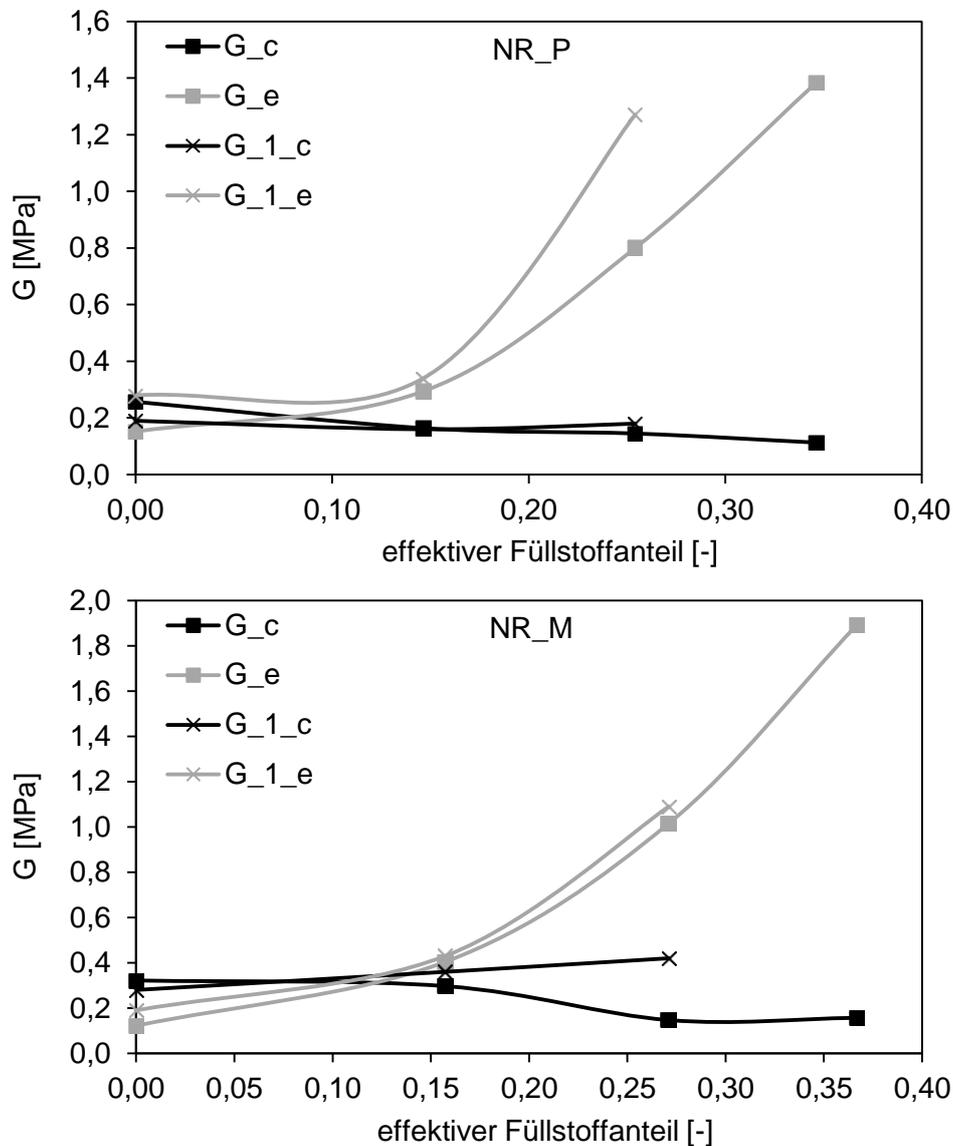


Abbildung 5-28: Einfluss der Spannungserweichung auf die Schubmodulanteile bezogen auf den effektiven Rußanteil der NR-Mischungen (oben: Praxis-, unten: Modellmischungen)

Der Verlauf der Modulanteile der SBR-Praxismischungen über dem effektiven Füllstoffanteil in Abbildung 5-29 unterscheidet sich deutlich von dem von NR. Der größere Anteil am Schubmodul ist durch Verschlaufungen bedingt (G_e) und nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu, wobei die Differenz der Werte des ersten und vierten Zyklus konstant bleibt. Die Abnahme der Verschlaufungen durch die eingebrachte Spannungserweichung wird durch das Freisetzen zusätzlicher Verschlaufungen aufgrund des Aufbrechens der Füllstoffagglomerate

ausgeglichen (s. 2.2.3 und 2.3). Im Gegensatz zu NR sind in den SBR-Mischungen deutlich größere Primärpartikel eingesetzt. Bei einer aufgebrachten Deformation ist deren Bewegung im Bulk deutlich eingeschränkt, was zu einem Aufbrechen der Netzknoten und dadurch bedingten Abnahme von G_c führt. Wie bei NR ist dieser Effekt bei Modellmischungen verstärkt. Die in Kapitel 2.2 dargestellten Grundlagen führen zu der Annahme, dass ohne Wachse und somit einer unmittelbar bedingten, schlechteren Durchmischung, eine stärker ausgeprägte Netzwerkbildung verursacht wird. Des Weiteren ist ein größerer Teil der Elastomerketten an Füllstoffe gebunden, was zu einer stärkeren Belastung der restlichen Ketten führt, und schließlich das beobachtete Verhalten bedingt.

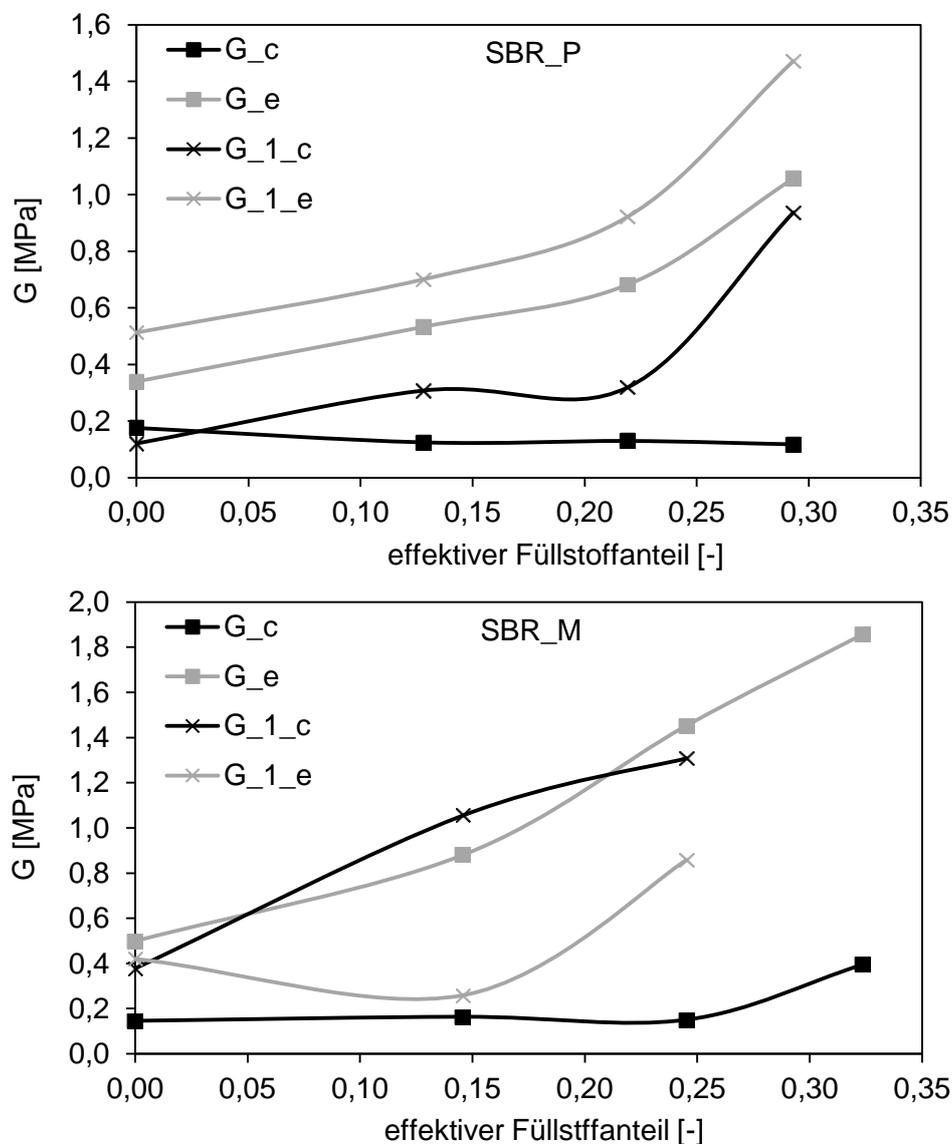


Abbildung 5-29: Einfluss der Spannungserweichung auf die Schubmodulanteile bezogen auf den effektiven Rußanteil der SBR-Mischungen (oben Praxis-, unten Modellmischungen)

Alle Mischungen weisen einen größeren Einfluss der Verschlaufungen auf die Modulwerte aus. Bei ungefüllten Mischungen ergibt sich eine Abnahme von G_e in Abhängigkeit der Belastungszyklen, die bis auf die NR-Praxismischungen bei gefüllten Mischungen konstant bleibt. Das Aufbrechen von Rußstrukturen führt durch Freisetzen zuvor eingeschlossener Ketten zu einer Erhöhung des Beitrags von Verschlaufungen. Dieser wirkt dessen Verringerung durch die Prozesse bei der Erweichung entgegen und verursacht somit eine konstante Differenz zwischen von G_{Je} und G_e . Daher ist das Aufbrechen des Netzwerks (s. Kapitel 2.3) mit den dadurch initiierten Vorgängen in diesem die Hauptursache für die Spannungserweichung der untersuchten Mischungen. Einzig die kleinen Rußpartikel der NR-Mischungen in Kombination mit den dort eingesetzten Wachsen zeigen kein nennenswertes Auftreten dieses Effektes. Dies führt zu dem Schluss, dass aufgrund der kleineren Partikel in Anwesenheit der Weichmacher eine nahezu vollständige Reagglomeration stattfindet. Diese bedingt die gleichen Modulwerte bei den darauffolgenden Belastungszyklen. Dies kann jedoch in Rahmen dieser Arbeit mit den verfügbaren Methoden nicht nachgewiesen werden, hat allerdings auch keinen Einfluss auf die im Folgenden untersuchten Effekte und deren Ursachen.

5.3.7 Zusammenfassung

Um die im Folgenden dargestellten Versuchsergebnisse interpretieren und die Ursachen der dabei beobachteten Effekte bestimmen zu können, werden die wichtigsten und dafür relevanten Ergebnisse dieses Kapitel sowie mögliche, zu untersuchende Analogien zusammengefasst:

- Gleiches mikroskopisches Verhalten
- Ausgeprägte / durchgängige Rußstruktur bei hochgefüllten Elastormischungen
- Reorganisation unter anliegender Spannung → höhere maximale Verstreckbarkeit
- Gleiches uniaxiales Verhalten der ungefüllten Mischungen
→ Gleiches mechanisches Verhalten NR und SBR unter anderen Belastungen?
- Verstärkende Wirkung der eingesetzten Rußen bestimmt
 - Experimentelle Bestimmung der Schubmoduln sowie des Einflusses der Netz-knoten G_c bzw. Verschlaufungen und Füllstoff-Elastomer-Bindungen G_e
 - Schubmoduln analytisch bestimmt mit durchschnittlicher Vorhersagegüte→ Ähnliche Verstärkung unter hydrostatischer Kompressionsbelastung?
- Volumenzunahme durch Kavitation bei uniaxialer Deformation
→ Auswirkung auf hydrostatisches Kompressionsverhalten?

- Einbringen und Erfassen der Spannungserweichung
→ Einfluss auf anschließende hydrostatische Kompressionsversuche?
- Wachse verändern Durchmischung und Anbindung Füllstoff-Elastomer, ohne Wachse größerer Anteil Elastomer fest an Füllstoffe gebunden → größere Verstärkung
→ Auswirkung auf hydrostatische Kompressionsversuche?

5.4 Hydrostatische Druckversuche

Die hydrostatischen Kompressionsversuche dienen der Beschreibung des Einflusses von Füllstoffen auf den Zusammenhang zwischen volumetrischer Dehnung und einem allseitigem Druckzustand. Hierzu sind aus den in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 gegebenen Mischungen Probekörper herzustellen. Diese werden anschließend in der Kompressionskammer (s. Kapitel 4.2) unter allseitigen Druck gesetzt, um nach der Auswertung der erfassten Messdaten den Kompressionsmodul zu bestimmen. Ähnlich der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Vorgehensweise zum Konditionieren von Elastomerwerkstoffe bei deren Prüfung, werden vier aufeinanderfolgende Belastungszyklen realisiert. Dies ermöglicht die Erfassung eines eventuell auftretenden Erweichungseffekts.

5.4.1 Probekörperherstellung

Es werden jeweils zwei der in 4.2 beschriebenen, zylinderförmigen Probekörper im Transferpressverfahren bei der von den Herstellern der Mischungen empfohlenen Vulkanisationstemperatur von $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und -zeiten größer 10 min mit Hilfe einer Labortischpresse der Firma Dr. Collin GmbH hergestellt. Der hierfür notwendige Druck ebenso wie die zur Vulkanisation benötigte Zeit werden aufgrund der Mischungszusammensetzung berechnet und entsprechend eingestellt. Nach Ablauf dieser werden die Probekörper entformt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Pro Mischung werden jeweils zehn Probekörper hergestellt. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk verläuft die Vernetzung graduell, also zeitverzögert, von der Oberfläche zur Mitte des Probekörpers [6]. Zur Untersuchung dieses Effektes werden Streifen gleichen Volumens wie die Zylinderproben aus den in Kapitel 5.3.1 beschriebenen Platten ausgeschnitten. Die unterschiedliche Dicke der beiden Probekörpervarianten (Zylinder: 18 mm , Platten: 2 mm) ermöglicht die Bestimmung eines möglichen Einflusses der Vernetzungsreaktion und somit unmittelbar des sich bildenden Netzwerkes. Dies dient dazu, sowohl mögliche Auswirkungen des Herstellverfahrens als auch einen Geometrieinfluss, ins-

besondere durch die unterschiedliche große Oberfläche zu untersuchen. Ein weiteres Ziel besteht somit in der Beurteilung, ob dies einen signifikanten Einfluss auf den sich einstellenden Kompressionsmodul hat, und diesen gegebenenfalls zu quantifizieren. Die Proben werden bei konstanten Umgebungsbedingungen gelagert, um einen möglichen Einfluss durch z. B. ablaufende Alterungsprozesse zu eliminieren. Das Fehlen von Wachsen in den Mischungen V bis VIII sowohl bei NR als auch SBR erfordert eine kurze Lagerzeit oder ein Einfrieren der Proben nachdem diese 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 18 °C) und einer relativen Luftfeuchte von 36 % lagerten, um ein Einsetzen von Alterungsprozessen weitgehend zu verhindern. Dadurch wird erreicht, dass die erzielten Ergebnisse und gemessenen Effekte einzig auf die unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen sowie gegebenenfalls die davon beeinflusste Vernetzung zurückzuführen sind.

5.4.2 Versuchsdurchführung

Das grundsätzliche Vorgehen bei der Durchführung von hydrostatischen Kompressionsversuchen ist in Kapitel 4.3 beschrieben. Da nicht alle Mischungen aufgrund des hohen Zeitaufwandes innerhalb eines Tages getestet werden können, sind vor Beginn jeder Messreihe mehrere Lastzyklen zu durchlaufen. Hierzu werden mit dem in die Kammer eingelegten Stahlzylinder zehn Messzyklen hintereinander durchgeführt. Damit wird das Setzen der Dichtungen und sämtlicher, weiterer Komponenten des Prüfstands erreicht, sodass deren Einfluss auf die weiteren Messungen als konstanter Beitrag angenommen und eliminiert werden kann. Die Referenzmessung wird mit vier aufeinanderfolgenden Be- / Entlastungszyklen durchgeführt, wobei hier wie auch bei allen folgenden Messungen eine Volumenreduktion von 1,5 ml/min eingestellt wird. Weitere Referenzmessungen werden jeweils nach der Kompression einer Mischung sowie am Ende jeder Messreihe erneut durchgeführt. Es wird nachgewiesen, dass sich während der Messungen keine Änderung des Systemverhaltens einstellt. Das volumetrische Verhalten unter allseitigem Druck wird für jede der NR- und SBR-Mischungen an drei Probekörpern gemessen, zur Ermittlung eines statisch abgesicherten Wertes inklusive der sich ergebenden Standardabweichung.

5.4.3 Ergebnisse

Das gemessene Kompressionsverhalten der betrachteten Naturkautschukmischungen ist in Abbildung 5-30 für die Praxis- und Modellmischungen dargestellt. Die Standardabweichung wird in Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 mit den jeweiligen Kompressionsmoduln angegeben. Für

den betrachteten Druckbereich bis 300 bar ergibt sich für sämtliche Mischungen bis auf die ungefüllte Prism Mischung (0P) ein linearer Zusammenhang zwischen hydrostatischem Druck und der Volumenreduktion. Der Druck sowie die Volumenstauchung werden mit positivem Vorzeichen versehen. Ein Einfluss der Geometrie, insbesondere des Verhältnisses von Oberfläche und Volumen, kann nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Zylinderproben und aus Platten geschnittenen Streifen sind identisch, weshalb die im Folgenden präsentierten Ergebnisse aus Versuchen an Zylinderproben resultieren. Daraus wird geschlossen, dass für diese Mischungen die durch die Geometrieunterschiede bedingte, verschiedene Vernetzung einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf das Kompressionsverhalten ausübt.

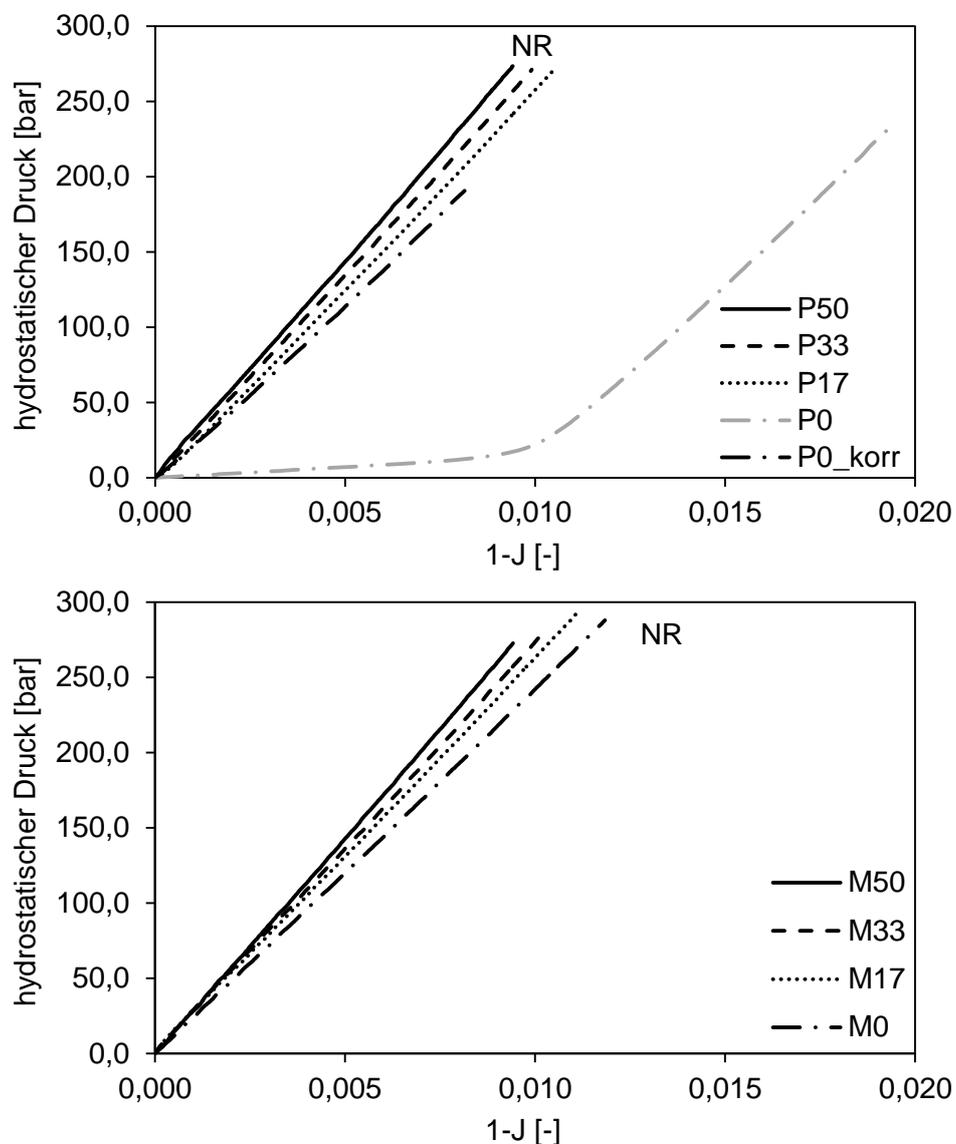


Abbildung 5-30: Zusammenhang zwischen hydrostatischem Druck und Volumenreduktion der NR-Praxis- (oben, I: 50P, II: 33P, III: 17P, IV: 0P) und -Modellmischungen (unten, V: 50M, VI: 33M, VII: 17M, VIII: 0M)

Es stellt sich kein Einfluss der Belastungszyklen auf das hydrostatische Kompressionsverhalten ein. Die hierbei auftretenden Dehnungen sind sehr klein ($< 0,005$). Somit treten die möglichen Ursachen einer Spannungserweichung (vgl. Kapitel 2.3) nicht auf und es werden keine sonstigen Mechanismen beobachtet, die eine solche hervorrufen. Die Zugabe von Rußen führt zu einem steiferen Verhalten der Mischungen, was die größere Steigung in den Diagrammen zeigt. Die P-Mischungen ohne Ruße weisen einen sehr geringen Anstieg bis zu einer Volumenreduktion von $0,01$ auf, der auf Lufteinschlüsse im Bulkmaterial zurückzuführen ist. Die Ursache hierfür liegt in der Herstellung der Proben, konnte jedoch auch durch eine geänderte Prozessführung nicht vermieden werden. Diese Lufteinschlüsse werden zunächst komprimiert, was aufgrund der hohen Kompressibilität von Luft keinen signifikanten Druckanstieg bei zu den anderen Messungen vergleichbarer Reduktion des Kammervolumens bewirkt. Nach dem Komprimieren dieser Einschlüsse stellt sich auch bei diesen Mischungen ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Volumendehnung ein, der auf die Komprimierung des Elastomers zurückzuführen ist. Daher ist in Abbildung 5-30 eine korrigierte den linearen Teil abbildende Kurve eingetragen. Die sich hieraus nach Gleichung (2.24) ergebenden Kompressionsmoduln sind in Tabelle 5-5 für NR und Tabelle 5-6 für SBR inklusive der dazugehörigen Standardabweichung gegeben. Die Bildung einer durchgängigen Rußstruktur der 50M-Mischung zeigt keine eindeutigen Auswirkungen auf deren Kompressionsverhalten (s. Abbildung 5-30), die Zunahme der Steigung liegt in der Größenordnung der übrigen Mischungen.

NR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,148	0,109	0,063	0	0,157	0,116	0,067	0
ϕ_r^c	[-]	0,346	0,254	0,146	0	0,367	0,271	0,157	0
K	[MPa]	2930,8	2781,7	2627,0	2393,7	2964,7	2735,7	2610,0	2396,9
Stabw.	[%]	2,99	2,84	3,03	4,01	3,96	2,41	2,29	4,06

Tabelle 5-5: Kompressionsmoduln NR-Mischungen

SBR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,179	0,134	0,078	0	0,198	0,150	0,089	0
ϕ_r^c	[-]	0,293	0,219	0,128	0	0,324	0,245	0,146	0
K	[MPa]	2790,1	2628,1	2522,0	2330,1	2898,3	2692,3	2580,0	2291,7
Stabw.	[%]	3,73	5,58	3,81	1,83	1,53	4,10	3,91	3,46

Tabelle 5-6: Kompressionsmoduln SBR-Mischungen

Das Kompressionsverhalten von SBR entspricht qualitativ dem von NR, mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt die Steigung der in Abbildung 5-31 dargestellten Kurven und somit die Steifigkeit zu. Es zeigt sich bei kleinen Volumendehnungen ($< 0,001$) eine Abweichung vom linearen Zusammenhang, bedingt durch eine höhere Anfangskompressibilität. Als Hauptursache hierfür wird das freie, unbesetzte Volumen angenommen, das die Leerstellen im molekularen Aufbau der Elastomere beschreibt. Dieses ist in Elastomeren immer vorhanden, einzig dessen Größe variiert abhängig unter anderem vom Kautschuktyp, der Vernetzung, deren Grad und den verwendeten Füllstoffen sowie deren Gehalt [161, 167, 173-176]. Dies führt zu der Annahme, dass bei einer einsetzenden Kompression zunächst das freie Volumen komprimiert wird, was die geringere Kompressibilität bewirkt, ähnlich dem Verhalten der mit Lufteinlagerungen versehenen NR-Mischung IV, jedoch in deutlich geringerem Maß.

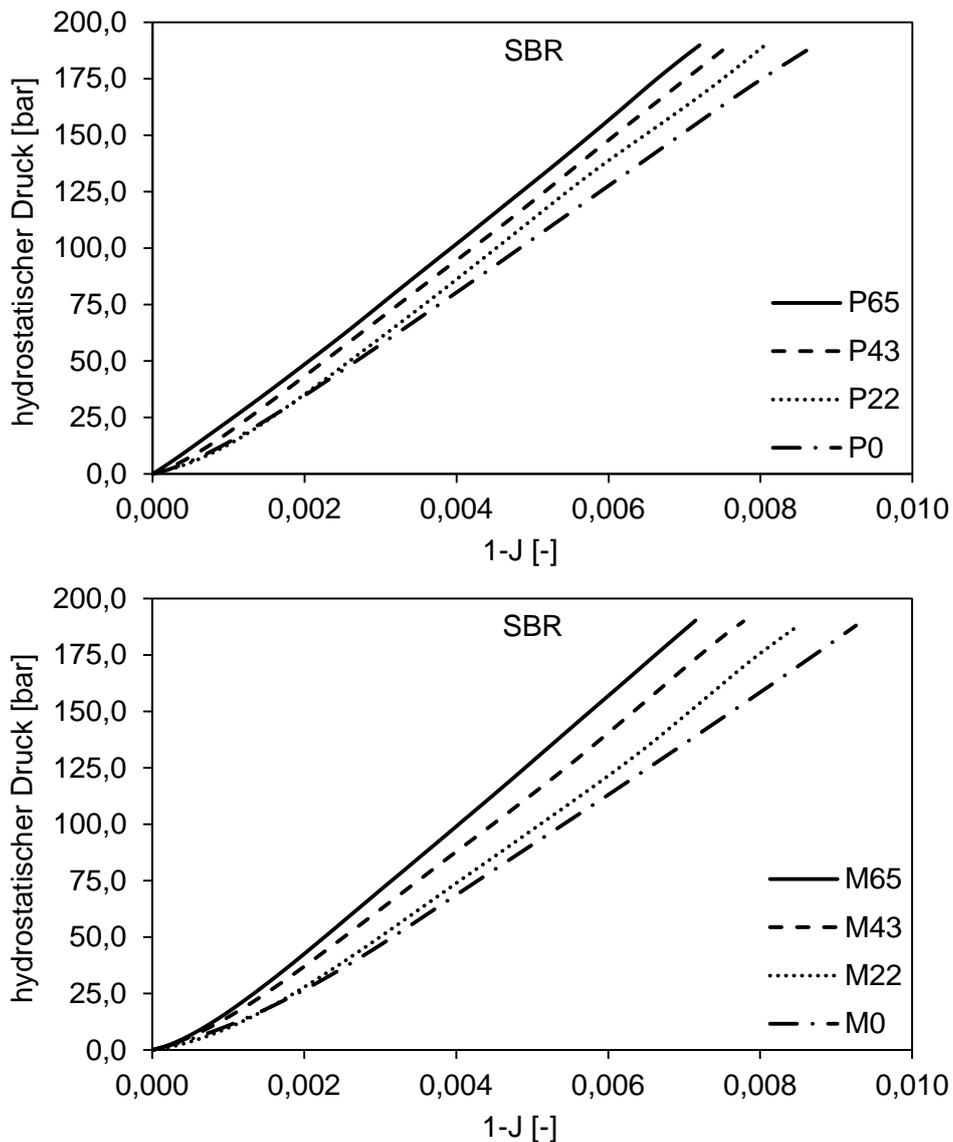


Abbildung 5-31: Zusammenhang zwischen hydrostatischem Druck und Volumenreduktion der SBR-Praxis- (oben, I: 65P, II: 43P, III: 22P, IV: 0P) und -Modellmischungen (unten, V: 65M, VI: 43M, VII: 22M, VIII: 0M)

Salgueiro et al. [160] zeigen, dass schwefelvernetztes SBR mehr freies Volumen aufweist, in deren Untersuchung das Dreifache, als vergleichbar vernetztes NR. Des Weiteren weisen sie nach, dass die einzelnen Leerstellen von SBR deutlich größer als die bei NR sind, was den im Bereich kleiner Volumendehnungen unterschiedlichen Verlauf erklärt. Das freie Volumen hängt hauptsächlich von der Vernetzung der Elastomere ab, wie Wang et al. [161] zeigen. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad stellen sie ein Absinken des freien Volumens fest, da die Mobilität der Polymerketten eingeschränkt wird. Der gleiche Effekt wird bei sinkenden Temperaturen beobachtet. Ferner führen sie einen Rückgang des freien Volumens durch die Zugabe von Rußen als Füllstoff auf den dadurch erhöhten Anteil von fest gebundenem Elastomer zurück, wobei jedoch die Größe der einzelnen Leerstellen nicht beeinflusst wird. Die Ausbildung einer dünnen „bound rubber“-Schicht verstärkt diesen Effekt [98]. Mit abnehmender Größe und zunehmender Oberflächenaktivität der Primärpartikel des Rußes nehmen die Anzahl der Leerstellen und somit auch das freie Volumen ab [161, 177, 178]. Dies führt dazu, dass trotz der Zugabe von Rußen bei den SBR-Mischungen das hydrostatische Kompressionsverhalten bei kleinen Volumendehnungen vom freien Volumen abhängt. Dieses wird erst bei den Mischungen mit einem Rußanteil von *65 phr* signifikant, sodass der Einfluss geringer wird (s. Abbildung 5-33).

Die Ergebnisse der Modellmischungen unterscheiden sich außerdem deutlich von den Praxismischungen und weisen insgesamt einen stärker ausgeprägten nichtlinearen Bereich auf. Da entsprechend der getroffenen Annahme das freie Volumen diesen Bereich entscheidend beeinflusst, wird des Weiteren in Abwesenheit von Wachsen ein zunehmender Anteil an freiem Volumen vermutet. Entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 5.3 bezüglich des Einflusses von Wachsen auf die Anbindung von Elastomerketten an Füllstoffe wird geschlossen, dass in Mischungen ohne Wachse ein größerer Anteil des Elastomers fest an die Füllstoffe gebunden ist. Dies ist unter anderem durch Methoden zur Bestimmung des „bound rubber“-Anteils nachzuweisen, wie z. B. von Choi und Ko [179] durchgeführt. Die daraus resultierende, zunehmende Füllstoffgröße erhöht den Anteil an freiem Volumen [161, 177, 178]. Da Füllstoffe, also insbesondere auch die hier betrachteten Ruße, lediglich die Anzahl an Leerstellen nicht aber deren Größe beeinflussen, folgt, dass auch die im SBR eingesetzten Wachse die Anzahl an Leerstellen aufgrund der besseren Durchmischung und Dispersion reduzieren (vgl. Kapitel 5.3). Die kleineren Rußpartikel mit höherer Oberflächenaktivität sowie die deutlich geringere Ausbildung von freiem Volumen bei NR führen dazu, dass dieser Effekt bei den

NR-Mischungen nicht auftritt oder so gering ist, dass er nicht detektiert wird. Die Ergebnisse führen aufgrund der dargestellten Zusammenhänge zu der Annahme, dass für die betrachteten Elastomertypen und Füllstoffe die Beeinflussung der Kompressibilität zu Beginn der Stauchung einen Mindestwert der Anzahl und Größe der Leerstellen voraussetzt. Unter diesen Bedingungen reduziert sich die zur Kompression benötigte Änderung der inneren Energie, bis die Leerstellen soweit komprimiert sind, dass eine weitere Stauchung einen größeren Energieeintrag erfordert. Die Kompressibilität sowie der Zusammenhang zwischen Volumendehnung und Druck entsprechen dann qualitativ dem der NR-Mischungen mit kleineren Leerstellen und geringerem Anteil an Leervolumen.

