

**Der Payneeffekt:
Interpretation und Anwendung in einem neuen
Materialgesetz für Elastomere**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät Physik
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Johannes Böhm
aus Regensburg

Regensburg 2001

Promotionsgesuch eingereicht am: 18.8.01

Tag der mündlichen Prüfung: 7.12.01

Die Arbeit wurde angeleitet von Herrn Prof. Dr. D. Göritz.

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender:

Prof. Dr. J. Keller

Erstgutachter:

Prof. Dr. D. Göritz

Zweitgutachter:

Prof. Dr. A. Penzkofer

Weiterer Prüfer:

Prof. Dr. C. Back

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
1.1 Problemstellung	5
1.2 Aufbau der Arbeit	7
2. Der Payneeffekt	8
2.1 Meßmethode	8
2.2 Das Füller-Füller Netzwerkmodell	9
2.3 Das Modell der variablen Netzbogendichte	13
3. Teilchenklassifizierung und Probenmaterial	20
3.1 Primärteilchen, Aggregat und Agglomerat	20
3.2 Der Füllstoff Ruß	20
3.2.1 Herstellung von Ruß	20
3.2.2 Morphologie des Rußes	21
3.2.3 Graphitierung von Rußen	22
3.2.4 Rußklassifizierung	23
3.2.5 Probenmaterial Ruße	24
3.3 Der Füllstoff Kieselsäure	25
3.3.1 Herstellung von Kieselsäure	25
3.3.2 Morphologie der Kieselsäure	25
3.3.2.1 Elektronenmikroskopie	27
3.3.2.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	33
3.3.2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung	33
3.3.3 Probenmaterial Kieselsäure	34
4. Auswertung und Interpretation experimenteller Ergebnisse des Payneeffekts an rußgefüllten Systemen	37
4.1 Auswertung und Interpretation des amplitudenabhängigen Speichermoduls	37
4.1.1 Vergleich zwischen Rohmischung und Vulkanisat	37
4.1.2 Vulkanisate	43
4.1.2.1 Variation der Größe von Rußpartikeln	43
4.1.2.2 Variation der Struktur der Rußpartikel	44
4.1.2.3 Mehrfachmessungen	46
4.1.2.4 Temperaturvariation	47

4.2 Speicher- und Verlustmodul	50
4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rußmessungen	51
5. Auswertung und Interpretation experimenteller Ergebnisse des Payneeffekts von mit Kieselsäure gefüllten Systemen	52
5.1 Auswertung und Interpretation des amplitudenabhängigen Speichermoduls .	52
5.1.1 Vergleich zwischen Rohmischung und Vulkanisat	52
5.1.2 Vulkanisate	54
5.1.2.1 Variation der Länge der Silanketten	54
5.1.2.2 Mehrfachmessungen	56
5.1.2.3 Variation der Mischzeit	58
5.1.2.4 Temperaturvariation	59
5.2 Speicher- und Verlustmodul	63
5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse von kieselsäuregefüllten Systemen	64
6. Ein neues Materialgesetz für Elastomere	65
6.1 Motivation	65
6.2 Basisidee	67
6.3 Modellüberlegung	69
6.4 Die neue Energiefunktion	71
6.5 Die Entropiefunktion	73
6.6 Zug-Dehnungs-Gesetze	73
6.7 Anpassen an das Experiment	77
7. Erweiterung und Test des neues Materialgesetzes	79
7.1 Erweiterung und Vereinfachung des Materialgesetzes	79
7.2 Test des Materialgesetzes an experimentellen Daten	82
7.2.1 Temperaturvariation.	82
7.2.2 Füllstoffvariation	83
7.2.3 Variation der Partikelgröße.	85
8. Zusammenfassung	87
9. Literatur	89

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Der Rohstoff Gummi ist in den letzten Jahrzehnten für viele Artikel im Alltag und in der Technik unentbehrlich geworden. Der Hauptgrund für die zahlreichen Anwendungsbereiche von Elastomeren dürfte darin zu sehen sein, dass diese ein sehr variables mechanisches Verhalten aufweisen, das von den Herstellern durch Zusatzstoffe maßgeblich beeinflusst werden kann.

Bei diesen Zusatzstoffen handelt es sich im Wesentlichen um die aktiven Füllstoffe Ruß und Kieselsäure, mit deren Hilfe den Endprodukten optimale mechanische Eigenschaften verliehen werden können. Aktive Füllstoffe erhöhen den Elastizitätsmodul, die Reißspannung und die Abriebsfestigkeit. Bei dynamischer Beanspruchung entwickeln sich die mechanischen Verluste ebenfalls günstig für das Endprodukt.

Die verstärkende Wirkung aktiver Füllstoffe lässt sich gut bei Zug-Dehnungsexperimenten beobachten. Abbildung 1.1 zeigt das Zug-Dehnungsdiagramm einer kieselsäuregefüllten, vernetzten Kautschukprobe im Vergleich zu einer ebenso stark vernetzten, nicht gefüllten Probe. In beiden Fällen lässt sich ein nichtlinearer Kraftanstieg erkennen, die gefüllte Probe weist bei höheren Dehngraden eine hohe Spannung auf.

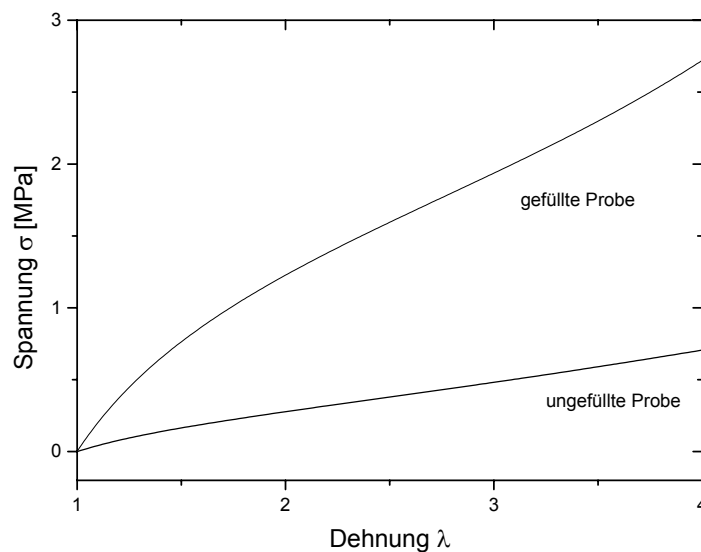


Abb. 1.1: Zug-Dehnungsdiagramm einer ungefüllten und einer mit Kieselsäure gefüllten Kautschukprobe

In dieser Arbeit soll jedoch, im Gegensatz zu diesen statischen Dehnversuchen, der Einfluss der aktiven Füllstoffe – insbesondere der Kieselsäure – auf die mechanischen Eigenschaften von Kautschukmischungen bei dynamischer Beanspruchung unter kleinen Amplituden untersucht werden.

In diesem Zusammenhang hat das Verhalten des Moduls bei Änderung der Deformationsamplitude im Bereich von 0.1 % bis 10 % entscheidende Bedeutung. Bei gefülltem Kautschuk nimmt der Modul unter dynamischer Belastung mit wachsender Amplitude ab, im ungefüllten System ändert sich dieser nicht.

Abbildung 1.2 zeigt beispielhaft diesen im Jahre 1942 entdeckten Effekt [1]. Der dynamische Schermodul G' fällt bei einer rußgefüllten, vernetzten Probe mit zunehmender Deformationsamplitude deutlich ab, während die ungefüllte Probe keine Abhängigkeit aufweist.

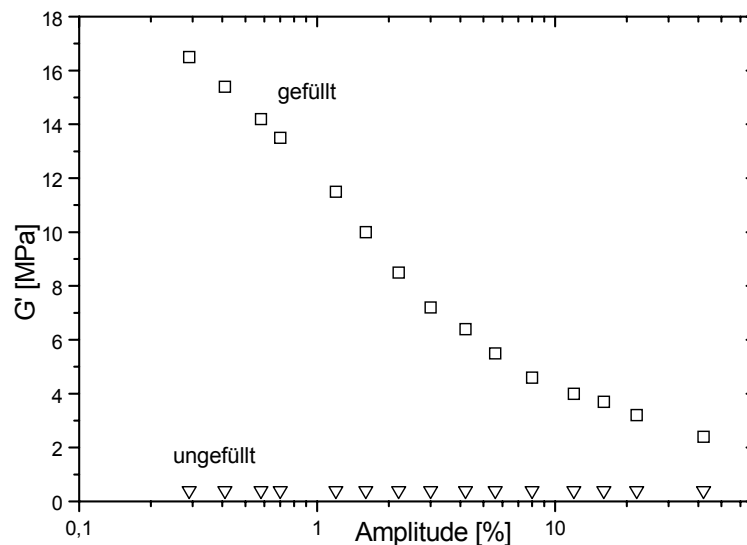


Abb. 1.2: Einfluss von Ruß auf den dynamischen Schermodul bei Änderung der Amplitude [2]

A.R. Payne widmete sich vor allem in den 60er Jahren intensiv der Erforschung dieses Phänomens [3-5], weshalb sich die Bezeichnung „Payneeffekt“ eingebürgert hat. Durch Variation der Parameter Temperatur, Rußmenge, Rußart, Frequenz etc. entwickelte Kraus [17] das sogenannte „Rußnetzwerkmodell“ oder auch „structure breakdown model“.

Der Mechanismus des Modulabfalls wird in diesem Modell erklärt durch den Zusammenbruch des „Rußnetzwerks“ bei steigender Amplitude. Der Ruß bildet also in der Probe ein durchgehendes Netzwerk, das aus einander berührenden Rußpartikeln und Agglomeraten über van-der-Waals - Wechselwirkungen aufgebaut wird. Durch Erhöhung der dynamischen Belastung der rußgefüllten Probe wird dieses verstärkende Netzwerk aufgebrochen, der Modul fällt ab. Da allgemein nicht nur Systeme, die mit Ruß gefüllt sind, ein solches Verhalten

zeigen, wird in jüngster Zeit dieses Modell mit dem Begriff „Füller-Füller-Netzwerk“ beschrieben.

Maier konnte vor wenigen Jahren in seiner Dissertation belegen, dass sich mit obigem Modell nicht alle Messergebnisse konsistent erklären lassen [6]. Mit Hilfe des von ihm entwickelten „Modells der variablen Netzbogendichte“ ist nun eine vollständige Interpretation des Payneeffekts an rußgefüllten Systemen möglich.

In jüngster Zeit hat sich Kieselsäure als verstärkender Füllstoff in der Industrie etabliert. Allerdings ist der Mechanismus der Verstärkung bei Kieselsäure bis heute weitgehend unverstanden [7].

Ziel dieser Arbeit wird es deshalb unter anderem sein, das Modell der variablen Netzbogendichte an verschiedenen kieselsäuregefüllten Proben anzuwenden und zu erweitern.

1.2 Aufbau der Arbeit

Abschnitt 2 widmet sich eingehend der Meßmethode und dem in Forschung und Lehre anerkannten Modell des Füller-Füller-Netzwerks, um anschließend das neue Modell der variablen Netzbogendichte vorzustellen.

Im Kapitel 3 werden die beiden wichtigsten industriellen Füllstoffe, Ruß und Kieselsäure, vorgestellt. Neben den Herstellungsverfahren finden sich hier die Klassifizierung der Teilchen sowie das verwendete Probenmaterial.

Mit dem im Kapitel 2 vorgestellten Modell ist es möglich, verschiedenste Speicher- und Verlustmodul-Messungen an Ruß- und Silica-Systemen auszuwerten und zu interpretieren. Kapitel 4 behandelt ausschließlich rußgefüllte Kautschukproben, während im 5. Abschnitt mit Kieselsäure gefüllte Elastomere untersucht werden.

In den letzten beiden Kapiteln wird eine Anwendung des Modells der variablen Netzbogendichte vorgestellt. Zunächst wird ein neues Materialgesetz für Elastomere entwickelt, um dieses anschließend mit Hilfe obigen Modells zu erweitern. Durch diese Erweiterung können grundlegende Parameter wie Temperatur oder Füllgrad in das entwickelte Materialgesetz eingebracht werden. Ein ausführlicher Test dieses Materialgesetzes an Zug-Dehnungsmessungen rundet diese Arbeit ab.

2. Der Payneeffekt

Unter dem Payneeffekt ist der Abfall des dynamischen Schermoduls G' einer gefüllten, vernetzten Probe mit zunehmender Deformationsamplitude zu verstehen. Wird die Probe sinusförmig deformiert, so läuft die Dehnung zeitlich verzögert der Spannung nach. Der experimentelle Befund setzt sich aus der gemessenen Phasenverschiebung, Amplitude und Spannung zusammen und lässt sich anhand verschiedener Modelle interpretieren.

2.1 Meßmethode

Die meisten hier vorgestellten dynamischen Schermessungen wurden von der Degussa AG angefertigt [8]. Dazu wird eine sinusförmige Schubspannung an die Probe angelegt. Für diese Spannung gilt:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

mit σ_0 als Amplitude.

Dadurch wird auch die Probe sinusförmig deformiert. Abb. 2.1.1 zeigt schematisch den Verlauf zwischen Spannung und Auslenkung. Für die Auslenkung gilt:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (2)$$

mit γ_0 als Amplitude. Die als zeitliche Verzögerung definierte Phasenverschiebung zwischen Kraft und Weg wird durch den Verlustwinkel δ beschrieben.

Die Werte σ_0, γ_0 und δ können experimentell bestimmt werden.

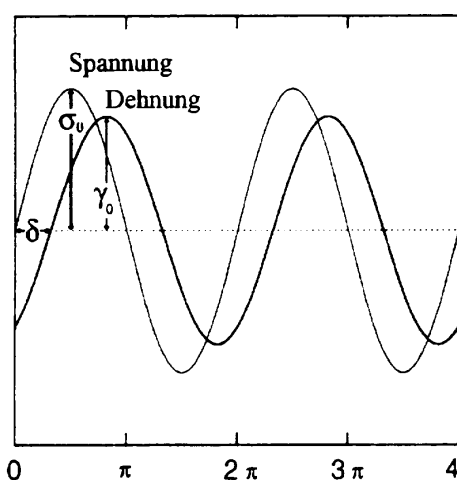


Abb.2.1.1: Zeitlicher Verlauf von Schubspannung und Scherdeformation bei sinusförmiger Belastung

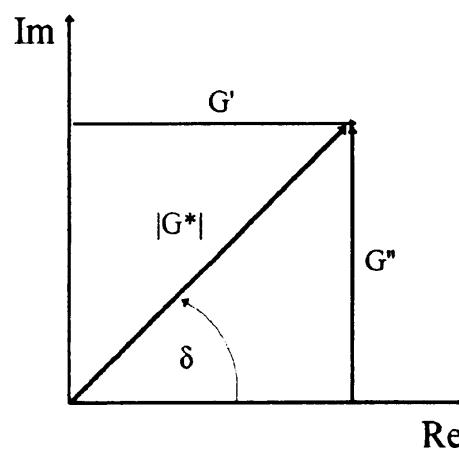


Abb.2.1.2: Zeigerdiagramm zur Darstellung des Schermoduls als komplexe Zahl

Abb. 2.1.2 stellt den dynamischen Modul als komplexe Größe dar. Dabei setzt sich der komplexe Elastizitätsmodul G^* aus dem Speichermodul G' und dem Verlustmodul G'' zusammen,

$$G^* = G' + iG'' \quad (3)$$

wobei der Betrag

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (4)$$

aus den experimentell ermittelten Amplituden bestimmt werden kann. Die Anteile von Speicher- und Verlustmodul lassen sich aus der Phasenverschiebung δ errechnen:

$$\begin{aligned} G' &= |G^*| \cos \delta \\ G'' &= |G^*| \sin \delta \end{aligned} \quad (5)$$

Oft wird in der Literatur die Größe

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

verwendet. Diese gibt direkt das Verhältnis der Verluste zu gespeicherter Energie an.

2.2 Das Füller-Füller-Netzwerkmodell

Payne selbst vertrat die Ansicht, dass der Abfall des dynamischen Moduls allein durch den Zusammenbruch der dreidimensionalen Struktur der Füllstoffpartikel hervorgerufen wird [3-5]. In einer Vielzahl von Untersuchungen an Rußen konnte er so die Annahme Warings bestätigen, welcher den Payneeffekt mit Leitfähigkeitsmessungen verglich und so einen Zusammenbruch der Rußstruktur prognostiziert hatte [15].

Folgt man Paynes Interpretation, so ist das Füllstoffnetzwerk bei kleinsten Amplituden, charakterisiert durch den Anfangsmodul G'_0 , noch intakt, bei sehr großen Dehnungen (G'_∞) dagegen völlig aufgebrochen. Nach diesem Modell werden dabei Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen (In-Rubber Structure), hydrodynamische Effekte der Füllerteilchen und auch der Modul des ungefüllten Kautschuks vernachlässigt. Diese liefern nach Payne nur einen konstanten Beitrag, wie in Abbildung 2.2 grafisch dargestellt.

Die Füller-Füller- Wechselwirkung liefert demnach den einzigen amplitudenabhängigen Beitrag zum Speichermodul.

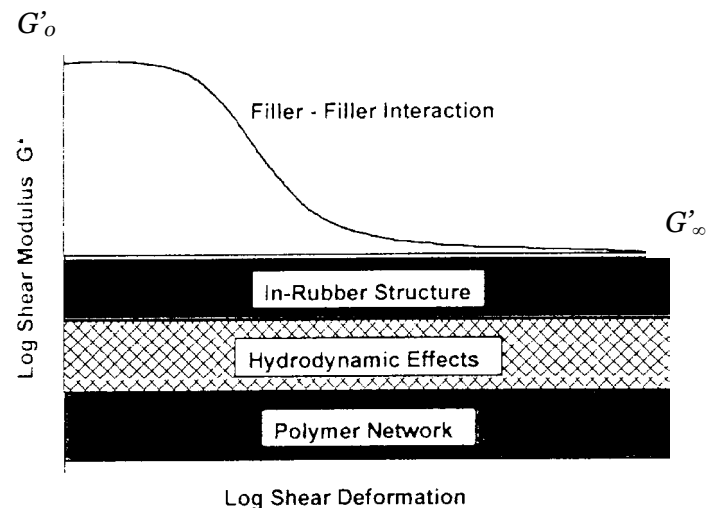


Abb. 2.2: Schematische Darstellung über die Zusammensetzung des dynamischen Moduls aus verschiedenen Anteilen nach Payne [16]

Bei einer theoretischen Behandlung dieses Modells stieß Kraus jedoch schnell auf erste Schwächen [17]. Unter anderem lassen sich die Effekte, die sich aus der Temperaturabhängigkeit und der Dispersion der Füllerpartikel ergeben, nur qualitativ erklären.

Nichtsdestotrotz hat sich das Modell des Füller-Füller-Netzwerks in der Fachwelt etabliert und wurde durch eine Vielzahl von durchgeführten Versuchen experimentell gestützt [18-21].

Doch in den Folgejahren ergaben einige Versuche, die an Ruß-Öl-Mischungen [22,23] durchgeführt wurden, Widersprüche zum Füller-Füller-Netzwerkmodell. Diese zeigen zwar qualitativ einen ähnlichen Verlauf des Payneeffekts, der Abfall des Speichermoduls liegt aber, wie in Abbildung 2.3 zu sehen, um mehrere Größenordnungen hin zu kleineren Amplituden verschoben.