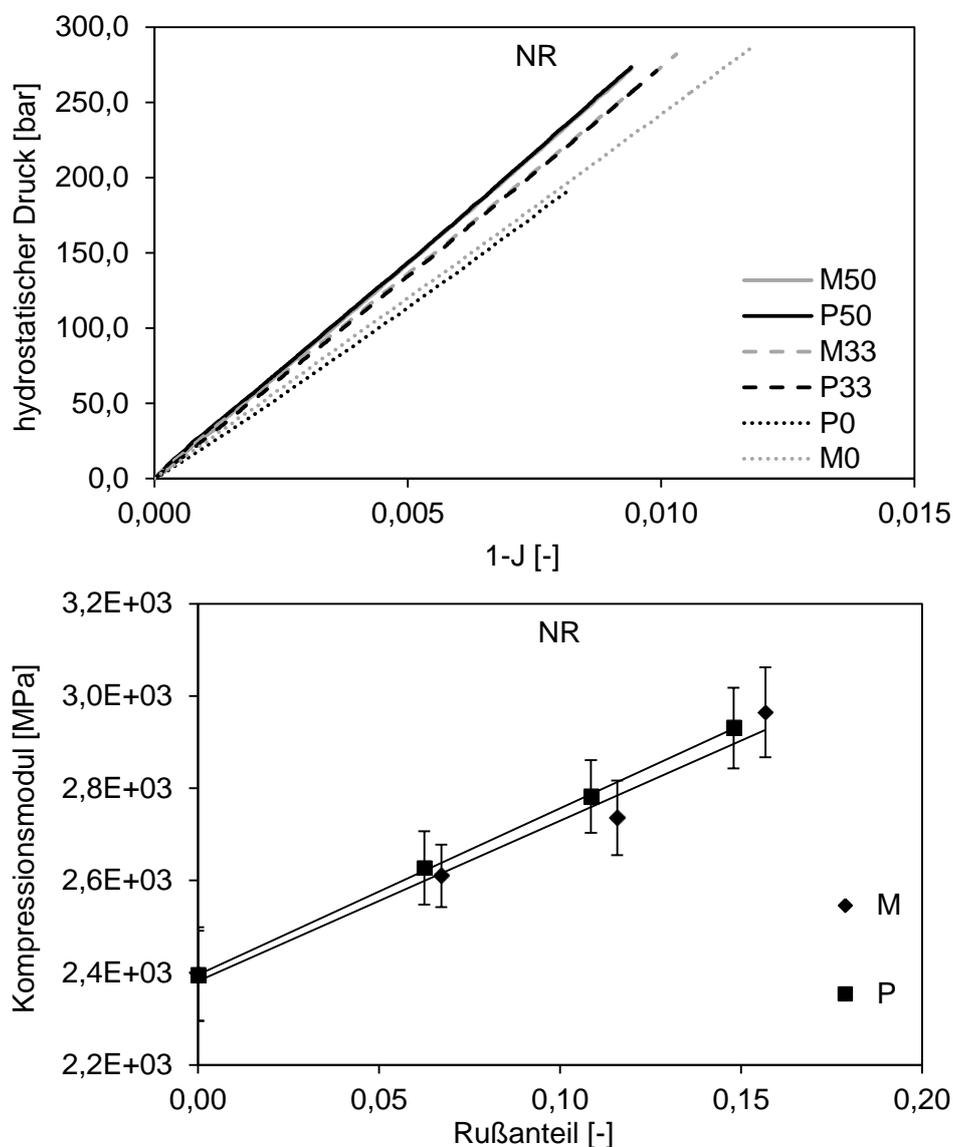


Abbildung 5-32: Vergleich des hydrostatischen Kompressionsverhaltens von NR-Praxis- und -Modellmischungen (oben), Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Rußanteil (unten)

Der Vergleich der NR-Praxis- und -Modellmischungen in Abbildung 5-32 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Mischungen mit korrespondierendem Rußanteil. Trotz der geringen Unterschiede des Rußanteils weisen die Kurven einen mittleren Abstand von weniger als 2 % auf, einzig bei den ungefüllten Mischungen beträgt dieser 5 %, was in etwa der Standardabweichung entspricht (s. Tabelle 5-5). Die Ergebnisse zeigen, dass die Wachse bei dem untersuchten Naturkautschuk einen geringen Einfluss auf das Kompressionsverhalten haben, was an den Kompressionsmodulwerten der beiden ungefüllten Mischungen deutlich wird (s. Tabelle 5-5). Dies bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 5.3.3, bei denen die Wachse ebenfalls lediglich einen geringen Einfluss auf das uniaxiale Spannungs-Dehnungsverhalten der NR-Mischungen aufweisen. Abbildung 5-32 zeigt weiterhin die Beziehung von Kompressionsmodul und Rußvolumenanteil, die durch einen linearen Zusammenhang angenähert werden kann. Die Werte der Praxismischungen liegen oberhalb derer der Modellmischungen, die Unterschiede sind jedoch geringer als die Standardabweichung. Die tendenziell höheren Werte der mit Wachsen versehenen Mischungen sind darin begründet, dass die Wachse Art und Häufigkeit der Anbindung der Polymerketten an die Ruße oder das Netzwerk selbst beeinflussen. Es wird angenommen, dass ein größerer Anteil des Elastomers in einer festen Struktur („bound rubber“) in Umgebung der Ruße gebunden ist und weist dadurch eine niedrigere Kompressibilität auf. Diese Annahme beruht auf den in vorgestellten Ergebnissen bezüglich des Einflusses von Wachsen auf die Durchmischung und Anbindung von Elastomer an Füllstoffe und ist durch die weitere Auswertung zu bestätigen.

Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei den SBR-Mischungen ein Einfluss beim Kompressionsmodul der ungefüllten Mischungen, die Praxismischung weist eine höhere Steifigkeit auf. Dies ist auf den Einfluss der Wachse auf das ansonsten ungefüllte SBR zurückzuführen. Mischungen mit Wachsen weisen eine verringerte Anzahl an Netzknoten auf (s. Abschnitt 5.3.3), und somit eine Reduzierung des freien Volumens im Vergleich zu Mischungen ohne Wachse [161]. Dies wirkt sich auf den Bereich kleiner Volumendehnungen aus, in dem die Modellmischungen ein weiches Kompressionsverhalten als die Praxismischungen zeigen, was auch zu einem größeren nichtlinearen Bereich führt. Eine Umkehrung dessen stellt sich beim zusätzlichen Einsatz von Ruß ein. Diese zeigt das obere Diagramm in Abbildung 5-33, in dem die Abhängigkeit des hydrostatischen Drucks von der Volumendehnung für vergleichbare Rußanteile dargestellt ist. Die Mischungen ohne Wachse weisen eine größere Steigung, also höhere Kompressionsmoduln, und somit ein steiferes Verhalten auf. Dies wird auch anhand

der unteren Darstellung der Abbildung deutlich. Die Kompressionsmoduln der gefüllten Mischungen steigen bei den Modellmischungen mit zunehmendem Rußanteil stärker an, wobei der Unterschied auch hier die Standardabweichung nicht übertrifft. Dieser Effekt ist auf den Kautschuktyp insbesondere in Verbindung mit den eingesetzten Rußen zurückzuführen.

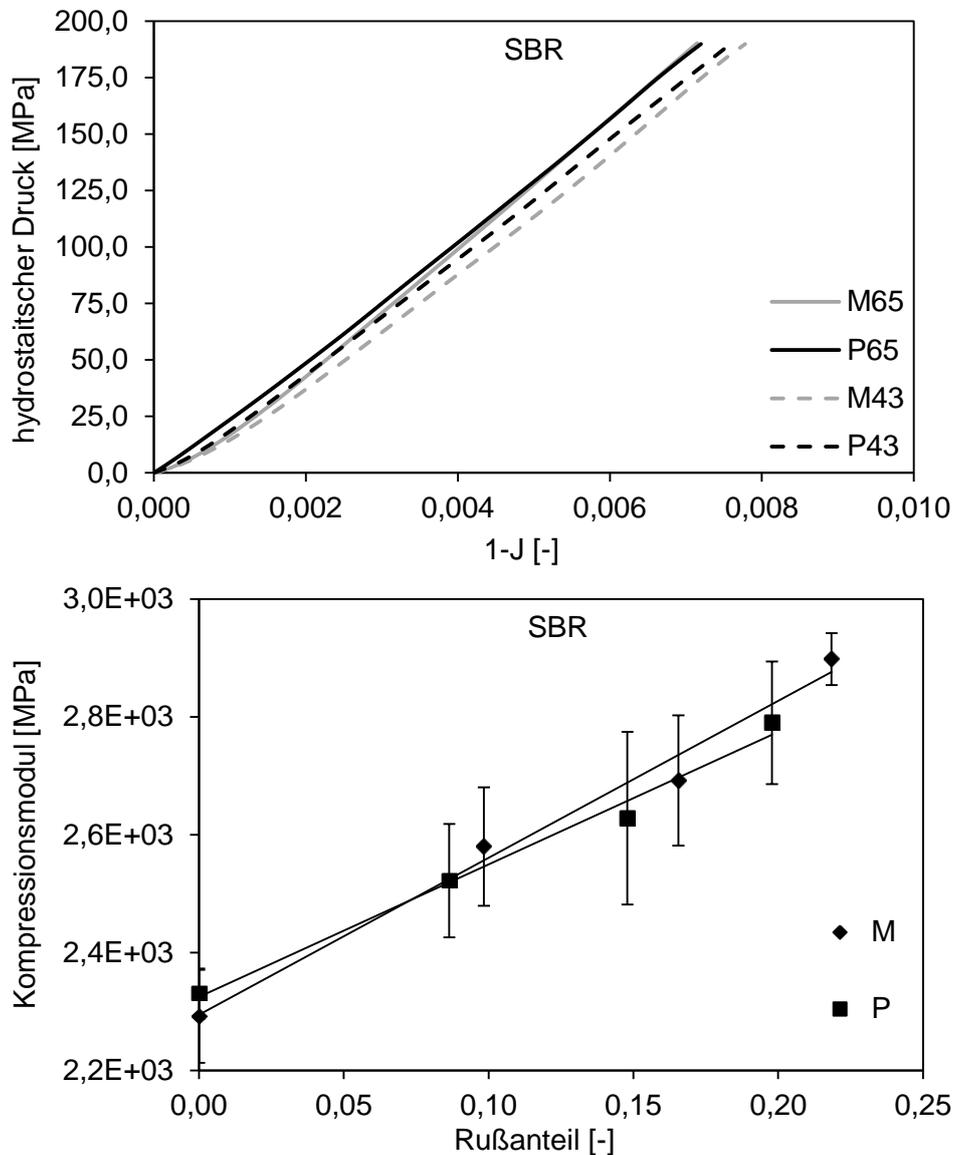


Abbildung 5-33: Vergleich des hydrostatischen Kompressionsverhaltens von SBR-Praxis- und -Modellmischungen (oben), Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Rußanteil (unten)

Die Wachse beeinflussen die Anbindung der Polymerketten an Ruße (s. Kapitel 5.3) und somit wird angenommen, dass sich unterschiedlich starke Schichten an „bound rubber“ bilden (s. Kapitel 2.2.3). Dies wird bei der folgenden, analytischen Beschreibung aufgegriffen und eingehend untersucht. Im ungefüllten Zustand zeigt SBR eine für Praxismischungen um 3 %, für Modellmischungen um 5 % höhere Kompressibilität als die NR-Mischungen (vgl. Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6). Letzterer ist ausschließlich auf die Kautschuktypen zurückzuführen,

wohingegen der zusätzliche Einfluss der Wachse durch die ungefüllten Praxismischungen gezeigt wird. Der im Vergleich zu NR größere Anteil an Wachsen (*18 phr* zu *10 phr*), sowie deren Einfluss auf den jeweiligen Elastomer und dessen Vernetzungsverhalten führen zu einer Verstärkung bei hydrostatischer Kompression der ansonsten ungefüllten Mischungen.

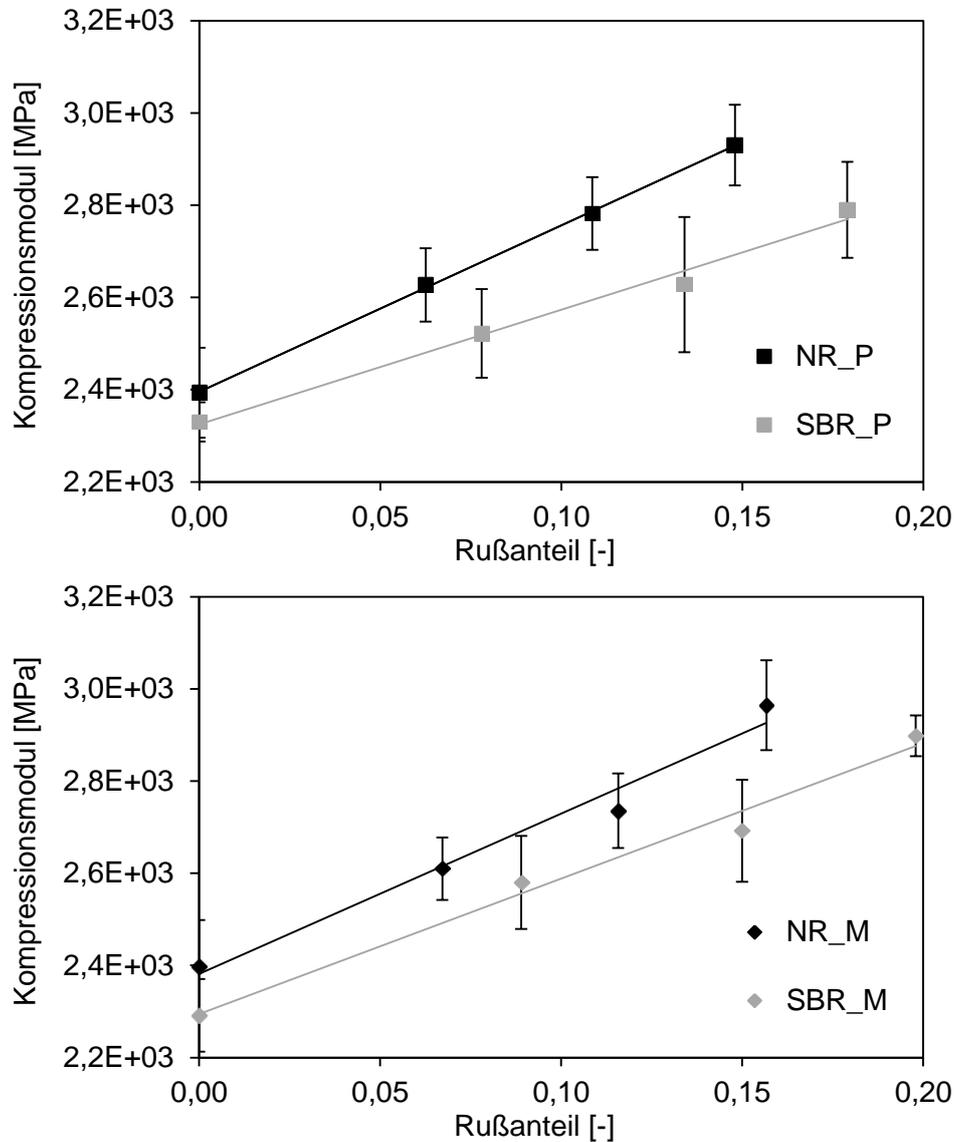


Abbildung 5-34: Vergleich der Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Rußanteil der NR- und SBR-Mischungen

Die Abhängigkeit vom Kautschuktyp inklusive der verwendeten Wachse ist durch den Vergleich der Kompressionsmoduln der Praxismischungen in Abbildung 5-34 verdeutlicht. Sowohl der Vergleich der Praxis- als auch der der Modellmischungen zeigen die Abhängigkeit der Kompressionsmoduln von dem Kautschuktyp und dem eingesetzten Ruß. Die Bildung einer Rußstruktur weist aufgrund des dargestellten näherungsweise linearen Zusammenhangs von Modul und Rußanteil einen vernachlässigbaren Einfluss auf. Die von Omnés et al. [159]

durchgeführten Untersuchungen an einem schwefelvernetzten, mit N330 bzw. N650 unterschiedlicher Anteile verstärkten Naturkautschuk zeigen im Gegensatz hierzu einen vernachlässigbaren Einfluss des Rußstyps und somit dessen Partikelgröße als auch der Oberflächenaktivität. Außerdem wird in den beschriebenen Ergebnissen ein bei gering gefüllten Mischungen nichtlinearer Zusammenhang zwischen Rußanteil und Verstärkung gemessen, der mit zunehmendem Füllstoffanteil verschwindet. Dies bestätigt, dass die sich bildende Rußstruktur keinen nennenswerten Einfluss ausübt. Im Gegensatz zu den NR-Mischungen (s. Abbildung 5-32) wirkt sich das Fehlen von Wachsen bei den gefüllten SBR-Mischungen sehr stark auf deren Kompressibilität aus. Der Unterschied der Modulwerte zwischen beiden Kautschuktypen für gleiche Rußanteile bei M-Mischungen fällt im Vergleich zu P-Mischungen geringer aus (s. Abbildung 5-34). Daher ist die Anbindung des Polymers an Ruß bei SBR deutlich stärker durch die in die Mischungen eingebrachten Wachse beeinflusst, was bereits in Kapitel 5.3 herausgearbeitet ist (s. auch 2.2.3). Die Annahme einer zunehmenden Schichtdicke des „bound rubber“ und somit des Anteils an festem Füllstoff im Vergleich zur Elastomermatrix ohne Wachse, die im Folgenden untersucht wird, führt unmittelbar zu einer verringerten Kompressibilität der Mischungen.

In diesem Umfeld ist eine analytische Beschreibung der Verstärkung durch Füllstoffe bei hydrostatischer Kompression, wie in Kapitel 5.3.3.3 für den Schubmodul durchgeführt, in nur wenigen Arbeiten veröffentlicht. Daher werden im Folgenden verschiedene Möglichkeiten untersucht, um den Kompressionsmodul eines gefüllten Elastomers basierend auf dem Wert der entsprechenden ungefüllten Mischung abzuschätzen. Die geringe Volumendehnung und der in Abbildung 5-32 bzw. Abbildung 5-33 gezeigte Zusammenhang zwischen dieser und dem hydrostatischen Druck lassen den Schluss zu, dass die Beschreibung über einen lineare Beziehung entsprechend Gleichung (2.8) unter Vernachlässigung Terme höherer Ordnung zulässig ist. Demnach ergibt sich der Kompressionsmodul in Abhängigkeit vom Füllstoffvolumenanteil ϕ_{CB} nach:

$$K_{\phi} = K_0(1 + 2,5\phi_{CB}) \quad (5.6)$$

Diese führt zu einer deutlichen Überschätzung der sich einstellenden Kompressionsmoduln, was für die NR-Mischungen in Tabelle 5-7 und für die SBR-Mischungen Tabelle 5-8 gezeigt ist. Als weitere Möglichkeit wird die Eignung der Dichte der Mischungen zur Beschreibung

der Verstärkung untersucht. Hierzu werden diese für die NR-Mischungen mittels Gaspyknometer mit einem relativen Fehler kleiner 0,5 % gemessen. Die der SBR-Mischungen sind durch Herstellerangaben bekannt, und werden anschließend zur Berechnung des Kompressionsmoduls eingesetzt:

$$K_{\rho} = K_0 \frac{\rho}{\rho_0} \quad (5.7)$$

Die jeweils ermittelte Dichte ist ebenso wie der damit abgeschätzte Kompressionsmodul in Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8 eingetragen. Die Dichte der Modellmischungen ist stets größer als die der Praxismischungen, da die Wachse eine geringere Dichte als Ruß aufweisen und somit die Dichte der Mischung reduzieren. Gleichung (5.7) führt zu einem Unterschätzen der Werte für NR, wobei der relative Fehler außer bei Mischung I deutlich kleiner als 10 % ist. Die Modellmischungen weisen geringere Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten auf (< 5 %). Bei vergleichbaren Rußgehalten ist der Kompressionsmodul der Praxismischungen größer, die Dichte hingegen kleiner. Daher eignet sich diese nicht zur Abschätzung des Kompressionsmoduls. Die Wachse der NR-Mischungen führen trotz geringerer Dichte in Verbindung mit den sehr kleinen Primärpartikeln und sich daraus bildenden Agglomeraten zu einer Verstärkung gegenüber Kompressionsbelastungen. Dies ist darin begründet, dass die Wachse einen entscheidenden Beitrag zur Anordnung der Polymerketten und deren Vernetzung sowie der Anbindung der Ketten an die Ruße beitragen [165, 180] (s. Kapitel 2.2 und 5.3). Außerdem sind die Größe der Rußpartikel und damit deren Oberfläche entscheidend. Die Beschreibung der Verstärkung über die Dichte liefert bei den SBR-Mischungen deutlich genauere Abschätzungen der Kompressionsmoduln (< 2 %), die alleamt kleiner sind als die Hälfte der jeweiligen Standardabweichung. Somit zeigt sich, dass die hier eingesetzten größeren Primärpartikel und daher auch die Wachse und deren Einfluss auf die Anbindung von Elastomer und Rußen eine geringere Auswirkung auf die Verstärkung im Verhältnis zur Dichte haben. Die Dichte kann im Gegensatz zu NR bei diesen Mischungen mit den eingesetzten Füllstoffen zur Abschätzung des Kompressionsmoduls herangezogen werden, eignet sich allgemein jedoch nicht, eine verlässliche Vorhersage dessen zu treffen.

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen und insbesondere den Abhängigkeiten zwischen Rußanteil und Kompressionsmodul (vgl. z. B. Abbildung 5-32 oder Abbildung 5-33) wird ein linearer Zusammenhang der Verstärkung und der Füllstoffanteile vermutet. Dabei sind alle

Füllstoffanteile zu berücksichtigen, deren Kompressibilität sich signifikant von der des reinen Elastomers unterscheidet. Dies gilt neben den eingesetzten Rußen auch für den sich an deren Oberflächen bildenden „bound rubber“ (s. Kapitel 2.2.3). Dieser bildet unter anderem nach Nakajima und Nishi [51], Berriot et al. [49, 50, 181] oder Kato et al. [52] eine glasartige Schicht um die Rußpartikel, deren Modulwerte sich deutlich von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Diese weist laut den beiden Letzteren eine Dicke d_{br} von ca. 2 nm auf. Durch die BET-Werte der Ruße, die die Größe deren Oberflächen angeben, kann der jeweilige Volumenanteil an „bound rubber“ ϕ_{br} bestimmt werden (s. Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8) [159]:

$$\phi_{br} = d_{br} \cdot \rho_{CB} \cdot BET_{CB} \cdot \varphi_{CB} \quad (5.8)$$

Der BET-Wert für N115 beträgt $146 \text{ m}^2/\text{g}$, der für den in SBR eingesetzten N772 $27,7 \text{ m}^2/\text{g}$ [32]. Der sehr viel höhere Wert des in NR beigemengten Rußes resultiert aus dessen größerer Porosität und vor allem aus dem deutlich geringeren Durchmesser der Primärpartikel. Die Dichte des Rußes ist $\rho_{N115} = 2,0 \text{ g/cm}^3$ bzw. $\rho_{N772} = 1,9 \text{ g/cm}^3$ [32]. Somit ergibt sich als Abschätzung des Kompressionsmoduls:

$$K_{CB+br} = K_0(1 - \varphi_{CB} - \varphi_{br}) + K_{CB}\varphi_{CB} + K_{br}\varphi_{br} \quad (5.9)$$

Im Vergleich zur Arbeit von Omnés et al. [159], die diesen Zusammenhang nicht explizit angeben und die Modulwerte K_{CB} und K_{br} abschätzen, um die gemessenen Zusammenhänge möglichst genau beschreiben zu können, wird K_{CB} hier analytisch bestimmt. Durch Gleichung (2.23) lässt sich aus dem E-Modul ($E \approx 10 \text{ GPa}$, [32]) und der Querkontraktion ($\nu \approx 0,2$, [32]) der Kompressionsmodul der Rußpartikel zu 5 GPa bestimmen. Der Kompressionsmodul des „bound rubber“ wird durch eine Regressionsrechnung anhand Gleichung (5.9) bestimmt, indem die Werte der Praxismischung mit 50 phr Ruß eingesetzt werden. Daraus ergibt sich $K_{br} = 4140 \text{ MPa}$. Diese Werte dienen als Grundlage zur Berechnung der Kompressionsmoduln aller weiteren Mischungen nach dieser Gleichung. Als vereinfachende Annahme wird von einem gleichbleibendem Kompressionsmodul der glasartigen Schicht für alle Mischungen ausgegangen (s. 2.2.3), sowohl für NR als auch SBR und deren Praxis- sowie Modellmischungen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen ebenso wie der sich ergebende Fehler der Abschätzung in Form des Quotienten von analytischem zu gemessenem Modul sind in Tabelle 5-7 und Tabelle 5-8 eingetragen. Die Berechnungen für NR ergeben qualitativ sehr gute Abschätzungen des Kompressionsmoduls mit einem maximalen Fehler von $2,9 \%$ für Mi-

schung VI, die übrigen Abweichungen sind deutlich geringer. Die Ergebnisse der SBR-Mischungen weisen ähnlich geringe Abweichungen auf, der Maximalwert beträgt 3,2 % (II), die anderen Fehler sind wiederum deutlich geringer.

NR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,148	0,109	0,063	0	0,157	0,116	0,067	0
ϕ_r^c	[-]	0,346	0,254	0,146	0	0,367	0,271	0,157	0
Φ_{CB+br}	[-]	0,087	0,064	0,037	0	0,092	0,068	0,039	0
ρ	[g/cm ³]	1	0,98	0,961	0,916	1,078	1,046	1,006	0,933
K	[MPa]	2930,8	2781,7	2627,0	2393,7	2964,7	2735,7	2610,0	2396,9
Stabw.	[-]	87,5	78,9	79,6	97,5	117,3	66,0	59,7	97,1
K_ϕ	[MPa]	4017,5	3441,1	2899,6	-	4166,4	3543,9	2952,1	-
K_ρ	[MPa]	2613,2	2560,9	2511,3	-	2769,4	2687,2	2584,4	-
K_{CB+br}	[MPa]	2930,7	2787,8	2620,6	-	2965,1	2816,7	2640,5	-
K_{CB+br}/K	[-]	1	1,006	0,997	-	1	1,029	1,012	-

Tabelle 5-7: Vergleich verschiedener analytischer Kompressionsmoduln der NR-Mischungen

SBR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
ϕ_{CB}	[-]	0,179	0,134	0,078	0	0,198	0,15	0,089	0
ϕ_r^c	[-]	0,293	0,219	0,128	0	0,324	0,245	0,146	0
V	[-]	0,231	0,129	0,049	0	0,307	0,227	0,122	0
ρ	[g/cm ³]	1,15	1,1	1,05	0,97	1,19	1,13	1,06	0,96
K	[MPa]	2790,1	2628,1	2522,0	2330,1	2898,3	2692,3	2580,0	2291,7
Stabw.	[-]	104,1	146,7	96,2	42,6	44,3	110,5	100,8	79,2
K_ϕ	[MPa]	4425,8	3698,2	2986,4	-	4686,1	3874,7	3057,6	-
K_ρ	[MPa]	2762,5	2642,4	2522,3	-	2840,8	2697,5	2530,4	-
K_{CB+br}	[MPa]	2842,2	2712,9	2553,7	-	2865,4	2726,5	2550,1	-
K_{CB+br}/K	[-]	1,019	1,032	1,013	-	0,989	1,013	0,988	-

Tabelle 5-8: Vergleich verschiedener analytischer Kompressionsmoduln der SBR-Mischungen

Die Ergebnisse zeigen die Gültigkeit von Gleichung (5.9) für den hier untersuchten Bereich ungefüllter sowie gefüllter NR- und SBR-Mischungen. Die Abschätzung des Kompressionsmoduls der glasartigen „bound rubber“-Schicht K_{br} ist in der Form für NR und N115 gültig

und kann auch auf SBR mit N772 übertragen werden. Das bedeutet, dass unabhängig von der unterschiedlich großen spezifischen Oberfläche und des damit verbundenen unterschiedlichen Verhältnisses von „bound rubber“ und Rußanteil (für N115 ist dies ca. 0,55, für N772 ca. 0,11) die Abschätzung ausreichend genaue Vorhersagen erlaubt. Dies wird durch den in Abbildung 5-35 dargestellten Bezug der Kompressionsmoduln auf ϕ_{CB+br} bestätigt. Die in Abbildung 5-34 gezeigte, mit steigendem Rußgehalt größer werdende Differenz der Modulwerte von NR und SBR ist bei Einbeziehen des „bound rubber“ und somit Betrachten des Füllstoffgehalts nicht mehr feststellbar. Somit ist die unterschiedliche Kompressibilität von NR und SBR auf den Kautschuk selbst und die eingesetzten Wachse zurückzuführen. Die Verstärkungswirkung hängt dagegen sowohl vom eingesetzten Rußanteil als auch dem Einfluss der Wachse auf die Netzbildung und insbesondere die Anbindung der Polymerketten an die Ruße ab.

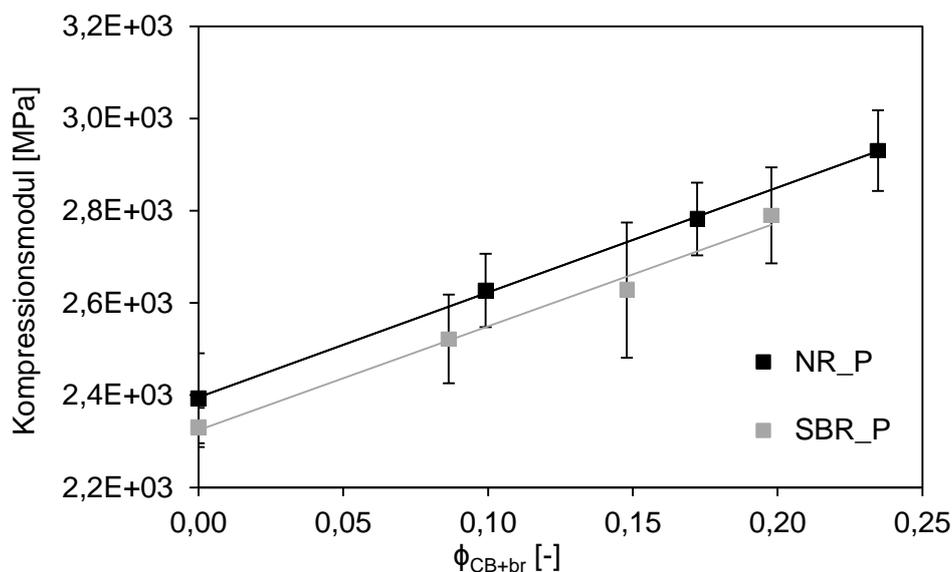


Abbildung 5-35: Vergleich der Abhängigkeit des Kompressionsmoduls vom Anteil an Ruß und „bound rubber“ für NR- und SBR-Praxismischungen

Die in Kapitel 5.3 für SBR nachgewiesene, stärkere Anbindung von Elastomerketten an Füllstoffe führt zur Annahme einer größeren Schichtdicke des „bound rubber“. Ein weiteres Anzeichen hierfür ist die tendenziell unterschätzte Verstärkungswirkung des Kompressionsmoduls K_{CB+br} der Modellmischungen in Tabelle 5-8, die durch eine Korrektur der Schichtdicke unter Anwendung der Gleichungen (5.8) und (5.9) verbessert werden kann. Die Dicke der „bound rubber“-Schicht ist mit den zur Verfügung stehenden Methoden nicht zu bestimmen. Verschiedene Möglichkeiten, diese zu untersuchen, sind z. B. in [49-52, 181] oder den in Kapitel 2 genannten Quellen detailliert diskutiert.

Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Rußtypen und -anteilen sowie verschiedenen Kautschuken müssen Aufschluss darüber bringen, ob dieser Zusammenhang, ebenso wie K_{br} als allgemein gültig angenommen werden können. Des Weiteren ist zu untersuchen, inwiefern die Rußstruktur sowie der Einfluss der Wachse auf diese und die Anordnung der Polymerketten dieses Verhalten hervorrufen. Daher im Folgenden werden Kompressionsversuche an zuvor uniaxial verstreckten Proben durchgeführt, um mögliche Auswirkungen der Spannungserweichung inklusive der dabei auftretenden Veränderungen im Netzwerk auf das hydrostatische Kompressionsverhalten herauszuarbeiten. Außerdem wird untersucht, welche Auswirkung die Komprimierung von Elastomeren auf deren anschließend getestetes Spannungs-Dehnungsverhalten hat und ob ein anliegender hydrostatischer Druck dieses beeinflusst.