Nach Funtz Berechnungen [24] ergibt sich für die Ruß-Öl-Probe ein mit dem Modell konsistenter Modulabfall, während dies bei der rußgefüllten SBR*-Probe nicht der Fall ist. Der Speichermodul der Ruß-SBR-Mischung sollte, auf der Grundlage des Rußnetzwerkmodells schon bei deutlich kleineren Dehnungen als hier gezeigt absinken.

Einen weiteren Widerspruch zum Füller-Füller-Netzwerkmodell liefern dynamische Messungen an statisch gedehnten Proben. Man betrachte nun den Speichermodul eines mit 40 phr** Ruß gefüllten SBR-Kautschuks in Abbildung 2.4. Der Gummi wurde in diesem Versuch mehrmals verschieden stark vorgedehnt und danach der Speichermodul gemessen.

* SBR ist ein statistisches Styrol-Butadien-Copolymer. Dieser synthetisch hergestellte Kautschuk hat viele Anwendungen, z.B. als Lauffläche von PKW-Reifen.

** Die Einheit phr (per hundred rubber) ist bei Kautschuken üblich. Die Einwaage von 1phr eines Stoffes in einem Kautschuk bedeutet, dass 1 Gewichtsanteil des Stoffes auf 100 Gewichtsteile Kautschuk gegeben werden.

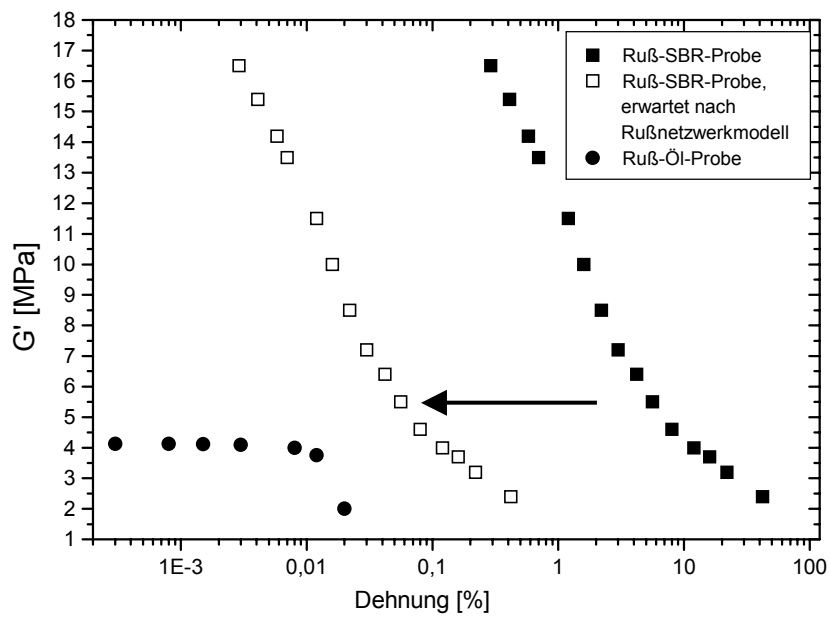


Abb. 2.3: Qualitativer Vergleich der Speichermoduln einer Ruß-Öl-Probe [23] mit einer Ruß-SBR-Probe [24]. Nach dem Rußnetzwerkmodell sollte der Speichermodul der Ruß-SBR-Probe bei deutlich kleineren Dehnungen abfallen.

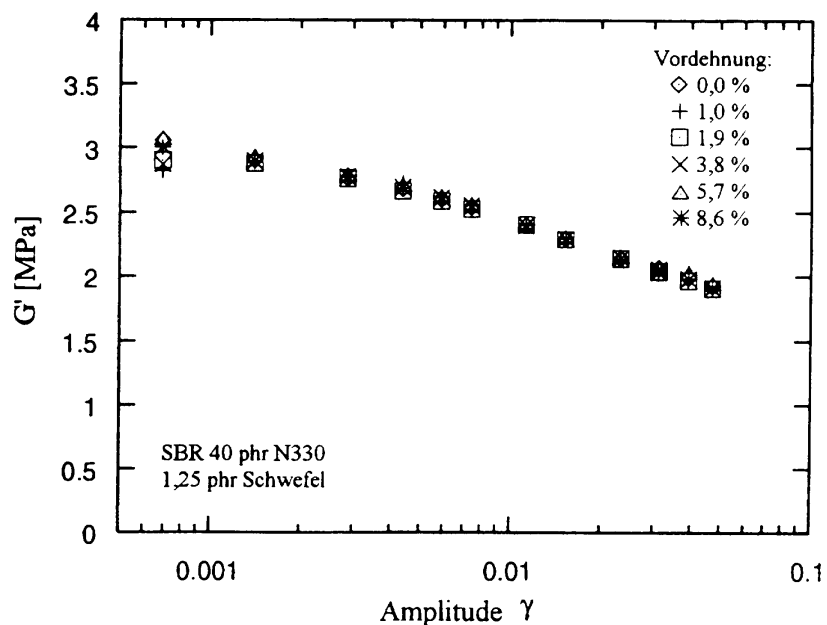


Abb.2.4: Speichermodul einer gefüllten SBR-Probe bei verschiedenen statischen Vordehnungen [72]

Man erkennt, dass alle Messkurven in etwa auf demselben Niveau liegen. Dies bedeutet einen Widerspruch zum Füller-Füller-Netzwerkmodell. Es ist nämlich nicht vorstellbar, dass sich die Rußteilchen nach der Vordehnung zu der ursprünglichen oder einer gleichwertigen

Struktur reorganisieren können. Aufgrund der chemischen Vernetzung und fester Bindungen zwischen Ruß und (Polymer-)Matrix ist ein Wandern der Partikel im System auszuschließen.

Nimmt man die Ergebnisse aus Abbildung 2.4 als Grundlage, so treten auch bei Quellungsmessungen Interpretationsschwierigkeiten auf.

Dynamische Messungen an gequollenen Proben zeigen eine starke Erniedrigung des Payneeffekts (Abbildung 2.5) [72]. Würde man die Deformation durch die Quellung als alleinige Ursache für das Verschwinden des Payneeffekts in Betracht ziehen, so wäre zu klären, warum bei den mechanisch vorgedehnten Proben der Effekt erhalten bleibt.

Die Interpretation des Füller-Füller-Netzwerkmodells könnte dahin gehen, dass die Kontakte der Rußpartikel untereinander durch das Lösungsmittel aufgebrochen werden und sich nicht reorganisieren können.

Bei einer normal vorgedehnten Probe wie in Abbildung 2.4 müssten dann die Partikel durch die hochviskose Matrix wandern, um einen Payneeffekt zu erzeugen. Bei der erniedrigten Viskosität der gequollenen Probe sollte diese Reorganisation noch leichter möglich sein, was einen noch geringeren Abfall des Moduls in Abb. 2.5 im Vergleich zu Abb. 2.4 zur Folge hätte - ein Widerspruch zum Füller-Füller-Netzwerkmodell.

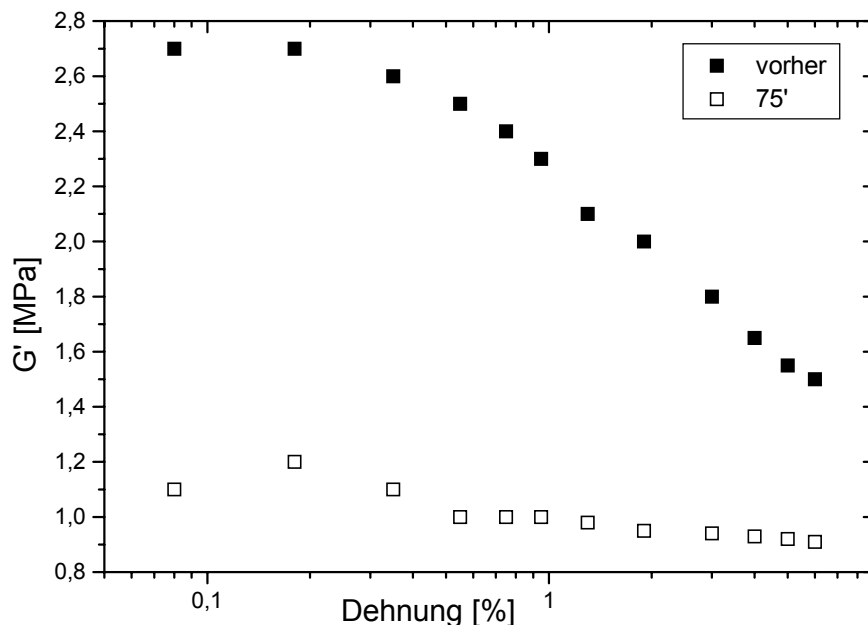


Abb. 2.5: Speichermodul eines vernetzten, mit 40 phr N115 gefüllten Naturkautschuk vor der Quellung bzw. 75 Minuten nach Ende der Quellung [72]

Führt man sich nochmals den Aufbau des Payneeffekts aus den verschiedenen Beiträgen (Abbildung 2.2) vor Augen, so liefert der Modul des ungefüllten Vulkanisats amplitudenunabhängig einen konstanten Beitrag.

Vergleicht man also eine unvulkanisierte gefüllte Probe mit einem entsprechend vulkanisierten Gummi, so ist eine Erhöhung des Moduls um einen konstanten Betrag zu erwarten.

Aus Abbildung 3.12 wird jedoch sofort ersichtlich, dass die Kurve der vernetzten Probe zwar bei niedrigen Amplituden gegenüber der unvernetzten Probe deutlich nach oben verschoben wird, jedoch bei großen Amplituden um einen viel größeren Betrag abfällt als bei der unvernetzten Probe, was mit dem Füller-Füller Netzwerk Modell nicht erklärbar ist.

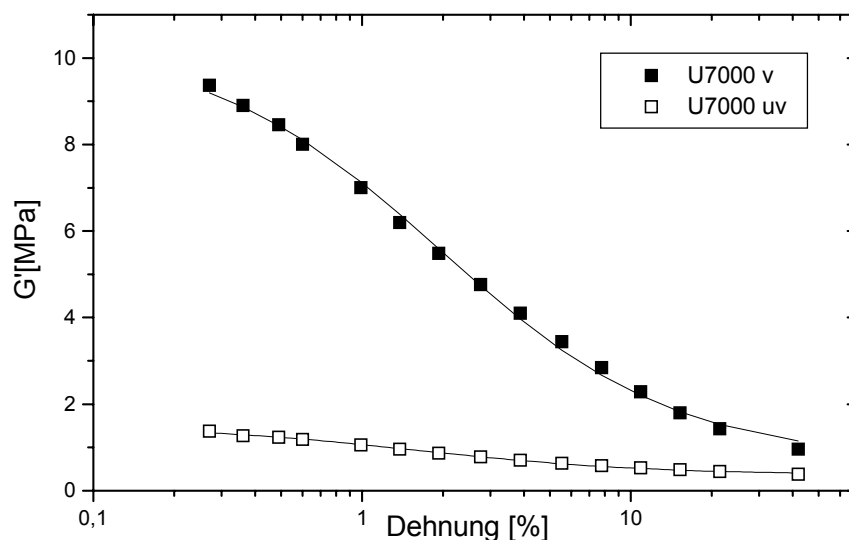


Abb. 2.6: Speichermodul einer unvernetzten (uv) und einer vernetzten (v) SBR-Mischung, gefüllt mit der Kieselsäure U7000

2.3 Das Modell der variablen Netzbogendichte

Diese Befunde führten zur Entwicklung eines neuen Modells, das die Ursache des Payneeffekts nicht in den Strukturänderungen der Füllstoffphase, sondern in der Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix sucht [6]. Das sogenannte Modell der variablen Netzbogendichte beinhaltet einen Ansatz, der die Netzbogendichte der Mischung bei der Amplitudenänderung als *nicht* konstant annimmt [25].

Zunächst wird der Mechanismus vorgestellt, der eine variable Netzbogendichte ermöglicht.

Unter der Netzbogendichte des ungefüllten Polymers ist die Zahl der Subketten pro Volumen zu verstehen, die durch die chemische Vernetzung des Kautschuks entstanden sind. Eine Subkette ist dabei definiert als ein Kettenbereich zwischen zwei Netzpunkten. Der Modul, der aus der chemischen Vernetzung resultiert, schreibt sich aufgrund der Entropieelastizität als

$$G_C = N_C k_B T \quad (7)$$

mit N_C : Netzbogendichte, entstanden durch die chemische Vernetzung, k_B : Boltzmannkonstante und T : Temperatur.

Erhöht man also die Vernetzungsdichte einer ungefüllten Probe, so steigt der Speichermodul um einen konstanten Betrag an. Dies ist auch in Abbildung 2.7 der Fall. Durch Erhöhen der Konzentration des Vernetzers DCP (Dicumylperoxid) erhöht sich der Modul entsprechend. Der Modul selbst ist amplitudenunabhängig, d.h. die Netzstellen des untersuchten Systems sind bei jeder Amplitude stabil.

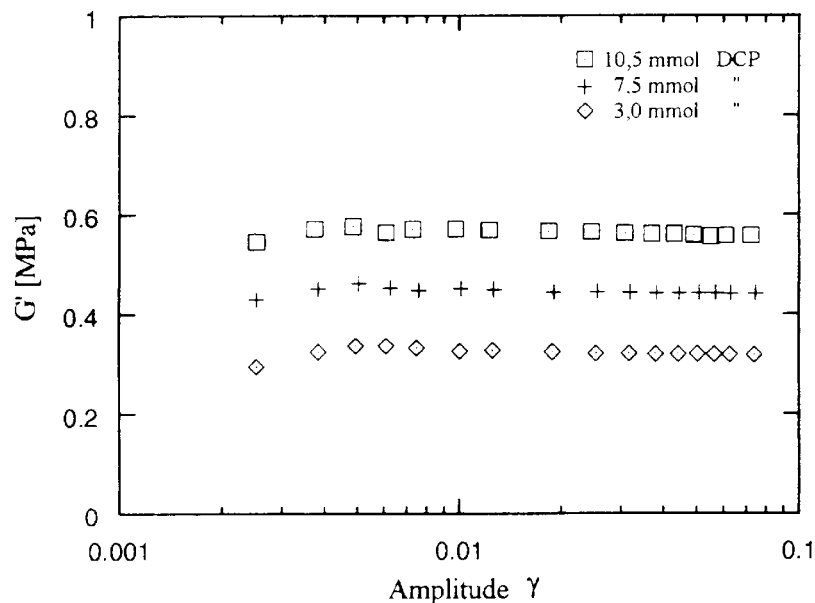


Abb. 2.7: Speichermodul verschieden stark DCP-vernetzter ungefüllter NR-Proben

Betrachtet man nun ein ruß- oder kieselsäuregefülltes System, so ändert sich das Verhalten der Probe. Aktive Füllstoffe stellen im Grunde zusätzliche vergleichsweise große Netzpunkte dar, wodurch ein zusätzlicher Beitrag zur Netzbogendichte entsteht, denn die Zahl der Subketten pro Volumen erhöht sich. Dies wird in Abbildung 2.8 illustriert.

Wenn die zusätzlichen Netzstellen an der Oberfläche der Partikel stabil sind, würde der Speichermodul trotz Änderung der Dehnungsamplitude konstant bleiben. Dies ist aber, wie Abbildung 3.12 zeigt, nicht der Fall. Deshalb ist es nötig, den Modul durch eine amplitudenabhängige Netzbogendichte zu beschreiben:

$$G'_\gamma = [N_C + N_S + N_I(\gamma)]k_B T = G'_S + G'_I(\gamma) \quad (8)$$

N_S ist dabei der Anteil der durch den Füllstoff verursachten stabilen Netzpunkte, N_I der amplitudenabhängige Anteil der instabilen Netzpunkte.*

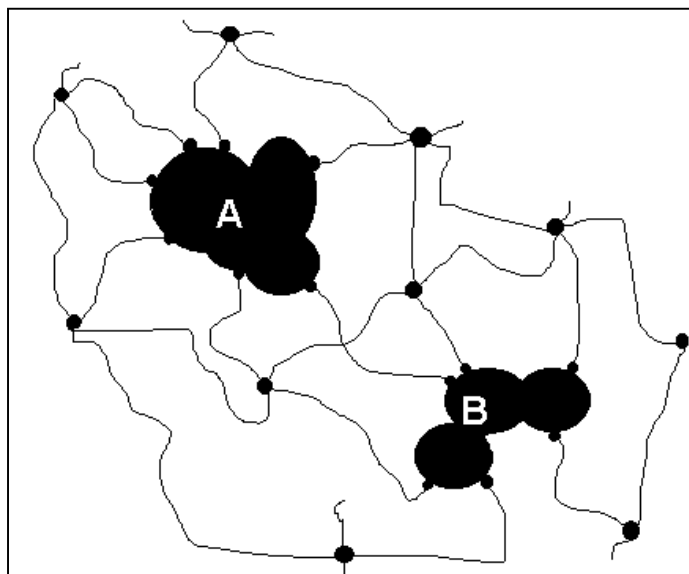


Abb. 2.8: Die Zahl der Subketten wird durch die Füllerteilchen A und B erhöht.

Damit lässt sich auch der Speichermodul in zwei Anteile aufspalten, einen amplitudenunabhängigen Speichermodul G'_S , der die chemischen und stabilen Netzbogendichten enthält, und einen amplitudenabhängigen Speichermodul $G'_I(\gamma)$.

Die verschiedenen Arten der Bindungen an der Oberfläche von Rußen und Kieselsäuren konnten allerdings bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden [26-30].

Maier hat in seiner Dissertation die Wechselwirkung zwischen Ruß und Kautschuk ausführlich behandelt und ein Modell des Anlagerungsmechanismus von Kautschukketten an Ruß-

* Es sei angemerkt, dass sich im Sprachgebrauch für $N_{S/I}$ diese Formulierung durchgesetzt hat. Korrekterweise handelt es sich hierbei um Netzbogendichten.

$$\Theta_U \Phi_a = \Theta_B \Phi_d \quad (9)$$

und

$$\Theta_U + \Theta_B = 1 \quad (10)$$

mit Θ_U , Θ_B Anteil der unbesetzten/besetzten Wechselwirkungspositionen und Φ_a , Φ_d Adsorptions- bzw. Desorptionsrate.

Bei einer dynamischen Beanspruchung des Systems ändert sich die Desorptionsrate, da dann vermehrt Ketten von den Wechselwirkungspositionen gerissen werden. Deshalb wird die Desorptionsrate proportional zu der Deformationsamplitude γ gesetzt,

$$\Phi_d(\gamma) = \kappa\gamma \quad (11)$$

mit κ als Proportionalitätskonstante. Mit Gleichungen (9) und (10) ergibt sich für den Anteil der besetzten Wechselwirkungspositionen:

$$\Theta_B(\gamma) = \frac{\Phi_a}{\kappa\gamma + \Phi_a} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa\gamma}{\Phi_a}} \quad (12)$$

Setzt man $c = \frac{\kappa}{\Phi_a}$ in (12) ein, so erhält man

$$\Theta_B(\gamma) = \frac{1}{1 + c\gamma}. \quad (13)$$

Mit $N_I(\gamma) = \Theta_B(\gamma)N_{I_0} = \frac{N_{I_0}}{1 + c\gamma}$ ergibt sich für den Speichermodul:

$$G'(\gamma) = (N_C + N_S + \frac{N_{I_0}}{1 + c\gamma})k_B T \quad (14)$$

oder

$$G'(\gamma) = G'_S + G'_I \frac{1}{1 + c\gamma}. \quad (15)$$

Der Speichermodul setzt sich also aus einem amplitudenunabhängigen Anteil G'_S und einem amplitudenabhängigen Anteil zusammen.