5.5 Einfluss der Spannungserweichung auf den hydrostatischen Kompressionsversuch

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.4 zeigen, dass das hydrostatische Kompressionsverhalten der untersuchten Mischungen primär von deren Zusammensetzung, nicht jedoch von sich möglicherweise ausbildenden Strukturen (Füllstoff-Füllstoff und Füllstoff-Elastomer) und auch nur indirekt über das freie Volumen von der Vernetzung abhängt. Daher ist zu untersuchen, ob und inwieweit eine Beeinflussung einer uniaxialen Vorkonditionierung auf das Kompressionsverhalten ausgeübt wird. Der Einfluss der die Spannungserweichung verursachenden sowie weiterer Effekte auf die hydrostatische Kompression wird untersucht, indem aus den in Kapitel 5.3 beschriebenen Platten der Elastormischungen Streifen ausgeschnitten und einer uniaxialen Belastung unterzogen werden. Gemäß dem dort geschilderten Vorgehen werden die Proben durch vier Belastungszyklen bis zu einem Verstreckgrad von $\lambda = 2,8$ vorkonditioniert. Durch den gleichen Verstreckgrad wird aufgrund des unterschiedlichen Füllstoffgehalts eine unterschiedliche Spannungserweichung in die jeweiligen Mischungen eingebracht (s. Kapitel 5.3.6). Somit ist eine mögliche Beeinflussung des Kompressionsverhaltens durch uniaxiale Vorbelastung unmittelbar auf die Erweichung oder andere, auftretende Effekte zurückzuführen. Dies kann nachgewiesen werden, wenn die auftretenden Effekte entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 5.3.6 mit zunehmendem Rußgehalt aufgrund der gleichen, makroskopischen Dehnung stärker werden. Richtungsabhängige Effekte der Erweichung werden nicht berücksichtigt, da zum einen lediglich eine mögliche Beeinflussung untersucht wird, zum anderen diese bei einer zur Abschnitt 5.3.6 vergleichbaren Vorbelastung zu bestimmen ist. Um den Effekt der Spannungserweichung auf das Kompressionsverhalten erfassen zu können, werden die Proben unmittelbar nach der Zugbelastung im hydrostatischen Druckversuch ge-

testet. Somit ist sichergestellt, dass die bei von der Temperatur abhängender, ausreichender Zeit stattfindenden Reversionsprozesse der Erweichung nicht ablaufen [182]. Die stattfindende Reagglomeration der Füllstoffe kann aufgrund des nicht feststellbaren Einflusses einer Rußstruktur vernachlässigt werden (s. Kapitel 5.4). Das Volumen der Streifen entspricht dabei dem des Referenzkörpers aus Stahl (vgl. Abschnitt 4). Die sich ergebenden Kompressionsmoduln der Naturkautschukmischungen sind im Vergleich zu den nicht konditionierten Proben in Abbildung 5-36 dargestellt, die vorher einer Zugbelastung ausgesetzt Proben werden als vorkonditioniert ($_vk$) bezeichnet.

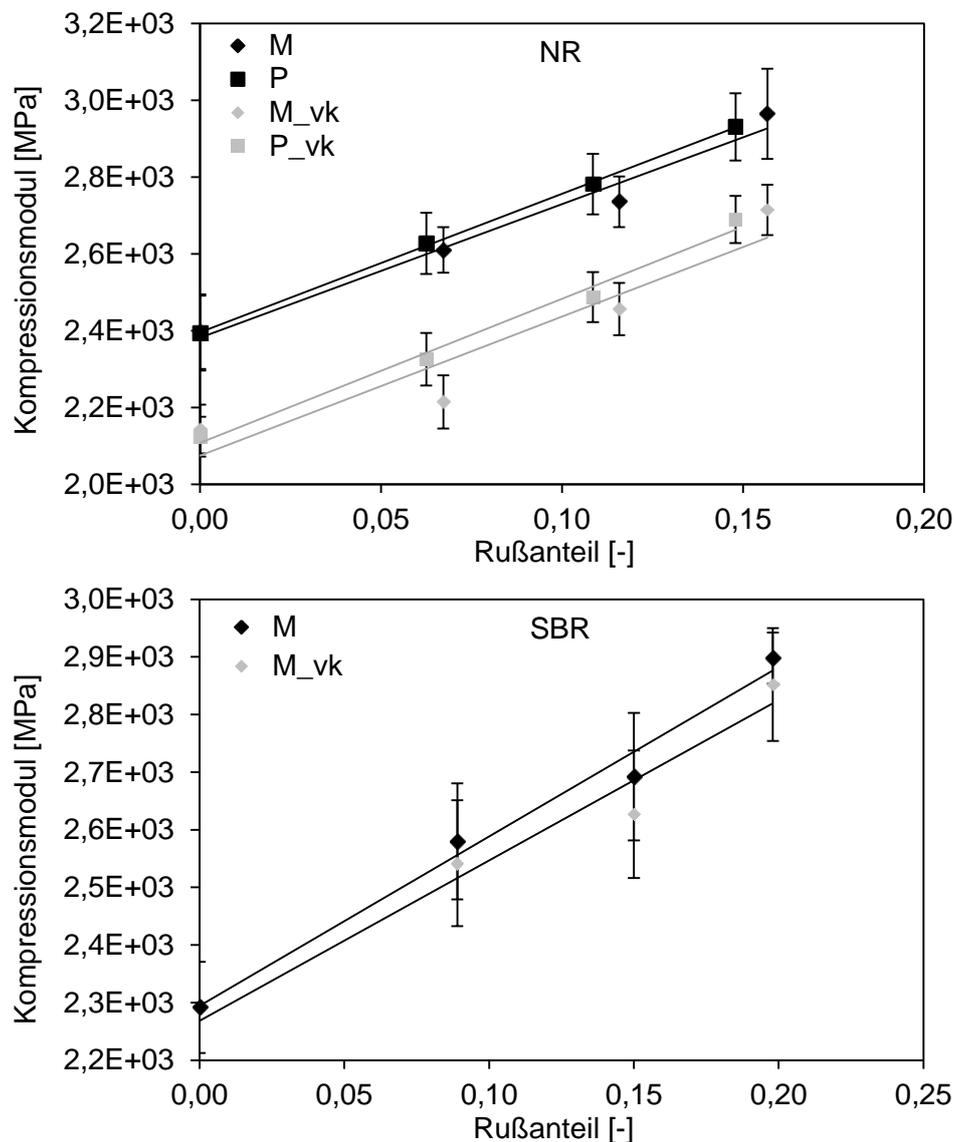


Abbildung 5-36: Einfluss vorheriger uniaxialer Zugbelastung ($_vk$) auf das hydrostatische Kompressionsverhalten von NR (oben) und SBR-Modellmischungen (unten)

Der Einfluss der Wachse bleibt unabhängig von der Vorbelastung konstant, die Praxismischungen weisen geringfügig höhere Kompressionsmoduln als die Modellmischungen auf, die

jedoch kleiner als die gemessene Standardabweichung sind. Die Kompressionsmoduln der vorkonditionierten Proben liegen ca. 10 % unterhalb derer ohne vorherige Zugbelastung. Da dies sowohl bei gefüllten als auch ungefüllten Praxis- und Modellmischungen auftritt, kommt ein mögliches Aufbrechen der Agglomerate und damit verbundenes Freisetzen von Teilen des eingeschlossenen Elastomers (s. Kapitel 2.3) als Ursache hierfür nicht infrage. Dies bestätigt weiterhin die Ergebnisse, dass die Rußstruktur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Kompressibilität eines Elastomers aufweist. Da außerdem die ermittelte Spannungserweichung stark durch den Rußanteil bestimmt ist (s. 5.3.6), eignet sich diese nicht als Maß zur Beschreibung des hier festgestellten Zusammenhangs. Mit zunehmendem Rußgehalt und gleicher makroskopischer Dehnung nimmt die Erweichung zu, wodurch sich eine proportional erhöhte Kompressibilität einstellen müsste.

Die Ursache des Abfalls der Kompressionsmoduln liegt im Naturkautschuk und dessen schwefelvernetzendem System. Aufgrund des Auftretens auch in ungefüllten Mischungen kommen alle weiteren Ursachen der Spannungserweichung nach Kapitel 2.3 hier nicht in Betracht, sodass es zum Aufbrechen von Vernetzungsstellen und / oder Reißen einzelner Ketten kommt. Dies sind nach dem aktuellen Stand der Technik (s. Kapitel 2.3) die beiden einzigen Erklärungen der Spannungserweichung ohne den zusätzlichen Einfluss von Füllstoffen, deren Netzwerkbildung und Verbindung mit dem vernetzten Polymer. Aufgrund der unterschiedlichen effektiven Dehnungen bei gleicher makroskopischer Dehnung und des geringen Einflusses dieser Effekte auf die Gesamtschädigung, können sie jedoch nicht die einzige Ursache für die hier festgestellte Erweichung sein. Dies wird dadurch bestätigt, dass die bei ungefüllten Mischungen bestimmte Spannungserweichung von 5 % nur die Hälfte des Rückgangs der Kompressionsmoduln beträgt. Außerdem wird kein vergleichbarer Effekt bei SBR-Mischungen festgestellt, obwohl deren Spannungserweichung vergleichbar mit der von NR ist. Daraus folgt, dass die eingebrachte Spannungserweichung nicht die Ursache des hier dargestellten Phänomens ist. Vielmehr ist diese im vernetzten Naturkautschuk zu finden. Durch die uniaxiale Belastung bei geringem Füllstoffanteil ordnen sich die Ketten neu an (Reorganisation: [169, 170] und Kapitel 5.3.5) und die Anzahl der Verschlaufungen nimmt ab (s. Kapitel 5.3.3.3). Bei der anschließenden Entlastung nehmen die Ketten aufgrund von innerer Reibung ihre ursprüngliche Konformation nicht vollständig ein, sondern es wird auf Basis der widergegebenen Grundlagen sowie der bisherigen Ergebnisse angenommen, dass sich insbesondere um Netzwerkknoten Leerstellen zwischen Polymerketten und Vernetzersystem bilden

oder die vorhandenen Leerstellen sich teilweise neu anordnen. Dies ist bei Mischungen mit geringem Füllstoffanteil die Hauptursache der erhöhten Kompressibilität nach vorheriger, uniaxialer Belastung. Dal und Kaliske [162] betrachten Verschlaufungen im Elastomer vor und nach einer aufgetragenen Deformation und stellen eine nach der Deformation kürzere Kettenlänge zwischen den Verschlaufungen fest. Des Weiteren nimmt mit zunehmendem Füllstoffanteil der Einfluss der Netzknoten nach Einbringen der Spannungserweichung ab, was durch den Rückgang von G_c gezeigt wird (s. Kapitel 5.3). Das Aufbrechen der Struktur und damit verbunden das Freisetzen von Polymerketten und deren Abgleiten an der Füllstoffoberfläche führt bei diesen Mischungen zu der Annahme einer geänderten Konformation. Diese weist eine, die Kompressibilität beeinflussende, Erhöhung des freien Volumens oder Vergrößerung vorhandener Leerstellen durch die Reorganisation auf. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass die aufgebrochenen Rußagglomerate sich relativ zueinander verschieben und die Rückdeformation behindern [6]. Der in Abbildung 5-37 dargestellte Zusammenhang zwischen volumetrischer Dehnung und den Belastungszyklen von NR-Praxismischung II (33 phr Ruß) weist eine Zunahme des Volumens aus, die der Zunahme der freien Volumens entspricht und nach Entlastung bei den kurzen, betrachteten Zeiten nicht vollständig reversibel ist, analog zum Setzen („permanent set“, u. a. [6] und Kapitel 2) bei der Konditionierung von Elastomeren.

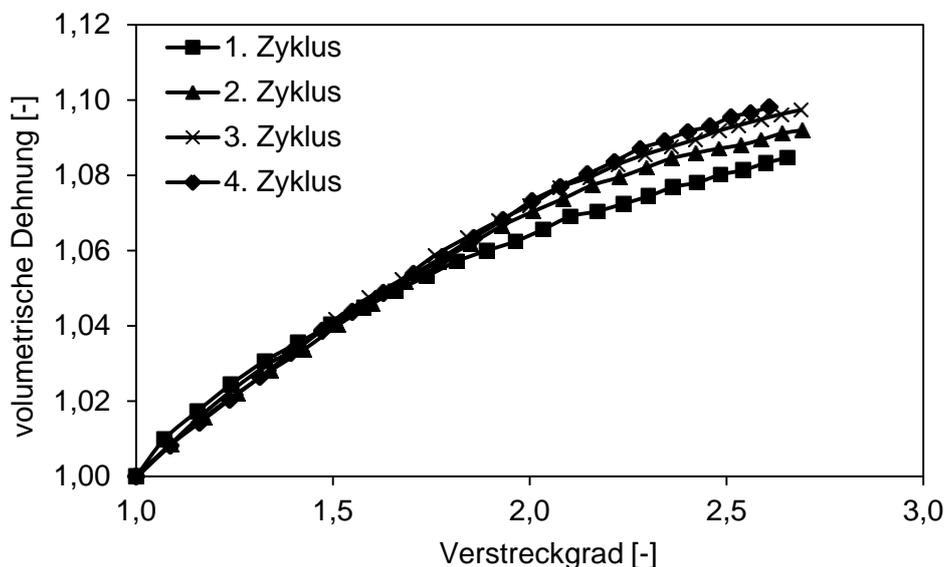


Abbildung 5-37: Einfluss des Belastungszyklen auf die volumetrische Dehnung bei uniaxialen Zugversuchen am Beispiel von NR-Praxismischung II: 33 phr

Die vergleichbare Verstärkungswirkung des Rußanteils, und somit die Anwendbarkeit von Gleichung (5.9) zu deren Beschreibung bei nicht vorkonditionierten sowie vorkonditionierten

Proben weist nach, dass sich der Anteil an „bound rubber“ durch die Spannungserweichung nicht ändert und außerdem das Netzwerk sowie eventuell ausgebildete Strukturen einen vernachlässigbaren Einfluss auf diese ausüben. Die Annahme der Erhöhung des Anteils an freiem Volumen oder Vergrößerung einzelner Leerstellen bestätigt der in Abbildung 5-38 gezeigte Verlauf des hydrostatischen Drucks über der Volumenreduktion. Im Bereich kleiner Dehnungen zeigen die NR-Mischungen, im Gegensatz zu den nicht vorkonditionierten Versuchsergebnissen (s. Abbildung 5-30), einen nichtlinearen Verlauf ähnlich dem der SBR-Mischungen (s. Abbildung 5-31). Dieser ist auf das freie Volumen zurückzuführen, das zu einem langsameren Druckanstieg und damit einer höheren Kompressibilität bei kleinen Volumendehnungen führt (vgl. Kapitel 5.4.3). Die angenommenen, zusätzlich eingebrachten oder neu angeordneten Leerstellen ergeben mit der Neuordnung der Ketten den geringeren Kompressionsmodul.

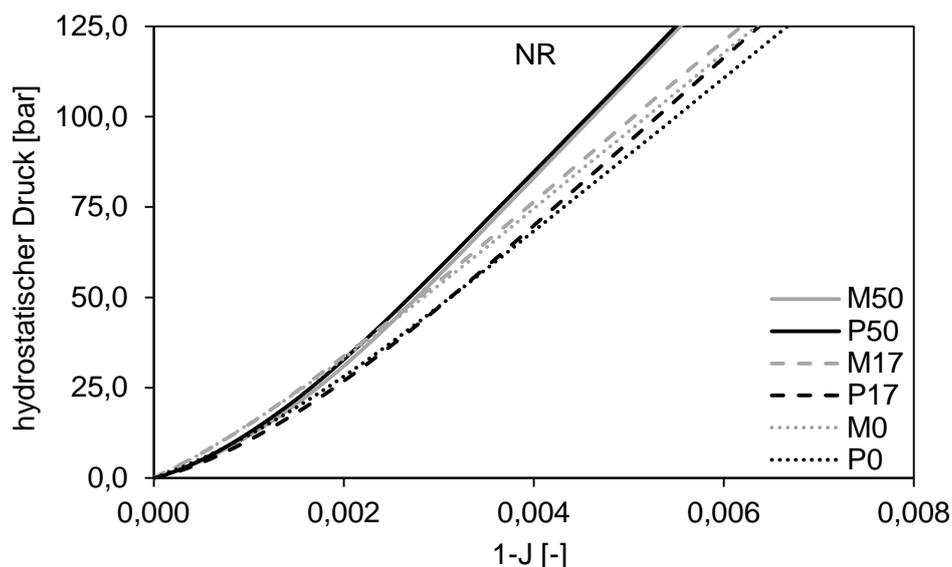


Abbildung 5-38: Zusammenhang zwischen Volumenreduktion und hydrostatischem Druck vorkonditionierter NR-Mischungen

Die SBR-Mischungen weisen im nicht vorkonditionierten Zustand bereits einen deutlich größeren Anteil an freiem Volumen und größere Leerstellen und somit eine größere freie Beweglichkeit der Ketten auf (s. Kapitel 5.4). Es wird angenommen, dass dadurch die Wahrscheinlichkeit signifikant höher ist, dass die Polymerketten bei Entlastung ihre ursprüngliche Konformation wieder einnehmen und der Anteil an freiem Volumen nicht erhöht wird. Der Unterschied bei uniaxialer Belastung zwischen NR und SBR kann auch anhand der beiden Beiträge zum Schubmodul herausgestellt werden. Durch die Spannungserweichung nimmt bei NR der durch Verschlaufungen bedingte Modulwert G_e ab (s. Tabelle 5-9). Daher verursacht die Be-

lastung bei NR hauptsächlich eine durch Gleiten der Verschlaufungen verursachte Spannungserweichung. Die SBR-Mischungen weisen einen deutlich stärkeren Rückgang von G_c auf (s. Kapitel 5.3.3.3). Durch die Reduktion der Anzahl an Netzwerkknoten sinkt die Zahl der durch diese bedingten bzw. sich an diesen bildenden Leerstellen. Die aufgrund der in 5.3.6 beschriebenen, teilweise behinderten Rückdeformation eingenommene Konformation gleicht dies durch die Bildung neuer Leerstellen aus und führt zu einer nahezu unveränderten Kompressibilität.

NR		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
		P				M			
G_c	[MPa]	0,113	0,145	0,164	0,257	0,157	0,147	0,297	0,322
G_e	[MPa]	1,384	0,800	0,294	0,152	1,893	1,015	0,404	0,122
G	[MPa]	1,497	0,945	0,458	0,409	2,050	1,162	0,701	0,444
G_{c_1}	[MPa]		0,175	0,155	0,191		0,4168	0,355	0,278
G_{e_1}	[MPa]		1,273	0,339	0,281		1,092	0,434	0,187
G₁	[MPa]	2,200	1,448	0,494	0,472	2,380	1,509	0,789	0,466
G_{c_K}	[MPa]		0,176	0,138	0,232		0,1241	0,225	0,243
G_{e_K}	[MPa]		0,759	0,356	0,226		1,018	0,478	0,194
G_K	[MPa]		0,935	0,494	0,458		1,142	0,703	0,437

Tabelle 5-9: Schubmodulwerte der NR-Mischungen des ersten (₁) und vierten Belastungszyklus sowie nach hydrostatischer Kompression (_K)

5.6 Einfluss vorheriger Kompressionsbelastung auf Zugbeanspruchungen

Neben dem Einfluss der Spannungserweichung auf das hydrostatische Kompressionsverhalten werden die Auswirkungen der hydrostatischen Kompression auf uniaxiale Belastungen untersucht. Daher werden die im Zugversuch eingesetzten S2-Proben aus NR in der Prüfkammer (s. Kapitel 4.2) einem hydrostatischen Druck von *300 bar* ausgesetzt und anschließend im erneuten Zugversuch uniaxial gemäß den obigen Bedingungen belastet. Abbildung 5-39 stellt den durch hydrostatische Kompression beeinflussten Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und wahrer Spannung für Praxis- und Modellmischungen (je *0 phr* bis *33 phr*) dar. Die zunächst komprimierten und anschließend uniaxial belasteten Mischungen werden analog zu den vorherigen Kapiteln als *vorkonditioniert* (_{vk}) bezeichnet. Die Ergebnisse der Zugversuche nach Kompression sowohl für Praxis- als auch Modellmischungen sind nahezu identisch mit denen ohne vorherige hydrostatische Belastung. Daher sind bei der Kompression auftretenden geringen Dehnungen nicht ausreichend, um signifikante Änderungen im Netzwerk,

wie z. B. ein Aufbrechen der Rußstruktur wie bei der Spannungserweichung hervorzurufen. Es stellt sich demnach das nach Kapitel 2 und den bisherigen Ergebnissen zu erwartende Verhalten ein.

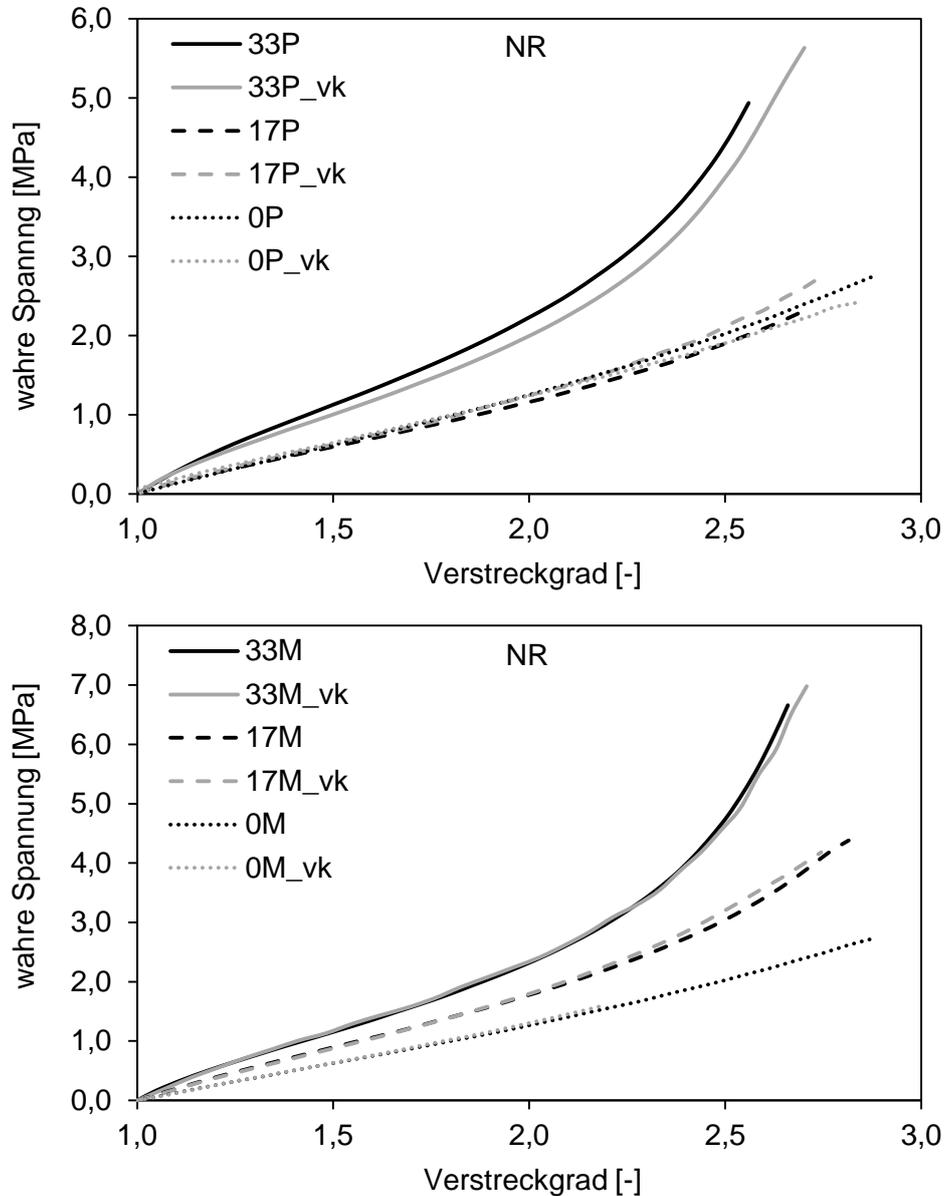


Abbildung 5-39: Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven von hydrostatisch vorbelasteten NR-Proben mit unbelasteten (oben: Praxismischungen; unten: Modellmischungen)

Die Abweichung der Praxismischung mit 17 phr Ruß (III) wird wie bereits in Kapitel 5.3 auch bei der Durchführung dieser Versuche beobachtet. Die Modellmischungen weisen eine noch bessere Übereinstimmung der Ergebnisse auf. Dies zeigt, dass die Kompressionsbelastung bei den hier betrachteten NR-Mischungen weder auf die Füllstoffe, die fest daran gebundene „bound rubber“-Schicht sowie deren Struktur noch auf das Elastomernetzwerk einen irreversiblen Einfluss ausübt. Das geringfügig weichere Verhalten der Praxismischungen, mit

Ausnahme von Mischung III, führt zu der Annahme, dass die Kompression Auswirkungen auf die Wachse, sowie eventuell deren Anbindung an den Elastomer ausüben. Mit den zur Durchführung der Arbeit zur Verfügung stehenden Methoden kann dies nicht endgültig nachgewiesen werden. Außerdem beeinflusst dieser mögliche Effekt das Verhalten in der Größenordnung der Standardabweichung, sodass dessen Signifikanz anhand weiterer Versuchsreihen und Mischungen eingehender zu untersuchen ist.

Im Gegensatz dazu zeigt sich ein signifikanter Einfluss der hydrostatischen Vorbelastung auf das volumetrische Verhalten unter uniaxialer Zugbelastung. Die in Abbildung 5-40 dargestellten Ergebnisse weisen für sämtliche Mischungen eine größere volumetrische Dehnung im Zugversuch nach Kompressionsbelastung aus. Einzig die P-Mischung mit einem Rußanteil von *17 phr* weicht hiervon ab, wie bereits in Kapitel 5.3.4 beschrieben. Die größere volumetrische Dehnung entsteht aufgrund einer stärkeren Kavitation und somit einer stärkeren Ausbildung und Vergrößerung von Leerstellen bzw. freiem Volumen (s. Kapitel 2.5). Besonders deutlich tritt dies bei den ungefüllten Mischungen auf, die ohne Vorbelastung eine vernachlässigbar kleine volumetrische Dehnung zeigen. Die Messungen der ungefüllten Praxismischung (0P) weist nach der Vorkonditionierung eine Volumenzunahme aus, die im Bereich der von Mischung II (33P) liegt. Da die Volumenzunahme nach Kapitel 2.5 durch beigemengte Füllstoffe begünstigt wird und die entsprechende Modellmischung (0M) eine deutlich geringere Volumenzunahme aufweist, ist die Messung der Querdehnung der 0P-Mischung fehlerbehaftet. Darauf deutet auch die bei Verstreckgraden kleiner *1,4* gemessene Volumenabnahme hin. Diese Ergebnisse sind somit nicht zur Bewertung geeignet. Die übrigen Messungen, insbesondere die an Modellmischungen, weisen eine unabhängig vom Füllstoffgehalt nahezu gleichgroße Erhöhung der volumetrischen Dehnung bei uniaxialer Belastung von nichtkonditionierten zu vorkonditionierten Proben auf. Wobei sich weiterhin ein linearer Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und Volumendehnung einstellt. Die Anzeichen einer einsetzenden Dehnungskristallisation (vgl. 5.3.4) der 33M-Mischung werden für beide Versuchsreihen beobachtet.

Die allseitige Belastung beeinflusst das Elastomernetzwerk, G_c sinkt durch diese um durchschnittlich *15 %* bei den Modellmischungen und um max. *10 %* bei Praxismischungen. Der auf den Verschlaufungen basierende Anteil G_e nimmt in dem gleichen Maß zu, sodass die Änderung des Gesamtschubmoduls vernachlässigbar gering ist. Dies führt zu der Annahme,

dass durch Kompression die Konformation geändert werden kann, und Netzknoten aufgebrochen werden, an deren Stelle Verschlaufungen treten, die bei Belastung zu der sich einstellenden Spannung den gleichen Beitrag liefern (s. Kapitel 3.1).

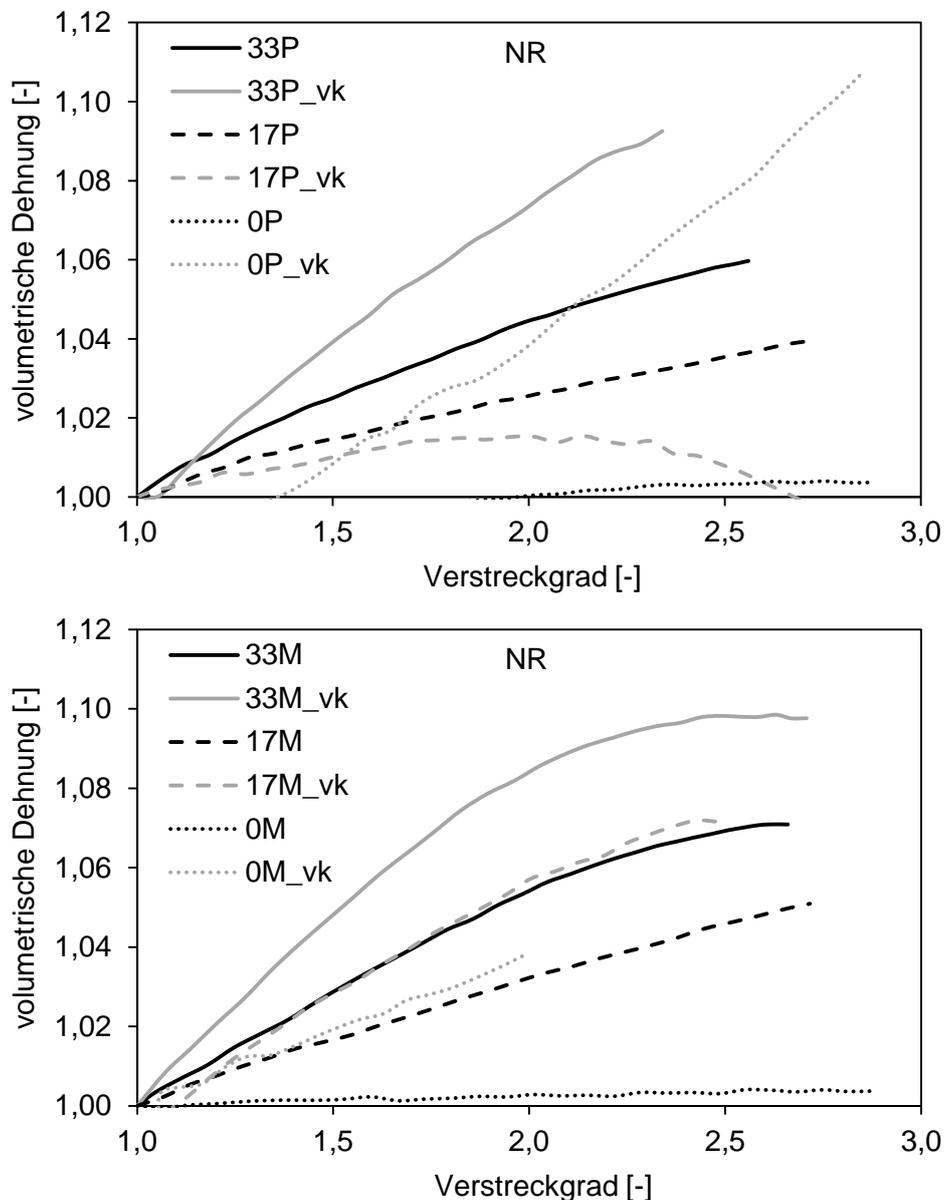


Abbildung 5-40: Vergleich der volumetrischen Dehnung bei uniaxialen Zugversuchen von hydrostatisch vorbelasteten Proben mit unbelasteten (oben: Praxismischungen; unten: Modellmischungen)

Das beobachtete Verhalten führt zu der Annahme, dass dadurch eine Mehrzahl an Leerstellen entsteht, die unmittelbar eine größere Volumenzunahme unter Zugbelastung bewirken (s. 2.5). Dies bestärkt die auftretende Kavitation und führt somit zu dem veränderten volumetrischen Verhalten. Insbesondere bei ungefüllten Mischungen tritt dies auf, da hier Deformationen quer zur Belastungsrichtung nach dem Aufbrechen eines Teils der Netzknoten nicht durch Füllstoffe behindert werden. Die Wirkung dieses Effektes nimmt mit zunehmendem

Füllstoffanteil ab, da hier ein Großteil der Vernetzung auf Füllstoff-Kautschuk-Bindungen zurückzuführen ist. Diese brechen bei der hydrostatischen Belastung insbesondere bei Mischungen mit Wachsen deutlich weniger häufig auf (s. Kapitel 5.3), was die geringere relative Zunahme der volumetrischen Dehnung erklärt.

5.7 Uniaxiale Zugversuche unter hydrostatischem Druck

Neben der Bestimmung der wechselseitigen Beeinflussung der Vorbelastung auf hydrostatische Druckversuche und uniaxiale Zugversuche wird das Zugverhalten unter allseitigem Druck mit dem in Abbildung 4-2 dargestellten Prüfaufbau untersucht. Dies geschieht exemplarisch anhand der NR-Praxismischung mit 50 *phr* Rußanteil. In Abbildung 5-41 ist die Nennspannung über dem Verstreckgrad für den ersten und dritten Belastungszyklus inklusive der Standardabweichung bei 200 *bar* hydrostatischem Druck dargestellt. Sämtliche Versuche weisen eine sehr gute Reproduzierbarkeit auf, die maximale Standardabweichung bei jeweils vier durchgeführten Versuchen pro Druckstufe ist kleiner 3 %.

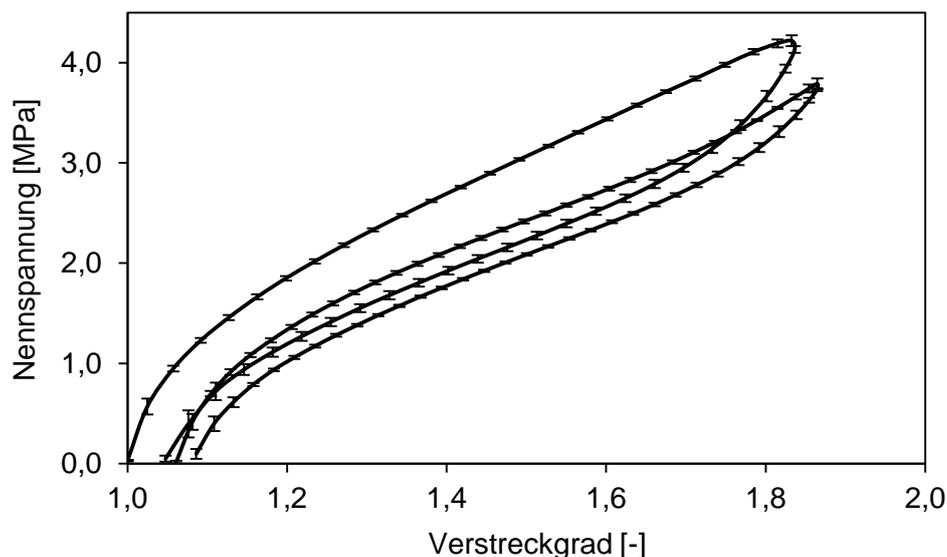


Abbildung 5-41: Zusammenhang von uniaxialen Verstreckgrad und Nennspannung unter einem hydrostatischem Druck von 200 *bar*

Abbildung 5-42 vergleicht die Nennspannungen über dem Verstreckgrad bei allseitigem Druck von 1 *bar* und 300 *bar*, wobei die Werte bei 300 *bar* durch den aus der volumetrischen Stauchung resultierenden Verstreckgrad korrigiert sind ($\lambda = 0,995$). Der sich ergebende Unterschied zwischen den entsprechenden Spannungswerten ist auch ohne diese Korrektur kleiner als die Standardabweichung und daher vernachlässigbar gering. Somit besteht kein Einfluss eines angelegten hydrostatischen Druckzustands auf das Spannungs-Dehnungsverhalten

von Elastomeren. Die volumetrische Dehnung in dem betrachteten Druckbereich ist zu gering, um sich auf die Spannung auszuwirken. Dieses Ergebnis wird durch die Versuche bei 100 bar bzw. 200 bar bestätigt, die identische Ergebnisse zeigen.

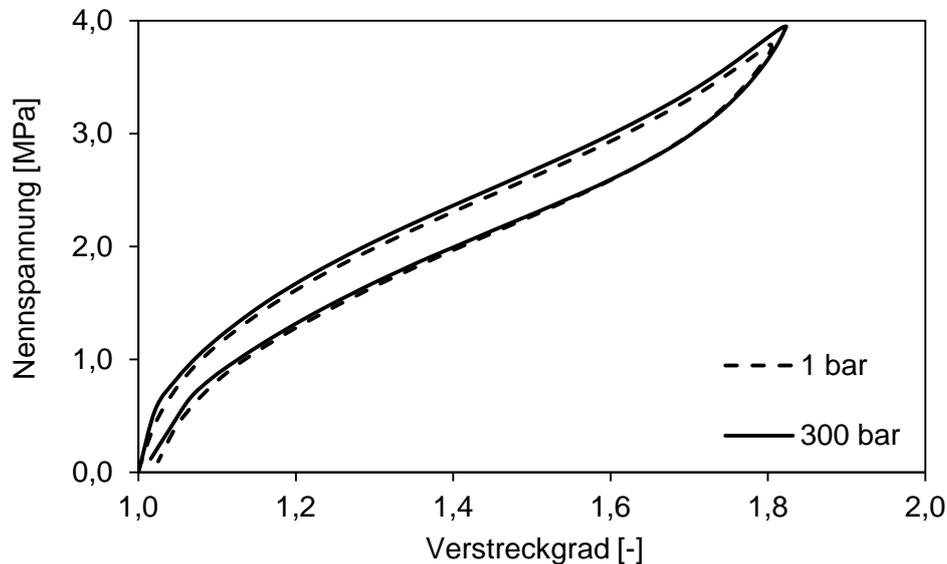


Abbildung 5-42: Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven bei einem hydrostatischen Druck von 1 bar und 300 bar

Der Einfluss des hydrostatischen Drucks auf die wahre Spannung und die volumetrische Dehnung beim uniaxialen Zugversuch ist mit diesem Messaufbau nicht zu erfassen. Daher ist es in einem nächsten Schritt wünschenswert, eine Messung der Querdehnung in dem System zu integrieren. Somit kann der in 5.6 beschriebene Effekt hydrostatischer Kompression auf die volumetrische Dehnung evaluiert werden. Ferner sind die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Zusammenhänge bei überlagerten oder unmittelbar aufeinander folgenden Belastungen somit zu überprüfen.

5.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die durchgeführten uniaxialen Zugversuche an Vulkanisaten aus Natur- und Styrol-Butadien-Kautschuk, jeweils mit und ohne Wachsen sowie Verstärkung durch verschiedene Rußtypen und -konzentrationen, zeigen den Einfluss dieser Füllstoffe und des Kautschuktyps auf das quasi-statische Spannungs-Dehnungsverhalten. Die im Folgenden zusammengefassten Ergebnisse dieser Versuche dienen der Beschreibung des Elastomers sowie dessen Charakterisierung als Interpretationsgrundlage für die bei hydrostatischer Kompression sowie Wechselwirkungen zwischen dieser und uniaxialen Zugversuchen beobachteten Effekte.

Im ungefüllten Zustand ist das uniaxiale Zugverhalten bei NR und SBR nahezu identisch, sowohl mit als auch ohne Wachsen (vgl. Abbildung 5-9). Eine Beschreibung der Verstärkung durch Zugabe von Rußen erfolgt anhand des Schubmoduls der ungefüllten Mischungen unter Einbeziehung des Volumenanteils an Ruß ϕ_{CB} , führt jedoch zu einer Unterschätzung dieser. Im Gegensatz dazu wird sie bei der Betrachtung des Füllstoffvolumenanteils ϕ_r' , des Rußanteils inklusive des durch die Anbindung besetzten Elastomers, überschätzt. Der aus den gemessenen Schubmodulwerten berechnete, effektive Füllstoffanteil V nach Medalia [34] wird daher ebenfalls angegeben und liegt fast ausschließlich zwischen diesen beiden Werten. Bei den NR-Praxismischungen nimmt die Differenz zwischen ϕ_r' und V mit steigendem Rußanteil ab. Ursache hierfür ist die sich ausbildende Rußstruktur und der dadurch bedingte größere Anteil an von der Deformation ausgeschlossenem Elastomer bei kleinen Dehnungen, die kein vollständiges Aufbrechen der Struktur bewirken. Die entsprechenden Modellmischungen weisen eine deutlich geringere Differenz zwischen den beiden Füllstoffgehalten aus aufgrund der veränderten Anbindung des Elastomers an den Ruß. Ohne Wachse wird ein größerer Teil des Elastomers an Ruß gebunden, und somit von der Deformation ausgenommen, und trägt zu einer Erhöhung des Modulwerts bei. Die Bildung einer durchgängigen Rußstruktur der höchstgefüllten Mischungen führt dazu, dass der effektive Füllstoffgehalt über dem aus Rußanteil und besetzten Elastomer berechneten liegt. Dies stellt die Grenze der Beschreibung der Verstärkungswirkung durch den gezeigten Ansatz dar.

Die Versuche an SBR-Mischungen bestätigen diese Ergebnisse. Aufgrund des dort eingesetzten Rußes mit größeren Primärpartikeln ist die Tendenz zur Strukturbildung deutlich geringer, sodass der effektive Füllstoffgehalt stärker überschätzt wird. Der Einfluss der Wachse auf die Anbindung des Elastomers an den Ruß und somit unmittelbar auf den Modulwert verursacht bei deren Fehlen erhöhte Moduln. Die Betrachtung des Schubmoduls bezogen auf den Füllstoffgehalt (s. Abbildung 5-14) zeigt, dass sich die Schubmoduln von NR und SBR unterscheiden, jedoch die gleiche Abhängigkeit von dem Füllstoffgehalt aufweisen. Eine Beschreibung der Verstärkungswirkung für beide Elastomertypen erfordert somit neben der Kenntnis des ungefüllten Zustands die Einbeziehung des Füllstoffgehalts, zusammengesetzt aus Rußanteil sowie dem dadurch und durch Wachse beeinflussten Anteil an besetztem Elastomer.

Das volumetrische Verhalten (s. Kapitel 5.3.4) unter uniaxialer Zugbelastung ist ebenfalls stark abhängig vom eingesetzten Kautschuktyp, dem Typ der Ruße und deren Anteil sowie

der eingesetzten Wachse. Es ergibt sich beim Zugversuch der untersuchten Mischungen ohne Wachse eine größere volumetrische Dehnung als für Praxismischungen. Die für die Volumenvergrößerung verantwortliche Kavitation findet dort in verstärktem Maße statt, da ein größerer Teil des Elastomers fest an die Ruße gebunden ist. Die dadurch größeren Füllstoffpartikel führen zu einer verstärkten Volumenzunahme unter uniaxialer Belastung (vgl. Kapitel 2.5 und 5.3.4). Die höheren Modulwerte G_c der Modellmischungen und somit die höhere Anzahl an Netzknoten bedingen außerdem diese Volumenzunahme. An diesen Knotenpunkten sind die Elastomerketten in ihrer Position und relativen Lage zueinander fixiert, sodass diese bei Belastung sich nicht entsprechend der restlichen Kettenstücke bewegen, also die Konformation ändern, und ausrichten können. Dadurch wird die Bildung und Vergrößerung von Leerstellen in deren unmittelbarer Umgebung begünstigt. Dieser Effekt tritt in gleicher Weise an Füllstoffen auf (s. Kapitel 2.5), wodurch es mit erhöhtem Füllstoffanteil zu größeren volumetrischen Dehnungen kommt. Des Weiteren wird für die hochgefüllten NR-Mischungen eine Umkehr des Verhaltens und somit Rückgang der Volumendehnung bei weiterer Erhöhung des Verstreckgrades beobachtet, der aus der Dehnungskristallisation resultiert, bei den weiteren Ergebnissen und beobachteten Effekten jedoch vernachlässigt werden kann. Da der Einfluss der Füllstoffe insbesondere durch den Vergleich der Modulwerte, also unter kleinen Dehnungen, betrachtet wird, und die Dehnungskristallisation außerdem einen mit dem Rückgang der Dehnung reversiblen Effekt darstellt (s. Kapitel 2.5), ist dies zulässig.

Die Betrachtung des effektiven Verstreckgrades und somit des mikroskopischen Dehnungszustands ermöglicht die Bewertung des Verhaltens der Elastomerketten. Es zeigt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Spannungs-Dehnungskurven und somit dieses Verhaltens. Einzig der maximal erreichbare Verstreckgrad unterscheidet sich bei unterschiedlichen Rußanteilen, der mit dem Einsetzen des progressiven Kurvenverlaufs korreliert. Die Mischungen hoher Rußanteile weisen einen größeren Verstreckgrad beim Beginn des stärkeren Anstiegs der Kurve auf. Dies wird durch die Reorganisation der Elastomerketten unter anliegenden Spannungen verursacht, welche bei Entlastung gleichbleibt und zu der höheren Verstreckbarkeit führt (s. Kapitel 5.3.5). Im Vergleich zu Praxismischungen weisen die Modellmischungen mit zunehmendem Rußanteil höhere Spannungen bei gleichen effektiven Verstreckgraden auf. Dies ist durch die verstärkte Anbindung der Polymerketten an den Ruß aufgrund des Fehlens der Wachse bedingt. Der dadurch größere Anteil an von der Deformation ausgeschlossenen Elastomer führt dazu, dass die mikroskopische Dehnung der Modellmischungen bei Betrachtung

tung der effektiven Verstreckgrade unterschätzt wird. Aus diesem Grund ist hier eine weitere Anpassung des Verstreckgrades vorgenommen werden, welcher diesen erhöhten Füllstoffanteil berücksichtigt. Die volumetrische Dehnung bezogen auf den effektiven Verstreckgrad weist eine gute Übereinstimmung der einzelnen Verläufe auf. Dies ist ein Beleg dafür, dass das Verhalten der Elastomerketten den entscheidenden Einfluss auf die Volumendehnung ausübt und sich weitgehend unabhängig von den eingesetzten Füllstoffen beschreiben lässt. Ausgenommen hiervon ist die NR-Mischung 50 M (V), bei der sich der Einfluss der Bildung einer durchgängigen Rußstruktur zeigt.

Die Spannungserweichung unter uniaxialer Zugbelastung wird anhand der zur Deformation benötigten Energie von erstem und viertem Belastungszyklus ermittelt. Mit steigendem Rußanteil nimmt auch die in den Werkstoff eingebrachte Erweichung bei vergleichbaren Verstreckgraden zu. Es zeigt sich bei der Betrachtung effektiver Verstreckgrade, dass der Kautschuk- und Rußtyp einen sehr viel größeren Einfluss auf die Erweichung ausüben als der Rußanteil (vgl. Abbildung 5-25). Ein steigender Rußanteil bewirkt bei NR zunächst eine geringe Zunahme der Erweichung, welche dann mit weiter steigendem Rußanteil deutlich größer wird. SBR weist bereits bei geringeren Rußanteilen eine signifikante Erweichung auf. Diese nimmt mit steigendem Rußanteil im Vergleich zu NR weniger stark zu. Diese Abhängigkeit der Erweichung vom Rußanteil und dem Kautschuktyp ist auch von der bei NR auftretenden Strukturbildung beeinflusst (vgl. Kapitel 5.3.6).

Die durchgeführten hydrostatischen Druckversuche weisen einen linearen Zusammenhang zwischen Volumendehnung und Druckanstieg für die NR-Mischungen aus, was einem konstanten Kompressionsmodul in dem betrachteten Druckbereich entspricht. Der durch Versuche an Streifen und Zylindern ermittelte Einfluss der Probekörpergeometrie auf das hydrostatische Kompressionsverhalten ist vernachlässigbar gering. Eine Abhängigkeit von der sich beim Einsatz von Ruß N115 in NR bildenden Struktur kann ebenfalls nicht festgestellt werden, sondern einzig ein Zusammenhang des Füllstoffanteils mit dem sich einstellenden Druck. Dies bestätigen auch die nahezu identischen Werte der Kompressionsmoduln der Praxis- und Modellmischungen bei vergleichbaren Füllstoffanteilen. Im Gegensatz dazu zeigen die SBR-Mischungen einen nichtlinearen Zusammenhang von Volumendehnung und Druck mit einsetzender Kompression. Ursache hierfür ist das freie Volumen, welches in beiden Mischungen vorhanden ist. Jedoch sind die Leerstellen in SBR deutlich größer und häufiger [160, 161,

177, 178], und üben somit einen für das Kompressionsverhalten relevanten Einfluss aus. Dieser Effekt ist in Mischungen ohne Wachse stärker ausgeprägt als in Praxismischungen (vgl. Abbildung 5-31). Allen Mischungen gemein ist, dass sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Rußanteil und Kompressionsmodul ergibt.

Ein Vergleich der beiden Kautschuktypen zeigt sowohl unterschiedliche Werte der ungefüllten Mischungen als auch eine geringere Zunahme von K bei den SBR-Mischungen verglichen mit NR. Die Ursache hierfür liegt in den verwendeten Rußtypen, der bei NR einen deutlich geringeren Durchmesser der Primärpartikel und zudem eine größere spezifische Oberfläche aufweist. Diese führt dazu, dass sich bei den hier betrachteten NR-Mischungen mehr „bound rubber“, also eine größere gebundene Schicht bildet, die auch einen erhöhten Kompressionsmodul aufweist und somit zur Erhöhung des Wertes der Mischung beiträgt. Daher wird zur analytischen Bestimmung der Verstärkung bei hydrostatischer Kompression ein linearer Ansatz zur Beschreibung der Abhängigkeit gegenüber dem Ruß- und „bound rubber“-Anteil sowie deren jeweiligen Kompressionsmoduln eingeführt. Der mittels Regression aus der ungefüllten NR-Praxismischung und der Mischung mit 50 phr Rußanteil bestimmte Kompressionsmodul dieses Anteils liefert die Grundlage zur Beschreibung der Verstärkung. Dieses Vorgehen führt zu einer sehr guten Vorhersage der Kompressionsmoduln für sämtliche betrachteten Mischungen. Dass dieser Ansatz eine sehr gute Abschätzung der Werte darstellt, zeigt auch der Zusammenhang zwischen den Kompressionsmoduln von NR und SBR bezogen auf den Füllstoffgehalt aus Ruß und „bound rubber“ in Abbildung 5-35. Beide Mischungen weisen die gleiche Abhängigkeit von dem ermittelten Füllstoffgehalt auf, wobei die Kompressibilität von SBR höher ist, was auf Unterschiede der Kautschuktypen sowie der jeweiligen Anbindung an Füllstoffe zurückzuführen ist. Der Einfluss des Elastomertyps kann anhand des Vergleichs der ungefüllten Modellmischungen bestimmt werden. Die höhere Kompressibilität von SBR gleicht sich der von NR mit dem Einsatz von Rußen bei vergleichbarem Füllstoffanteil an. Da die Modellmischungen nahezu gleiche Kompressionsmoduln aufweisen, resultiert der Unterschied der Praxismischungen aus den eingesetzten Wachsen und der dadurch beeinflussten Anbindung an Ruße und somit auch der Vernetzung. Den entscheidenden Beitrag zur Verstärkung leisten, wie unter anderen mechanischen Belastungen, die verwendeten Ruße.

Neben der Bestimmung des Einflusses von Rußen und Wachsen sowohl auf das mechanische Verhalten unter uniaxialem Zug als auch unter hydrostatischer Kompression, wird die gegenseitige Wechselwirkung der Belastungsarten untersucht und beschrieben. Die Ergebnisse der hydrostatischen Kompressionsversuche an Proben, die zuvor einer Spannungserweichung unterlegen sind, zeigen für NR eine deutliche Erhöhung der Kompressibilität durch die vorherige Belastung. Bei SBR stellt sich im Gegensatz dazu keine signifikante Änderung ein (s. Abbildung 5-36). Die teilweise Behinderung bei der Rückdeformation und die dadurch bedingte Änderung der Konformation durch die angelegte Zugbeanspruchung bei NR bedeuten eine Neuordnung der Ketten, welche wie in 2.3 beschrieben durch Lagerung über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur reversibel ist. Diese teilweise eingeschränkte Rückdeformation führt zu einer Entstehung neuer oder Vergrößerung bestehender Leerstellen und somit zu einer erhöhten Kompressibilität. Die bereits größeren Leerstellen in unbelasteten Proben von SBR führen zu der höheren Kompressibilität und bewirken den nichtlinearen Verlauf in Abbildung 5-31. Aufgrund dessen erfährt die Rückdeformation einen geringeren Widerstand als bei NR, sodass diese Leerstellen teilweise besetzt werden und die Wirkung der durch Aufbrechen der Netzknoten entstehenden Leerstellen bei hydrostatischer Kompression kompensieren. Daher stellt sich keine wesentliche Änderung des freien Volumens und somit der Kompressibilität ein.

Eine unmittelbare Auswirkung von hydrostatischer Kompression auf den deviatorischen Spannungsanteil in im Anschluss daran durchgeführte Zugversuche stellt sich nicht ein. Die aufgezeichneten Spannungs-Dehnungszusammenhänge und als Beschreibungsgröße der Verstärkung auch die Schubmoduln zeigen keinen signifikanten Unterschied der Ergebnisse vor und nach Kompression (s. Tabelle 5-9). Einzig die volumetrische Dehnung unter Zugbelastung erfährt einen Einfluss durch die vorherige allseitige Druckbelastung. Alle getesteten Mischungen zeigen eine deutlich größere volumetrische Dehnung als die sich bei unbelasteten Proben einstellende. Da die Ursache dieser Volumenzunahme die Kavitation und somit die Erhöhung des freien Volumens während der Deformation ist, wird diese durch die hydrostatische Kompression beeinflusst. Die Druckbelastung bedingt eine Änderung der relativen Lage der einzelnen Polymerketten ähnlich dem Effekt der Spannungserweichung und begünstigt dadurch die beobachtete Kavitation, also die Volumenzunahme, indem die Kettenbeweglichkeit quer zur Zugrichtung erhöht ist. Eine Einlagerung von Wasser wird bei der betrachteten Auflösung der Messapparatur ($> 1\%$) nicht detektiert und ist somit vernachlässigbar gering.

Die Durchführung von Zugversuchen unter Anlegen eines hydrostatischen Druckzustands weist die geringe Abhängigkeit der sich einstellenden Zugnennspannung von dem Umgebungsdruck nach. Bei Belastung wird eine erhöhte Spannung bezogen auf die durch die Ergebnisse der Kompressionsversuche korrigierte Querschnittsfläche unter allseitigem Druck festgestellt, welche im Bereich der maximal gemessenen Standardabweichung liegt. Die Übereinstimmung der Entlastungskurven weist den höheren Energieverlust bedingt durch innere Reibung nach, der durch die größere Hysterese beschrieben ist. Aufgrund der geringen Unterschiede von weniger als 5 % ist dies jedoch unter den beschriebenen Versuchsbedingungen vernachlässigbar.

Die Auswertung der Querkontraktion während der Zugversuche im Bereich sehr kleiner Dehnungen nach Gleichung (2.22) ermöglicht die Bestimmung der Kompressionsmoduln nach Gleichung (2.23) als Beschreibungsgröße des volumetrischen Verhaltens bzw. der sich aufgrund der Querdehnung ergebenden, wahren Spannung. Die so ermittelten Werte liegen für NR zwischen 12 MPa und 18 MPa und für SBR zwischen 12 MPa und 20 MPa , wobei hier kein Zusammenhang zum eingesetzten Rußanteil festgestellt wird. Die Querkontraktion der ungefüllten Elastomere liegt bei ca. $0,49$ und nimmt mit zunehmendem Rußanteil ab. Die entsprechenden Werte der ungefüllten Mischungen liegen nach Kompression bei NR bei 73 MPa (0P) bzw. bei 104 MPa (0M). Die Abweichung der Kompressionsmoduln aus Zug- und hydrostatischem Druckversuch beträgt mehr als zwei Größenordnungen (ca. Faktor 200), was die deutliche Abhängigkeit des Verhaltens von der angelegten Belastung bei Elastomeren zeigt und insbesondere bei der FE-Simulation Berücksichtigung finden muss.

Abbildung 5-43 stellt die unterschiedlichen, durch Füllstoffe hervorgerufenen Verstärkungswirkungen bei uniaxialer Zugbelastung und hydrostatischer Kompressionsbelastung gegenüber. Dies zeigt deutlich den linearen Zusammenhang von Füllstoffanteil und Modulwerten bei Kompression und die dem gegenüber progressive Entwicklung des Schubmoduls bezogen auf den Füllstoffanteil. Der untere Teil der Abbildung gibt als weiteres, wichtiges Ergebnis den Einfluss einer uniaxialen Vorkonditionierung auf das hydrostatische Kompressionsverhalten von NR im Vergleich zu der nicht eintretenden Wirkung bei SBR wieder. Dieses Ergebnis und insbesondere die Unterschiede der beiden untersuchten Kautschuktypen mit den eingesetzten Füllstoffen sind durch die in Kapitel 6 durchgeführten Versuche zu überprüfen und nachzuweisen.

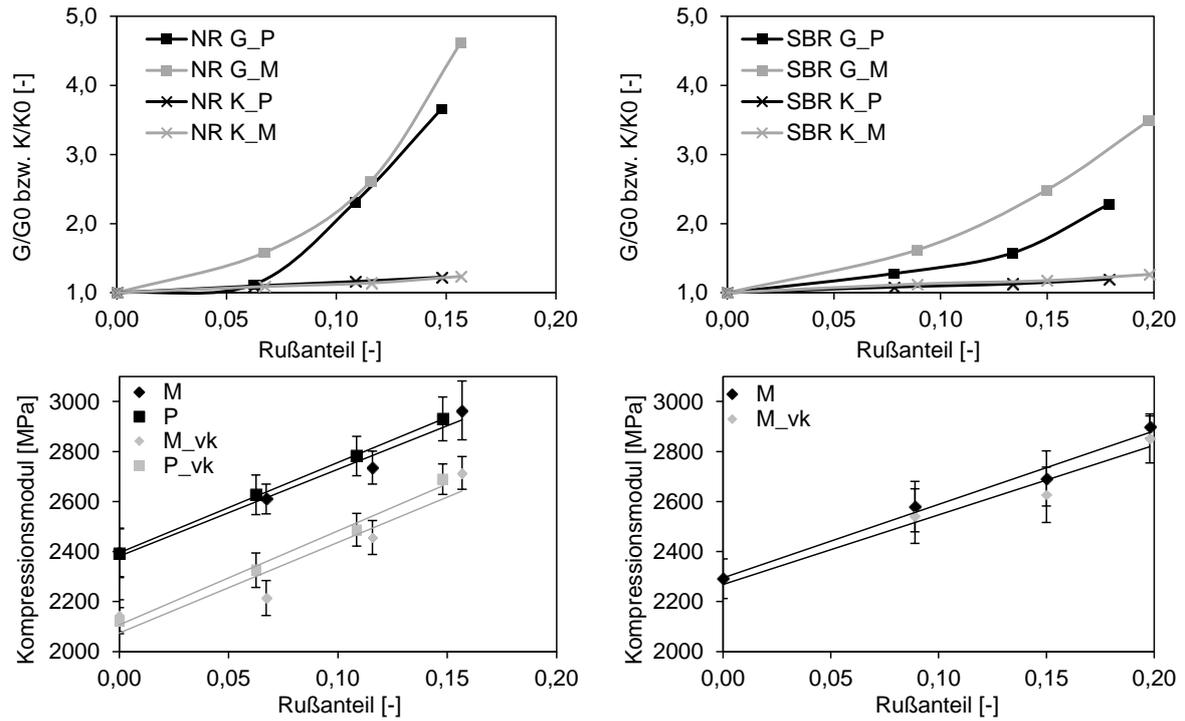


Abbildung 5-43: oben: Verstärkungswirkung von Schub- und Kompressionsmodul bezogen auf den ungefüllten Zustand (G/G_0 bzw. K/K_0 im Vergleich (links: NR, rechts: SBR)
 unten: Einfluss der Vorkonditionierung in uniaxialen Zugversuchen auf das hydrostatische Kompressionsverhalten (links: NR, rechts: SBR)

6 Validierung anhand von Versuchen und FE-Simulationen

Das im vorherigen Abschnitt diskutierte mechanische Verhalten der getesteten Elastomermischungen bei Zugbeanspruchung, unter hydrostatischem Druck sowie die gegenseitige Wechselwirkung dieser werden anhand eines Probekörpers validiert. Die durchgeführten Versuche zeigen dabei den Einfluss des Kompressionsverhaltens auf die Ergebnisse. Insbesondere ist der für NR beobachtete Rückgang des Kompressionsmoduls durch eine vorherige, uniaxiale Belastung zu evaluieren, um zu zeigen, dass dieser Effekt auch bei anwendungsnahen Bauteilen auftritt. Für diese Untersuchungen werden die NR-Mischungen aus Tabelle 5-1 betrachtet. Außerdem werden die erzielten Ergebnisse FE-Simulationen mit dem in Kapitel 3 vorgestellten Tube-Modell gegenübergestellt. Dies dient der Verdeutlichung der durch die Versuche gewonnenen Erkenntnisse insbesondere hinsichtlich des Einflusses der Kompressibilität von Elastomeren und deren Zusammenhang mit weiteren mechanischen Belastungen. Es ist zu zeigen, dass die Erfassung und Berücksichtigung des Kompressionsverhaltens zur realitätsnahen Abbildung von Elastomerbauteilen mittels FE-Simulationen ein entscheidender Faktor ist. Es ist ferner zu zeigen, dass die gängige Vorgehensweise, Materialmodelle mittels Nennspannungen uniaxialer Zugversuche zu kalibrieren, keine ausreichende Abbildungsgüte insbesondere des volumetrischen Verhaltens ermöglicht. Außerdem erfordern verschiedene Belastungsfälle unterschiedliche Kompressionsmoduln zur Beschreibung des volumetrischen Anteils. Daher wird der volumetrische Teil des Modells erweitert, um den unterschiedlichen Kompressionsmoduln Rechnung zu tragen und die Simulationsgüte zu verbessern.

6.1 Versuche an Gummi-Metall-Hybridprobekörpern

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen werden an Gummi-Metall-Hybridprobekörpern durchgeführt. Diese erlauben das Aufbringen und Überlagern verschiedener Belastungszustände, z. B. das Einbringen der Spannungserweichung unter Zugbelastung und die daran anschließende Durchführung von Druckversuchen, ohne die Einspannung zu ändern. Des Weiteren ist ein signifikanter hydrostatischer Druckzustand aufgrund einer großflächigen Anbindung des Elastomers an die Metallkomponente im Bulkmaterial realisierbar. Dies ermöglicht eine Bewertung des Einflusses des Kompressionsmoduls insbesondere auf die Ergebnisse von FE-Simulationen. Zwei durchgeführte Studien haben verschiedene Konzepte zur Gestaltung des Probekörpers untersucht [183, 184]. Deren Ziel ist unter anderem die Einbringung von Zug- und Druckbelastungen, wobei hierbei ein größtenteils hydro-

statischer Spannungszustand auszubilden ist. Dies wird durch eine geringe freie Oberfläche im Verhältnis zu der an die Metallkomponente gebundenen Fläche möglich. Des Weiteren ist das Einbringen der Spannungserweichung analog zu den Zugversuchen aus Abschnitt 5.3 erforderlich, weshalb ein Mindestabstand zwischen den Anbindungsflächen in Abhängigkeit vom gewählten Durchmesser vorliegen muss, um eine uniaxiale Belastung einstellen zu können. Ist der Durchmesser in Bezug auf diesen Abstand zu groß, ruft das Anlegen einer äußeren Zugbelastung einen hydrostatischen Zugzustand im Elastomer hervor, welcher das mechanische Verhalten signifikant verändert [91, 185]. Dies führt unmittelbar dazu, dass keine zum Versuch an S2-Stäben äquivalente Spannungserweichung eingebracht werden kann.

Zur Überlagerung mit Torsionsbeanspruchungen und deren Auswertung kommen ausschließlich rotationssymmetrische Bauformen infrage. Daraus ergibt sich zur Durchführung der Versuche der in Abbildung 6-1 dargestellte Gummi-Metall-Hybridprobekörper. Von einer gezielten Beeinflussung des hydrostatischen Spannungszustands innerhalb der Elastomerkomponenten durch eine konische Gestaltung der Anbindungsfläche wird abgesehen, da durch einen möglichst einfachen Aufbau die grundlegenden Effekte und Zusammenhänge zu erarbeiten sind. Außerdem beeinflusst dies die im Elastomer auftretenden Dehnungen bei uniaxialer Zugbelastung und damit unmittelbar die einzubringende Spannungserweichung. Die dadurch verursachte deutliche Inhomogenität führt dazu, dass kein Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.5 durch Einbringen der Spannungserweichung und anschließende Kompressionsversuche gezogen werden kann. Die beiden zur Anbindung vorgesehenen Metallflächen werden zur Vorbereitung und besseren Haftung mit Korund gestrahlt und einem System aus Primer (Chemosil 211) und Haftvermittler (Chemosil 411) der Lord Cooperation vorbehandelt. Die Anbindung erfolgt während der Vulkanisation des Kautschuks bei dem eingesetzten Transferpressverfahren.