In Abb. 2.10 wird ersichtlich, dass der Verlustmodul dort sein Maximum hat, wo G' am steilsten abfällt.

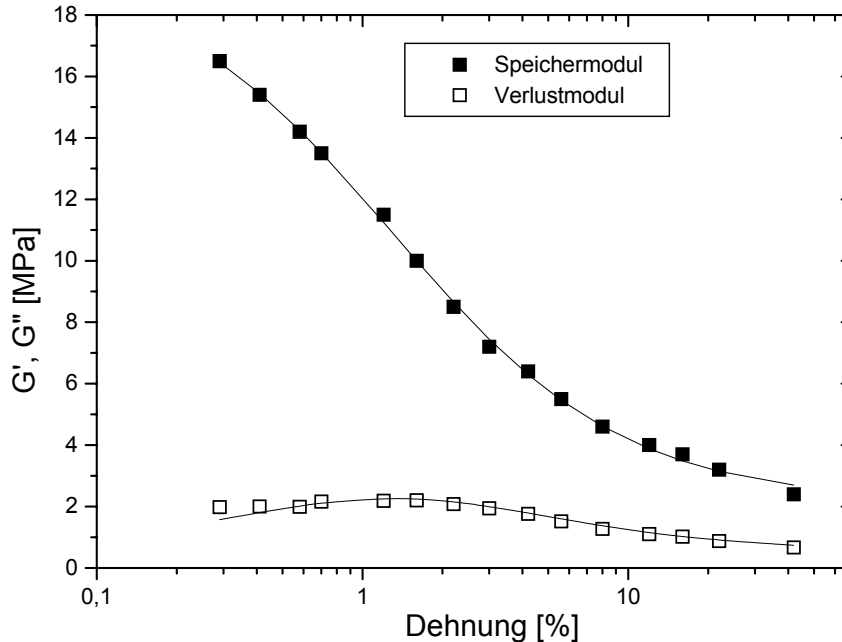


Abb. 2.10 Speicher- bzw- Verlustmodul einer mit 80 phr Ruß gefüllten SBR-Probe

Die Reibung zwischen Polymer und Füllstoff ist also in diesem Dehnbereich am stärksten. Für das Modell der variablen Netzbogendichte sollte man also annehmen, dass in diesem Dehnbereich die Möglichkeit von Gleitvorgängen an der Oberfläche besonders groß ist. Naheliegend ist hier, dass es sich auch hier um die instabil gebundenen Ketten handelt, die diese Gleitvorgänge ermöglichen. Für die quantitative Beschreibung des Verlustmoduls kann also angenommen werden:

$$G''_I(\gamma) \propto \Theta_B(\gamma)P(\gamma) \quad (16)$$

wobei $P(\gamma)$ die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein gebundenes Segment in ein nahegelegenes Segment gleitet. $P(\gamma)$ wird umso größer, je mehr freie Positionen in der Umgebung des Segments zur Verfügung stehen, ist also auch amplitudenabhängig.

Wegen Gln. (13) ist auch Θ von γ abhängig, und der Verlustmodul schreibt sich dann wie folgt:

$$G''(\gamma) = G''_s + G''_I \Theta_B(\gamma)\Theta_U(\gamma) \quad (17)$$

und damit

$$G''(\gamma) = G''_s + G''_I \frac{c\gamma}{(1+c\gamma)^2} \cdot \quad (18)$$

Mit den Gleichungen (15) und (18) hat P. Maier amplitudenabhängige Messungen des Speicher- und des Verlustmoduls angepasst. Der Parameter c , der das Verhältnis von Desorptions- zu Adsorptionsrate angibt, bleibt dabei konstant. Es bleibt zu klären, ob eine Korrelation zwischen G''_I, G'_I oder G''_S, G'_S besteht.

Einige Auswertungen an Ruß-Messungen wurden bereits von P. Maier vorgenommen. Mit dem Modell der variablen Netzbogendichte gelang eine konsistente Beschreibung des Payneeffekts für rußgefüllte Proben [6].

Dieses Modell gilt es später ausführlich zu testen, zu ergänzen und vor allem im Hinblick auf Kieselsäure anzuwenden.

3. Teilchenklassifizierung und Probenmaterial

3.1 Primärteilchen, Aggregat und Agglomerat

Die Grundbegriffe der Teilchengrößenanalyse wurden 1972 in einer DIN-Norm festgelegt. Nach dieser Norm ist unter einem Primärteilchen eine „abgrenzbare Einheit eines Pigmentes“ zu verstehen, das beliebige Gestalt und Aufbau besitzen und durch „geeignete physikalische Verfahren als Individuum erkennbares Teilchen“ nachgewiesen werden kann. Diese Primärteilchen werden in den sogenannten Aggregaten durch starke Bindungen, z.B. kovalente Bindungen, zusammengehalten. Mehrere Aggregate bilden zusammen Agglomerate (Cluster). Die schwache Wechselwirkung der Aggregate untereinander ermöglicht allerdings ein mechanisches Zerstören der Agglomerate. In Abbildung 3.1 findet sich die Klassifizierung für kugelförmige Teilchen.

Typische Durchmesser für Primärteilchen liegen bei 10-100 nm, die Aggregate sind etwa 30-300 nm groß, während Agglomerate Durchmesser von mehreren μm erreichen können.

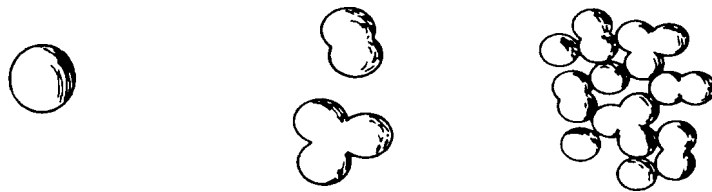


Abb. 3.1: Primärteilchen

Aggregat

Agglomerat

3.2 Der Füllstoff Ruß

3.2.1 Herstellung von Ruß

Ca. 90% des Rußbedarfs wird heutzutage mit dem Furnace-Ruß-Verfahren [11] hergestellt. Die Herstellung läuft im wesentlichen in vier Schritten ab:

- Ein Öl-Gasgemisch wird bei hoher Temperatur in einen Reaktor gesprüht und dabei dispergiert.
- Der atomare Kohlenstoff kondensiert zu Flüssigkeitströpfchen (Primärteilchen).
- Die Primärteilchen schließen sich zu Primär-Aggregaten zusammen.

- Durch Carbonisierung entstehen schließlich feste Aggregate. Diese setzen sich aus kleinen, gegeneinander verkippten Nanokristalliten zusammen, die Graphitebenen bilden [12,13].

Durch Variation der Temperatur im Reaktor, des Öl-Gasgemisches etc. können auf diese Weise nahezu beliebig unterschiedliche Rußpartikel hergestellt werden. Unter anderem lassen sich Größe und Verzweigkeit der Rußteilchen variieren. Ruße mit kleinem Primärteildurchmesser besitzen hierbei eine große spezifische Oberfläche. Diese stellt ein Maß für die „Aktivität“ des Rußes, also für die verstärkende Eigenschaft des Rußes in Polymeren dar.

Beim Einmischprozeß in das Elastomer lassen sich Agglomerate, die aus mehreren Aggregaten bestehen und durch van-der-Waals-Bindungen zusammengehalten werden, durch das mechanische Einwirken des Rührers zerstören. Die Aggregate bilden die kleinste Einheit der Ruße, Primärteilchen liegen nicht separiert vor.

3.2.2 Morphologie des Rußes

Primärteilchen bestehen aus kleinen, fast ebenen graphitähnlichen Stapeln (Kristallite). In Abbildung 3.2. ist ein einzelner Kristallit schematisch dargestellt.

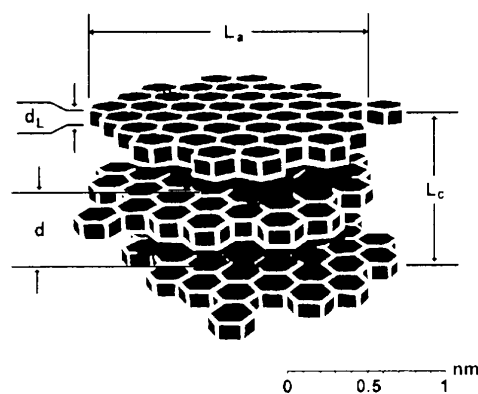


Abb. 3.2 Schematische Darstellung eines einzelnen Kristalliten mit drei graphitähnlichen Schichten

Im Mittel liegen drei bis vier graphitähnliche Schichten in einem Abstand d von $0,35 - 0,38$ nm übereinander. Die Dicke d_L einer solchen Schicht beträgt $0,28$ nm. Die laterale Ausdehnung des Kristallits L_a bewegt sich in einem Bereich von $1,5 - 2,0$ nm, die Höhe L_c wird auf $1,2 - 1,5$ nm geschätzt.

An der Oberfläche eines Rußprimärteilchens findet man diese Kristallite gegeneinander verkippt vor (Abb 3.3). Dieses Bild wird durch rastertunnelmikroskopische Aufnahmen bestätigt [12,13].

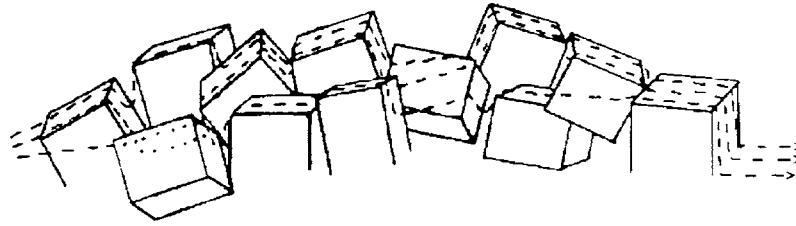


Abb. 3.3 Modell der Rußoberfläche, das aus kraftmikroskopischen Untersuchungen basiert. Die Quader stellen Kristallite an der Oberfläche eines Rußteilchens dar. Die gestrichelten Linien sind mögliche Scanlinien des Rasterkraftmikroskops [12].

3.2.3 Graphitierung von Rußen

Wird Ruß bei ca. 2700°C unter Stickstoffatmosphäre getempert, findet eine Umwandlung zu einer graphitähnlichen Struktur statt. Dieser Prozess wird als Graphitierung bezeichnet. Er hat eine irreversible Änderung der Mikrostruktur des Rußes zur Folge. Defektstellen heilen aus und es erfolgt ein Übergang zu einem höheren Ordnungsgrad, der eine weitaus weniger gestörte Oberfläche zur Folge hat. Durch kovalentes Zusammenwachsen benachbarter Kristallite entstehen größere glatte Bereiche an der Primärteilchenoberfläche, die durch hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen nachgewiesen werden können.

In Abbildung 3.4a ist ein Agglomerat eines häufig verwendeten Rußes zu sehen. Die Primärteilchen zeigen eine einheitliche Graufärbung, die durch die statistisch verkippten Kristallite entsteht. Dagegen erkennt man in Abb. 3.4.b, dass die Primärteilchen des entsprechend graphitierten Rußes parallel zur Oberfläche orientierte Basalebene aufweisen. Diese erscheinen in der Draufsicht des Elektronenmikroskops etwas dunkler.

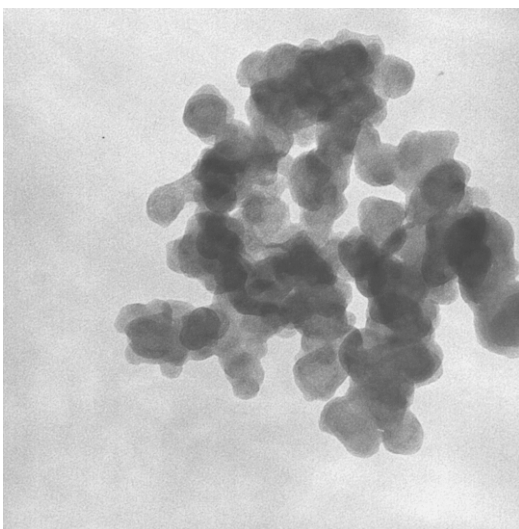


Abb. 3.4a: Ruß N234 [32]

←→30 nm

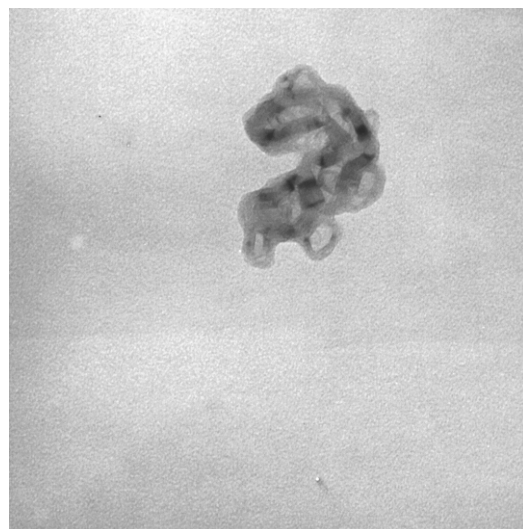
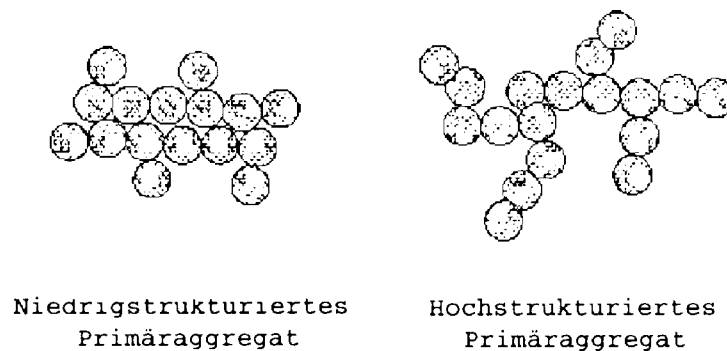


Abb. 3.4 b: Ruß N234 graphitiert [32] ←→30 nm

3.2.4 Rußklassifizierung

Jedem klassifizierten Ruß wird eine eindeutige Kennzahl zugeordnet. Diese Kennzahl besteht aus einem vorangestellten Buchstaben, der die Herstellungsart des Rußes repräsentiert. In dieser Arbeit werden ausschließlich nach Kap. 3.2.1 hergestellte Furnace-Ruße verwendet, deren Kennzeichnung aus einem vorangestellten N besteht. Diesem Buchstaben folgt eine dreistellige Zahl, welche die Eigenschaften des Rußes als verstärkender Füllstoff in der Gummimischung charakterisiert. Die erste Zahl gibt Auskunft über den mittleren Durchmesser der Primärteilchen. Ein Ruß N2xx hat nach der am weitesten verbreiteten ASTM-Klassifizierung einen mittleren Teilchendurchmesser von 20-29 nm. Die hinteren beiden Zahlen geben Auskunft über die Struktur der Ruße. Große Zahlen (z.B. N275) bedeuten demnach hochstrukturierte, hochverzweigte Ruße (vgl. Abb. 3.5 rechts).

Ein hinter der Kennzahl geschriebenes g weist auf eine Graphitierung des Rußes hin.



3.5 Schematische Darstellung der Struktur von Rußaggregaten (nach [13])

Die Rußkennzahlen werden u.a. durch folgende zwei Verfahren bestimmt:

- CTAB-Oberfläche

Zur Bestimmung der CTAB-Oberfläche wird die Adsorption von **Cetyltrimethylammoniumbromid** aus wässriger Lösung bestimmt. CTAB-Moleküle sind relativ groß und können nicht in kleine Poren an der Rußoberfläche eindringen. Da Kautschukmoleküle ebenfalls groß sind, sollte die CTAB-Zahl die kautschukwirksame Oberfläche des Rußes gut widerspiegeln, jedoch unter der Annahme, dass die adsorbierte Menge proportional zur spezifischen Oberfläche ist.

- DBP-Zahl

Bei der Bestimmung der DBP-Zahl misst man das Leervolumen der Rußprobe. Dazu wird **Dibutylphthalat** als Titrationsflüssigkeit verwendet und unter ständigem Rühren das Dreh-

moment des Rührers überwacht. Dabei wird angenommen, dass das Drehmoment in dem Augenblick, in dem alle Zwischenräume der Aggregate mit DBP gefüllt sind, ansteigt. Der Abbruchpunkt der Titration wird erreicht, wenn überschüssiges DBP die Rußpartikel verklebt und die Viskosität stark ansteigt. Aus dem Verbrauch an DBP kann somit eine Aussage über den Aggregationsgrad des Rußes getroffen werden.

3.2.5 Probenmaterial Ruße

Zur Auswertung des Payneeffektes standen eine Vielzahl von Messungen an rußgefüllten Styrol-Butadienkautschuken (SBR) und Naturkautschuken (NR) zur Verfügung [2,8].

Tabelle 3.1 zeigt die verschiedenen Ruß-Elastomer-Probenserien.

Serie	Variiert wird:	Kennzahl	Füllgrad	Elast.	CTAB	DBP
			[phr]			
1	Rohmischungen<->Vulkanisate	N115	80,50,0	SBR	124	112
		N234/N234g	60	SBR	119/113	125/96
2	nicht graphitiert <-> graphitiert + Struktur	N326/N326g	60	SBR	83/79	72/59
		N330/N330g	60	SBR	83/79	102/77
		N347/N347g	60	SBR	88/83	124/94
		N375/N375g	60	SBR	96/90	114/90
3	Füllgrad	N115	2-50	NR	124	112
4	Primärteilchengröße	N115	40	NR	124	112
		N220	40	NR	111	114
		N330	40	NR	83	102
		N660	40	NR	37	90
		N990	40	NR	27	55
5	Temperatur	N115	40	NR	124	112
		N330	80	Therban	83	102

Tab. 3.1: Die verschiedenen Ruß-Probenserien im Vergleich

In Messreihe 1 soll der Einfluss der chemischen Vernetzung des Systems auf den Elastizitätsmodul ausgewertet werden. In den Serien 2-4 wird die Oberflächenbeschaffenheit, die Rußstruktur und das Angebot an aktiver Oberfläche im Kautschuk variiert, um die Wechselwirkung von Elastomer und Füllstoff einerseits und die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Füllstoff andererseits zu erfassen.

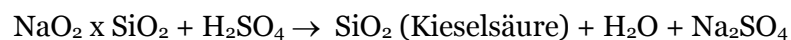
Durch Temperaturvariation in Serie 5 kann ebenfalls die Bindung zwischen Kautschukette und Rußpartikel analysiert werden. Bei Therban handelt es sich um einen amorphen hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR), der über einen breiten Temperaturbereich technische Anwendungen findet [9].

Die Probenserien 3-5 (ohne das Therban-System) wurden an einem Dehnungskalorimeter am Institut vermessen. Die daraus gewonnenen Zug-Dehnungskurven dienen dazu, das später vorgestellte Materialgesetz zu testen. Unter anderem ist das verwendete Dehnungskalorimeter in der Lage, temperaturabhängig von ca. 210 K bis 400 K zu messen, womit Zug-Dehnungskurven bis nahe dem Glaspunkt von Kautschuk (205 K) aufgenommen werden können. Die Serien 1-2 und die später vorgestellten Serien 6-9 stellte freundlicherweise die Degussa AG zur Verfügung.

3.3 Der Füllstoff Kieselsäure

3.3.1 Herstellung von Kieselsäure

Fällungskieselsäuren werden auf nassem Wege hergestellt. Dazu dient zumeist Natronwasserglas als Ausgangsmaterial, aus dem durch Zugabe von Schwefelsäure die amorphe Kieselsäure (Silica) ausgefällt wird.



Beim Herstellungsprozess entstehen auch hier zunächst Primärteilchen. Diese wachsen im weiteren Verlauf zu verschiedenen großen Agglomeraten (Clustern) zusammen. Es ist nicht geklärt, ob diese durch mechanisches Einwirken bis auf Primärteilchengröße zu zerkleinern sind.

Ähnlich wie bei Ruß lassen sich die Struktureigenschaften der Fällungskieselsäure durch eine Vielzahl von Parametern wie z.B. dem pH-Wert, der Temperatur oder der Fälldauer einstellen.

Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, dass in der Praxis auch noch pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile, Verwendung finden; diese werden nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

3.3.2 Morphologie der Kieselsäure

Bei der Kieselsäure unterscheidet man drei verschiedene Kondensationszustände: Sole, Gele und Pulver. Sole (A) sind, wie Abbildung 3.6 verdeutlicht, separiert vorliegende Primärteilchen in Lösung. Falls diese untereinander in Kontakt treten können, liegt oberhalb der Perkolationschwelle ein Kieselgel (B) vor. Dieses Gel kann anschließend getrocknet werden.

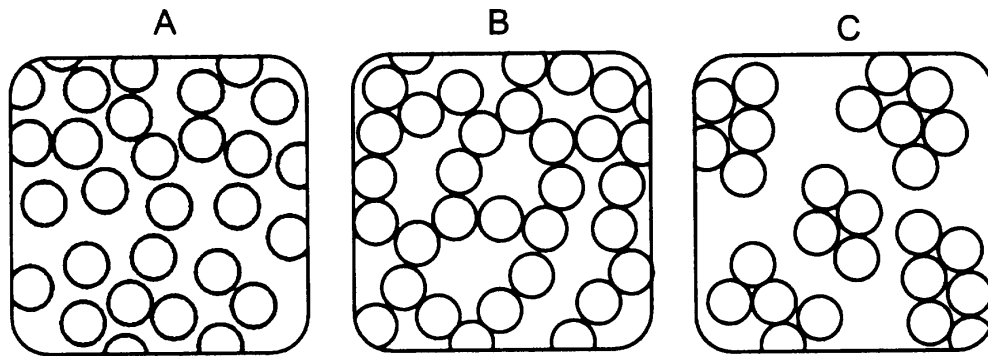


Abb 3.6: Zweidimensionale Darstellung von Kieselisol, Kieselgel, und Kieselensäure-Pulver nach Iler [33]

Will man Fällungskieselensäure zur Verstärkung in Elastomeren verwenden, so ist diese nach Kap. 3.3.1 derartig herzustellen, dass sich das Pulver (C) gut dispergiert in das Polymer einbringen kann. Dies gelingt durch Produktion locker gepackter Aggregate.

In Abbildung 3.7 ist der schematische Aufbau eines kugelförmigen Kieselensäure-Primärteilchens zu sehen. Es besteht hauptsächlich aus einem amorphen Gerüst von SiO_2 -Molekülen. Für die Wechselwirkung und die verstärkende Eigenschaft der Kieselensäure sind jedoch die reaktiven Endgruppen an der Primärteilchenoberfläche entscheidend.

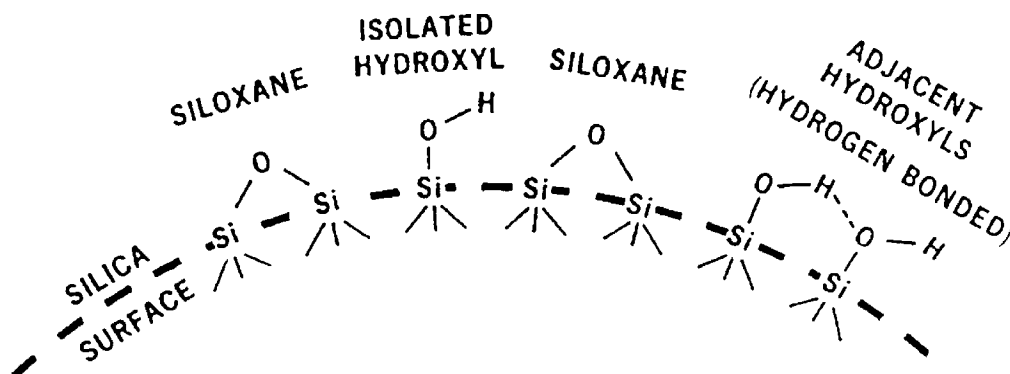


Abb. 3.7: Oberfläche eines Kieselensäure-Primärteilchens [34].

Man erkennt zum einen Siloxanbindungen (SiOSi), andererseits auch Silanolgruppen (Si-OH). Diese sind, da die Kieselensäure eine amorphe Struktur besitzt, unregelmäßig an der Oberfläche verteilt. Damit ist die Grenzfläche teilweise polar und teilweise unpolar.

Des Weiteren finden sich isolierte Hydroxylgruppen und Wasserstoffbrückenbindungen, die benachbarte OH-Gruppen an der Oberfläche verbinden.

Die Hydroxylgruppen sind in der Lage, mittels Wasserstoffbrücken eine Verbindung zwischen zwei Primärteilchen herzustellen. Die Wasserstoffbrückenbindung ist stärker als die van-der-Waals-Wechselwirkung, aber schwächer als eine kovalente Siloxanbindung.

Kautschukketten binden bevorzugt an den polaren, chemisch reaktiven Silanolgruppen an. Pro nm^2 liegen bei den untersuchten Fällungskieselsäuren mehrere Silanolgruppen vor [35,36].

Im Folgenden werden mehrere Verfahren vorgestellt, die es erlauben, weitere Erkenntnisse über die Anbindungen der Kautschukketten an die Kieselsäureoberfläche, die Topographie der Oberfläche, die Aggregatgrößenverteilung und die Bindungskräfte zwischen den Füllpartikeln zu gewinnen.

3.3.2.1 Elektronenmikroskopie

a) Mischungen

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist es möglich, Verteilung und Größe der Füllstoffe zu bestimmen. Durch Verstrecken von Dünnschnitten von gefüllten Kautschuksystemen lassen sich Aussagen zu den Bindungskräften zwischen den Füllpartikeln und zwischen Füller und Matrix machen.

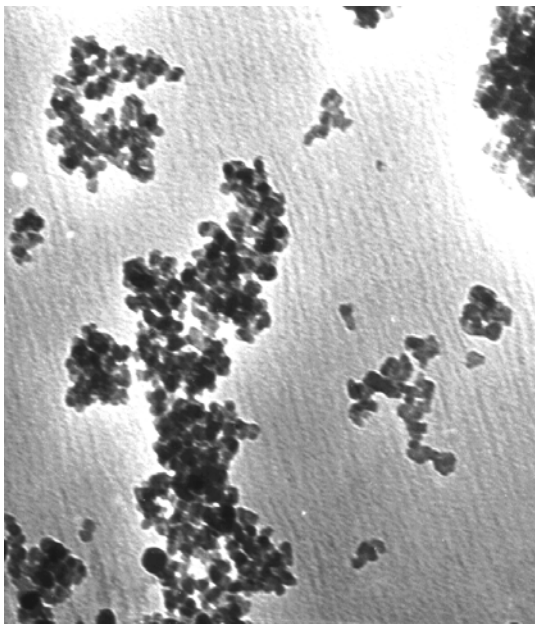


Abb. 3.8a Silica in NR, unverstreckt ←→150nm

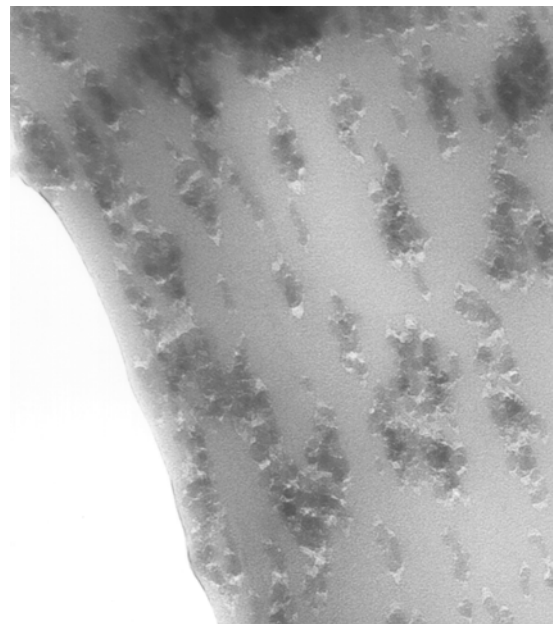


Abb. 3.8b: Silica in NR, verstreckt[37] ←→150nm

Auf dem Bild 3.8a ist eine Kieselsäure eingemischt in Naturkautschuk im unverstreckten Zustand zu sehen. Dazu werden mittels Ultrakryomikrotomie spannungsfreie Dünnschnitte mit einer Dicke von ca. 80 nm und einer Fläche von ca. 0.01 mm^2 hergestellt und diese ohne Zwischenbehandlungen im Transmissionselektronenmikroskop betrachtet [32]. Die Präpara-

tion der Dünnschnitte setzt einen erheblichen technischen Aufwand voraus, da zu dicke Dünnschnitte ($d > 120$ nm) für den Strahl des Transmissionselektronenmikroskops undurchdringbar werden.

Einige der spannungsfreien Dünnschnitte werden nun uniaxial verstreckt. Der Verstreckvorgang muss unter dem Lichtmikroskop durchgeführt werden, was bei der Größe des Dünnschnittes ebenfalls schwer zu bewerkstelligen ist.

Die Verstreckrichtung in Abb. 3.8b entspricht der Ausrichtung der Kieselsäure-Agglomerate. Kieselsäure zeigt unter mechanischer Belastung demnach eine Orientierung der Agglomerate in Verstreckrichtung. Desweiteren fällt auf, dass Silica-Gummi-Bindungen durch die hohe mechanische Belastung gebrochen werden und so die Kautschukmatrix von der Oberfläche des Füllstoffes abgelöst wird, ja sogar die Agglomerate selbst auseinandergerissen werden.

Um den Payneeffekt silicagefüllter Elastomere verstehen und interpretieren zu können, ist es notwendig, die Vorgänge des Abgleitens und des Zerreißen der Agglomerate bei Dehnung zu untersuchen. Dabei findet sich für die Orientierung der Kieselsäure-Cluster bei Dehnung eine einfache Erklärung: da die kovalenten Siloxanbindungen energetisch stärker als Wasserstoffbrückenbindungen sind, werden bei kleinen Deformationen erst einmal die Silica-Primärteilchen aneinander abgleiten und sich in Dehnrichtung orientieren. Erst bei hohen Dehngraden zerbrechen dann die Agglomerate.

b) Kieselsäurepulver

Die Wechselwirkung der Primärteilchen untereinander kann untersucht werden. Suspensiert man Kieselsäurepulver in einem geeigneten Medium, das diese Wechselwirkung aufhebt, so sollten die Primärteilchen separiert vorliegen. Damit würde das Bild Primärteilchen-Aggregat-Agglomerat für Kieselsäure hinfällig, da ja definitionsgemäß Aggregate durch mechanisches Einwirken nicht zerstört werden können.

In der Literatur [33-36] werden Silica-Primärteilchen nach wie vor als nicht separierbar behandelt, denn es ist bisher nicht gelungen, den nötigen experimentellen Nachweis über die Elektronenmikroskopie oder anderweitige Strukturanalysen zu liefern. Dennoch gibt es Hinweise aus verschiedensten Untersuchungen, die für die Existenz von separierten Silica-Primärteilchen sprechen. Diese sollen nun vorgestellt werden.

Das gemeinsame Ziel der folgenden Versuche ist es, ein Kieselsäurepulver in einer Suspension ohne chemische Reaktion so zu präparieren, dass die Silicaoberfläche inaktiviert wird und nach dem sich anschließenden Verdampfungsprozess Primärteilchen separiert vorliegen.

Eine einfache Möglichkeit, die freien Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche abzusättigen, bieten kurze Alkoholmoleküle. Diese sollten sich, während einer Ultraschallbehandlung der Suspension, an den freien O-Gruppen des Silicaprimärteilchens anlagern. Die Energie des Ultraschalls ist ausreichend, um die Bindungen zwischen den Primärteilchen eines Agglomerats zu lösen. Allerdings muss für die Untersuchung am Transmissionselektronenmikroskop ein Tropfen der Suspension auf ein mit einem Kohlefilm beschichtetes Cu-Grid aufgebracht und verdampft werden. Während dieses Verdampfungsprozesses kommt es zu lokalen Konzentrationserhöhungen der Primärteilchen, welche wieder zu einer sofortigen Zusammenlagerung zu Agglomeraten führt. Dennoch bleiben schon bei diesem Versuch einige Primärteilchen separiert übrig, worüber in der Literatur bisher noch nicht berichtet wurde (Abb. 3.9a).

Eine Abwandlung dieses Experiments zeigen Abb. 3.9b und 3.9c. Hier werden zusätzlich langkettige Polyvinylalkohole $(-C_2H_4O)_n$ mit $n=72000$ eingebracht. Diese erhöhen die Viskosität und verbleiben – für den Betrachter kaum sichtbar – als hauchdünner Film auf dem Cu-Grid. Durch diesen Trick soll eine Zusammenlagerung der Primärteilchen beim Verdampfungsvorgang unterbunden werden. Während in Abb. 3.9b die PVA-Konzentration noch zu niedrig ist, werden die Silicapartikel in Abb 3.9c bei jetzt 5 facher PVA-Menge sehr gut getrennt und viele Primärteilchen mit einem Durchmesser von ca. 20 nm sind sichtbar.

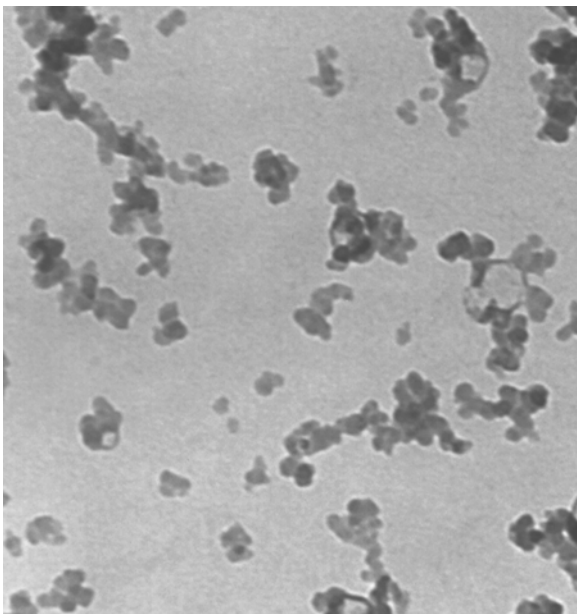


Abb. 3.9 a: Silica in Ethanol

←→50 nm

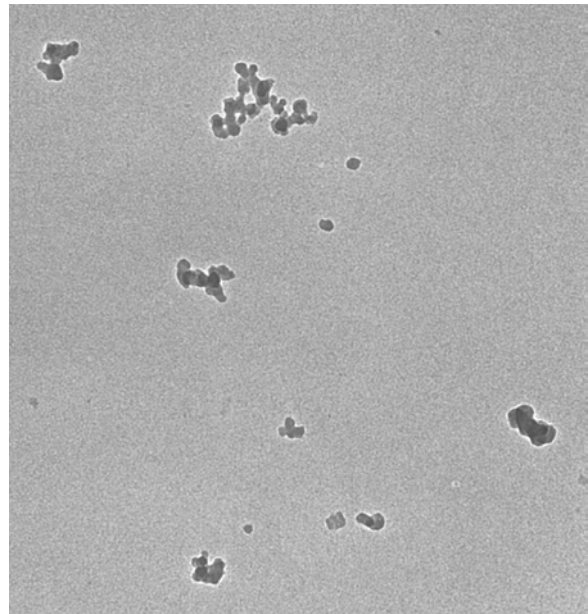


Abb. 3.9 b: Silica mit 1*PVA in Ethanol

←→80 nm

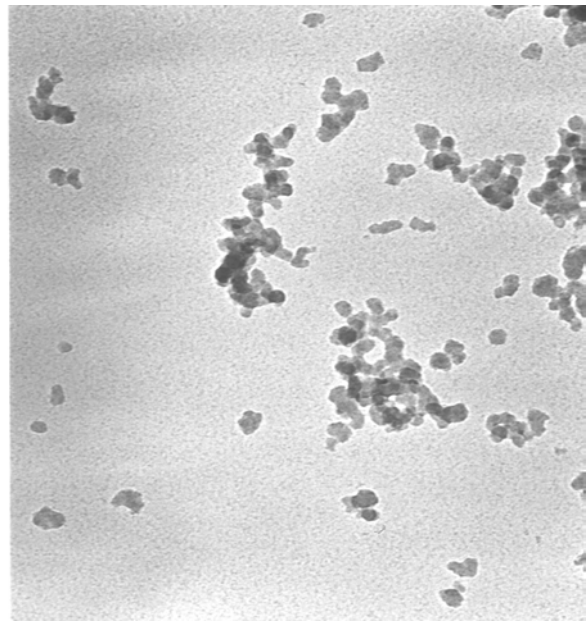
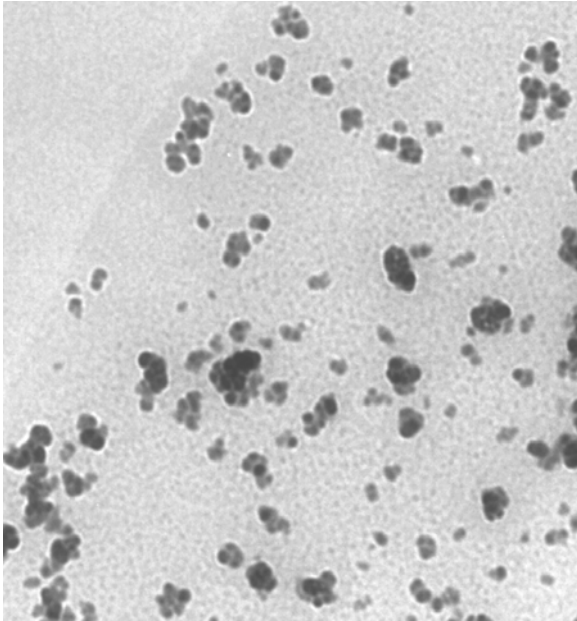


Abb. 3.9 c: Silica mit 5*PVA in Ethanol \longleftrightarrow 80 nm Abb. 3.9 d: Silica mit Resorcin in H₂O \longleftrightarrow 50 nm

Einen ähnlichen Weg, die Oberfläche der Primärpartikel abzusättigen, beschreitet man, wenn ein Resorcin-Wasser-Gemisch gewählt wird. Resorcin hat, wie in Abb. 3.10 zu sehen, zwei freie Alkoholendgruppen, welche die Oberfläche der Partikel absättigen, und ist gut wasserlöslich. Abb. 3.9d veranschaulicht die gute Dispergierbarkeit der Teilchen auf dem Kohlefilm des TEM-Netzchens mithilfe dieses Rezepts.