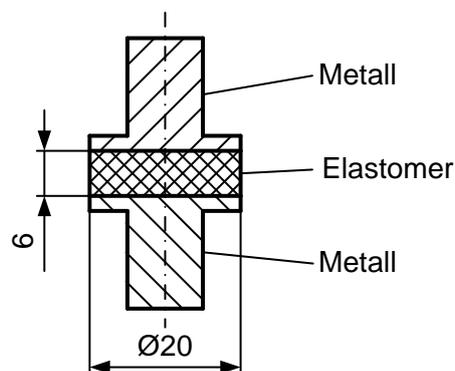


Abbildung 6-1: Skizze des GMH-Probekörper

Das in Abbildung 6-2 auf der linken Seite dargestellte Ergebnis der FE-Simulation einer Zugbelastung der GMH-Probe zeigt, dass sich in einem großen Bereich der Probe eine gleichmäßige, uniaxiale Dehnung in Belastungsrichtung einstellt. Die Spannungen quer zu dieser sind in diesem Bereich vernachlässigbar gering. In den Bereichen der Anbindung hingegen stellt sich ein mehraxialer Dehnungszustand ein, der bei der Auswertung der Versuche berücksichtigt werden muss. Die rechte Seite der Abbildung zeigt den sich einstellenden hydrostatischen Dehnungszustand anhand der Determinante J des Deformationsgradienten \mathbf{F} bei einer Kompression der Elastomerkomponente. Der Bereich zwischen der Metallplättchen erfährt hierbei einen signifikanten hydrostatischen Druck von mindestens 10 bar . Dies ist ausreichend, um den Einfluss des Kompressionsmoduls auf die Ergebnisse und insbesondere die FE-Simulationen zu bewerten.

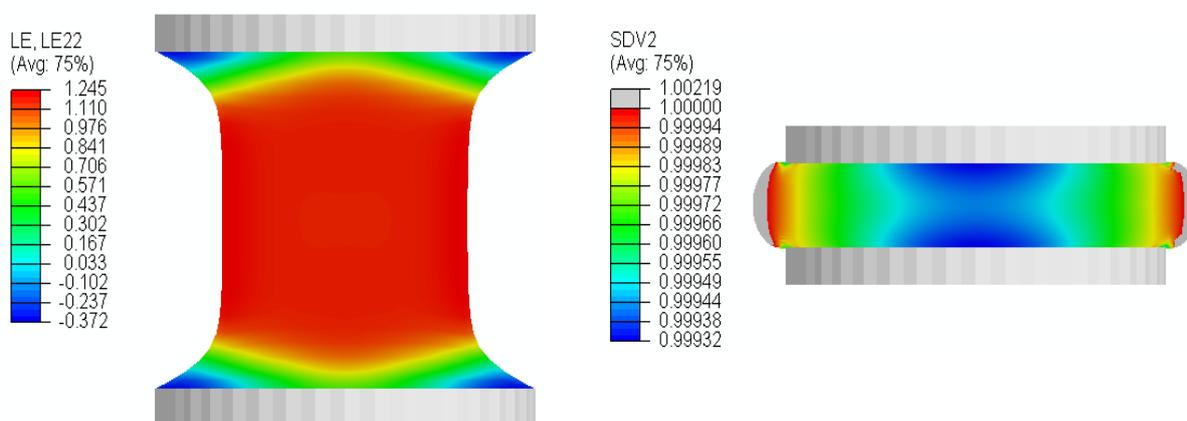


Abbildung 6-2: FE-Simulationsergebnisse (Tube-Modell) an GMH-Probekörper (links: Hencky-Dehnung bei Zugbelastung; rechts: SDV2: Determinante J des Deformationsgradienten bei Kompressionbelastung)

Der sich in der Elastomerkomponente bei äußerer uniaxialer Belastung einstellende Dehnungszustand entspricht insbesondere nahe der Symmetrieachse im Anbindungsbereich einer hydrostatischen Zugbeanspruchung. Um deren Einfluss auf das Verhalten des Elastomers zu beschreiben, werden uniaxiale Zugversuche bis zu einer mit der in Kapitel 5.3 vergleichbaren Nenndehnung durchgeführt. In Abbildung 6-3 ist der Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und sich einstellender Nennspannung für NR-Praxis- und Modellmischungen mit je 0 phr und 33 phr gegeben. Der sich ergebende Spannungsunterschied zwischen Praxis- und Modellmischungen entspricht dem der Versuche an S2-Stäben (s. Abbildung 5-6) und ist auf die unterschiedlichen Rußanteile sowie das Fehlen der Wachse zurückzuführen. Abbildung 6-3 zeigt außerdem exemplarisch für zwei NR-Modellmischungen das Spannungs-Dehnungsdiagramm im Vergleich der S2-Stäbe und der GMH-Proben. Die Probekörper weisen ein deutlich steiferes Verhalten bei kleinen Dehnungen auf, was zu höheren Spannungen führt. Die Ursache

hierfür liegt in der Anbindung der grenzflächennahen Elastomerketten über das Haftvermittlersystem an die Metalloberfläche. Die Anbindungsschicht weist eine deutlich geringere Beweglichkeit der Ketten auf. Dies führt zu dem sich teilweise ausbildenden hydrostatischen Beanspruchungszustand, der zur Erhöhung der Spannung beiträgt. Des Weiteren schnürt sich der Elastomer wegen der Behinderung der Querdehnung an der Anbindung ungleichmäßig ein, was einen inhomogenen Dehnungs- und Spannungszustand und somit ebenfalls das beschriebene Verhalten verursacht.

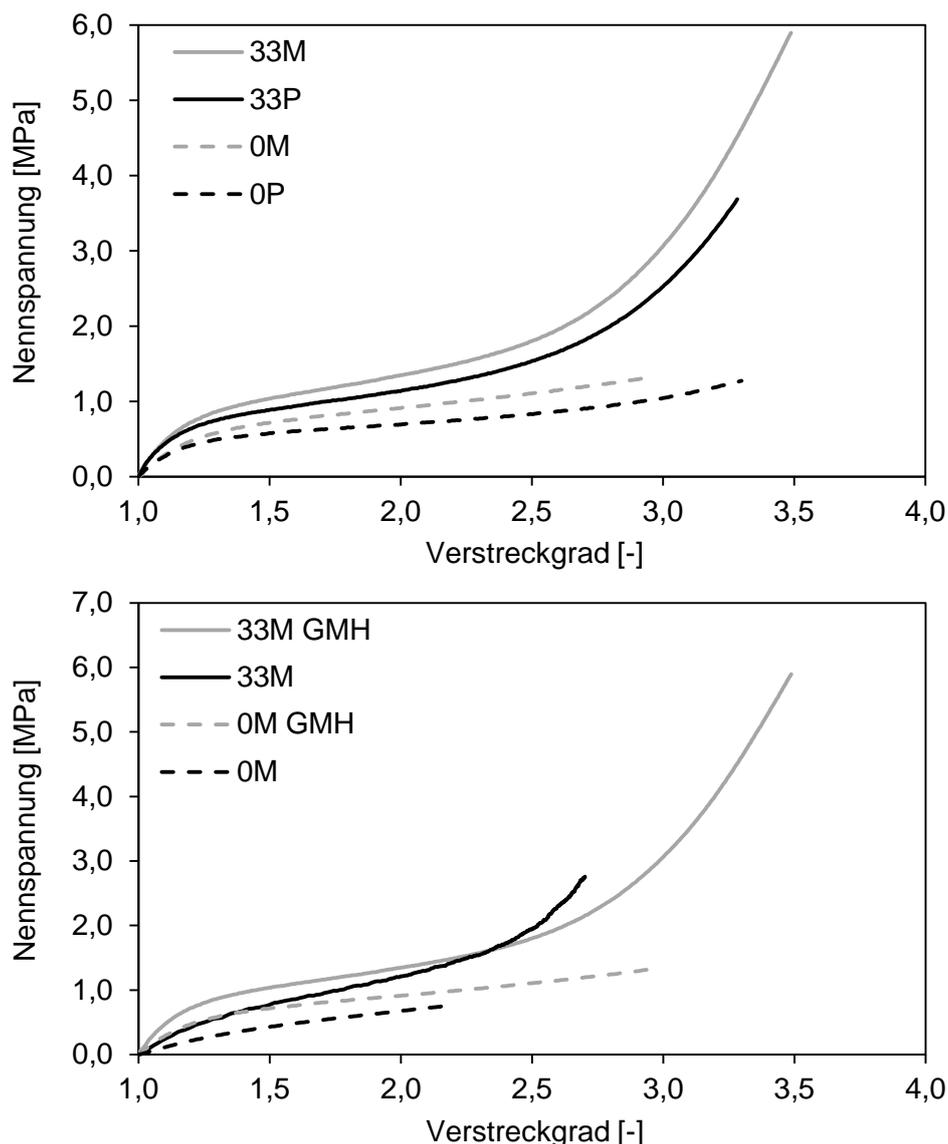


Abbildung 6-3: Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und Nennspannung für Praxis- und Modellmischungen an GMH-Proben (oben); Vergleich des uniaxialen Spannungs-Dehnungsverhalten von S2-Stab und GMH-Probe zweier NR-Modellmischungen (0M und 33M) (unten)

Bei dem hier gewählten Aspektverhältnis (Radius zu Höhe) von $5/3$ ergibt sich nach Fond [185] im Anbindungsbereich eine um ca. 30 % höhere hydrostatische Spannung als die sich

einstellende Zugspannung, was auch anhand der Simulationen bestätigt wird. Somit ist der Kompressionsmodul entscheidend für das beobachtete, steifere Verhalten. Mit geringem Abstand zu dieser Stelle und fortschreitender Dehnung wird der hydrostatische Einfluss vernachlässigbar gering, sodass der deutlich größere Anteil des Elastomers während der Zugversuche einer uniaxialen Spannung unterliegt und zu Kapitel 5.3 vergleichbare Effekt eintreten. Bei rein hydrostatischer Zugbeanspruchung führen Spannungen größer $5/2 \cdot G$ dazu, dass eine erhebliche Kavitation einsetzt, wie von Gent und Lindley [186] gezeigt. Fond [185] fasst die Ansätze zur Kavitation in Elastomeren zusammen und zeigt die Abhängigkeit des Einflusses vom Aspektverhältnis der Probekörper. Die Kavitation bedingt eine Reduktion der Spannung, die jedoch geringer ausfällt als von Dorfmann [91] festgestellt, da sich aufgrund der größeren Höhe der hier betrachteten Elastomerkomponente kein rein hydrostatischer Spannungszustand ausbildet. Dennoch bedingt dieser Effekt bei den hier gezeigten Ergebnissen einen langsameren Anstieg im Vergleich zu dem bei S2-Stäben. Durch die mit fortschreitender Belastung zunehmende Kavitation werden die Elastomerketten zwischen den einzelnen Leerstellen ausgerichtet, was zu der typischen Verstärkungswirkung bei größeren Verstreckgraden führt.

Abbildung 6-4 zeigt das Spannungs-Dehnungsverhalten einer Modellmischung (33 phr) unter Zug- und Druckbelastung. Die sich einstellende Spannungserweichung ist deutlich größer als die unter uniaxialem Zug, der Unterschied wird von der hydrostatischen Beanspruchung im Anbindungsbereich und deren Rückgang nach dem ersten Be- und Entlastungszyklus verursacht. Diese wirkt sich ausschließlich auf den Kompressionsmodul, nicht jedoch auf den Schubmodul aus [91], und somit hauptsächlich auf die sich einstellende Spannung bei kleinen Dehnungen. Dies zeigt sich deutlich bei den ungefüllten Mischungen, die eine signifikante Erweichung erfahren, die Modulwerte verringern sich um ca. 15 %, das Verhalten des Bulkmaterials bleibt demgegenüber unverändert. Alle anderen Mischungen weisen eine Spannungserweichung auf, die ca. 10 % größer ist als die in Kapitel 5.3.6 bestimmte. Dies entspricht der Größenordnung des Kompressionsmoduls bei vorkonditionierten Proben in Kapitel 5.5, was die getroffene Annahme unterstützt. Die Schubmodulwerte zeigen analog zu den Ergebnissen aus 5.3.6 einen mit der gemessenen Spannungserweichung vergleichbaren Rückgang. Daraus folgt, dass die Zugabe von Füllstoffen und die damit höhere Dichte an Vernetzungsstellen und Füllstoff-Kautschuk-Bindungen die hydrostatische Beanspruchung im Anbindungsbereich reduzieren. Außerdem wird daraus geschlossen, dass die Kavitation und die dadurch bedingte Erweichung bei dem hier gewählten Aspektverhältnis in gefüllten Mischun-

gen einzig im Anbindungsbereich auftreten. Der zur einsetzenden Deformation notwendige, größere Energieeintrag sowie die größere Erweichung im Vergleich zu S2-Stäben wird daher dem Einfluss des Kompressionsmoduls zugeordnet [91], der sich aufgrund der Zugbelastung analog zu Kapitel 5.5 reduziert. Durch die im Großteil des Elastomers vorliegende, uniaxiale Beanspruchung (s. Abbildung 6-2), wird angenommen, dass dessen Verhalten dem in Kapitel 5.3 beobachteten entspricht. Somit sind der Rückgang des Schubmoduls durch wiederholte Be- und Entlastung und, aufgrund der guten Übereinstimmung damit, auch die festgestellte Spannungserweichung (s. Abbildung 5-27 und Tabelle 5-9), durch vergleichbare Dehnungen bei Versuchen an GMH und S2-Stäben gleich. Daher ist ein Vergleich der im Folgenden diskutierten Ergebnisse mit denen aus Kapitel 5 zulässig. Außerdem wird vermutet, dass dies einen unmittelbaren Einfluss auf die Kompressionsversuche an vorkonditionierten Proben ausübt, indem sich die dazu notwendige Spannung reduziert.

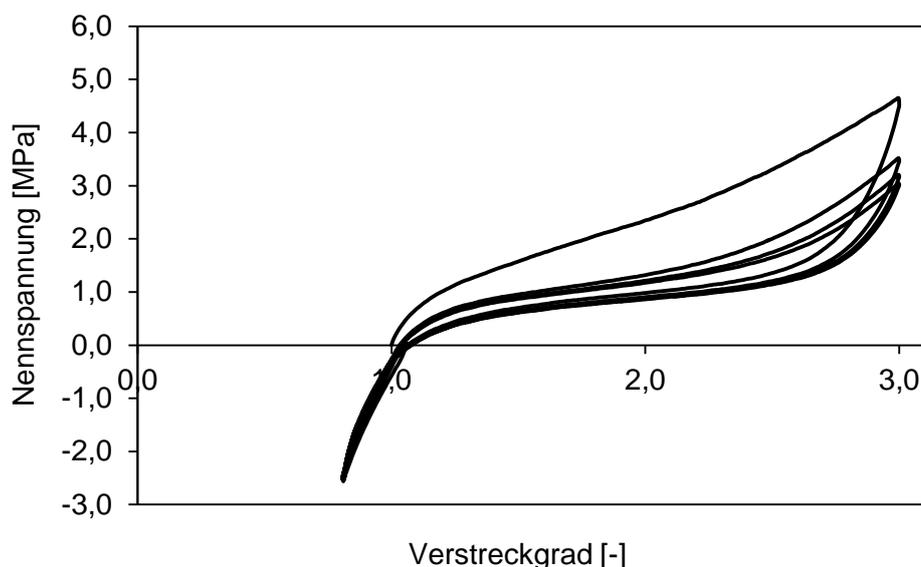


Abbildung 6-4: Zusammenhang zwischen Spannung und Verstreckgrad einer 33M-GMH-Probe unter Zug- und Druckbeanspruchung

Das Verhalten der NR-Mischungen unter Druckbelastung wird an dem in Abbildung 6-1 gezeigten Probekörper durch zyklische Druckversuche bestimmt. Das Ziel ist zum einen die Bestimmung des mechanischen Verhaltens unter dieser Beanspruchung inklusive der Erfassung des Füllstoffeinflusses auf dieses, zum anderen dienen sie der Evaluation des Materialmodells (s. Kapitel 6.2). Abbildung 6-5 stellt den Zusammenhang zwischen Stauchung und Druckspannung der GMH-NR-Proben dar. Analog zu den Ergebnissen in Tabelle 5-3 zeigt sich eine Verstärkungswirkung mit zunehmendem Rußanteil. Die aus Zug- und Druckbeanspruchung resultierenden Schubmodulwerte sind identisch, da sich im Bereich geringer Ver-

streckgrade ein tangentialer Übergang im Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve ergibt und die Moduln für diesen bestimmt werden. Des Weiteren ist in der Abbildung ein Vergleich zwischen Mischungen mit und ohne Wachse mit *0 phr* bzw. *33 phr* Ruß dargestellt. Die Unterschiede der Verstreckgrade bei gleichen Kraftwerten entsprechen den im Zugversuch gemessenen (s. Kapitel 5.3) und sind somit auf die verschiedenen Rußanteile sowie die Wirkung der Wachse zurückzuführen.

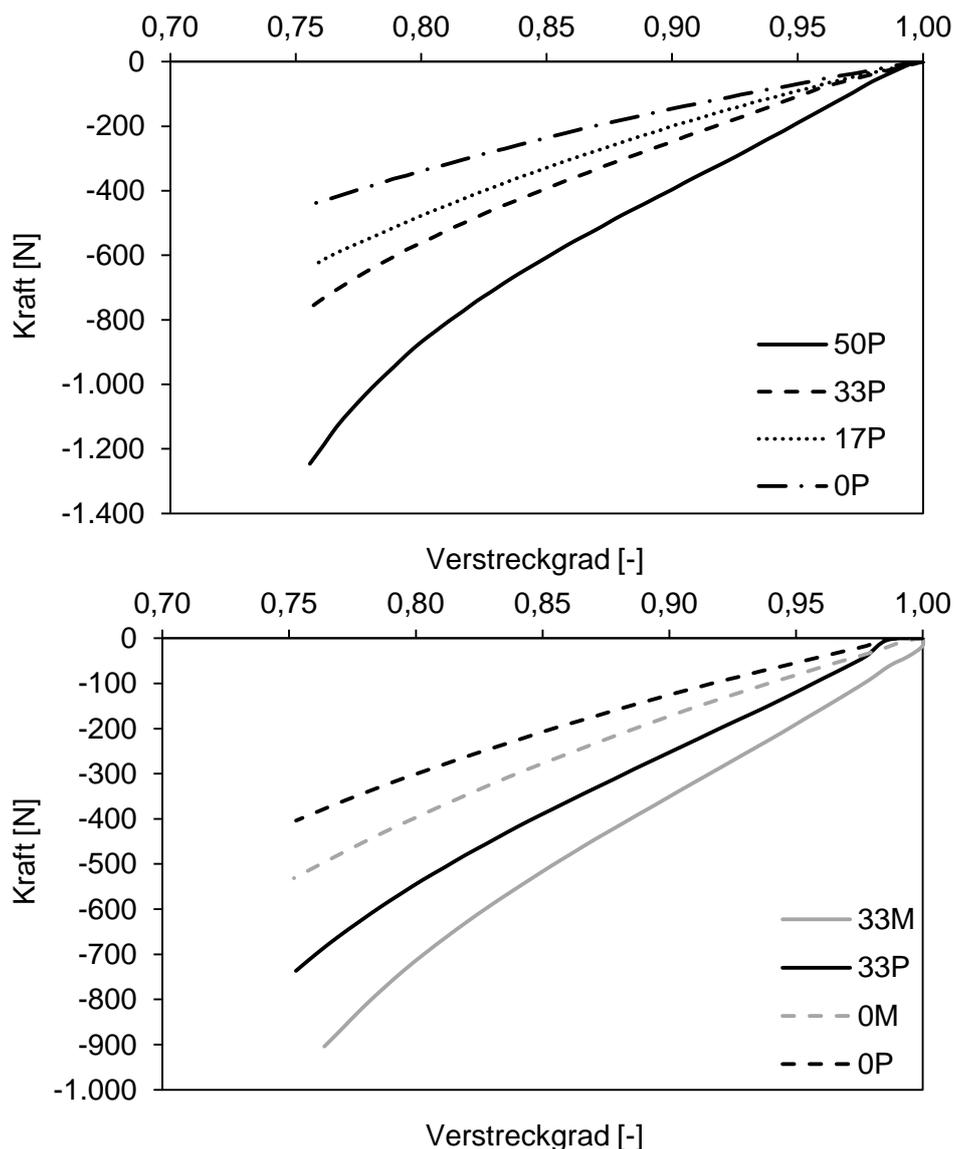


Abbildung 6-5: Einfluss des Rußes auf das Spannungs-Dehnungsverhalten von NR-Praxismischungen unter uniaxialer Druckbelastung (oben); Unterschied zwischen NR-Praxis- und Modellmischungen im uniaxialen Druckversuch an GMH-Proben (unten)

Abbildung 6-6 zeigt die sich einstellende Spannungserweichung von zwei NR-Mischungen (0P und 33P). Für die ungefüllte Mischung ergibt sich eine bei den betrachteten Verstreckgraden nicht messbare Spannungserweichung, wohingegen die Mischung mit einem Rußanteil

von 33 *phr* einen Einfluss der ersten Belastungszyklen aufweist. Dies korrespondiert mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.3.6 und bestätigt diese. Eine Erhöhung des Rußanteils bewirkt aufgrund der größeren mikroskopischen Dehnungen eine stärkere Erweichung bei vergleichbaren Nenndehnungen, nach drei bis vier Belastungszyklen stellt sich eine konstante Hysterese ein. Die Erweichung fällt aufgrund der unterschiedlichen Belastung und der geringeren Dehnungen schwächer aus ($\eta_{Zug} = 0,6$; $\eta_{Druck} = 0,87$). Der maximale Verstreckgrad erreicht den Wert der uniaxialen Zugbeanspruchung, liegt jedoch einzig an der stark deformierten, freien Oberfläche nahe der Anbindung (vgl. Abbildung 6-2) vor und betrifft somit einen vernachlässigbar geringen Anteil der Elastomerkomponente. Der Großteil dieser unterliegt einem maximalen Verstreckgrad von 2, was die geringere Spannungserweichung bedingt.

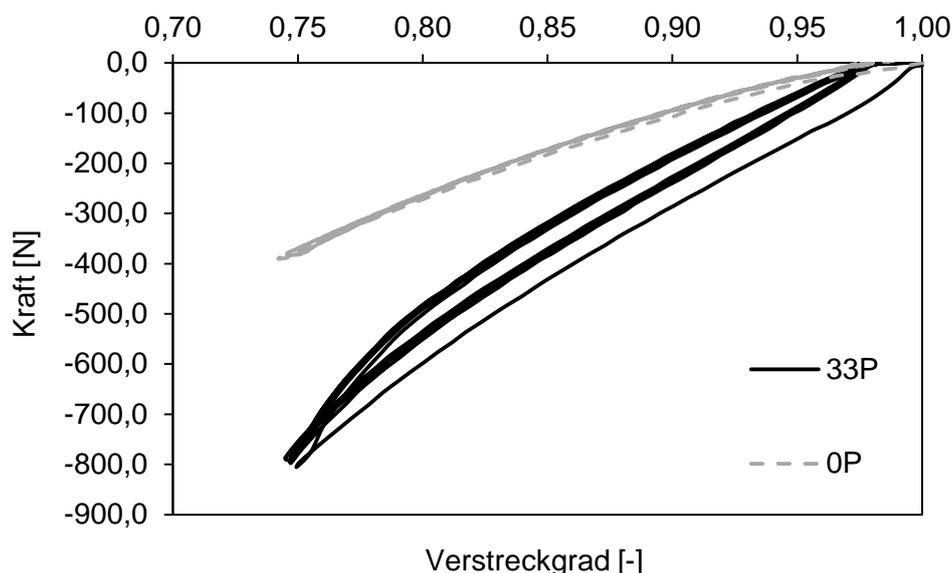


Abbildung 6-6: Zusammenhang zwischen Spannung und Verstreckgrad bei uniaxialen Druckversuchen an NR-Praxismischungen inklusive der Spannungserweichung

Analog zu Kapitel 5.5 wird die Beeinflussung einer Zugbeanspruchung auf anschließende Druckversuche experimentell bestimmt. Die in Abbildung 6-4 für die 33M-Mischung exemplarisch dargestellte Spannungserweichung bis zu einem maximalen Verstreckgrad $\lambda_{max} = 2,8$ wird in die Proben eingebracht. Die ungefüllten Proben erfahren eine um 12 % (P) bzw. 17 % (M) größere Erweichung bei Versuchen an GMH-Proben im Vergleich zu denen an S2-Stäben, die auf die oben beschriebene Ursache der Kavitation und deren Einfluss auf den Kompressionsmodul zurückzuführen ist [91]. In Abbildung 6-7 sind die ursprünglichen ersten vier Zyklen der Druckkurven von zwei Praxismischungen mit 17 *phr* bzw. 33 *phr* Ruß gezeigt. Daneben sind jeweils die Druckkurven durch vorherige Zugbeanspruchung vorkonditionierter Proben abgebildet, die mit dem Index *_vk* versehen sind. Es stellt sich bei allen Mi-

sungen eine von der Zugvorbelastung abhängige Erweichung ein. Diese hängt jedoch nicht von der in Kapitel 5.3.6 diskutierten Erweichung ab, da die Größenordnung dieser eine vernachlässigbare Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt aufweist, sondern vielmehr von den in 5.5 beschriebenen Effekten (s. Abbildung 5-36). Damit bestätigt sich die Annahme eines Rückgangs des Kompressionsmoduls, der unmittelbar zu dem beobachteten, weicheren Verhalten unter Druckbeanspruchung führt. Dieser liegt in der Größenordnung der Ergebnisse aus Kapitel 5.5 sowie der dem Kompressionsmodul zugeordneten, größeren Erweichung bei GMH-Versuchen im Vergleich zu S2-Stäben zwischen 10 % und 12 % bei gefüllten Mischungen. Auch beim hydrostatischen Kompressionsversuch ergibt sich unabhängig vom Füllstoffanteil oder den eingesetzten Wachsen eine um ca. 10 % bis 15 % geringere Spannung als ohne Vorconditionierung.

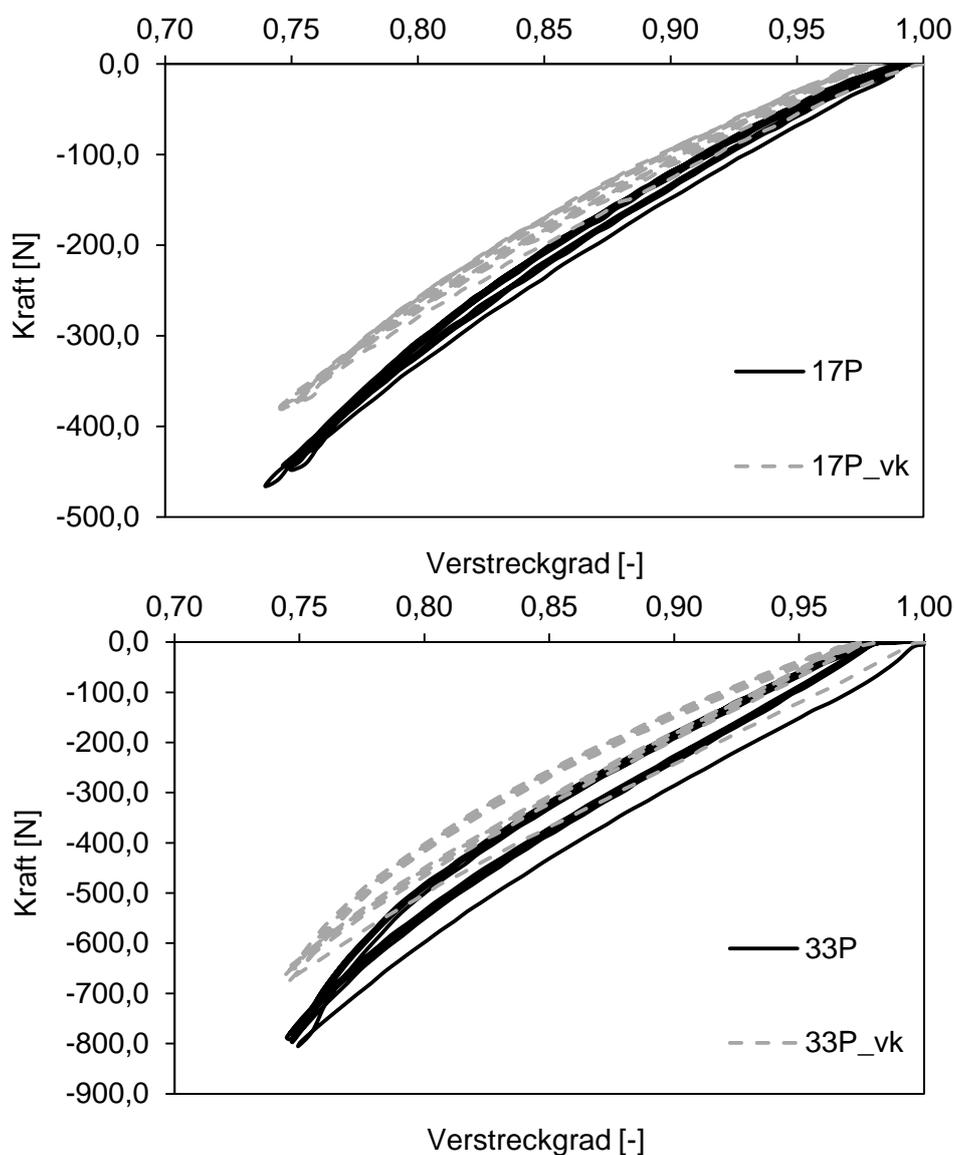


Abbildung 6-7: Einfluss einer uniaxialen Zugbeanspruchung auf uniaxiale Druckversuche am Beispiel zweier NR-Praxismischungen (17P oben; 33P unten)

Dieser bisher noch nicht beschriebene, von der eigentlichen Spannungserweichung unabhängige Effekt beruht auf den in Kapitel 5.5 angegebenen Ursachen, welche im Naturkautschuk sowie dessen Vernetzungsverhalten liegen. Durch die Be- und Entlastung wird die ursprüngliche Konformation derart geändert, dass die Kettenlänge zwischen Verschlaufungen reduziert wird und sich somit freies Volumen bildet bzw. vergrößert (s. Kapitel 5.5). Dies führt unmittelbar zu einer höheren Kompressibilität. Abbildung 6-8 zeigt die durch den aus Abbildung 5-36 bzw. den Ergebnisse der Erweichung von GMH-Proben ermittelten Faktor (0,89) korrigierten Zusammenhänge zwischen Verstreckgrad und Druck der dargestellten Mischungen.

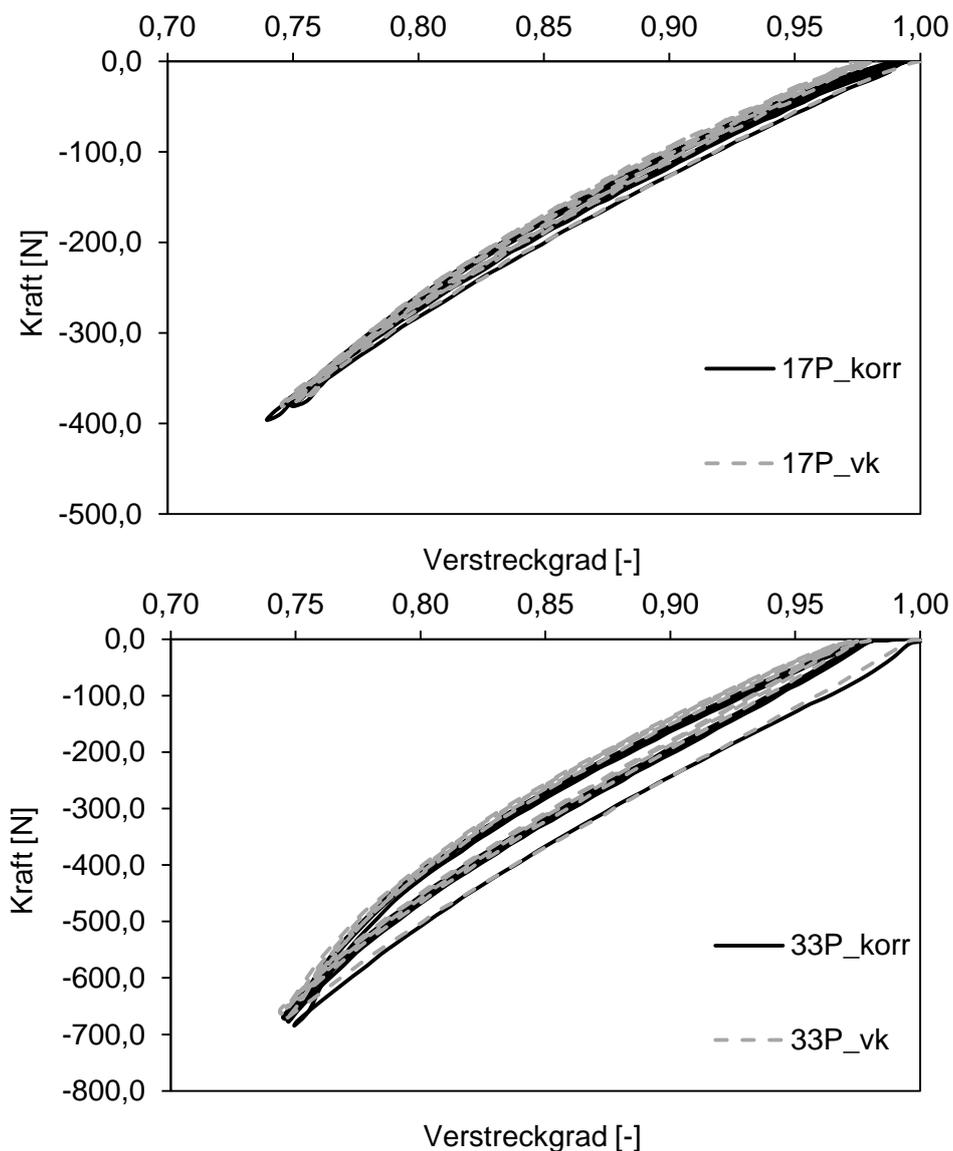


Abbildung 6-8: korrigierte Druckkurven der NR-Praxismischungen mit 17 phr und 33 phr Ruß

Die beiden Kurven sind identisch und weisen neben dem gleichen Verlauf der quasi-statischen Be- und Entlastungskurven auch eine gleichgroße Spannungserweichung sowie

Hysteresen auf. Dies bestätigt, dass die Erweichung der Zugbeanspruchung keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Druckversuche aufweist und sich einzig auf die Kompressibilität auswirkt. Die z. B. in [79, 80] beschriebene Anisotropie des Mullins-Effektes wird dadurch ebenfalls bestätigt, da die Belastungsrichtung bei Druck senkrecht zu der Zugrichtung liegt. Die hier beispielhaft gezeigten Zusammenhänge werden für alle betrachteten NR-Mischungen festgestellt und weisen somit die Annahme einer Änderung der Kompressibilität nach. Eine Vorkonditionierung durch uniaxiale Zugversuche an den hier betrachteten NR-Mischungen erhöht deren Kompressibilität, was nach den Ergebnissen aus Kapitel 5 und den dort angegebenen Quellen durch eine Änderung des freien Volumens verursacht wird.

6.2 Evaluation des Modells

In diesem Kapitel wird das Materialmodell hinsichtlich seiner Abbildungsgüte verschiedener Beanspruchungszustände anhand der aus uniaxialen Zugversuchen bestimmten Materialparameter bewertet. Insbesondere das sich einstellende volumetrische Verhalten und dessen Abhängigkeit vom Kompressionsmodul stehen im Fokus. Dies ist auch bei der Berechnung der wahren Spannung von großer Bedeutung. Daher werden uniaxiale Zugversuche simuliert und verschiedene Ansätze zur Beschreibung des volumetrischen Anteils der Energiedichte aus Kapitel 3.2 untersucht und mit der gemessenen volumetrischen Dehnung verglichen. Das Ziel hierbei ist, den Einfluss des volumetrischen Anteils und somit des Kompressionsmoduls als Materialparameter herauszuarbeiten. Außerdem wird eine Erweiterung des Materialmodells zur Simulation von gekammerten Elastomerkomponenten eingeführt, um somit insbesondere hydrostatische Beanspruchungszustände abbilden zu können. Die in Kapitel 6.1 vorgestellten Ergebnisse werden mit Simulationen abgebildet, wobei hier eine zusätzliche Erweiterung des Modells implementiert wird. Dadurch soll ermöglicht werden, das volumetrische Verhalten unter verschiedenen Beanspruchungen realitätsnah abzubilden.

6.2.1 Simulation uniaxialer Zugversuche

Die Simulation uniaxialer Zugversuche wird mit dem in Kapitel 3 dargestellten Materialmodell durchgeführt. Dieses wird über eine Schnittstelle als „user material“ (umat) in Abaqus eingebunden. Es werden sowohl für NR als auch SBR je zwei Praxis- und Modellmischungen (gefüllt, ungefüllt: II, IV; VI, VIII) betrachtet. Die Kalibrierung des Modells bzw. die Bestimmung der Materialparameter erfolgt anhand der Zusammenhänge von Verstreckgrad und Nennspannung bei uniaxialen Zugversuchen (vgl. Kapitel 5.3). Daher ist hier lediglich der

Einfluss des volumetrischen Ansatzes zu bewerten, indem die wahren Spannungen sowie die volumetrischen Dehnungen verglichen werden. In Tabelle 6-1 sind die Materialparameter der betrachteten Mischungen gezeigt. Eine Simulation des Spannungserweichungseffekts wird nicht durchgeführt, weshalb die Parameter im vorkonditionierten Zustand bestimmt sind, also anhand der Ergebnisse des jeweils vierten Belastungszyklus. Der Kompressionsmodul K entspricht jeweils dem aus hydrostatischen Druckversuchen (s. Kapitel 5.4) ermittelten Wert. Um die volumetrische Dehnung beschreiben zu können, wird der Kompressionsmodul als Parameter aus der gemessenen Querkontraktion nach Gleichung (2.22) bestimmt. Zur Unterscheidung zum hydrostatisch ermittelten Wert wird der so bestimmte als K_{Zug} bezeichnet gibt den erhaltenen Modul bei uniaxialer Zugbelastung wieder.

		NR				SBR			
		II	IV	VI	VIII	II	IV	VI	VIII
G_c	[MPa]	0,145	0,257	0,147	0,322	0,130	0,176	0,151	0,146
G_c	[MPa]	0,800	0,152	1,015	0,122	0,682	0,340	1,453	0,499
n	[-]	8,700	119,20	9,717	216,20	10,320	47,890	8,463	24,020
K	[MPa]	2781,7	2393,7	2735,7	2396,9	2628,1	2330,1	2682,3	2291,7
K_{Zug}	[MPa]	13,434	104,86	14,985	73,852	21,202	100,00	12,971	62,535

Tabelle 6-1: Materialparameter der NR- und SBR-Mischungen (II, IV, VI, VIII)

Da die beiden Kompressionsmoduln sich deutlich voneinander unterscheiden, muss dies im Materialmodell Berücksichtigung finden, indem der volumetrische Teil angepasst wird. Eine Anwendung einzig des höheren Kompressionsmoduls ist gleichbedeutend mit der Annahme eines nahezu inkompressiblen Werkstoffverhaltens. Dies führt zu einer deutlichen Unterschätzung der sich z. B. bei uniaxialer Zugbelastung einstellenden, volumetrischen Dehnung und zu signifikanten Fehlern bei der Auslegung von Bauteilen, wie am Beispiel einer Fahrwerkslagerbuchse in Abbildung 3-3 gezeigt. Umgekehrt bewirkt der niedrige Wert K_{Zug} ein zu stark kompressibles Verhalten unter hydrostatischer Beanspruchung. Daher wird eine Fallunterscheidung eingeführt, ähnlich der in Gleichungen (3.39) und (3.40) dargestellten. Die von Horgan und Murphy [147] angewandte Unterscheidung nach der volumetrischen Dehnung bzw. Stauchung ($J > 1$ bzw. $J \leq 1$) wird in vergleichbarer Form angewandt. Da die Materialparameter für die beiden, zu unterscheidenden Belastungszustände bekannt sind, werden diese zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens genutzt. Die Unterscheidung von hydrostatischem Druck zu sonstigen Beanspruchungsfällen geschieht anhand der Determinante J des Deformationsgradienten \mathbf{F} . Der Kompressionsmodul wird in Abhängigkeit von J gemäß Gleichung

(6.2) mittels einer Arkuskotangensfunktion definiert. Diese verhindert einen Sprung und somit eine Unstetigkeit in K bei einer Änderung des Beanspruchungszustandes von oder zu hydrostatischem Druck. Die Berechnung des volumetrischen Anteils erfolgt gemäß:

$$W^{vol} = \frac{K(J)}{2} (J-1)^2, \quad \text{sonst} \quad (6.1)$$

$$\text{mit } K(J) = \frac{K - K_{Zug}}{\pi} \cdot \text{arccot} \cot[a \cdot (J - 1 - \xi)] + K_{Zug} \quad (6.2)$$

Der Verlauf dieser Funktion ist in Abbildung 6-9 dargestellt. Die Weite des Intervalls zum Übergang des Moduls von 2ξ sowie die axiale Stauchung sind zu definieren. Diese Vereinfachung muss an dieser Stelle eingeführt werden, um eine numerische Stabilität zu erreichen und somit robuste Berechnungen zu gewährleisten. Die Grenzen beider Parameter werden durch Simulationen von Zug- und Druckversuchen so festgelegt, dass eine sehr hohe Abbildungsgüte erreicht wird.

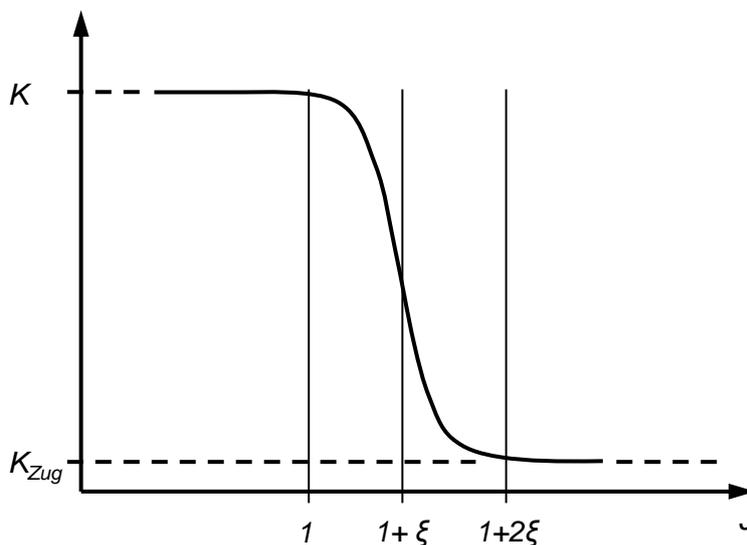


Abbildung 6-9: Beschreibung der Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von J über den Arkuskotangens

Da sich bei hydrostatischer Beanspruchung ein lineares Verhältnis von Volumenreduktion und resultierender Spannung einstellt, wird der hier dargestellte, lineare Ansatz als ausreichend genau erachtet (vgl. Kapitel 6.2.2). Hydrostatische Zugbeanspruchungen sind mit diesem Ansatz nicht realitätsnah abzubilden, da sich dort unter anderem nach Fond [185] ein

Kompressionsmodul ergibt, der die gleiche Größenordnung wie der Modul bei hydrostatischem Druck aufweist, und somit deutlich unterschiedlich zu dem aus Zugversuchen ermittelten ist. Die Verifizierung dieser Ergebnisse sowie deren Einbeziehung in die Materialmodellierung stellen eine weiterführende Aufgabenstellung dar, die zur weiteren Verbesserung der Simulationsgüte von Elastomerbauteilen beiträgt.

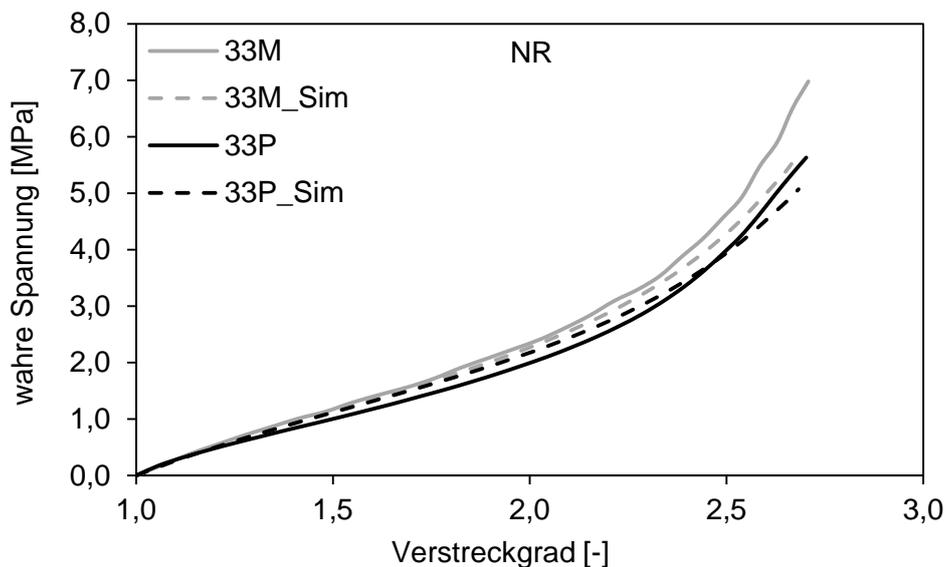


Abbildung 6-10: Vergleich der wahren Spannung von Versuch und Simulation der gefüllten NR-Mischungen

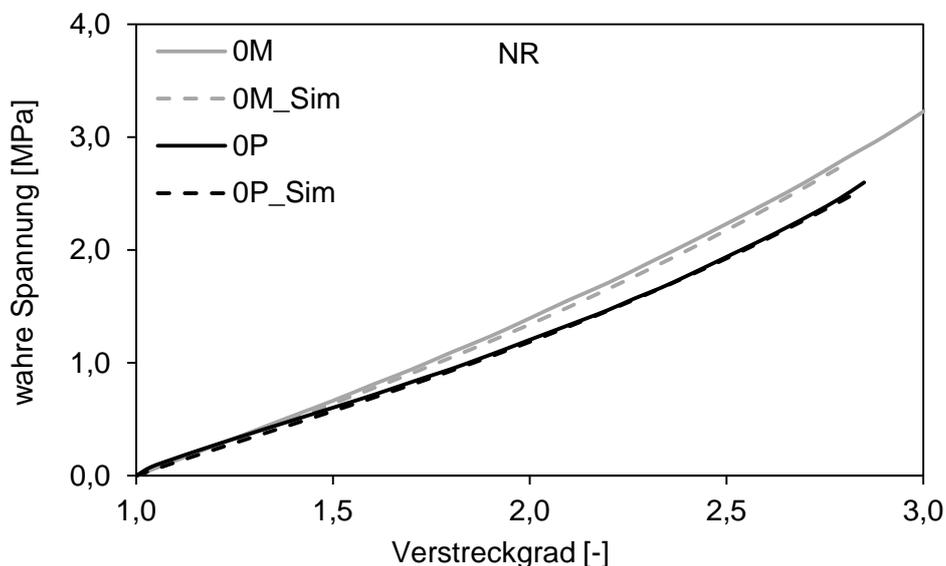


Abbildung 6-11: Vergleich der wahren Spannung von Versuch und Simulation der ungefüllten NR-Mischungen

Der Einfluss des gewählten Ansatzes zur Beschreibung der volumetrischen Dehnung bei uniaxialer Zugbelastung nach Gleichung (6.1) wird durch einen Vergleich mit den Ansätzen nach Hartmann und Neff [143] sowie Liu et al. [146] herausgearbeitet (s. Kapitel 3.2). Abbildung

6-10 zeigt die wahre Spannung über dem Verstreckgrad der mit 33 *phr* Ruß gefüllten NR-Mischungen. Beide Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Versuch und Simulation, die maximale Abweichung beträgt 6 % und liegt somit im Bereich der Standardabweichung der Versuche. Einzig der Wendepunkt der Kurve und damit der stärkere Anstieg im Bereich großer Dehnungen unterscheiden sich. Dies ist auf die Betrachtung der wahren Spannung zurückzuführen bzw. der dafür notwendigen Bestimmung der Querdehnung. Gleiches trifft auf die ungefüllten Mischungen zu. Das entsprechende Ergebnis ist in Abbildung 6-11 dargestellt.

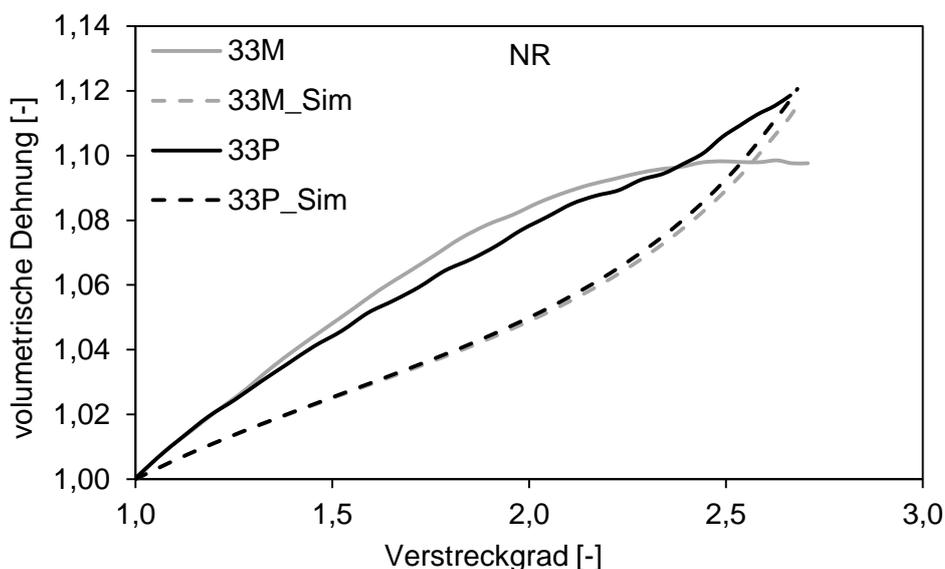


Abbildung 6-12: Vergleich der volumetrischen Dehnung von Versuch und Simulation der gefüllten NR-Mischungen

Der in Abbildung 6-12 gezeigte Vergleich der volumetrischen Dehnungen der gefüllten NR-Mischungen weist einen deutlichen Unterschied zwischen Versuch und Simulation auf. Bis zu einem Verstreckgrad von ca. 2 ergibt sich in beiden Fällen ein linearer Zusammenhang, wobei die volumetrische Dehnung bei den Simulationen unterschätzt wird. Dies resultiert aus der Wahl des Zugkompressionsmoduls. Da die wahre Spannung insbesondere bei kleinen Verstreckgraden mit sehr hoher Genauigkeit abgebildet wird, zeigt dieses Verhalten die Grenze der gewählten Modellierungsansätze der Genauigkeit der Abbildung von Spannungen und volumetrischer Dehnung auf. Das Verhalten bei größeren Verstreckgraden weist einen bei der Simulation progressiven Anstieg auf, der dem aus den Experimenten ermittelten degressiven Verlauf gegenüber steht. Der hierfür verantwortliche Effekt der Dehnungskristallisation kann nicht mit den vorgestellten Ansätzen abgebildet werden. Dies ist auch nicht die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit, liefert allerdings eine Erklärung für das abweichende Verhalten der

wahren Spannung bei höheren Verstreckgraden aus Abbildung 6-10, da die mit diesem Effekt einhergehende Versteifung nicht berücksichtigt wird. Die größere Abweichung der volumetrischen Dehnungen führt dennoch zu einer vernachlässigbaren Abweichung der wahren Spannungen, deren Berechnung in geringerem Maße von der Genauigkeit der Bestimmung von K_{Zug} abhängt.

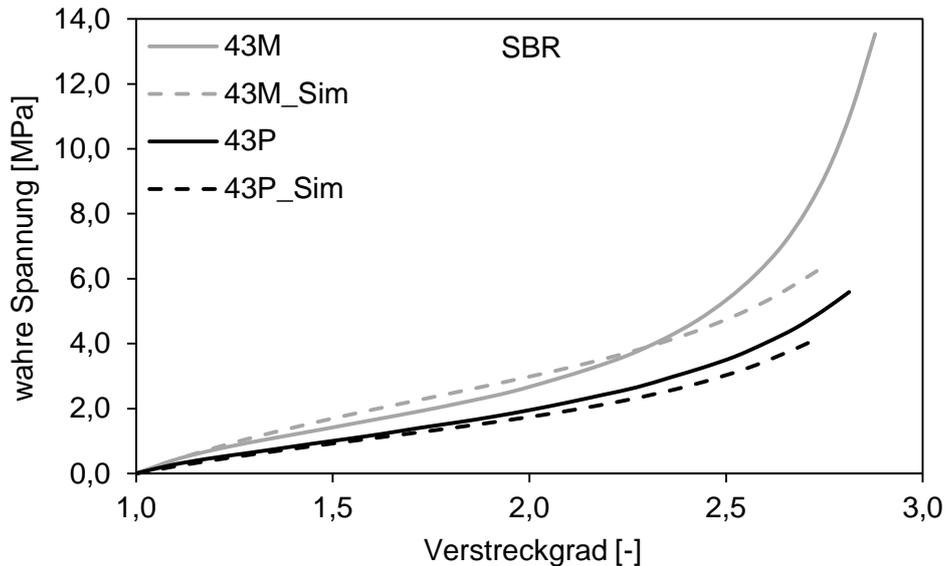


Abbildung 6-13: Vergleich der wahren Spannung von Versuch und Simulation der gefüllten SBR-Mischungen

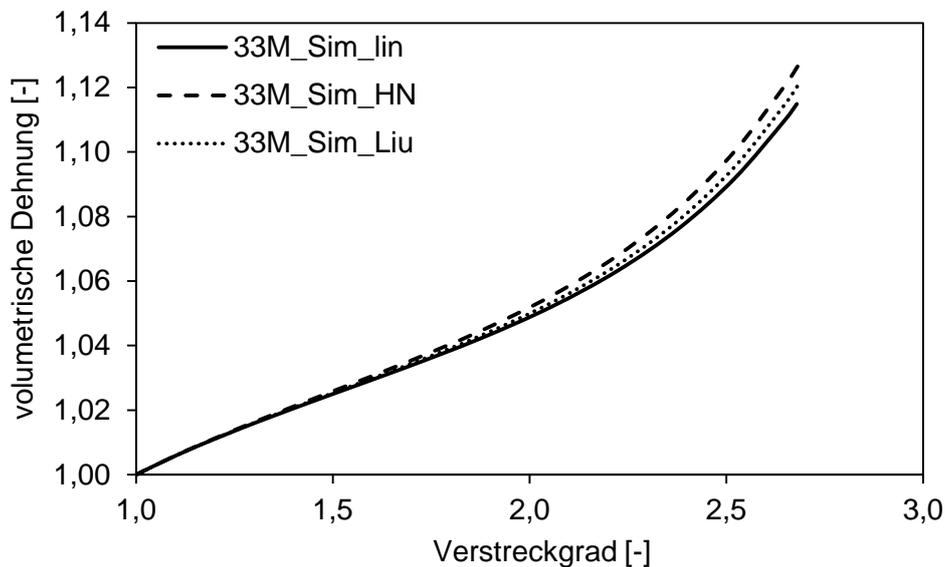


Abbildung 6-14: Vergleich der wahren Spannung bei Simulationen mit unterschiedlichen volumetrischen Ansätzen (lin: linear (Gleichung (6.1)), HN: Hartmann und Neff, Liu: Liu (logarithmisch))

Die Abbildungsgüte der Ergebnisse der SBR-Mischungen entspricht der von NR. In Abbildung 6-13 ist exemplarisch die wahre Spannung über dem Verstreckgrad der mit 43 *phr* Ruß

gefüllten Mischungen gezeigt. Die Abweichung der Spannung bei höheren Verstreckgraden ist auch hier auf Unterschiede in der Berechnung der volumetrischen Dehnung und somit der Querdehnung zurückzuführen. Diese treten unabhängig vom gewählten volumetrischen Ansatz auf, was der in Abbildung 6-14 dargestellte Vergleich des linearen Ansatzes aus Gleichung (6.1) mit den Ansätzen nach Hartmann und Neff [143] bzw. Liu et al. [146] zeigt. Die sich ergebende, maximale Abweichung beträgt ca. 5 % und liegt somit im Bereich der Standardabweichung. Daher werden die im Folgenden vorgestellten Simulationen unter Anwendung des linearen Ansatzes durchgeführt.

6.2.2 Simulation Versuche an GMH

Die Anwendung des Materialmodells aus Kapitel 3 erweitert um die in Gleichungen (6.1) und (6.2) dargestellte Abhängigkeit des Kompressionsmoduls wird anhand der Versuche an Gummi-Metall-Hybriden evaluiert. Die Ergebnisse der Zugversuche an ungefüllten Mischungen weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten auf. Dies ist durch den Zusammenhang zwischen Verstreckgrad und Nennspannung der Mischung 0M in Abbildung 6-15 dargestellt. Der maximal auftretende Fehler beträgt weniger als 3 % und liegt im Bereich der gemessenen Standardabweichung. Die Wahl der freien Parameter üben hierbei einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis aus und werden zur Minimierung des Berechnungsaufwands auf deren zulässige Grenzwerte zu $a = 100$ bzw. $\zeta = 0,0001$ gesetzt.

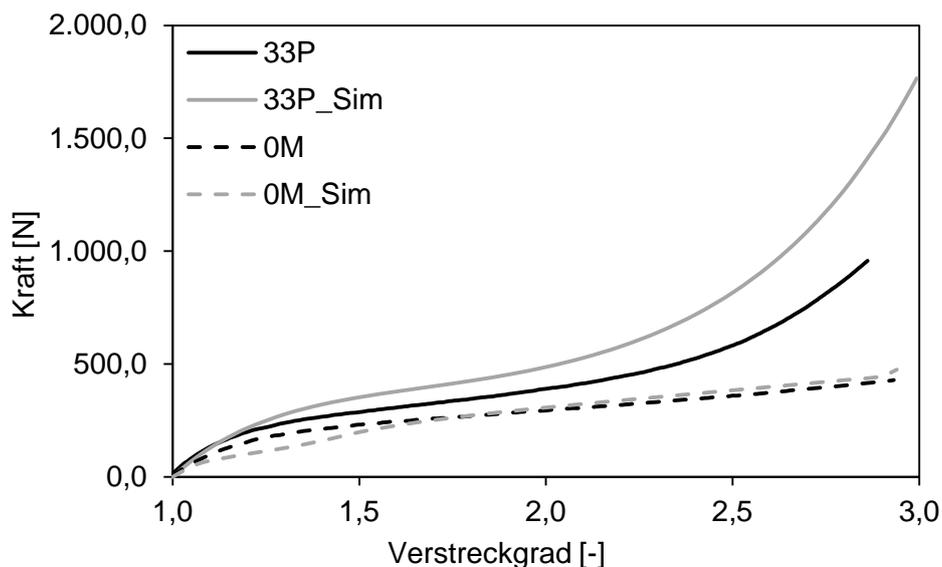


Abbildung 6-15: Vergleich der Zugnennspannungen von Versuch und Simulation an GMH

Die Nennspannungen der gefüllten Mischungen zeigen mit zunehmendem Verstreckgrad eine signifikante Abweichung von den Versuchsergebnissen. Die starre Anbindung des Elastomers an das Metall behindert in diesem Bereich eine Bewegung des Elastomers senkrecht zur Belastungsrichtung wie dies bei den zur Kalibrierung genutzten Zugversuchen an S2-Stäben der Fall ist. Dadurch stellt sich in dieser Anbindungszone ein mehraxialer Beanspruchungszustand ein (vgl. auch Abbildung 6-2). Außerdem erfahren die weniger stark gebundenen Anteile im mittleren Bereich der Elastomerkomponente eine größere Dehnung als die durch Verschieben der Einspannstellen berechnete Nenndehnung. Dies führt unmittelbar zu einer höheren Spannung bei gleichem makroskopischen Verstreckgrad. Des Weiteren beeinflusst der Kompressionsmodul die Simulationsergebnisse signifikant. Abbildung 6-16 zeigt einen Vergleich der Nennspannungen eines Zugversuchs an GMH mit den FE-Simulationsergebnisse unter der Annahme verschiedener Kompressionsmoduln.

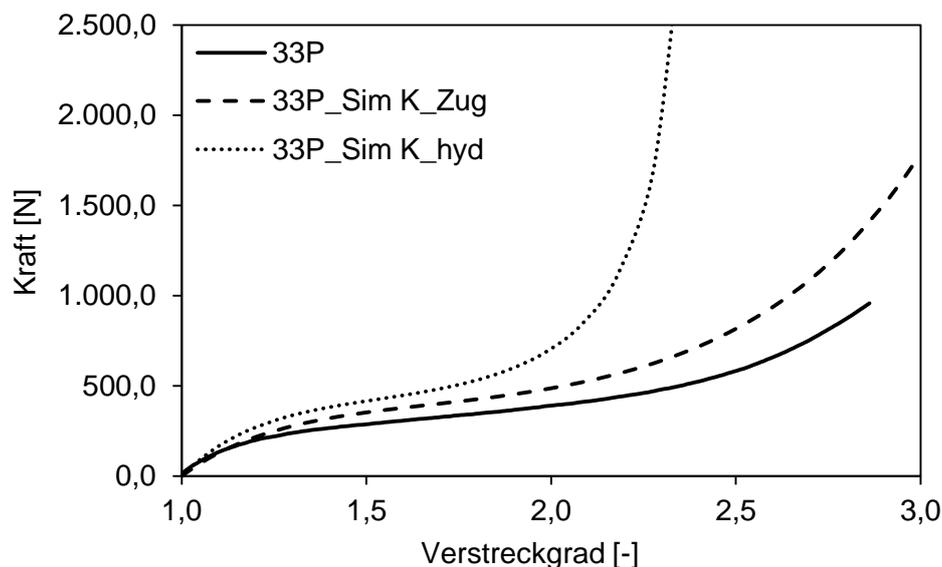


Abbildung 6-16: Einfluss des Kompressionsmoduls auf die Simulationsergebnisse an GMH unter Zugbelastung

Im Gegensatz zu den Zugversuchen an S2-Stäben, bei denen lediglich die berechnete volumetrische Dehnung von dem Kompressionsmodul abhängig ist (s. Kapitel 6.2.1), zeigen die Ergebnisse deutliche Unterschiede bezüglich der auftretenden Belastungen. Die Simulation mit dem Kompressionsmodul aus hydrostatischen Belastungen ($K_{hyd} = 2781,7 \text{ MPa}$) überschätzt die Nennspannung. Dies nimmt mit zunehmendem Verstreckgrad deutlich zu. Die Ursache hierfür ist der mehraxiale Beanspruchungszustand in der Grenzfläche von Elastomer und Metall. Durch den sehr hohen Kompressionsmodul im Vergleich zum Schubmodul wird das Verhalten der Elastomerkomponente als nahezu inkompressibel angenommen. Die bei größeren Dehnungen auftretenden Volumenänderungen benötigen im Anbindungsbereich

durch die Behinderung der Querdehnung eine signifikant größere Kraft. Die ungefüllten Mischungen weisen dagegen eine vernachlässigbare Volumendehnung auf, was einem deutlich größeren Kompressionsmodul bei uniaxialer Beanspruchung entspricht. Durch diesen im Vergleich zum Schubmodul um mehr als zwei Größenordnungen höheren Wert, ist das Verhalten dieser Mischungen nahezu inkompressibel. Somit ist es bei Elastomerkomponenten, die zumindest teilweisen Bewegungseinschränkungen unterliegen, zum Erreichen einer hohen Simulationsgüte zwingend erforderlich, das kompressible Verhalten unter nicht hydrostatischen Beanspruchungen zu beachten. Hier verliert die Annahme einer nahezu vollständigen Inkompressibilität bei den betrachteten, gefüllten Mischungen ihre Gültigkeit.

Die FE-Simulation der in Kapitel 6.1 vorgestellten Druckversuche zeigt die Anwendbarkeit des Materialmodells auf andere als uniaxiale Beanspruchungen. Die Kalibrierung des Materialmodells erfolgt anhand uniaxialer Zugversuche. Die Druckversuche bewirken in dem Elastomer einen mehraxialen, teilweise hydrostatischen Beanspruchungszustand, wie Abbildung 6-17 zu entnehmen ist. Die Darstellung zeigt die volumetrische Dehnung der Elastomerkomponente $J (= \det \mathbf{F})$. Nahezu der gesamte Bereich zwischen den beiden Metallplatten oben und unten weist eine Volumenstauchung aus, da das Elastomer bei Aufbringen des Drucks nicht ungehindert seitlich ausweichen kann. Somit übt der volumetrische Anteil einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse aus als der deviatorische.