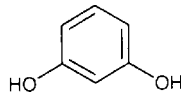


Abb. 3.10: Strukturformel von Resorcin [40]

Eine dritte Möglichkeit stellt die Beschleunigung des Verdampfungsprozesses bei der Probenpräparation dar. Dazu wird zuerst das beschichtete Cu-Grid auf 150°-300°C vorgeheizt, danach mit einer µl-Spritze ein Tropfen der Ethanol-Suspension aufgebracht. Innerhalb des Bruchteils einer Sekunde verdampft der gesamte Alkohol.

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigen die Abbildungen 3.9e und 3.9f für zwei verschiedene Temperaturen. In diesen hochauflösenden Photos erkennt man zum einen die separierten Primärteilchen und auch kleine Agglomerate, zum anderen noch einen punktierten Untergrund, der aber wohl als ein Artefakt - durch die hohe Temperatur werden Teile des beschichteten Grids zerstört - zu werten ist.

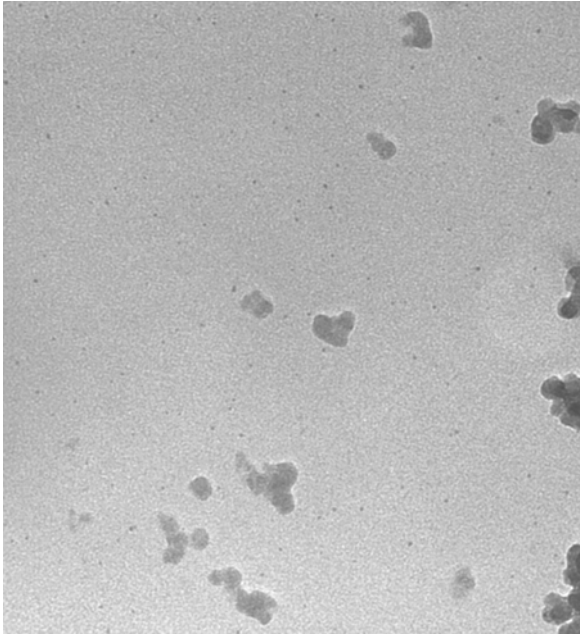


Abb. 3.9 e: VN3 in Ethanol, 420K

←→40 nm

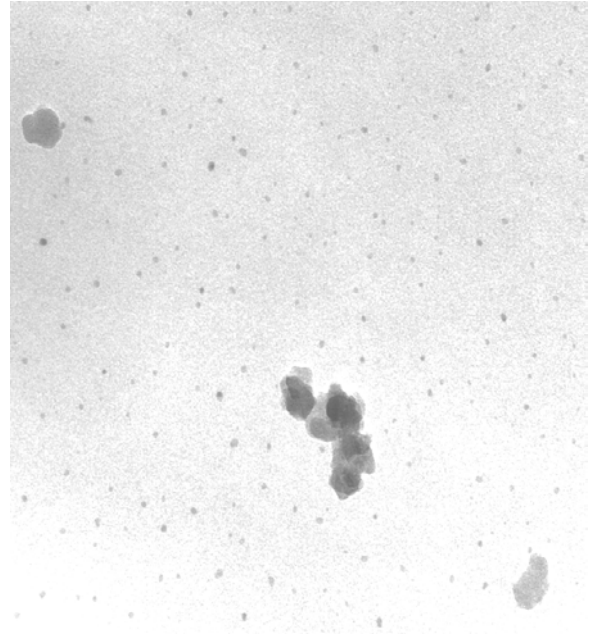


Abb. 3.9 f: VN3 in Ethanol, 620K

←→20 nm

Nicht zuletzt lassen sich durch spezielle Rührprozesse oder durch Einmischen des Silicapulvers in hochviskose Flüssigkeiten wie z.B. Epoxyharz ähnlich gute Ergebnisse erzielen. Der Zustand der Suspension wird quasi ‚eingefroren‘. Wegen des hohen technischen Aufwands soll hier aber auf eine nähere Betrachtung verzichtet und nur beispielhaft Abbildung 3.11 gezeigt werden. Die ca. 20-50 nm großen Partikel stellen Silica-Teilchen dar, während die nur wenige nm kleinen runden Teilchen Artefakte des zweikomponentigen Epoxyharzes sind.

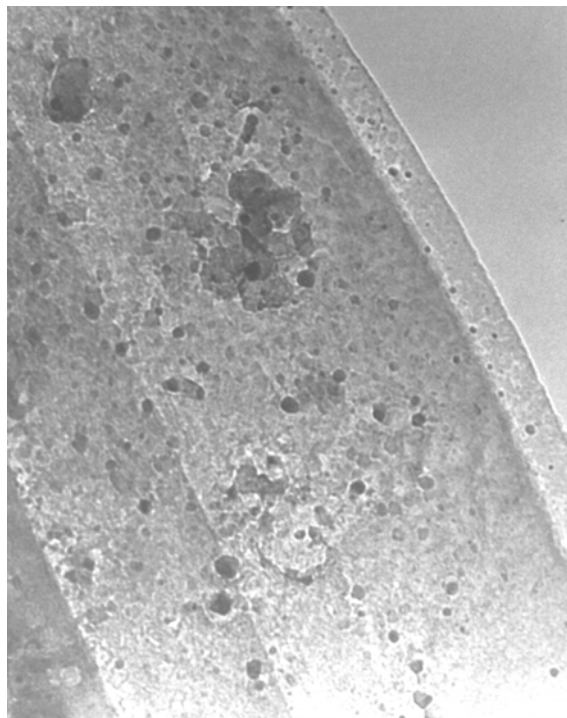


Abb. 3.11: Silica in Epoxyharz

←→15 nm

Anzumerken ist an dieser Stelle, dass die hier gezeigten TEM-Aufnahmen so gewählt sind, dass möglichst viele Primärteilchen zu erkennen sind. In den durchgeführten statistischen Auswertungen ergibt sich für die Primärteilchen ein Gesamtvolumenanteil von bestenfalls ca. 1-4% des Gesamtvolumens. Insgesamt ist aber festzustellen, dass durch geeignete Präparationsstechniken durchaus Primärteilchen in akzeptablen Mengen separiert werden können. Damit muss zumindest die herrschende Meinung, Kieselsäure sei nicht in Primärteilchen separierbar, in Frage gestellt werden.

Ergänzend sollte erwähnt werden, dass eine komplette Separation in Primärteilchen auf physikalischem Wege zwar bisher nicht gelungen ist, diese aber durch eine chemische Veränderung der Oberfläche, also z.B. durch eine Silanisierung, leicht erreichbar ist. Hierbei werden unter Säurezusatz die freien Si-O Bindungen mit $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ Ketten inaktiviert. Das Ergebnis ist in Abb. 3.12 zu sehen.

Die einzelnen Primärteilchen liegen zwar noch in großen Gruppen zusammen, diese sind aber im Vergleich zu der Serie Abb. 3.9 ganz lose gepackt und die Primärteilchen grenzen sich mit einer Zwischenschicht teilweise recht deutlich voneinander ab.

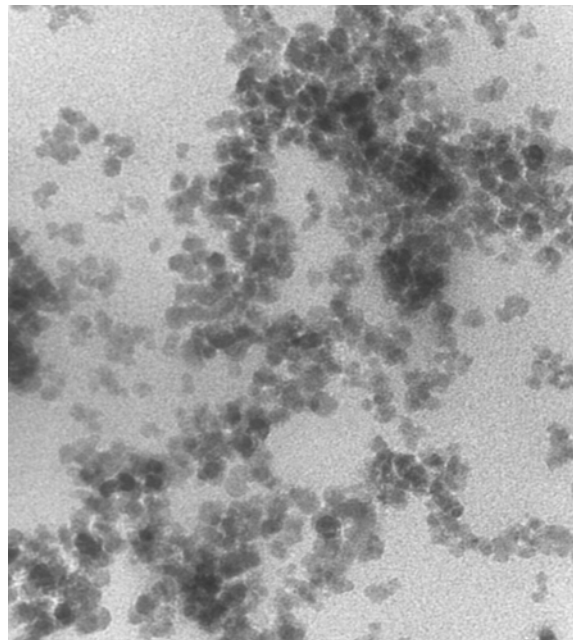


Abb. 3.12 Silanierte Kieselsäure VN3 \longleftrightarrow 40 nm

3.3.2.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Neben der chemischen Beschaffenheit ist auch die Topographie der Oberfläche wichtig, um die verstärkende Wirkung von Silica im Elastomer zu verstehen.

Während die Oberflächenstruktur von aktiven Rußen schon eingehend untersucht wurde und daraus die verstärkende Wirkung im Elastomer in direktem Zusammenhang mit der Rauigkeit der Rußoberfläche gebracht werden konnte [41-43], gelang erst kürzlich eine Aufnahme der Topographie der Kieselsäure [44]. In Abbildung 3.13 erkennt man, dass die Oberfläche der Kieselsäure VN₃ eine recht hohe Mikrorauigkeit besitzt. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Quantifizierung der Rauigkeit der Oberfläche durch die endliche Breite der Rastersonde und durch Rauscheffekte beeinträchtigt wird.

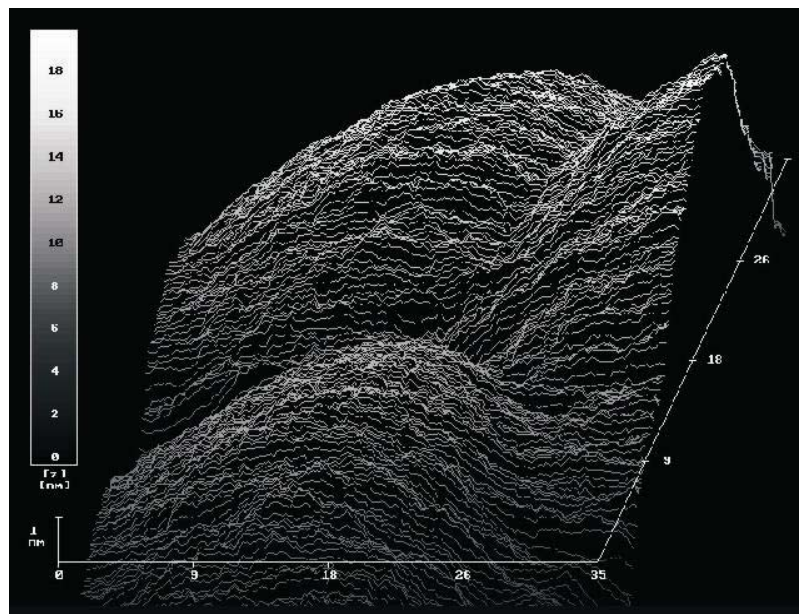


Abb. 3.13: 35 nm²-Scan von drei Primärteilchen der Fällungskieselsäure VN₃:
Die Oberfläche ist stark aufgeraut [44]

Aussagen über die Rauigkeit der Silica-Oberfläche lassen sich allerdings auch über die Kleinwinkelstreuung in Verbindung mit der Theorie der Fraktale gewinnen.

3.3.2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung

Mit Hilfe der Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung können Strukturen über einen großen Längenskalenbereich untersucht werden. Neben der Oberflächenbeschaffenheit lassen sich dabei auch Aussagen über die räumliche Anordnung der Primärteilchen innerhalb eines Clusters machen.

Eine ausführliche Diskussion der Theorie der Fraktale sowie der Grundlagen der Kleinwinkelstreuung würde allerdings den Umfang dieser Arbeit sprengen. Diese sind in der Arbeit

von M. Knerr nachzulesen [45]. Es sollen daher an dieser Stelle nur die beiden relevanten Ergebnisse erwähnt werden, um das Bild von der Struktur der Kieselsäure abzurunden:

- Die These einer völligen Zerstörung der Aggregatstruktur in der Suspension und einer anschließenden Neubildung von Clustern ist mit den experimentellen Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung verträglich.
- Die Oberfläche der Fällungskieselsäuren ist rau. Damit bestätigt sich der Eindruck, der mit Abb. 3.13 gewonnen wurde.

Aus der Röntgenkleinwinkelstreuung und mikroskopischen Untersuchungen ergibt sich für Silica-Teilchen also das Bild einer rauen Teilchenoberfläche, auf der Siloxanbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen sitzen. Kautschukketten können an die Wasserstoffbrücken anbinden. Dies hat zur Folge, dass eine Orientierung und sogar ein Auseinanderbrechen der Agglomerate bei mechanischer Belastung möglich ist. Die vergleichsweise geringe Wechselwirkung der Silicapartikel untereinander lässt hier zumindest den Begriff ‚Aggregat‘ in Frage stellen.

Rußaggregate dagegen sind unter mechanischer Belastung stabil. Die Kautschukketten binden an verkippten Nanokristalliten mittels der van-der Waals Wechselwirkung an.

Obwohl sich die beiden Füllstoffe in ihrer Struktur und Topographie stark voneinander unterscheiden, verstärken Ruß und Silica makroskopisch betrachtet in etwa auf gleichem Niveau die Kautschukmatrix. Das Modell der variablen Netzbogendichte ist somit analog Abbildung 2.9 für Kieselsäure anzuwenden. Der einzige Unterschied besteht in der andersgerteten Anbindung der Ketten an den Füllstoff Kieselsäure. Es finden sich also auch auf der Silicateilchen-Oberfläche stabil und instabil gebundene Ketten.

3.3.3 Probenmaterial Kieselsäure

Bei Kieselsäure gibt es bis jetzt noch keine einheitliche Nomenklatur, so dass jeder Hersteller seine Produkte anders bezeichnet.

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen ausgewerteten Kieselsäure-Systeme. In allen Serien findet sich die Kieselsäure U7000 wieder*, wobei die Oberfläche der Kieselsäure durch Hinzugabe von Additiven mit unterschiedlichem Molekulargewicht (MW) verändert werden kann. Die Kieselsäure U7000 wird standardmäßig in Autoreifen miteingemischt, um den Rollwiderstand zu verringern.

* zusätzlich VN2, eine weitere sehr verbreitete Standardkieselsäure, in Serie 9.

Serie	Variiert wird:	Bezeichnung	Füllgrad	Elast.	CTAB	MW
			[phr]			
6	Rohmischungen<->Vulkanisate Oberfläche	U7000	60	SBR	160	/
		U7000 + Si69	60	SBR	160	
		U7000 + Si203	60	SBR	160	
7	Mehrfaches Heizen	U7000+PTES	60	SBR	160	206
8	Oberfläche	U7000+PTES	60	SBR	160	206
		U7000+OTES	60	SBR	160	276
		U7000+HDTES	60	SBR	160	388
		U7000+TESPS	60	SBR	160	442
9	Temperatur	U7000+TESPD	60	SBR	160	478
		VN2	60	SBR	142	/

Tab. 2.2: Die verschiedenen Kieselsäure-Probenserien im Vergleich

In Probenserie 6 werden jeweils vor dem Vulkanisationsprozess äquimolare Anteile von Silan Si69 bzw. Si203 hinzugegeben.

Silan Si69 lagert sich unter Bildung von Siloxanbindungen und Abspaltung von Ethanol an die Hydroxylgruppen der Kieselsäuroberfläche an (Abb. 3.14a). Bei der anschließenden Vulkanisation verbinden sich dann die Schwefelbindungen mit den Kautschukketten. Eine so behandelte Kieselsäure verstärkt wesentlich besser als die originale U7000.

Silan Si203 (vgl. Abb. 3.14b) bewirkt dagegen eine Hydrophobisierung der Primärteilchenoberfläche [10], wodurch die verstärkende Wirkung geringer als bei Si69 ist.

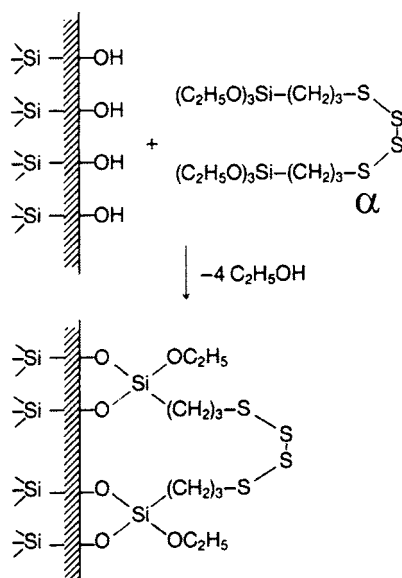


Abb. 3.14a: Anbindung von Si69 (=α) an die Kieselsäuroberfläche

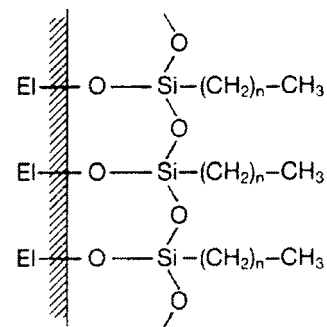


Abb. 3.14b: Anbindung von Si203 an die Kieselsäuroberfläche

In den Serien 7 und 8 werden mittels monofunktionaler Alkylsilane der Kettenlänge von 5 (=PTES), 8 (=OTES) und 16 (=HDTES) CH_2 -Gruppen die Oberfläche der U7000-Kieselsäure beschichtet. Der Bedeckungsgrad beträgt dabei mehr als 80 Prozent. Auch hier bewirkt die Modifizierung der polaren Silicaoberfläche mit den unpolaren Silanen eine Hydrophobierung.

Desweiteren findet sich das Additiv TESPS in Serie 8. Dieses besitzt etwa die gleiche Polarität und Größe wie Silan Si69, nur findet hier keine Reaktion mit dem Polymeren statt. Eine mit TESPS behandelte Kieselsäure ist also nicht mit dem Kautschuksystem verbunden.

In Serie 9 wird ein mit TESPd modifiziertes U7000-SBR-System einer Temperaturvariation unterzogen. TESPd entspricht fast dem Silan Si69, nur finden sich statt der vier Schwefelatome des Si69 hier nur zwei (vgl. Abb. 3.14a).

Bei der Auswertung der Temperaturvariationen findet neben der U7000 auch eine andere Standardkieselsäure, VN2, Anwendung. Diese zeigt ähnliche Primärteilchengrößen wie U7000, die verstärkende Wirkung ist allerdings etwas geringer.

4. Auswertung und Interpretation experimenteller Ergebnisse des Payneeffekts an rußgefüllten Systemen

Mit den Erkenntnissen aus den vorherigen Kapiteln lassen sich nun Payneeffekt-Experimente mit Gl. (14) anpassen und die Größen N_C , N_S und N_I bestimmen. Die Interpretation erfolgt nach dem Modell der variablen Netzbogendichte. Im folgenden Teilabschnitt soll von rußgefüllten Systemen der Abfall des Speichermoduls mit der Dehnung betrachtet werden. Im zweiten Abschnitt folgt dann eine Betrachtung von Speicher- und Verlustmodul.

4.1 Auswertung und Interpretation des amplitudenabhängigen Speichermoduls

4.1.1 Vergleich zwischen Rohmischung und Vulkanisat

a) Füllgradvariation

Zuerst soll eine ungefüllte SBR-Probe betrachtet werden. Abbildung 4.1 zeigt den Speichermodul einer ungefüllten SBR-Probe zum einen von der Rohmischung, zum anderen den des entsprechenden Vulkanisats. Für die Rohmischung liest man einen konstanten Wert von 0.2 MPa ab, für das Vulkanisat ergibt sich 0.4 MPa.