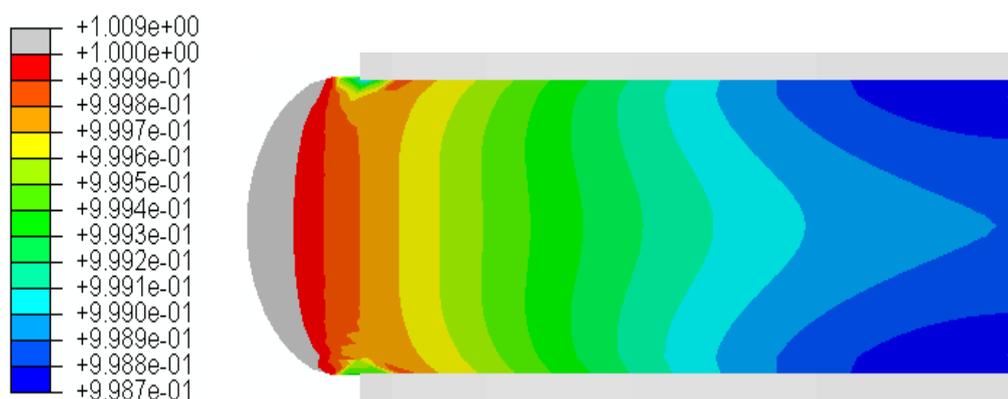


Abbildung 6-17: Ergebnis der FE-Simulation des Druckversuchs an GMH: $J (= \det \mathbf{F})$

Die in Abbildung 6-18 dargestellten Ergebnisse der FE-Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung der Drucknennspannungen bezogen auf den Verstreckgrad, die für die gefüllten Mischungen im Bereich der Standardabweichung der Versuche liegt. Der Kompressionsmodul nach Gleichung (6.2) ist bis auf einen Übergangsbereich an der freien Oberfläche des

Elastomers, auf der linken Seite der in Abbildung 6-17 gezeigten Darstellung, aufgrund der vorliegenden Beanspruchung gleich dem durch die hydrostatischen Kompressionsversuche bestimmten Modul. Die Ergebnisse der ungefüllten Mischungen zeigen eine deutliche Abweichung von den Versuchsergebnissen von ca. 20 % bei den Modell- und 15 % bei den Praxismischungen. Eine mögliche Ursache hierfür liegt darin, dass insbesondere bei ungefüllten Elastormischungen eine größere Zahl an Polymerketten ohne die Wirkung von Füllstoffen, also deren Einfluss auf die Vernetzung und Haftung, unmittelbar durch das Haftsystm an das Metall angebunden werden. Diese starke Anbindung erhöht den Widerstand gegenüber Ausgleichsbewegungen beim Anlegen der Belastung. Dieser erhöhte Widerstand wirkt wie ein lokal erhöhter Kompressionsmodul und führt somit zu einer Erhöhung der Spannung bei gleichbleibender Verformung im Vergleich zu den berechneten Werten.

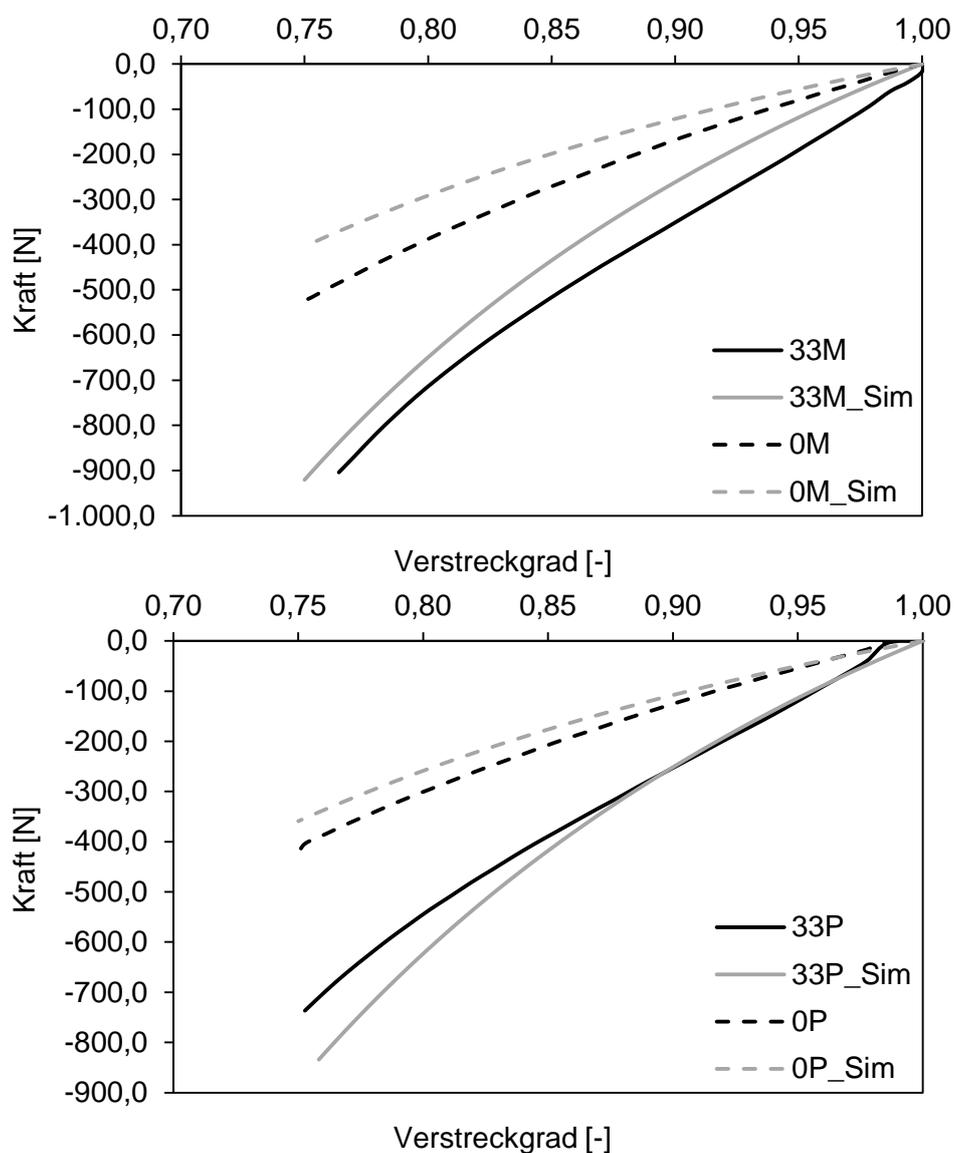


Abbildung 6-18: Vergleich der Drucknennspannungen von Versuch und Simulation an GMH

Die betrachteten volumetrischen Ansätze eignen sich nicht zur Beschreibung des Effekts von uniaxialer Vorbelastung auf die Kompression, der in Abschnitt 5.5 dargestellt und anhand der Versuche in Kapitel 6.1 bestätigt wird. Die volumetrische Spannung bleibt trotz reduziertem Kompressionsmodul, von 2780 MPa auf ca. 2400 MPa , nahezu gleich, da sich aufgrund der erhöhten Kompressibilität eine größere Volumendehnung ergibt (vgl. Gleichungen (6.1) und (6.2) und Abbildung 6-19). Diese wirkt dem geringeren Kompressionsmodul bei der Simulation entgegen, sodass die resultierende Spannung gleich ist (s. Abbildung 6-20).

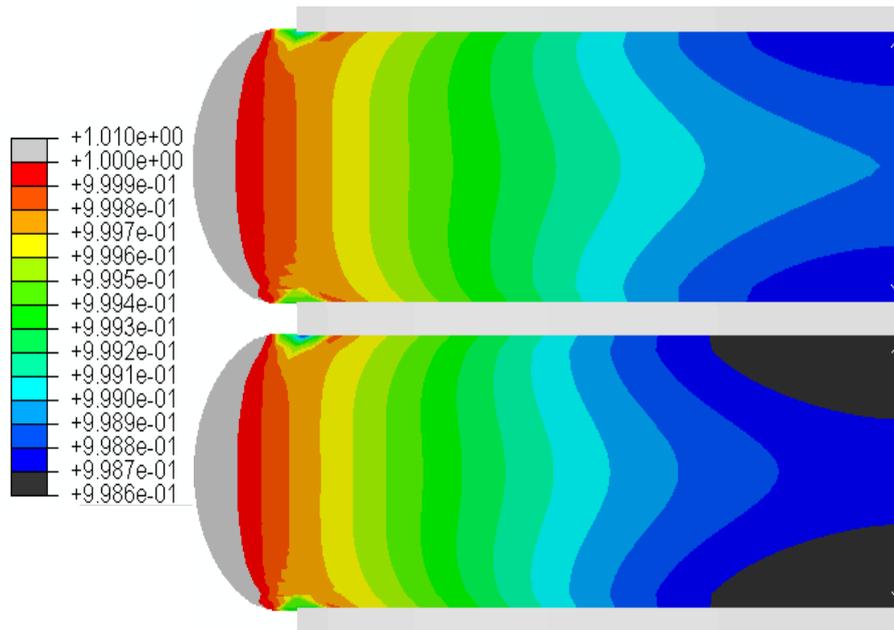


Abbildung 6-19: Vergleich von $J (= \det \mathbf{F})$ bei $K = 2400 \text{ MPa}$ (oben) und $K = 2780 \text{ MPa}$ (unten)

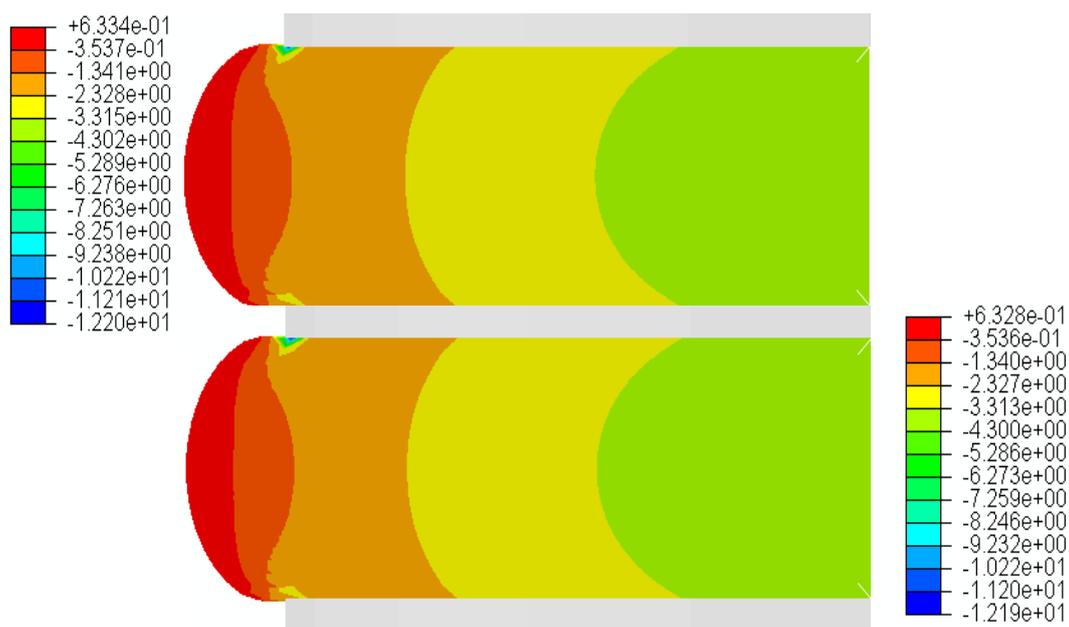


Abbildung 6-20: Vergleich der Spannung in Belastungsrichtung bei $K = 2400 \text{ MPa}$ (oben) und $K = 2780 \text{ MPa}$ (unten)

Ein zur Formulierung der Spannungserweichung, z. B. nach Mullins und Tobin [70], Dorfmann und Ogden [187] oder Lorenz et al. [125] analoger Ansatz ist prinzipiell anwendbar. Allerdings ist die Erweichung und somit die dort eingesetzte Skalierungsgröße zu deren Beschreibung, im Gegensatz zu dem Rückgang des Kompressionsmoduls, von der maximal eingebrachten, mikroskopischen Dehnung abhängig. Daher ist ein neuer Ansatz zu definieren, der diesen Effekt mitberücksichtigt. Dies erfordert eine weitere Charakterisierung des Effektes, der ablaufenden Mechanismen sowie deren Beeinflussung des mechanischen Verhaltens. Da hier insbesondere, aber auch bei dem sonstigen, volumetrischen Verhalten das freie Volumen einen entscheidenden Einfluss ausübt, ist dessen Einbeziehung ein möglicher Ansatz zur Verbesserung der Beschreibungsgüte sowie der Berücksichtigung des genannten Effektes.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die an GMH-Probekörpern durchgeführten Versuche bestätigen die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse uniaxialer Spannungs-Dehnungsbeziehungen sowie des Füllstoffeinflusses auf diese. Einzig der Anbindungsbereich weist ein unterschiedliches Werkstoffverhalten auf, da sich dort ein hydrostatischer Spannungszustand ausbildet. Unter anderem nach der Arbeit von Fond [185] sowie den in Kapitel 6.1 diskutierten Ergebnisse tritt dieser Einfluss aufgrund des gewählten Aspektverhältnisses lediglich in einem sehr kleinen Randbereich des Elastomers auf. Der Hauptteil der Elastomerkomponente unterliegt einer uniaxialen Beanspruchung, so dass deren Einfluss vergleichbar zu dem in Kapitel 5 dargestellten ist. Dies ermöglicht insbesondere die Auswirkung uniaxialer Vorkonditionierung auf Kompressionsversuche zu verifizieren, bei denen ein Großteil der Elastomerkomponente durch die feste Anbindung an Metall einer hydrostatischen Beanspruchung unterliegt. Der durch die Vorkonditionierung beobachtete Rückgang des Kompressionsmoduls der NR-Mischungen (s. Kapitel 5.5) führt unmittelbar zu einer Reduktion der zur Stauchung der GMH notwendigen Spannung. Durch die ausführlich diskutierte Unabhängigkeit dieses Effektes von der Spannungserweichung, wird den Ergebnissen von Dal und Kaliske [162] folgend eine Vergrößerung des freien Volumens angenommen (s. Kapitel 5.5), die die beobachtete Erhöhung der Kompressibilität des Elastomers verursacht. Somit wird zudem die signifikante Wirkung des freien Volumens auf das Kompressionsverhalten bestätigt.

Des Weiteren sind FE-Simulationen der durchgeführten Versuche anhand des in Kapitel 3 vorgestellten Tube-Modells durchgeführt. Diese bestätigen die sehr gute Abbildungsgüte des

Modells. Die Auswirkung des volumetrischen Anteils sowohl auf Kompressionsversuche als auch Zugversuche wird hervorgehoben. Dazu werden verschiedene in der Literatur verbreitete Ansätze einander gegenübergestellt. Die Ansätze weisen keine signifikanten Unterschiede bei der Abbildung der Spannungs-Dehnungszusammenhänge bei Zugbeanspruchungen auf. Um das volumetrische Verhalten abbilden zu können, ist der Kompressionsmodul der einzige Materialparameter in den in der Literatur beschriebenen und eingesetzten Modellen und Ansätzen. Dieser unterscheidet sich um mehr als zwei Größenordnungen zwischen hydrostatischer Beanspruchung und dem Verhalten bei uniaxialer Dehnung. Um dennoch den als allgemein gültig angesehenen Split der Energiedichtefunktion beizubehalten, wird daher eine von der Determinante J des Deformationstensors \mathbf{F} abhängige Formulierung des Kompressionsmoduls eingeführt, die den in der Literatur beschriebenen Ansätzen [147] ähnlich ist. Alternativ hierzu wäre eine Ergänzung des deviatorischen Anteils notwendig, um die Abhängigkeit von J zu beschreiben. Die Ergebnisse der Simulation von Zugversuchen an S2-Stäben werden weder von dem gewählten volumetrischen Ansatz noch durch die beanspruchungsabhängige Formulierung des Kompressionsmoduls beeinflusst. Die volumetrische Dehnung wird von allen gleichermaßen unterschätzt. Des Weiteren besteht keine Möglichkeit, die angenommene Dehnungskristallisation bei vom Füllstoffgehalt abhängigen, höheren Dehnungen abzubilden. Ein weiterer Hinweis darauf, dass diese auftritt, ist die Abweichung der Spannungen zwischen Simulation und Versuch ab Verstreckgraden größer 2,5 in Abbildung 6-10. Eine genauere Betrachtung dieser ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird daher nicht weiter durchgeführt.

Im Gegensatz zu den S2-Stäben beeinflusst die Formulierung des Kompressionsmoduls sowie dessen Bestimmung die Simulationsergebnisse der Zugversuche an GMH-Probekörpern signifikant (s. Abbildung 6-16). Hier beeinflusst die Wahl des Kompressionsmoduls die berechneten Spannungswerte entscheidend, wodurch bestätigt wird, dass die Annahme eines inkompressiblen Werkstoffverhaltens nicht allgemein gültig ist. Einzig die größere Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungskurve im Vergleich zu der bei S2-Stäben (s. Kapitel 6.1) wird im Gegensatz dazu mit hoher Genauigkeit abgebildet. Der weitere Verlauf der Kurven weist insbesondere für gefüllte Mischungen, deren Zugkompressionsmodul deutlich kleiner als der hydrostatische ist, eine starke Abweichung der Ergebnisse auf (s. Abbildung 6-15). Die Ursache hierfür ist der hydrostatische Beanspruchungszustand im anbindungsnahen Elastomeranteil. Dies stellt auch die Grenze der vorgestellten Ansätze und Erweiterung dar. Bei einer

Überlagerung von hydrostatischen und davon abweichenden Beanspruchungen existiert keine Möglichkeit zur Bewertung dieses Werkstoffverhaltens. Weder Simulationen noch gängige Prüfmethode ermöglichen eine Aussage über den Belastungszustand und das daraus resultierende mechanische Verhalten des Elastomers. Insbesondere die Übergangsbereiche zwischen den verschiedenen Beanspruchungen, die z. B. bei den hier betrachteten GMH-Proben oder den Fahrwerkslagerbuchsen (s. Abbildung 3-3) auftreten, können nicht beschrieben werden. Weder die Beschreibung der vorliegenden Beanspruchung noch deren Auswirkung auf das Werkstoffverhalten, und im Besonderen auf die Lebensdauer, der Elastomerkomponenten sind somit zu beurteilen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Füllstoffen auf das mechanische Verhalten von Naturkautschuk- (NR-) und Styrol-Butadien-Kautschuk- (SBR-) Vulkanisaten experimentell untersucht. Insbesondere das volumetrische Verhalten der einzelnen Mischungen unter mechanischen Belastungen wird charakterisiert. Dazu wird die Verstärkungswirkung von Rußen sowie der Einfluss von Wachsen auf das mechanische Verhalten der Elastomere unter hydrostatischem Druck bestimmt. Als Ergebnis der an den Vulkanisaten durchgeführten hydrostatischen Druckversuche werden die sich ergebenden Kompressionsmoduln ermittelt. Die Zugabe von Rußen ist hierbei hauptverantwortlich für die Erhöhung des Modulwerts. Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein existierender Beschreibungsansatz nach Omnès [159] zur Abbildung dieser Verstärkungswirkung aufgegriffen und angewandt. Durch die Einbeziehung des mittels Regressionsrechnung bestimmten Schichtdicken des „bound rubber“ in die Beschreibung wird eine sehr hohe Vorhersagegüte der Verstärkung erreicht. Daneben wird zum Vergleich die Erhöhung der Steifigkeit durch die Füllstoffe als Maß der Verstärkung bei uniaxialen Beanspruchungen ermittelt, welche deutlich größer ist. Ferner dienen die uniaxialen Zugversuche dazu, die im Elastomernetzwerk auftretenden Effekte zu beschreiben und somit die Grundlage zur Interpretation des beobachteten, insbesondere des volumetrischen, Verhaltens zu liefern.

Im Gegensatz zu sonstigen mechanischen Belastungen ist bei hydrostatischer Beanspruchung dem sich bildenden Netzwerk aus Kautschuk und gegebenenfalls Füllstoffen ein vernachlässigbarer Einfluss auf die Verstärkung zuzuschreiben. Diese ist vielmehr durch die Kompressibilität der einzelnen Mischungsbestandteile und gegebenenfalls deren Interaktion bestimmt, wie z. B. der Ausbildung einer „bound rubber“-Schicht. Außerdem ist durch einen Vergleich von gemessener und analytisch bestimmter Verstärkung gezeigt, dass die betrachteten Modellmischungen bei SBR eine in Relation zur Berechnung größere, reale Verstärkungswirkung aufweisen. Da gezeigt wird, dass die Verstärkung einzig von der Mischungszusammensetzung und der sich ausbildenden „bound rubber“-Schicht abhängt, bestätigt dies die Annahme von durch die Abwesenheit von Wachsen bedingten, größeren Schichtdicken in Abhängigkeit vom eingesetzten Rußtyp. Die deutlich größeren Partikel der in den SBR-Mischungen eingesetzten Ruße führen ohne Wachse und der dadurch bedingten, schlechteren Durchmischung zu stärkeren „bound rubber“-Schichten. Eine allgemeine Abhängigkeit des-

sen von der Größe der Rußpartikel und der Nutzung von Wachsen ist durch weitere Untersuchungen zu überprüfen bzw. nachzuweisen.

Das volumetrische Verhalten bei Zugbelastung basiert auf der Messung der Querdehnung während der uniaxialen Zugversuche und wird durch die Querkontraktion bzw. die sich für linear-elastischen Spannungs-Dehnungszusammenhänge ergebenden Kompressionsmoduln quantifiziert. Daraus ergeben sich um mehr als zwei Größenordnungen kleinere Werte für den Kompressionsmodul als bei hydrostatischen Belastungen. Somit liegen diese lediglich um eine Größenordnung oberhalb der Schubmodulwerte, die den gestaltändernden Anteil beschreiben. Dieser deutlich geringere Unterschied zwischen Schub- und Kompressionsmodul verdeutlicht, dass Elastomere kein inkompressibles Werkstoffverhalten aufweisen. Außerdem ist der Kompressionsmodul bei der Beschreibung des volumetrischen Verhaltens unter Zugbeanspruchung und somit direkt bei der Bestimmung der wahren Spannung entscheidend. Mit steigendem Füllstoffanteil nimmt das volumetrische Verhalten unter Zugbelastung beeinflussende freie Volumen zu und es ergibt sich eine Reduktion des Zugkompressionsmoduls. Somit üben die Ruße belastungsabhängig einen gegensätzlichen Einfluss auf die Kompressionsmoduln aus, bei allseitiger Belastung verstärken sie das Elastomer, wohingegen der Modul unter Zugbelastung mit steigendem Rußanteil sinkt.

Aufgrund der großen Unterschiede zwischen hydrostatischem und Zugkompressionsmodul sowie deren Beeinflussung durch die Zugabe von Füllstoffen wird die Wechselwirkung der beiden Belastungsarten auf diese bestimmt. Die Durchführung von Zugversuchen an Proben unter hydrostatischem Druck ergibt keine nennenswerte Auswirkung des Drucks auf die sich einstellenden Spannungs-Dehnungsbeziehung. Ein nächster Schritt zur weiteren Untersuchung dieses Verhaltens wäre die Einbindung einer optischen Dehnungserfassung bei uniaxialer Belastung in das Messsystem der Kompressionskammer. Hierdurch kann der Zusammenhang zwischen wahrer Spannung und Dehnung sowie der volumetrischen Dehnung durch äußeren Druck und uniaxialen Zug getrennt voneinander ermittelt werden. Ferner ergeben durchgeführte Zugversuche an zuvor hydrostatisch belasteten Elastomerproben ebenfalls einen unveränderten Spannungs-Dehnungszusammenhang. Die Betrachtung der effektiven Verstreckgrade, welche durch die Einbeziehung der Füllstoffwirkung eine Beschreibung der Spannungs-Dehnungsverhaltens der Elastomerketten ermöglichen, zeigt, dass sämtliche betrachteten Mischungen ein gleiches mikroskopisches Verhalten aufweisen. Durch die gerin-

gen Dehnungen bei hydrostatischer Kompression erfolgt keine Schädigung der Elastomerketten, wodurch sich die zu erwartende und gezeigte Unabhängigkeit der Spannungs-Dehnungszusammenhänge von der hydrostatischen Druckbelastung ergibt. Demgegenüber nimmt die volumetrische Dehnung bei uniaxialer Belastung nach vorheriger hydrostatischer Kompression zu. Die Beanspruchung der Elastomerketten durch hydrostatische Kompression führt zu einem teilweisen Aufbrechen von Netzwerkknoten, an deren Stelle Verschlaufungen treten, was durch die Entwicklung der beiden Schubmodulanteile G_c und G_e gezeigt wird. Der Gesamtschubmodul bleibt unverändert. Die Verschlaufungen weisen jedoch eine höhere Beweglichkeit auf, wobei es gleichzeitig zu einer Vergrößerung des freien Volumens kommt. Dies führt somit zu einer größeren volumetrischen Dehnung bei Zugbelastung.

Zur Untersuchung der Wirkung uniaxialer Vorkonditionierung in Zugversuchen auf das hydrostatische Kompressionsverhalten, wird die Spannungserweichung bei gleichem makroskopischem Verstreckgrad in die verschiedenen Mischungen eingebracht. Es ergibt sich die zu erwartenden, vom Füllstoffgehalt abhängige Erweichung. Diese vorherige zyklische Zugbelastung wirkt sich bei NR auf dessen Kompressionsverhalten aus. Die im hydrostatischen Druckversuch gemessenen Kompressionsmodulwerte liegen unabhängig vom Füllstoffgehalt ca. 10 % unterhalb derer der ohne Zugvorbelastung untersuchten Proben. Die SBR-Mischungen weisen bei einer vergleichbaren Spannungserweichung keine Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von der Vorkonditionierung auf. Aufgrund dessen und der Tatsache, dass der Rückgang um ca. 10 % für alle, sowohl gefüllte als auch ungefüllte, Mischungen ungefähr gleich groß ist, liegt die Ursache hierfür nicht in der Spannungserweichung, die bei gleichem makroskopischen Verstreckgrad eine deutliche Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt aufweist. Vielmehr verursacht insbesondere bei ungefüllten Mischungen eine Neuordnung der Molekülketten aufgrund Reorganisation unter Anlegen einer Spannung und innerer Reibung bei der Rückdeformation die beobachteten Effekte. Dadurch kommt es zu Bildung oder Vergrößerung kleiner Leervolumina, die eine veränderte Kompressibilität bewirken. Gefüllte Mischungen weisen nach der Deformation kürzere Abstände zwischen Verschlaufungen auf, diese Änderung der Konformation geht einher mit einer Erhöhung des freien Volumens und somit der größeren Kompressibilität. Aufgrund der deutlich größeren und in höherer Zahl vorhandenen Leerstellen in SBR-Mischungen, zeigen diese keine nachweisbare Beeinflussung der Kompressibilität durch Zugbelastungen. Hier ist die Neuordnung der Ketten auf-

grund der großen Leervolumina bei Entlastung reversibel und es kommt zu keiner signifikanten Änderung der Konformation, was bei gefüllten und ungefüllten Mischungen gilt.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird das Tube-Modell zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens und zur Evaluierung der beobachteten Zusammenhänge implementiert und über eine „user subroutine“ (umat) in den FE-Solver Abaqus eingebunden. Die hohe Simulationsgüte dieses Ansatzes für den deviatorischen Anteil der Energiedichtefunktion ist vielfach in der Literatur belegt und wird durch Berechnungen von Zugversuchen an S2-Stäben nachgewiesen. Um eine hohe Abbildungsgüte der wahren Spannungen und der resultierenden volumetrischen Dehnungen zu ermöglichen, werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung des volumetrischen Anteils betrachtet. Die Ansätze höherer Ordnung liefern jedoch im Vergleich zu einem linearen Zusammenhang keine signifikante Verbesserung der Simulationsgüte der untersuchten Mischungen bei den in dieser Arbeit betrachteten Deformationen. Die Abbildung der Querdehnung und somit die Wahl des Kompressionsmoduls als deren Beschreibungsgröße ist der entscheidende Parameter zur realitätsnahen Abschätzung der wahren Spannung. Daher werden bei den Simulationen der Zugversuche die Zugkompressionsmodulwerte eingesetzt, wodurch eine sehr gute Abbildung des realen Verhaltens erreicht wird. Dies führt bei Simulationen von Elastomeren, die teilweise oder vollständig einem hydrostatischen Beanspruchungszustand ausgesetzt sind, zu sehr großen Fehlern. Somit wird die Grenze der bestehenden Ansätze unter Verwendung eines festen Wertes des Kompressionsmoduls und einer strikten Trennung von deviatorischem und volumetrischen Anteil aufgezeigt. Aufgrund der bekannten Moduln sowohl für Kompressions- als auch Zugbelastungen sowie der starken Abhängigkeit des Kompressionsmoduls von der anliegenden Belastung wird der bestehende volumetrische Ansatz erweitert. Für den Übergang eines hydrostatischen zu einem davon abweichenden Beanspruchungszustand wird der Kompressionsmodul mittels einer Arktangensfunktion definiert. Dies ermöglicht eine sehr gute Abbildung verschiedener Beanspruchungszustände, die in realen Bauteilen gleichzeitig vorliegen können.

Zur Evaluierung des Ansatzes werden Zug- und Druckversuche an Gummi-Metall-Hybridbauteilen (GMH-Bauteile) durchgeführt. Bei diesen stellt sich unter Zugbelastung im Bereich der Anbindung des Gummis an das Metall ein hydrostatischer Beanspruchungszustand ein. Dies erfordert in diesem Bereich die Anwendung eines vom Zugkompressionsmodul verschiedenen Wertes zur realitätsnahen Abbildung der Ergebnisse. Umgekehrt ergibt

sich im Fall einer uniaxialen Kompression an der freien Oberfläche des Elastomers eine vom hydrostatischen Zustand abweichende Beanspruchung, welche einen niedrigeren Modul bedingt. Die Ergebnisse der Simulationen von verschiedenen NR-Mischungen bestätigen die gute Abbildungsgüte dieses Ansatzes. Die Abhängigkeit der Simulationsgüte insbesondere von der Festlegung des Zugkompressionsmoduls wird herausgearbeitet. Die Sensitivität der Beschreibung des volumetrischen Ansatzes wird sowohl anhand der GMH-Bauteile als auch an Simulationen einer Fahrwerkslagerbuchse gezeigt. Im Gegensatz zu der Abschätzung des Kompressionsmoduls bei der Berechnung der Buchsen erlaubt der eingeführte Ansatz eine genaue Bestimmung der resultierenden Kräfte und Spannungen anhand zuvor bestimmter Materialparameter.

Des Weiteren wird der Einfluss einer vorherigen Zugbelastung auf das Kompressionsverhalten der NR-Mischungen bestätigt, indem nach uniaxialen Zugversuchen unmittelbar ein Kompressionsversuch durchgeführt wird. Unabhängig vom Füllstoffgehalt, und somit direkt von der eingebrachten Spannungserweichung, ergibt sich wie bei den hydrostatischen Kompressionsversuchen ein Rückgang der zur Deformation benötigten Spannung von ca. 10 % im Vergleich zu Druckversuchen an unbelasteten Probekörpern. Dieser Rückgang ist auch bei den GMH auf eine Erhöhung des Anteils an freiem Volumen zurückzuführen, der eine höhere Kompressibilität verursacht.

Die Abbildung des bei NR festgestellten Einflusses einer vorherigen Zugbelastung auf das volumetrische Verhalten unter hydrostatischem Druck ist auf diese Weise nicht möglich. Hierzu sind weitere Versuche zu einer genaueren Charakterisierung des Effekts notwendig. Dies umfasst auch den Einsatz von in dieser Arbeit nicht betrachteten Füllstoffen oder Vernetzsystemen. Des Weiteren ist die Bestimmung der volumetrischen Dehnung bei z. B. uniaxialen Zugversuchen zu verbessern, um der hohen Sensitivität gegenüber dem Zugkompressionsmodul Rechnung zu tragen. Eine Bestimmung dieser Dehnung bei Versuchen an GMH-Bauteilen oder während der Zugversuche unter hydrostatischem Druck dient ebenfalls dem Erkenntnisgewinn und somit unmittelbar der Verbesserung des Modellierungsansatzes und dessen Ergebnisgüte. Der große Einfluss des freien Volumens auf die volumetrischen Eigenschaften sowohl unter Kompressions- als auch davon verschiedenen Belastungen ist als eine der Hauptursachen hierfür näher zu bestimmen. Hierfür sind insbesondere PALS-Messungen geeignet, die bei einer entsprechenden Gestaltung des Versuchsaufbaus, Messungen des freien

Volumens sowie dessen Evolution während der Be- und Entlastungsphase ermöglichen. Insbesondere die Entwicklung und der Einfluss des freien Volumens auf Kompressionsbelastungen ist kaum untersucht und durch den Einsatz von PALS bei Druckbeanspruchungen von GMH-Bauteilen zu bestimmen.