Vor dem Vernetzungsprozess verursachen alleine die physikalischen Verschlaufungen (Entanglements) der Kautschukketten den Speichermodul (vgl. Abb. 4.2a), während im Vulkanisat zusätzlich noch chemische Vernetzungspunkte in das System eingebracht werden (Abb. 4.2b). Aus der Differenz der beiden 0 phr-Messungen lässt sich also die Netzbogendichte der chemisch angebondenen Subketten N_c abschätzen.

Es ergibt sich ein N_c für den mit 1.75phr schwefelvernetzten SBR-1500 bei 60°C:

$$N_C \approx \frac{0.2 \text{ MPa}}{k_B T} = 0.43 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3} \quad (18)$$

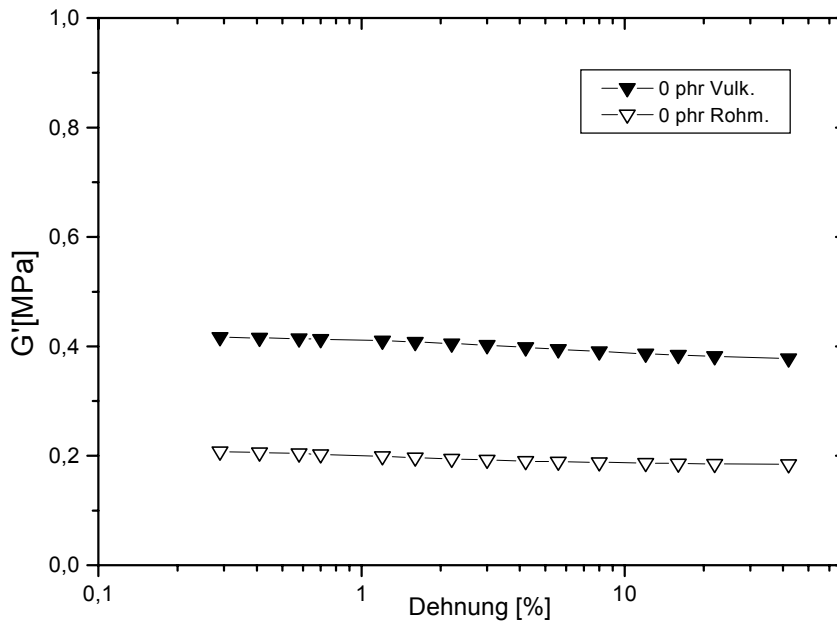


Abb 4.1: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für eine ungefüllte Rohmischung und ein Vulkanisat

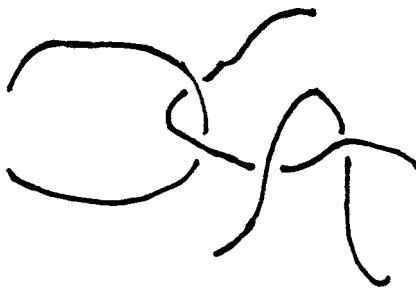


Abb. 4.2a Ungefüllte Rohmischung mit Entanglements

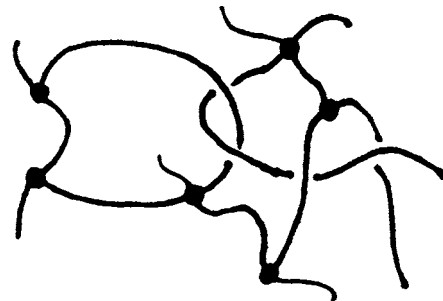


Abb 4.2b Ungefülltes Vulkanisat mit zusätzlichen chemischen Netzpunkten

Da alle weiteren Messungen, soweit nicht anders vermerkt, stets bei 60°C und mit schwefelvernetztem SBR-1500 durchgeführt wurden, wird für N_c stets dieser Wert verwendet.

In Abb. 4.3 sind für drei verschiedene Füllgrade des Rußes N115 zum einen in der SBR-Rohmischung, zum anderen im schwefelvernetzten Vulkanisat vermessen worden. Vergleicht man die Kurven der Rohmischungen, so ist ein Anstieg des Speichermoduls mit zunehmender Rußeinwaage zu erkennen. Die Moduln der entsprechend vulkanisierten Proben liegen systematisch über denen ihrer zugehörigen Rohmischungen.

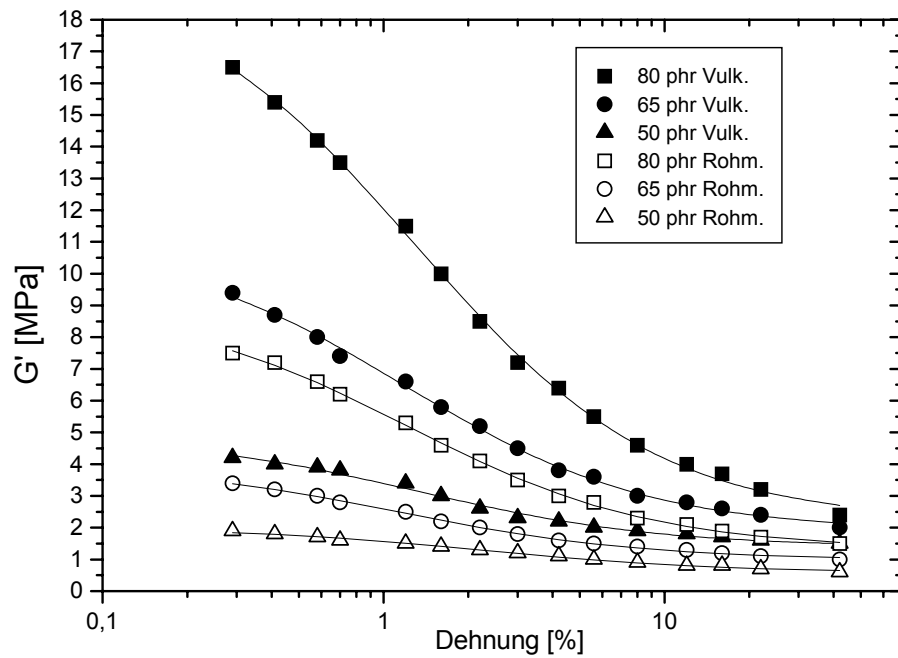


Abb 4.3: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für drei mit Ruß N115 gefüllte Rohmischungen bzw. Vulkanisate

Abbildung 4.4 verdeutlicht die Situation im gefüllten System. Die Rußpartikel stellen große zusätzliche Netzpunkte in der Rohmischung und im Vulkanisat dar. Durch eine Erhöhung des Füllgrades erhöht sich so die Zahl der gebundenen Ketten im System.

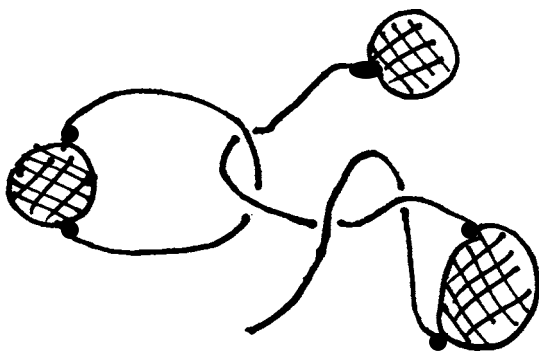


Abb. 4.4a Gefüllte Rohmischung mit Entanglements

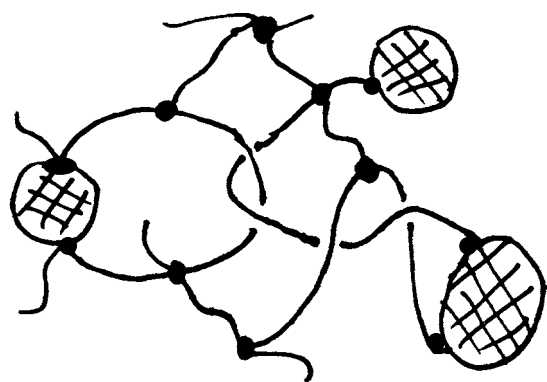


Abb 4.4b Gefülltes Vulkanisat mit zusätzlichen chemischen Netzpunkten

Die Auswertung von Abb. 4.3 nach dem Modell der variablen Netzbogendichte ist nun in den Abbildungen 4.5 und 4.6 grafisch dargestellt. Die Zahl der stabil gebundenen Ketten in Abbildung 4.5 steigt bei der Rohmischung als auch im Vulkanisat linear mit dem Füllgrad. Einen ähnlichen Zusammenhang für die Abhängigkeit der stabilen Netzbogendichten von der Rußeinwaage kann man auch bei Zug- Dehnungs- oder bei Quellungsmessungen beobachten [71].

Nach der Modellbeschreibung des Kapitels 2 wird die Bildung der stabilen Bindungen auf Mehrfachkontakte zwischen Fülleroberfläche und Kautschukkette zurückgeführt. Eine Erhöhung des Rußgehalts stellt somit eine Vergrößerung der angebotenen Oberfläche dar. Zusätzlich werden jedoch die Distanzen zwischen den verschiedenen Teilchen stark verringert und zunehmend lose Kettenenden ins Netzwerk miteingebaut. Es ist anzunehmen, dass letzteres der Grund dafür ist, dass die Zahl der instabilen Netzpunkte überproportional mit der zugegebenen Menge an Ruß zunehmen. Eine genauere Auswertung (vgl. Abb. 4.6) ergibt eine exponentielle Zunahme der Zahl der instabil gebundenen Ketten mit dem Füllgrad.

Durch den Vulkanisationsprozess wird die Zahl der Subketten nochmals stark erhöht, was eine weitere Zunahme der instabil gebundenen Ketten zur Folge hat.

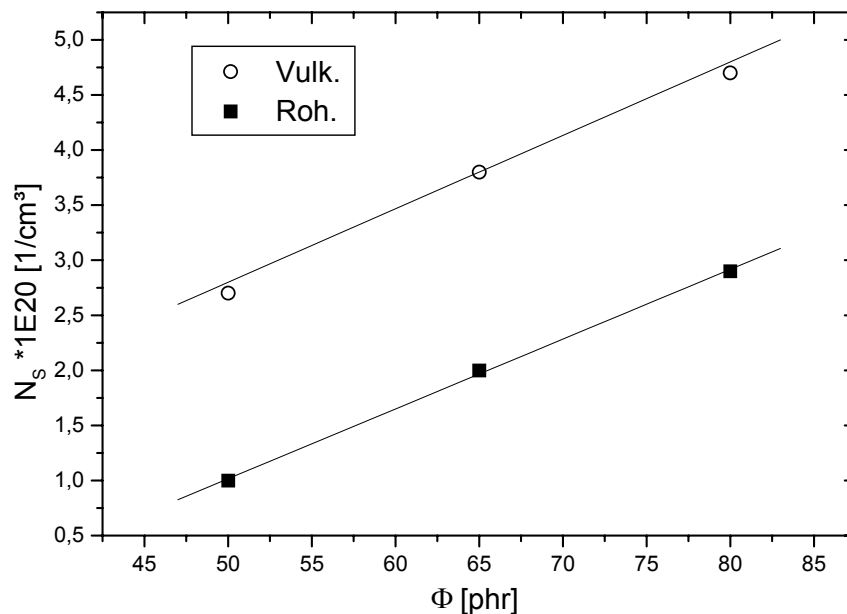


Abb. 4.5: Zahl der stabil gebundenen Ketten in der Rohmischung und im Vulkanisat in Abhängigkeit vom Füllgrad

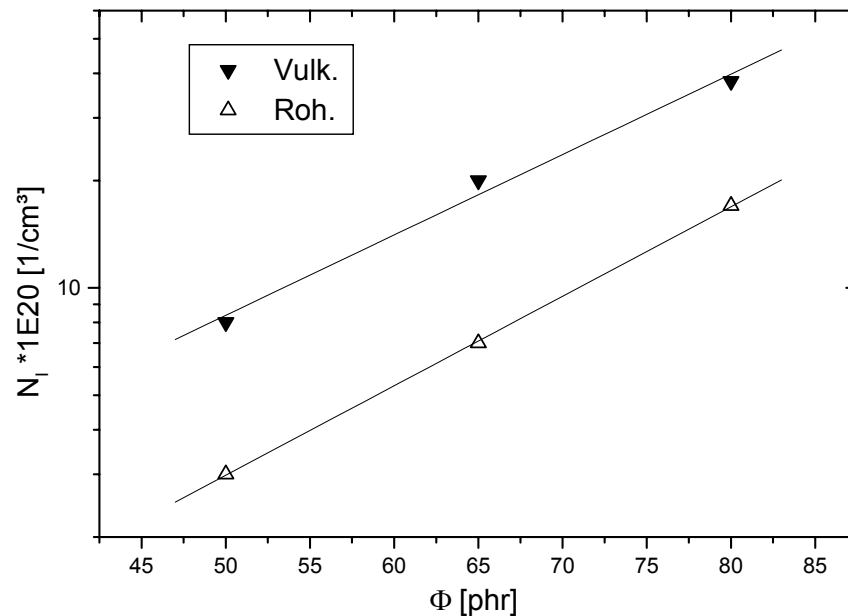


Abb. 4.6: Zahl der instabil gebundenen Ketten in der Rohmischung und im Vulkanisat in Abhängigkeit vom Füllgrad

b) Graphitierte Ruße

Abbildung 4.7 zeigt den Ruß N234 und sein graphitisiertes Pendant in der Rohmischung und im Vulkanisat. Wie in a) führt der Vulkanisationsprozess zu einer Vermehrung der aktiven Subketten und damit zu einer Erhöhung des Speichermoduls. Der Speichermodul des graphitierten Rußes liegt bei geringen Amplituden über, bei großen Amplituden unter dem des unbehandelten Rußes. Das bedeutet nach dem Modell der variablen Netzbogendichte (vgl. Abb. 4.8.), dass am größtenteils glatten Ruß N234g werden mehr instabile Ketten anlagern als beim rauen N234, allerdings weniger stabile.

Die Graphitierung des Rußes führt nach Tab. 3.1 zu einer kleineren kautschukwirksamen Oberfläche, es sind also weniger stabil gebundene Ketten zu erwarten. Diese lagern sich bevorzugt an den wenigen vorhandenen Bruchkanten zwischen den glatten Bereichen an.

Die instabil gebundenen Ketten können sich nahezu parallel zueinander an den glatten Bereichen anlagern und bei kleinen Dehnungen aneinander ausrichten, was einen etwas erhöhten Speichermodul in diesem Dehnbereich zur Folge hat. Wird die Dehnung erhöht, gleiten viele dieser Ketten leicht ab.

Nicht graphitierter Ruß bietet nach Abb. 3.3 den Kautschukketten eine gestörte Oberfläche und damit die Möglichkeit, dass mehr Ketten stabile Mehrfachbindungen eingehen können.

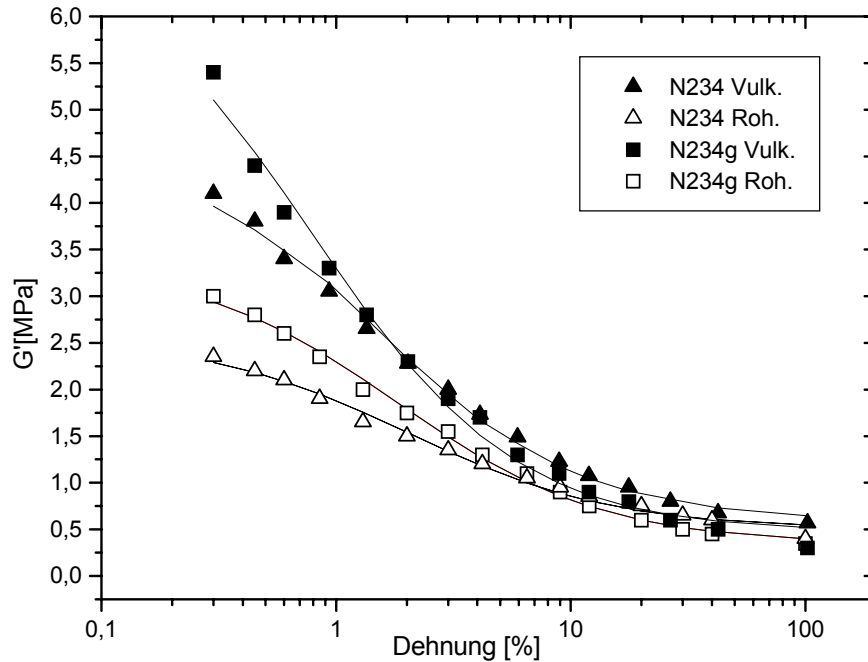


Abb. 4.7: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für mit N234 und bzw N234g gefüllte Rohmischungen und Vulkanisate

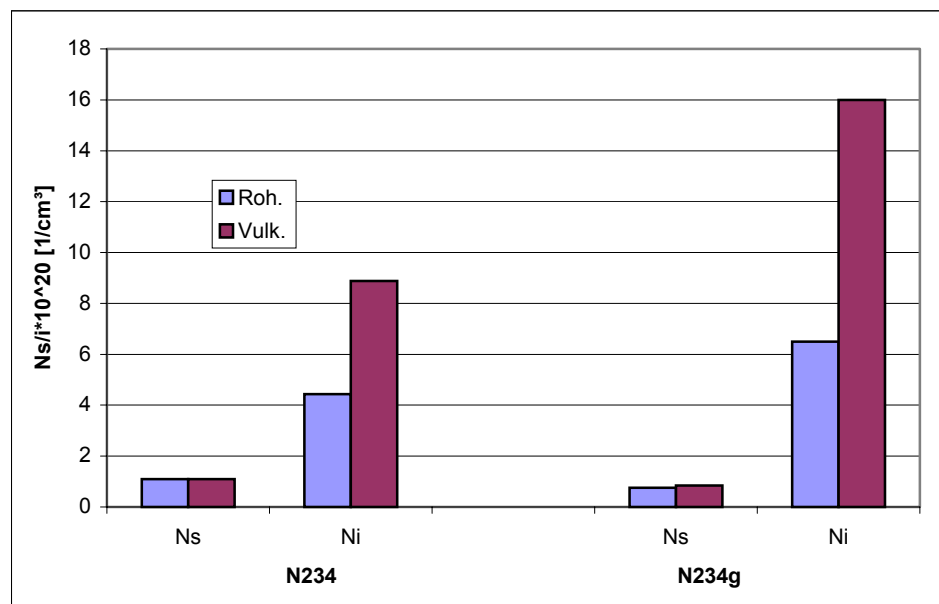


Abb. 4.8: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an den Rußen N234 und N234g in der Rohmischung und im Vulkanisat

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch den Vorgang der Vulkanisation eine starke Erhöhung der instabil gebundenen Kautschukketten erzeugt wird. Die Zahl der freien Subketten steigt mit dem Einbringen der chemischen Netzpunkte stark an. Diese fluktuieren als instabil gebundene Ketten an der Oberfläche der Füllerpartikel. Die Rohmischungen zeigen eine vergleichsweise geringe verstärkende Wirkung, weshalb diese auch in der Praxis nur geringe Bedeutung haben. Daher werden im weiteren Verlauf nur noch vulkanisierte Proben ausgewertet.

4.1.2 Vulkanisate

Im Folgenden sollen verschiedene Vulkanisate eingehend untersucht werden. Unter anderem werden die Füllergröße, der Verzweigungsgrad der Teilchen und die Temperatur variiert sowie Mehrfachmessungen durchgeführt.

4.1.2.1 Variation der Größe von Rußpartikeln

Zuerst soll die Größe der Ruß-Primärteilchen und damit die Oberflächenaktivität variiert werden. Abbildung 4.9 zeigt die Speichermoduln von SBR-Mischungen mit den Rußen N115, N220 und N339. Je kleiner das Rußpartikel ist, desto größer wird der Speichermodul bei kleinen Amplituden. Bei sehr großen Amplituden zeigt sich keine eindeutige Tendenz.

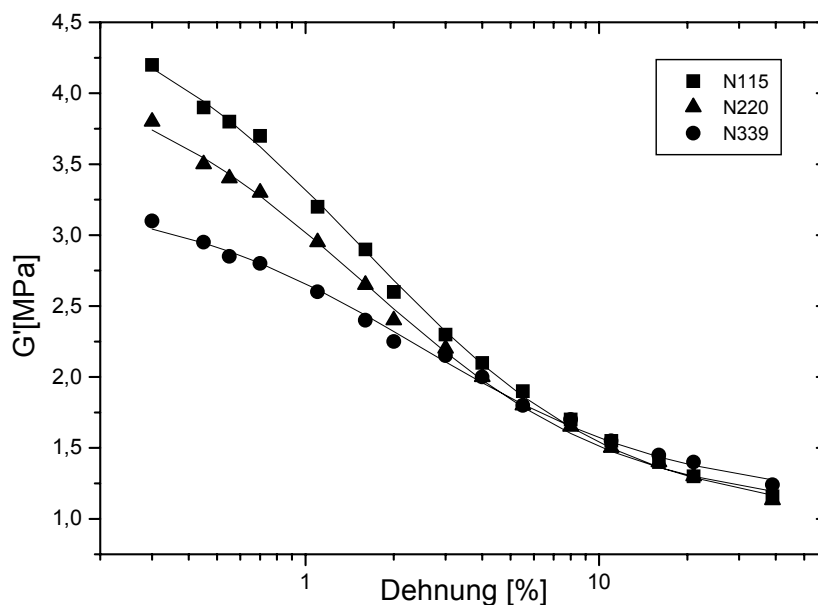


Abb. 4.9: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für Ruße mit unterschiedlicher Primärteilchengröße

Aus der Auswertung (Abb. 4.10) ergibt sich, dass die Zahl der instabil gebundenen Ketten pro Volumen annähernd proportional zur CTAB-Oberfläche zunimmt. Die Größe der Rußoberfläche ist also ein Maß für die Zahl der instabil gebundenen Ketten pro Volumen und damit für die Höhe des Payneeffekts.

Die Menge an stabilen Ketten geht mit größeren CTAB-Oberflächen verändert sich kaum. Das bedeutet, dass der durch die stabil gebundenen Ketten hervorgerufene Modul nicht mit der Oberfläche korreliert.

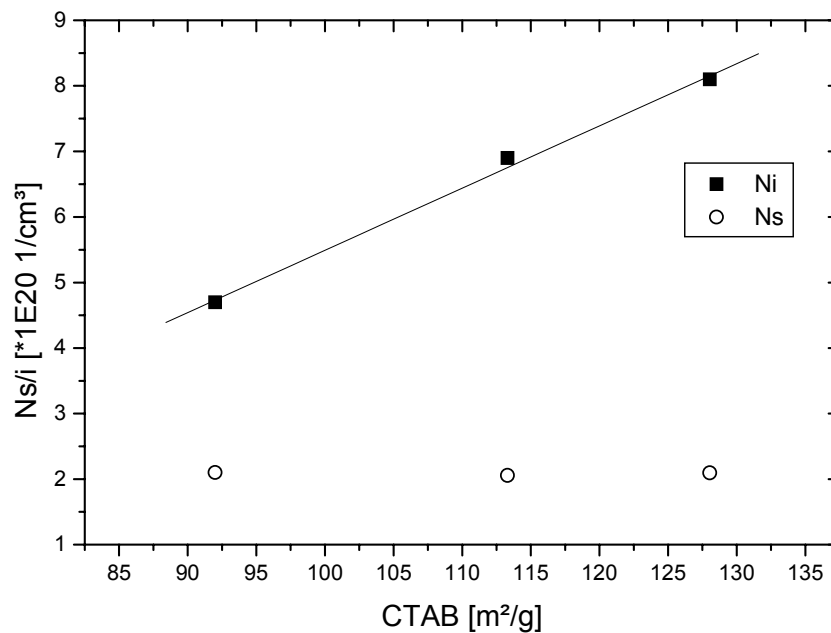


Abb. 4.10: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Rußen mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche

4.1.2.2 Variation der Struktur der Rußpartikel

Als nächstes soll die Größe der Rußprimärteilchen konstant gehalten, aber die räumliche Rußstruktur variiert werden. Bei den Rußen N3xx geben die beiden xx-Dezimalen den Grad der Verzweigkeit eines Rußaggregats an. Ein Ruß N375 zeigt also nach Abb. 3.5 im Vergleich zu einem N326 eine sehr hohe dreidimensionale Strukturierung.

Abbildung 4.11 veranschaulicht die Speichermoduln von vier verschiedenen strukturierten Rußen mit gleicher Primärteilchengröße. Bei sehr kleinen Dehnungen erhöht sich der Speichermodul mit zunehmender Struktur, während bei sehr großen Dehnungen Ruß N347 den höchsten Modul aufweist.

Wertet man den experimentellen Befund hinsichtlich der zugehörigen DBP-Zahlen aus, welche die totale Oberfläche der Teilchen wiedergibt, so ergibt sich ein linearer Anstieg der stabilen Ketten mit zunehmender DBP-Zahl (Abb. 4.12). Damit korrelieren Struktur und Zahl

bilien Ketten mit zunehmender DBP-Zahl (Abb. 4.12). Damit korrelieren Struktur und Zahl der stabilen Ketten pro Volumen. Je größer also die räumliche Verzweigung der Rußaggregate, desto mehr Kautschukketten können an der angebotenen Oberfläche stabil anbinden.

Die Zahl der instabilen Ketten pro Volumen variiert stark. Damit gibt es zwischen der Stärke des Payneeffekts und dem Verzweigungsgrad keinen Zusammenhang.

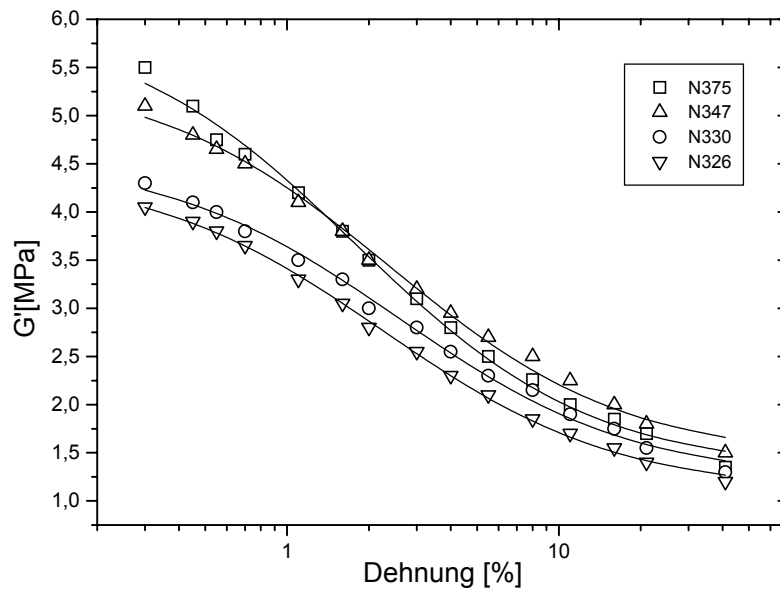


Abb. 4.11: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für Ruße mit unterschiedlicher räumlicher Struktur

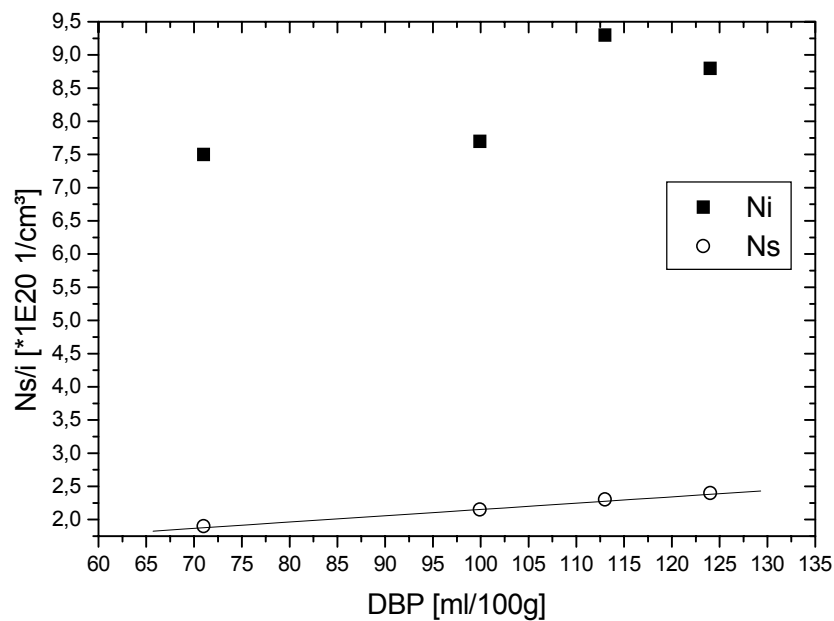


Abb. 4.12: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Rußen mit unterschiedlicher räumlicher Struktur

4.1.2.3 Mehrfachmessungen

Abbildung 4.13 zeigt drei Ruße aus der Serie 3xx, die sich nur in ihrer DBP-Zahl unterscheiden. Diese wurden jeweils zweimal hintereinander hinsichtlich des Payneeffekts vermessen. Bei der zweiten Messung finden sich die Speichermoduln aller drei Ruße bei kleinen Dehnungen deutlich unterhalb derjenigen der ersten Messung, während bei sehr großen Dehnungen kaum Veränderungen festzustellen ist.

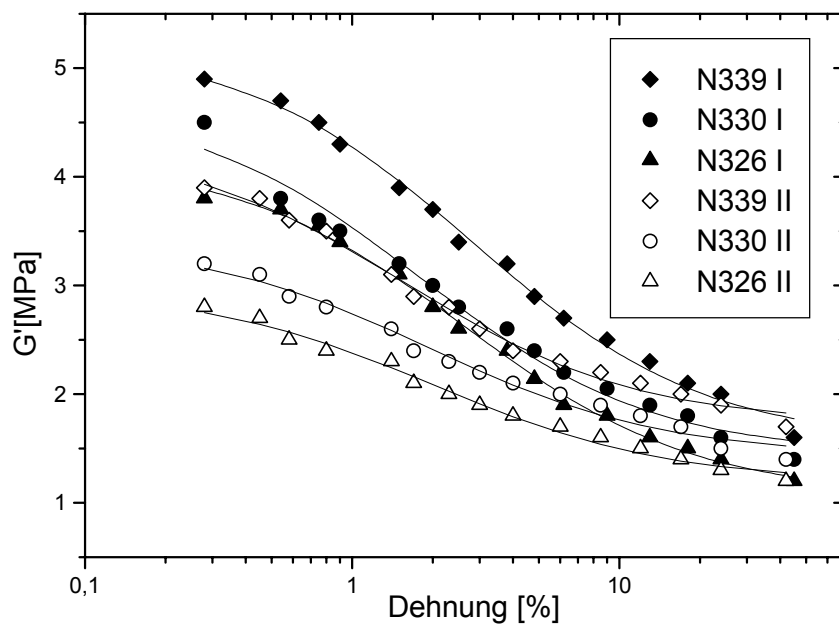


Abb. 4.13: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für Ruße mit unterschiedlicher räumlicher Struktur (I: erste Messung, II: zweite Messung)

Dies bedeutet, dass zum einen die Zahl der instabilen Netzbögen pro Volumen deutlich reduziert wird, zum anderen die Anzahl der stabil gebundenen im wesentlichen konstant bleibt, wie die Auswertung in Abb. 4.14 zeigt.

Bei der ersten Deformation werden also einige instabile Ketten von der Oberfläche des Rußes irreversibel abgelöst, physikalische Verschlaufungen lösen sich in der Polymermatrix. In Mischungen mit hohem Füllgrad können zudem lokale Spannungen Agglomerate irreversibel zerstören.

Bei einer dritten und jeder weiteren Messung ist keine Änderung des Speichermodulverlaufs mehr festzustellen [6]. Unabhängig von der Vordehnung der vorherigen Messungen lagern sich dann die Polymerketten an die Wechselwirkungspositionen der Partikeloberfläche an, bis das ursprüngliche Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden Segmenten wieder eingestellt ist.

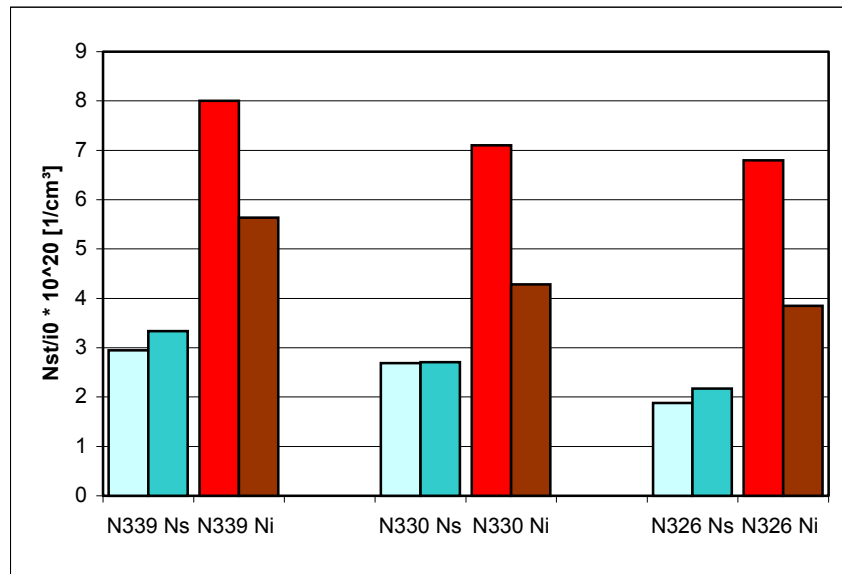


Abb. 4.14: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Rußen mit unterschiedlicher räumlicher Struktur (jeweils linker Balken: erste Messung; rechter Balken: zweite Messung)

4.1.2.4 Temperaturvariation

Abbildung 4.15 zeigt temperaturabhängige Messungen eines Therbansystems, das mit 80 phr N330 gefüllt ist. Der Speichermodul sinkt vor allem bei kleinen Amplituden stark ab, wenn die Messtemperatur erhöht wird. Bei sehr großen Amplituden ist die gleiche Tendenz festzustellen.

Die Auswertung in Abbildung 4.16 zeigt, dass die Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten durch die Temperaturerhöhung stark zurückgeht. Die schwachen Bindungen zwischen Polymer und Füllstoff werden zunehmend thermisch destabilisiert. Die Netzbogendichte ist damit direkt abhängig von der Temperatur.

Die Anpassung in Abb. 4.16 erfolgte mit einem exponentiellen Abfall erster Ordnung. Hieraus lässt sich eine sog. Arrheniusabhängigkeit der Netzbogendichten ableiten, welche grafisch in Abbildung 4.17 dargestellt ist.

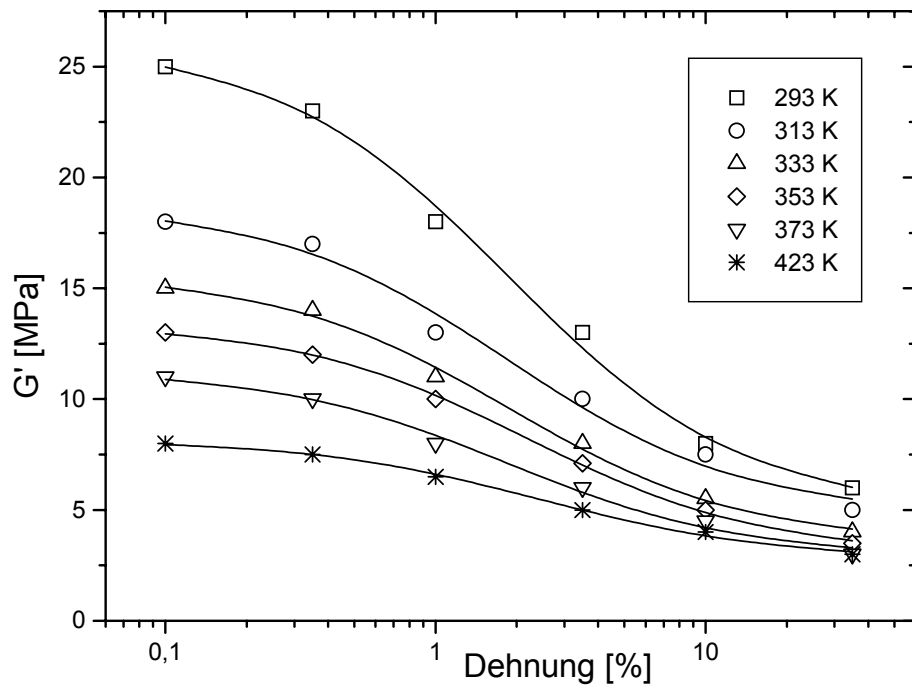


Abb. 4.15: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein rußgefülltes Therban-System unter Variation der Messtemperatur

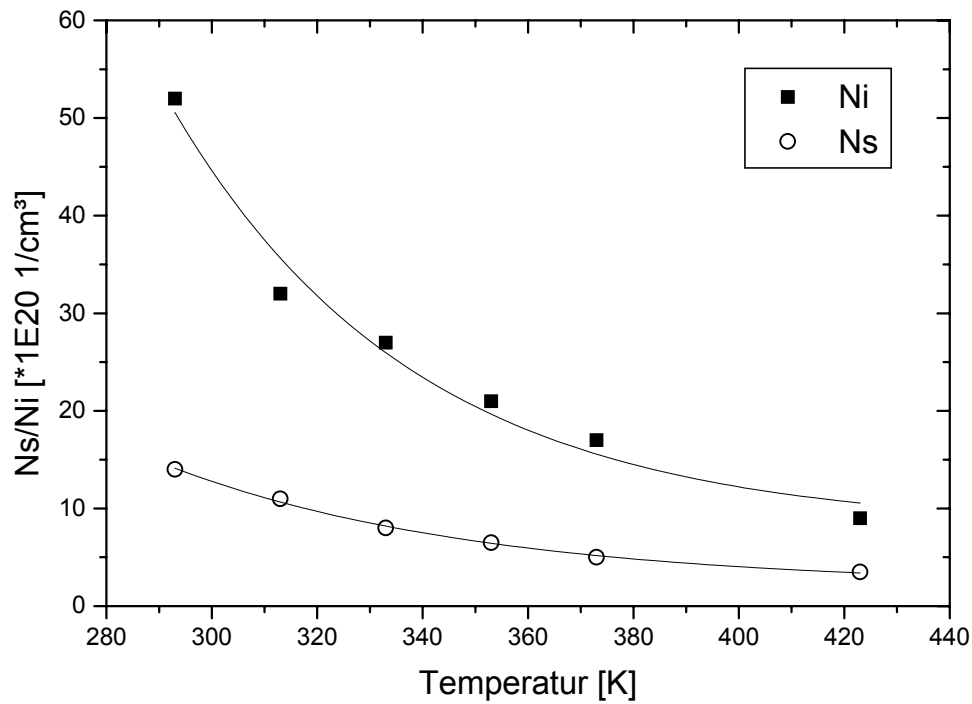


Abb. 4.16: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten eines rußgefüllten Therban-Systems unter Variation der Messtemperatur

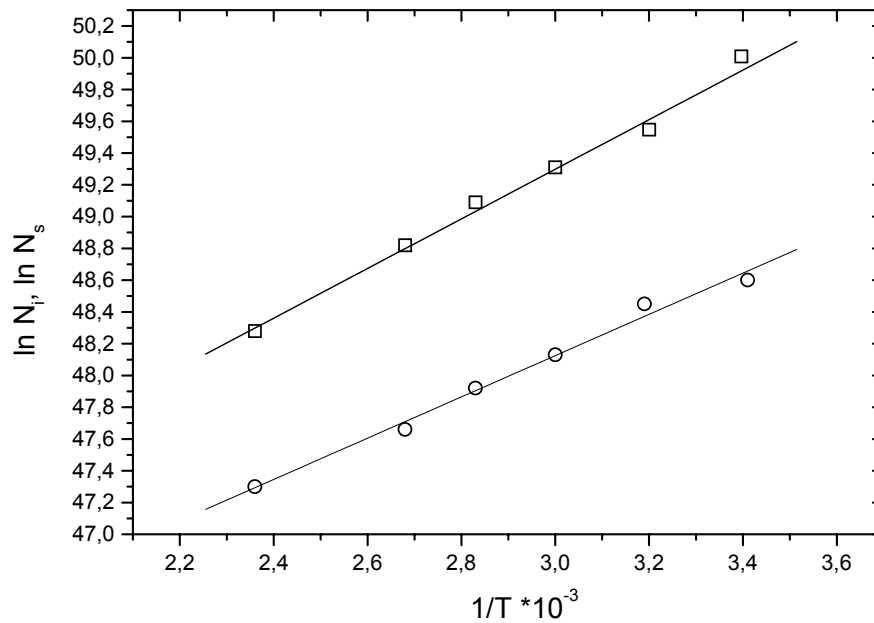


Abb. 4.17 Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, die zum Ablösen einer Kautschukette von einem Rußpartikel benötigt wird.