Ferner sollte dies in die Modellierung des volumetrischen Ansatzes einfließen, woraus eine neuartige Beschreibung dessen resultiert. Dies ermöglicht auch die Einbeziehung der hier nicht betrachteten Dehnungskristallisation, die bei einigen Elastomertypen, u. a. bei Naturkautschuk, auftritt und sowohl die volumetrischen Eigenschaften beeinflusst als auch eine Verstärkungswirkung hervorruft. Ferner kann somit die physikalische Ursache der betrachteten Effekte einbezogen werden. Es ist weiterhin zu prüfen, ob die Trennung von deviatorischem und volumetrischen Anteil der Energiedichtefunktion unter den vorgestellten Ergebnissen in der Form aufrechtzuerhalten ist. Insbesondere die Überlagerung von teilweise hydrostatischen und z. B. uniaxialen Beanspruchungen, wie sie beispielsweise bei Fahrwerkslagerbuchse (s. Abbildung 3-3) und allgemein bei gekammerten Elastomerbauteilen auftreten können, stellt eine große Herausforderung bezüglich der Erzielung einer hohen Simulationsgüte dar. Des Weiteren wird durch die Ergebnisse herausgestellt, dass durch Simulationen keine verlässlichen Aussagen zur Überlagerung dieser Beanspruchungen und deren Auswirkungen auf das Verhalten des Elastomers, und im Besonderen auf dessen Betriebsfestigkeit getroffen werden können. Neben dem herausgearbeiteten Einfluss des Kompressionsmoduls unter verschiedenen Füllstoffen und dessen Beeinflussung durch uniaxiale Zugversuche, führt eine weitergehende Untersuchung dieses Zusammenhangs zu einem verbesserten Verständnis des Materialverhaltens und somit unmittelbar dessen Abbildung.

8 Literaturverzeichnis

- [1] DIN 53501: Kautschuk und Elastomere: Begriffe, 1980.
- [2] DIN 7724: Polymere Werkstoffe; Gruppierung polymerer Werkstoffe aufgrund ihres mechanischen Verhaltens, 1993.
- [3] Kraus, G.: Reinforcement of elastomers by carbon black, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Advances in Polymer Science: Springer Berlin Heidelberg, 1971, 155-237.
- [4] Kraus, G., Gruver, J. T.: Thermal expansion, free volume, and molecular mobility in a carbon black-filled elastomer, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 8 (1970) 571-581.
- [5] Akiba, M., Hashim, A. S.: Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science* 22 (1997) 475-521.
- [6] Röthemeyer, F., Sommer, F.: *Kautschuk Technologie - Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 2. ed., München: Carl Hanser Verlag, 2006.
- [7] Strauß, M.: *Struktur gefüllter Vulkanisate und Mechanismen der Verstärkung*. Universität Ulm, Dissertation 1992.
- [8] Schuster, R. H.: *Verstärkung von Elastomeren durch Ruß*. Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V., 1989.
- [9] DIN ISO 1629: Kautschuk und Latices - Einteilung, Kurzzeichen, 2004.
- [10] James, H. M., Guth, E.: Simple Presentation of Network Theory of Rubber, with a Discussion of Other Theories, *Journal of Polymer Science* 4 (1949) 153-182.
- [11] Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [12] Whelan, T.: *Polymer technology dictionary*. Springer, 1994.
- [13] Treloar, L. R. G.: Dilation of Rubber on Extension, *Polymer* 19 (1978) 1414-1420.
- [14] Medalia, A. I.: Effect of Carbon Black on Dynamic Properties of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology* 51 (1978) 437-523.
- [15] Sircar, A. K., Galaska, M. L., Rodrigues, S. *et al.*: Glass Transition of Elastomers Using Thermal Analysis Techniques, *Rubber Chemistry and Technology* 72 (1999) 513-552.
- [16] Edwards, D. C.: Polymer-filler interactions in rubber reinforcement, *Journal of Materials Science* 25 (1990) 4175-4185.
- [17] Einstein, A.: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik* 19 (1906) 18.
- [18] Einstein, A.: Berichtigung zu meiner Arbeit: "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen", *Annalen der Physik* 34 (1911) 1.
- [19] Guth, E., Gold, O.: On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions, *Physical Review* 53 (1938).
- [20] Stuebaker, M. L.: Some Recent Concepts in the Colloid Chemistry of Carbon Black and Its Reinforcement of Rubber, *Angewandte Chemie* 65 (1953) 373-374.

- [21] Dannenberg, E. M.: Effects of Surface Chemical Interactions on the Properties of Filler-Reinforced Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology* 48 (1975) 410-444.
- [22] Mullins, L., Tobin, N. R.: Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber, *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965) 2993-3009.
- [23] Treloar, L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity*. OUP Oxford, 2005.
- [24] DIN ISO 7619: Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Eindringhärte - Teil 1: Durometer-Verfahren (Shore-Härte), Beuth Verlag, 2012.
- [25] Lutz, T.: Ein Beitrag zur Berechnung druckbelasteter Elastomerlager. Universität Kaiserslautern 1990.
- [26] Battermann, W., Köhler, R.: *Elastomere Federung, elastische Lagerungen*. Wilhelm Ernst und Sohn, 1982.
- [27] Magill, J. H.: Crystallization and Morphology of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 68 (1995) 507-539.
- [28] Gent, A. N., Kawahara, S., Zhao, J.: Crystallization and Strength of Natural Rubber and Synthetic cis-1,4-Polyisoprene, *Rubber Chemistry and Technology* 71 (1998) 668-678.
- [29] Le Cam, J. B., Toussaint, E.: Volume Variation in Stretched Natural Rubber - Competition between Cavitation and Stress-Induced Crystallization, *Journal of Macromolecules* 41 (2008) 7579-7583.
- [30] Donnet, J. B., Voet, A.: *Carbon black: physics, chemistry, and elastomer reinforcement*. M. Dekker, 1976.
- [31] Kraus, G.: *Reinforcement of elastomers*. Interscience Publishers, 1965.
- [32] *Carbon Black*. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [33] Medalia, A. I.: Morphology of aggregates: VI. Effective volume of aggregates of carbon black from electron microscopy; Application to vehicle absorption and to die swell of filled rubber, *Journal of Colloid and Interface Science* 32 (1970) 115-131.
- [34] Medalia, A. I.: Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates, *Rubber Chemistry and Technology* 45 (1972) 1171-1194.
- [35] Medalia, A. I., Heckman, F. A.: Morphology of aggregates—II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy, *Carbon* 7 (1969) 567-582.
- [36] Wolff, S., Wang, M.-J.: Filler—Elastomer Interactions. Part IV. The Effect of the Surface Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement, *Rubber Chemistry and Technology* 65 (1992) 329-342.
- [37] Leblanc, J. L.: Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Progress in Polymer Science* 27 (2002) 627-687.
- [38] ASTM Standard D1765-04: Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 10.1520/D1765, www.astm.org, 2004.
- [39] Guth, E.: Theory of Filler Reinforcement, *Journal of Applied Physics* 16 (1945) 20-25.
- [40] Smallwood, H. M.: Limiting Law of the Reinforcement of Rubber, *Journal of Applied Physics* 15 (1944) 758-766.

- [41] Hsiao-Sheng, C., Acrivos, A.: The effective elastic moduli of composite materials containing spherical inclusions at non-dilute concentrations, *International Journal of Solids and Structures* 14 (1978) 349-364.
- [42] Dannenberg, E. M.: Bound Rubber and Carbon Black Reinforcement, *Rubber Chemistry and Technology* 59 (1986) 512-524.
- [43] Wang, M.-J., Wolff, S., Donnet, J.-B.: Filler—Elastomer Interactions. Part III. Carbon-Black-Surface Energies and Interactions with Elastomer Analogs, *Rubber Chemistry and Technology* 64 (1991) 714-736.
- [44] Wolff, S., Wang, M.-J., Tan, E.-H.: Filler-Elastomer Interactions. Part VII. Study on Bound Rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 66 (1993) 163-177.
- [45] Ou, Y.-C., Yu, Z.-Z., Vidal, A. *et al.*: Effects of alkylation of silicas on interfacial interaction and molecular motions between silicas and rubbers, *Journal of Applied Polymer Science* 59 (1996) 1321-1328.
- [46] Meissner, B.: Bound rubber theory and experiment, *Journal of Applied Polymer Science* 50 (1993) 285-292.
- [47] Struik, L. C. E.: The mechanical and physical ageing of semicrystalline polymers: 1, *Polymer* 28 (1987) 1521-1533.
- [48] Struik, L. C. E.: The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers: 2, *Polymer* 28 (1987) 1534-1542.
- [49] Berriot, J., Lequeux, F., Monnerie, L. *et al.*: Filler–elastomer interaction in model filled rubbers, a ¹H NMR study, *Journal of Non-Crystalline Solids* 307–310 (2002) 719-724.
- [50] Berriot, J., Montes, H., Lequeux, F. *et al.*: Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers, *Macromolecules* 35 (2002) 9756-9762.
- [51] Nakajima, K., Nishi, T.: Recent Developments in Rubber Research Using Atomic Force Microscopy, *Current Topics in Elastomers Research*: CRC Press, 2008.
- [52] Kato, A., Ikeda, Y., Tsushi, R. *et al.*: A new approach to visualizing the carbon black/natural rubber interaction layer in carbon black-filled natural rubber vulcanizates and to elucidating the dependence of mechanical properties on quantitative parameters, *Colloid and Polymer Science* 291 (2013) 2101-2110.
- [53] Wang, M.-J., Wolff, S., Tan, E.-H.: Filler-Elastomer Interactions. Part VIII. The Role of the Distance between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology* 66 (1993) 178-195.
- [54] Fröhlich, J., Niedermeier, W., Luginsland, H. D.: The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 36 (2005) 449-460.
- [55] ASTM Standard D2414-04: Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN), ASTM International, West Conshohocken, PA, 10.1520/D2414, www.astm.org, 2004.
- [56] Kraus, G.: A structure-concentration equivalence principle in carbon black reinforcement of elastomers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 8 (1970) 601-606.

- [57] Kraus, G.: Structure–concentration equivalence in carbon black reinforcement of elastomers. III. Application to tensile strength, *Journal of Applied Polymer Science* 15 (1971) 1679-1685.
- [58] Payne, A. R., Whittaker, R. E.: Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology* 44 (1971) 440-478.
- [59] Wolff, S., Donnet, J. B.: Characterization of Fillers in Vulcanizates According to the Einstein-Guth-Gold Equation, *Rubber Chemistry and Technology* 63 (1990) 32-45.
- [60] Heinrich, G., Klüppel, M., Vilgis, T. A.: Reinforcement of elastomers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 195-203.
- [61] Batchelor, G. K., Green, J. T.: The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 , *Journal of Fluid Mechanics* 56 (1972) 401-427.
- [62] Domurath, J., Saphiannikova, M., Ausias, G. *et al.*: Modelling of stress and strain amplification effects in filled polymer melts, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 171-172 (2012) 8-16.
- [63] Pérez-Aparicio, R., Vieyres, A., Albouy, P.-A. *et al.*: Reinforcement in Natural Rubber Elastomer Nanocomposites: Breakdown of Entropic Elasticity, *Macromolecules* 46 (2013) 8964-8972.
- [64] Mullins, L.: Softening of Rubber by Deformation, *Rubber Chemistry and Technology* 42 (1969) 339-362.
- [65] Harwood, J. A. C., Mullins, L., Payne, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers, *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965) 3011-3021.
- [66] Harwood, J. A. C., Payne, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part III. Carbon black-filled vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science* 10 (1966) 315-324.
- [67] Harwood, J. A. C., Payne, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part IV. Unfilled vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science* 10 (1966) 1203-1211.
- [68] Harwood, J. A. C., Payne, A. R.: Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part V. The anomalous tensile behavior of natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science* 11 (1967) 1825-1834.
- [69] Mullins, L.: Effect of stretching on the properties of rubber, *Journal of Rubber Research* 16 (1947) 275-289.
- [70] Tobin, L. M. N. R.: Theoretical model for the elastic behavior of filled-reinforced rubber vulcanizates, *Journal of Rubber Chemistry and Technology* 30 (1957) 555-571.
- [71] Diani, J., Fayolle, B., Gilormini, P.: A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal* 45 (2009) 601-612.
- [72] Holt, W. L.: Behaviour of Rubber under Repeated Stresses^{1,2}, *Industrial & Engineering Chemistry* 23 (1931) 1471-1475.
- [73] Dannenberg, E. M., Brennan, J. J.: Strain Energy as a Criterion for Stress Softening in Carbon-Black-Filled Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology* 39 (1966) 597-608.
- [74] Bueche, F.: Molecular Basis for the Mullins Effect, *Journal of Applied Polymer Science* 4 (1960) 107-114.

- [75] Houwink, V. R.: Das gleiten von molekülen bei der deformierung von verstärktem kautschuk, *Die Makromolekulare Chemie* 18 (1956) 119-126.
- [76] Clément, F., Bokobza, L., Monnerie, L.: On the Mullins Effect in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks, *Rubber Chemistry and Technology* 74 (2001) 847-870.
- [77] Besdo, D., Ihlemann, J.: Properties of rubberlike materials under large deformations explained by self-organizing linkage patterns, *International Journal of Plasticity* 19 (2003) 1001-1018.
- [78] DIN 53504:2009-10: Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch, Beuth Verlag, 2009.
- [79] Kahraman, H., Weinhold, G. W., Haberstroh, E. *et al.*: Anisotroper Mullins-Effekt bei rußgefüllten Elastomeren, *KGK* 3 (2010) 64-69.
- [80] Kahraman, H., Haberstroh, E.: Mechanical characterisation of anisotropic stress softening in carbon black filled rubber, *Plastics Rubber and Composites* 42 (2013) 19-25.
- [81] Zimmermann, J., Stommel, M.: The mechanical behaviour of rubber under hydrostatic compression and the effect on the results of finite element analyses, *Archive of Applied Mechanics* 83 (2012) 293-302.
- [82] Ogden, R. W.: *Non-linear elastic deformations*. Chichester: Ellis Harwood Ltd., 1984.
- [83] Holownia, B. P.: Effect of Carbon Black on Poisson's Ratio of Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology* 48 (1975) 246-253.
- [84] Holownia, B. P.: Effect of carbon black on the elastic constants of elastomers, *Rubber Ind* 8 (1974) 157-160.
- [85] van Krevelen, D. W., te Nijenhuis, K.: *Properties of Polymers*. 4 ed., Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Co, 2009, 1032.
- [86] Penn, R. W.: Volume Changes Accompanying the Extension of Rubber, *Transactions of the Society of Rheology* 14 (1970) 509-517.
- [87] Adams, L. H., Gibson, R. E.: The Compressibility of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 3 (1930) 555-562.
- [88] Wood, L. A., Martin, G. M.: Compressibility of Natural Rubber at Pressures below 500kg/cm², *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry* 68A (1964) 259-268.
- [89] Horgan, C. O., Murphy, J. G.: Compression tests and constitutive models for the slight compressibility of elastic rubber-like materials, *International Journal of Engineering Science* 47 (2009) 1232-1239.
- [90] Bradley, G. L., Chang, P. C., McKenna, G. B.: Rubber modeling using uniaxial test data, *Journal of Applied Polymer Science* 81 (2001) 837-848.
- [91] Dorfmann, A.: Stress softening of elastomers in hydrostatic tension, *Acta Mechanica* 165 (2003) 117-137.
- [92] Gee, G., Stern, J., Treloar, L. R. G.: Volume changes in the stretching of vulcanized natural rubber, *Transactions of the Faraday Society* 46 (1950) 1101-1106.

- [93] Ogden, R. W.: Volume changes associated with the deformation of rubber-like solids, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 24 (1976) 323-338.
- [94] Le Cam, J.-B.: A review of volume change in rubbers: the effect of stretching, *Rubber Chemistry and Technology* 83 (2010) 247-269.
- [95] Schippel, H. F.: Volume Increase of Compounded Rubber under, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 12 (1920) 33-37.
- [96] Shinomura, T., Takahashi, M.: Morphological Study on Carbon Black Loaded Rubber Vulcanizate under Stretching, *Rubber Chemistry and Technology* 43 (1970) 1015-1024.
- [97] Shinomura, T., Takahashi, M.: Volume Change Measurements of Filled Rubber Vulcanizates under Stretching, *Rubber Chemistry and Technology* 43 (1970) 1025-1035.
- [98] Mohsen, M., Abd-El Salam, M. H., Ashry, A. *et al.*: Positron annihilation spectroscopy in carbon black-silica-styrene butadiene rubber (SBR) composites under deformation, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005) 381-388.
- [99] Jobando, V. O., Quarles, C. A.: Positron lifetime studies on the free volume changes during deformation of rubber-carbon black composites, *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, 10, Knights, A. P., Mascher, P. und Simpson, P. J., 2007, 3767-3770.
- [100] Feuchter, H.: The volume contraction with the formation of anisotropic rubber systems by stretching, *Gummi-Ztg.* 39 (1925) 1167-1168.
- [101] Holt, W. L., McPherson, A. T.: Change of Volume of Rubber on Stretching: Effects of Time, Elongation, and Temperature, *Rubber Chemistry and Technology* 10 (1937) 412-431.
- [102] Chenal, J.-M., Gauthier, C., Chazeau, L. *et al.*: Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber, *Polymer* 48 (2007) 6893-6901.
- [103] Le Cam, J. B., Toussaint, E.: Cyclic volume changes in rubber, *Mechanics of Materials* 41 (2009) 898-901.
- [104] Haupt, P. H.: Viskoelastizität inkompressibler isotroper Stoffe: Approximation der allgemeinen Materialgleichung und Anwendungen. TU Berlin, Dissertation 1971.
- [105] Marotzke, C.: Untersuchung von Werkstoffgesetzen für Elastomere und Lösung von damit zusammenhängenden Randwertproblemen der nichtlinearen finiten Elastizitätstheorie mit Hilfe der Methode der Finiten-Elemente. 1983.
- [106] Stommel, M.: Beschreibung der viskoelastischen mechanischen Eigenschaften, der Betriebsfestigkeit und des Bruchverhaltens von Elastomerbauteilen mit der Finite-Elemente-Methode. RWTH Aachen, Dissertation 1999.
- [107] Haupt, P.: Konzepte der Materialtheorie, *Techn. Mechanik* 16 (1996) 13-22.
- [108] Haupt, P. H.: Viskoelastizität inkompressibler isotroper Stoffe: Approximation der allgemeinen Materialgleichung und Anwendungen. Technische Universität Berlin 1971.
- [109] Ogden, R. W.: Elastic deformation of rubberlike solids, *Mechanics of Solids*, Hopkins, H. G. und Sewell, M. J., Exeter: Pergamon Press, 1982, 499-537.

-
- [110] Flory, P. J.: Thermodynamic Relations for High Elastic Materials, Transactions of the Faraday Society 57 (1961) 829-838.
- [111] Mooney, M.: A theory of large elastic deformation, Journal of applied physics 11 (1940) 582-592.
- [112] Valanis, K. C., Landel, R. F.: The Strain Energy Function of a Hyperelastic Material in Terms of the Extension Ratios, Journal of Applied Physics 38 (1967) 2997-3002.
- [113] Mossi Idrissa, A. K.: Modeling and simulation of the mechanical behavior under finite strains of filled elastomers as function of their microstructure. Université de Strasbourg, Dissertation 2011.
- [114] Ogden, R. W.: Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. Royal Society of Applied Mathematics and Physics 1972.
- [115] Ogden, R. W.: Nearly isochoric elastic deformations - Application to rubberlike solids, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 26 (1977) 37-57.
- [116] Wu, P. D., Van der Giessen, E.: On improved 3-D non-Gaussian network models for rubber elasticity, Mechanics research communications 19 (1992) 427-433.
- [117] Wu, P. D., Van Der Giessen, E.: On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 41 (1993) 427-456.
- [118] Gent, A. N.: A New Constitutive Relation for Rubber, Rubber Chemistry and Technology 69 (1996) 59-61.
- [119] Idrissa, A. K. M., Ahzi, S., Patlazhan, S. *et al.*: A constitutive model for stress-strain response and mullins effect in filled elastomers, Journal of Applied Polymer Science 125 (2012) 4368-4375.
- [120] Arruda, E. M., Boyce, M. C.: A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 41 (1993) 389-412.
- [121] Kilian, H. G.: Energy-Balance in Networks Simply Elongated at Constant Temperature, Colloid and Polymer Science 259 (1981) 1084-1091.
- [122] Kilian, H. G., Unseld, K.: Rubber Elasticity and Network Structure, Colloid and Polymer Science 264 (1986) 9-18.
- [123] Kilian, H.-G.: Equation of state of real networks, Polymer 22 (1981) 209-217.
- [124] Straube, E., Heinrich, G.: A Molecular Statistical Approach to Rubber Elasticity and its Application, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44 (1991) 734-738.
- [125] Lorenz, H., Klüppel, M., Heinrich, G.: Microstructure-based modelling and FE implementation of filler-induced stress softening and hysteresis of reinforced rubbers, ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik 92 (2012) 608-631.
- [126] Steinmann, P., Hossain, M., Possart, G.: Hyperelastic models for rubber-like materials: consistent tangent operators and suitability for Treloar's data, Archive of Applied Mechanics 82 (2012) 1183-1217.

-
- [127] Hossain, M., Steinmann, P.: More hyperelastic models for rubber-like materials: consistent tangent operators and comparative study, *Journal of the Mechanical Behavior of Materials* 22 (2013) 27-50.
- [128] Treloar, L.: Stress-strain data for vulcanised rubber under various types of deformation, *Transactions of the Faraday Society* 40 (1944) 59-70.
- [129] Heinrich, G., Vilgis, T. A.: Contribution of Entanglements to the Mechanical-Properties of Carbon-Black Filled Polymer Networks, *Macromolecules* 26 (1993) 1109-1119.
- [130] Heinrich, G., Straube, E.: On the strength and deformation dependence of the tube-like topological constraints of polymer networks, melts and concentrated solutions. II. Polymer melts and concentrated solutions, *Acta Polymerica* 35 (1984) 115-119.
- [131] Heinrich, G., Straube, E.: A mean-field approach of the theory of topological constraints in polymer melts and networks, *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 30 (1989) 223-235.
- [132] Heinrich, G., Helmis, G., Vilgis, T.: Polymer Networks - State of the Art of the Molecular Statistical Theory, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 48 (1995) 689-702.
- [133] Klüppel, M.: Network Structure and Mechanical-Properties of Elastomers .1. Characterization of Network Defects in Unfilled Rubbers, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 46 (1993) 197-203.
- [134] Heinrich, G., Kaliske, M.: Theoretical and numerical formulation of a molecular based constitutive tube-model of rubber elasticity, *Computational and Theoretical Polymer Science* 7 (1997) 227-241.
- [135] Kaliske, M., Heinrich, G.: An Extended Tube-Model for Rubber Elasticity: Statistical-Mechanical Theory and Finite Element Implementation, *Rubber Chemistry and Technology* 72 (1999) 602-632.
- [136] Klüppel, M., Schramm, J.: A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filler reinforced elastomer systems, *Macromolecular Theory and Simulations* 9 (2000) 742-754.
- [137] Edwards, S. F., Vilgis, T. A.: The Tube Model-Theory of Rubber Elasticity, *Reports on Progress in Physics* 51 (1988) 243-297.
- [138] Klüppel, M., Schramm, J.: A Molecular-Statistical Approach to Hyperelasticity of Elastomer Materials. *Tagungsband KHK* 1998.
- [139] Horgan, C. O., Murphy, J. G.: The effects of compressibility on inhomogeneous deformations for a class of almost incompressible isotropic nonlinearly elastic materials, *Journal of Elasticity* 88 (2007) 207-221.
- [140] Murnaghan, F. D.: Finite Deformations of an Elastic Solid, *American Journal of Mathematics* 59 (1937) 235-260.
- [141] Peng, S. T. J., Landel, R. F.: Stored Energy Function and Compressibility of Compressible Rubberlike Materials Under Large Strain, *Journal of Applied Physics* 46 (1975) 2599-2604.
- [142] Ogden, R. W.: Large Deformation Isotropic Elasticity - Correlation of Theory and Experiment for Compressible Rubberlike Solids, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* 328 (1972) 567-583.

- [143] Hartmann, S., Neff, P.: Polyconvexity of generalized polynomial-type hyperelastic strain energy functions for near-incompressibility, *International Journal of Solids and Structures* 40 (2003) 2767-2791.
- [144] Ehlers, W., Eipper, G.: The simple tension problem at large volumetric strains computed from finite hyperelastic material laws, *Acta Mechanica* 130 (1998) 17-27.
- [145] Hartmann, S.: Computation in finite-strain viscoelasticity: finite elements based on the interpretation as differential-algebraic equations, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 191 (2002) 1439-1470.
- [146] Liu, C., Hofstetter, G., Mang, H.: 3D finite element analysis of rubber-like materials at finite strains, *Engineering computations* 11 (1994) 111-128.
- [147] Horgan, C. O., Murphy, J. G.: On the volumetric part of strain-energy functions used in the constitutive modeling of slightly compressible solid rubbers, *International Journal of Solids and Structures* 46 (2009) 3078-3085.
- [148] Horgan, C. O., Murphy, J. G.: Constitutive modeling for moderate deformations of slightly compressible rubber, *Journal of Rheology* 53 (2009) 153-168.
- [149] Matsuoka, S., Maxwell, B.: Response of Linear High Polymers to Hydrostatic Pressure, *Journal of Polymer Science* 32 (1958) 131-159.
- [150] Warfield, R. W., Cuevas, J. E., Barnet, F. R.: Single specimen determination of Young's and bulk moduli, *Journal of Applied Polymer Science* 12 (1968) 1147-1149.
- [151] Warfield, R. W., Cuevas, J. E., Barnet, F. R.: Single specimen determination of Young's and bulk moduli of polymers, *Rheologica Acta* 9 (1970) 439-446.
- [152] Eisenreich, N., Fabry, C., Fischer, R. *et al.*: Measurement of the local longitudinal strain in the uniaxial tensile test up to high strain rates, *Journal de Physique Colloques* 49 (1988) 739-743.
- [153] Walter, H., Vogel, D., Michel, B. *et al.*: Bestimmung der Querkontraktionszahl von Polymeren mittels Grauwertkorrelationsanalyse, *Internationale Fachtagung, Polymerwerkstoffe, Halle (Saale) 2002*.
- [154] Klatt, C.: Der Bereich Physik und Simulation, *GAK* 8 (2009) 477-481.
- [155] Yeoh, O. H.: A Method for the Routine Determination of Compression Modulus of Rubber Vulcanizates, *Polymer Testing* 7 (1987) 121-136.
- [156] Hartmann, B., Jarzynski, J.: Immersion apparatus for ultrasonic measurements in polymers, *The Journal of the Acoustical Society of America* 56 (1974) 1469-1477.
- [157] Holownia, B. P., James, E. H.: Determination of Dynamic Bulk Modulus of Elastomers Using Pressure Measurement, *Rubber Chemistry and Technology* 66 (1993) 749-753.
- [158] Zimmer, J.: Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur Kompressionsmodulmessung von Elastomerwerkstoffen und zur Ermittlung des mechanischen Verhaltens durch allseitigen Druck belasteter Gummiprobekörper *Universität des Saarlandes, Diplomarbeit 2010*.
- [159] Omnès, B., Thuillier, S., Pilvin, P. *et al.*: Effective properties of carbon black filled natural rubber: Experiments and modeling, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39 (2008) 1141-1149.

- [160] Salgueiro, W., Somoza, A., Silva, L. *et al.*: Temperature dependence on free volume in cured natural rubber and styrene-butadiene rubber blends, *Physical Review E* 83 (2011).
- [161] Wang, J., Vincent, J., Quarles, C. A.: Review of positron annihilation spectroscopy studies of rubber with carbon black filler, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 241 (2005) 271-275.
- [162] Dal, H., Kaliske, M.: Bergström–Boyce model for nonlinear finite rubber viscoelasticity_theoretical aspects and algorithmic treatment for the FE method, *Computational Mechanics* 44 (2009) 809-823.
- [163] Toki, S., Sics, I., Ran, S. F. *et al.*: New insights into structural development in natural rubber during uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction, *Macromolecules* 35 (2002) 6578-6584.
- [164] Kastner, A.: Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere. TU Darmstadt, Dissertation 2002.
- [165] Hanke, A.: Entwicklung von Gummierungsmaterial als Korrosionsschutz. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation 2000.
- [166] Haward, R. N.: Occupied volume of liquids and polymers, *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry* 4 (1970) 191-242.
- [167] Salgueiro, W., Somoza, A., Marzocca, A. J. *et al.*: Evolution of the crosslink structure in the elastomers NR and SBR, *Radiation Physics and Chemistry* 76 (2007) 142-145.
- [168] Wästlund, C.: Free Volume Determination in Polymers and Polymer Blends. Chalmers University of Technology, Dissertation 1997.
- [169] Meissner, B.: Tensile stress–strain behaviour of rubberlike networks up to break. Theory and experimental comparison, *Polymer* 41 (2000) 7827-7841.
- [170] Meissner, B., Matějka, L.: Description of the tensile stress–strain behavior of filler-reinforced rubber-like networks using a Langevin-theory-based approach. Part I, *Polymer* 41 (2000) 7749-7760.
- [171] Lorenz, H., Meier, J., Klüppel, M.: Micromechanics of Internal Friction of Filler Reinforced Elastomers, *Elastomere Friction*, Lecture Notes in Applied and Computational Mechanics Besdo, D., Heimann, B., Klüppel, M. *et al.*: Springer Berlin Heidelberg, 2010, 27-52.
- [172] Zhou, W., Chen, L., Lu, J. *et al.*: Imaging the strain induced carbon black filler network structure breakage with nano X-ray tomography, *RSC Advances* 4 (2014) 54500-54505.
- [173] Jobando, V. O., Quarles, C. A.: Effect of cross-linking on the free volume properties of natural rubber, *Physica Status Solidi C - Current Topics in Solid State Physics*, *Physica Status Solidi C-Current Topics in Solid State Physics* 10, Knights, A. P., Mascher, P. und Simpson, P. J., 2007, 3759-3762.
- [174] Marzocca, A. J., Cervený, S., Salgueiro, W. *et al.*: Characterization of free volume during vulcanization of styrene butadiene rubber by means of positron annihilation lifetime spectroscopy and dynamic mechanical test, *Physical Review E* 65 (2002).

-
- [175] Okamoto, K., Tanaka, K., Katsube, M. *et al.*: Free-Volume Holes of Rubbery Polymers Probed by Positron-Annihilation, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 66 (1993) 61-68.
- [176] Tognana, S., Salgueiro, W., Somoza, A. *et al.*: Influence of the filler content on the free nanohole volume in epoxy-based composites, *Express Polymer Letters* 7 (2013) 120-133.
- [177] Semaan, M. E., Quarles, C. A., Nikiel, L.: Carbon Black and silica as reinforcers of rubber polymers: Doppler broadening spectroscopy results, *Polymer Degradation and Stability* 75 (2002) 259-266.
- [178] Wang, Z. F., Wang, B., Qi, N. *et al.*: Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons, *Polymer* 46 (2005) 719-724.
- [179] Choi, S.-S., Ko, E.: Novel test method to estimate bound rubber formation of silica-filled solution styrene-butadiene rubber compounds, *Polymer Testing* 40 (2014) 170-177.
- [180] Williams, I.: The Effect of Softeners in Rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 26 (1953) 152-155.
- [181] Berriot, J., Martin, F., Montes, H. *et al.*: Reinforcement of model filled elastomers: characterization of the cross-linking density at the filler–elastomer interface by ¹H NMR measurements, *Polymer* 44 (2003) 1437-1447.
- [182] Dämgen, M.: Experimentelle Untersuchungen zum elastischen und inelastischen Verhalten von Elastomeren. Universität Hannover, Dissertation 2006.
- [183] Speicher, T.: Entwicklung einer Prüfmethodik zur Bestimmung von Versagenskennwerten an Gummi-Metall-Verbunden unter Zug- und Schubbelastung. Universität des Saarlandes, Diplomarbeit 2011.
- [184] Lamkharbech, Y.: Entwicklung eines Probekörpers zur Abbildung multiaxialer Belastungszustände in Elastomeren. Universität des Saarlandes, Diplomarbeit 2012.
- [185] Fond, C.: Cavitation criterion for rubber materials: A review of void-growth models, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39 (2001) 2081-2096.
- [186] Gent, A. N., Lindley, P. B.: Internal Rupture of Bonded Rubber Cylinders in Tension, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 249 (1959) 195-205.
- [187] Dorfmann, A., Ogden, R. W.: A constitutive model for the Mullins effect with permanent set in particle-reinforced rubber, *International Journal of Solids and Structures* 41 (2004) 1855-1878.