Man hat also folgenden Zusammenhang

$$N_I = N_{I_0} e^{\frac{E_I}{k_B T}} \quad \text{bzw.} \quad N_S = N_{S_0} e^{\frac{E_S}{k_B T}} \quad (19)$$

und kann nun über

$$\ln N_{I,S} = \ln N_{I_0,S_0} + \frac{E_{I,S}}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (20)$$

die Aktivierungsenergien E_I und E_S aus den Steigungen $\beta_{I,S} := \frac{E_{I,S}}{k_B}$ bestimmen.

Für $\beta_I = 1.6 \cdot 10^3 \pm 0.1 \cdot 10^3 \text{ K}$ ergibt sich somit eine Aktivierungsenergie von:

$$E_I = \beta_I k_B = 8.61 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \cdot \beta = 0.14 \text{ eV} \pm 0.01 \text{ eV}, \quad (21a)$$

Für E_S ergibt sich eine Aktivierungsenergie von:

$$E_S = 0.13 \text{ eV} \pm 0.01 \text{ eV}. \quad (21b)$$

Beide Aktivierungsenergien haben in etwa gleiche Werte und liegen im Bereich der Literaturwerte der van-der-Waals Bindungsenergien von 0.06 eV bis 0.30 eV. Im weiteren Verlauf wird $E = 0.14 \text{ eV}$ als Anpassparameter für alle rußgefüllten Proben verwendet.

4.2 Speicher- und Verlustmodul

Einen weiteren Test des Modells stellt die Anpassung des Speicher- und Verlustmoduls ein und desselben Systems mittels der Gleichungen (15) und (18) dar.

Dies wird in den Abbildungen 4.18 a,b für mehrere Rußsorten und deren graphitierte Pendanten bei gleichem Füllstoffgehalt und gleicher Temperatur durchgeführt.

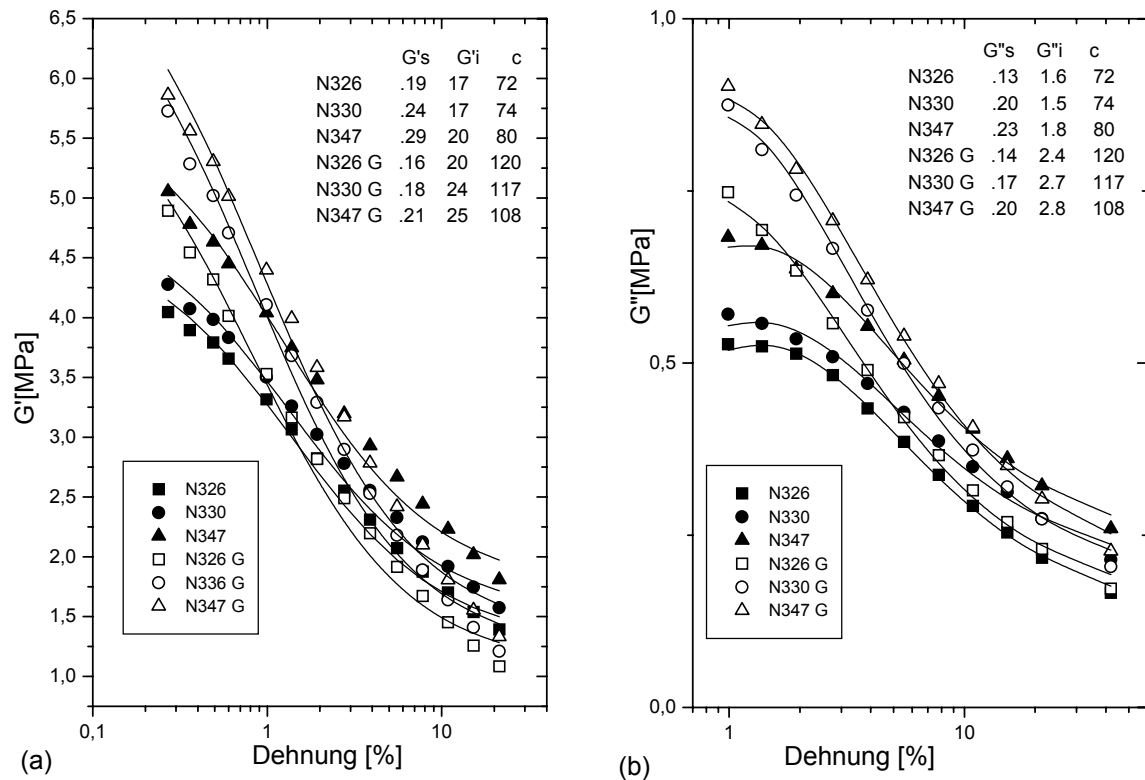


Abb. 4.18a/b: Speicher-/Verlustmodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein mit verschiedenen Rußsorten gefülltes SBR-System (G=graphitiert)

Sowohl G' als auch G'' sind anfitbar, wobei der Parameter c jeweils gleich bleiben muss, um eine Konsistenz des Modells zu gewährleisten. Bei der Anpassung von G'' wurde c , welches durch den Fit von G' ermittelt wurde, als fest vorgegeben. Alle Messdaten lassen sich gut anpassen, das Modell liefert eine konsistente Beschreibung.

c charakterisiert den mechanischen Ablösevorgang der instabilen Ketten für die jeweilige Probe und gibt direkt das Verhältnis von desorbierenden zu adsorbierenden Ketten an. Man findet keine Korrelation von c bezüglich Rußstruktur und Temperatur, weshalb auf eine weitere Diskussion dieses Parameters nicht eingegangen wird.

4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Rußmessungen

Rußgefüllte Rohmischungen zeigen eine vergleichsweise geringe verstärkende Wirkung. Durch den Vorgang der Vulkanisation wird eine starke Erhöhung der instabil gebundenen Kautschukketten erzeugt. Die Zahl der freien Subketten steigt mit dem Einbringen der chemischen Netzpunkte stark an. Diese fluktuieren als instabil gebundene Ketten an der Oberfläche der Füllpartikel.

Durch Auswertung einer ungefüllten Rohmischung und des dazugehörigen Vulkanisats lässt sich die Zahl der chemisch gebundenen Ketten pro Volumen abschätzen, da die Menge des Vernetzers für alle Versuche die gleiche ist.

Die Größe der Rußoberfläche korreliert mit Zahl der instabil gebundenen Ketten, während die Struktur der Rußpartikel in direktem Zusammenhang mit Zahl der stabilen Ketten pro Volumen steht. Der Parameter c zeigt keine Korrelationen.

Sowohl N_S als auch N_I zeigen bei Rußen eine Arrheniusabhängigkeit hinsichtlich der Temperatur. Es konnten Aktivierungsenergien von 0.13 bzw. 0.14 eV bestimmt werden, welche im Bereich der van-der-Waals Wechselwirkung liegen.

Speicher- und Verlustmodul ein und desselben Systems lassen sich bei festem Parameter c gut anpassen.

Das Modell der variablen Netzbogendichte ermöglicht eine für alle ausgewerteten Systeme konsistente Beschreibung.

5. Auswertung und Interpretation experimenteller Ergebnisse des Payneeffekts von mit Kieselsäure gefüllten Systemen

5.1 Auswertung und Interpretation des amplitudenabhängigen Speichermoduls

5.1.1 Vergleich zwischen Rohmischung und Vulkanisat

In diesem Abschnitt sollen die Speichermoduln der Kieselsäure U7000, sowie zweier behandelte U7000, als Rohmischung und als Vulkanisat in SBR eingemischt, untersucht werden. Der Füllgrad von 60 phr bleibt konstant.

Bei den beiden behandelten U7000 wird in die Rohmischung zum einen das Silan 203, zum anderen Silan 69 gegeben.

Wie in Abb. 5.1 zu sehen, ist der Verlauf der Speichermoduln aller drei Kieselsäuren in der Rohmischung annähernd gleich, da in der Rohmischung noch keine chemische Anbindung der Silane an die Kautschukketten erfolgt. Die Zahl der stabilen und instabilen Ketten bleibt annähernd konstant (Abb. 5.2).

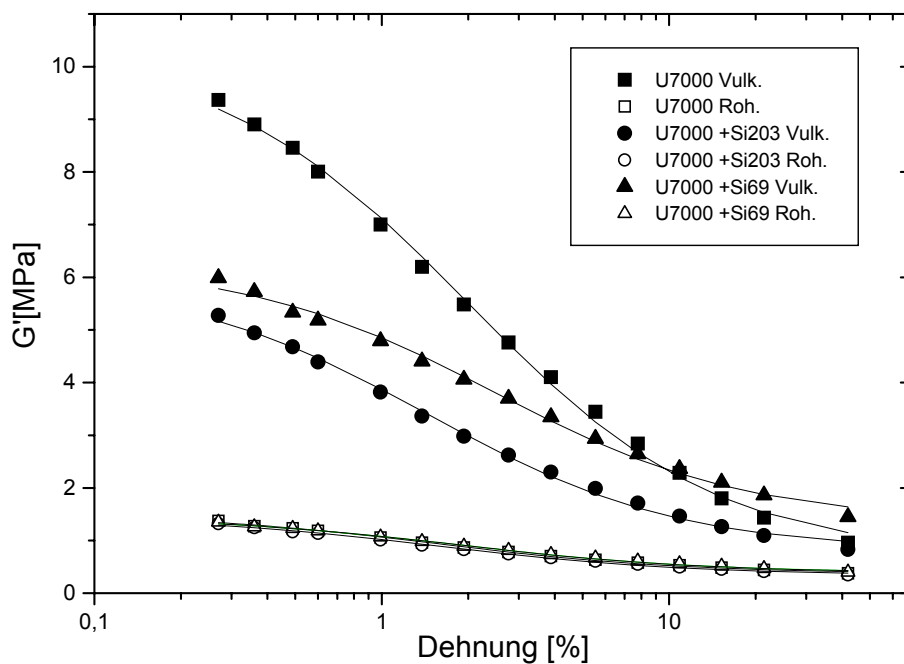


Abb. 5.1: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für mit verschiedenen Silica gefüllten Rohmischungen und Vulkanisate

Erst durch den Vulkanisationsprozess binden die Silane an die Kautschukketten nach Abbildung 3.14 an und führen zu einem sukzessiven Anstieg der jeweiligen Speichermoduln.

Die nicht modifizierte Kieselsäure U7000 zeigt dabei bei kleinen Amplituden den höchsten Speichermodul, entsprechend finden sich bei der Auswertung bei ihr die meisten instabil gebundenen Ketten.

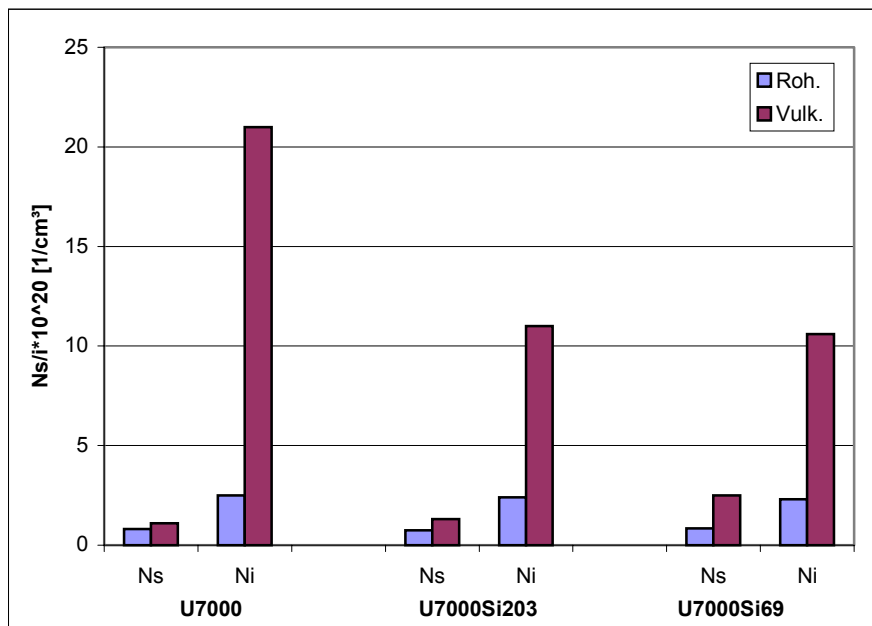


Abb. 5.2: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten in der Rohmischung und im Vulkanisat verschieden modifizierter Kieselsäuren

Die Speichermoduln der beiden mit Silan modifizierten U7000 liegen erwartungsgemäß unter dem der reinen U7000, da viele mögliche Kontaktstellen mit Silan besetzt werden. Die Zahl der instabil gebundenen Ketten halbiert sich und liegt aufgrund der äquimolaren Anteile von Si69 und Si203 auf etwa demselben Niveau.

Am meisten stabil gebundene Kautschukketten pro Volumen zeigt die mit Si 69 modifizierte Mischung, da hier durch die chemische Reaktion zwischen Füller und Matrix viele Ketten stabil an die Silicaoberfläche angebunden werden.

Die Hydrophobierung der Kieselsäureoberfläche mit Si203 bewirkt dagegen im Vergleich zur unbehandelten Kieselsäure U7000 keine wesentlich stabilere Anbindung der Kautschukketten, was sich auch durch Spannungs-Dehnungsmessungen bestätigt [10].

5.1.2 Vulkanisate

5.1.2.1 Variation der Länge der Silanketten

Die Stärke des Payneeffekts von silicagefüllten Systemen kann durch chemische Anbindung von verschiedenen Silanketten an die Oberfläche der Kieselsäure verändert werden. Abbildung 5.3 zeigt die Speichermoduln dreier SBR-Mischungen mit je 60 phr Kieselsäure U7000 und Silananbindungen mit Längen von fünf, acht und sechzehn CH_2 -Bindungen in äquimolaren Mengen (vgl. Kap. 3.3.3). Diese monofunktionalen Silane beschichten die Oberfläche der Kieselsäure, der Bedeckungsgrad beträgt 80-90 Prozent [8]. Die freien CH_3 -Kettenenden reagieren nicht mit den Kautschukketten, so dass die Kieselsäure nicht mit der Polymermatrix verbunden ist.

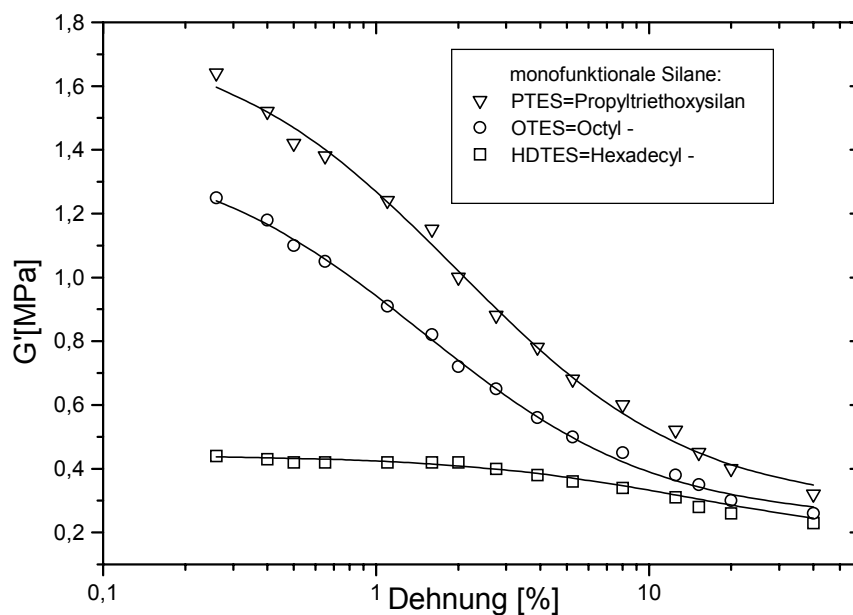


Abb. 5.3: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für Silica mit unterschiedlichen Silanen

Mit zunehmender Silanlänge verringert sich bei kleiner Dehnung der Speichermodul. Bei sehr großen Dehnungen ist ebenfalls die gleiche Tendenz festzustellen.

Die Auswertung nach dem Modell der variablen Netzbogendichte ergibt eine Abnahme der stabil und instabil an der Oberfläche gebundenen Ketten bei Erhöhung der Silanlänge (Abbildung 5.4).

Der Kontakt der Kautschukketten zur Oberfläche wird somit bei allen drei Variationen stark behindert. Zu beachten ist hierbei, dass die Anzahl der instabilen Ketten in Abb. 5.4 im Vergleich zu der unmodifizierten Kieselsäure in Abbildung 5.2 um eine Größenordnung verrin-

gert ist, da die Silane den größten Teil der Oberfläche bedecken. Längerkettige Silane erhöhen den Bedeckungsgrad zusätzlich; dadurch reduziert sich die Zahl der freien Wechselwirkungspositionen und damit auch die Zahl der stabil gebundenen Ketten an der Oberfläche. Der Speichermodul des HDTES-Systems entspricht mit etwa 0.4 MPa an nähernd dem eines ungefüllten Vulkanisats (vgl. Abb. 4.1), d.h. die Kieselsäure ist vollständig inaktiviert.

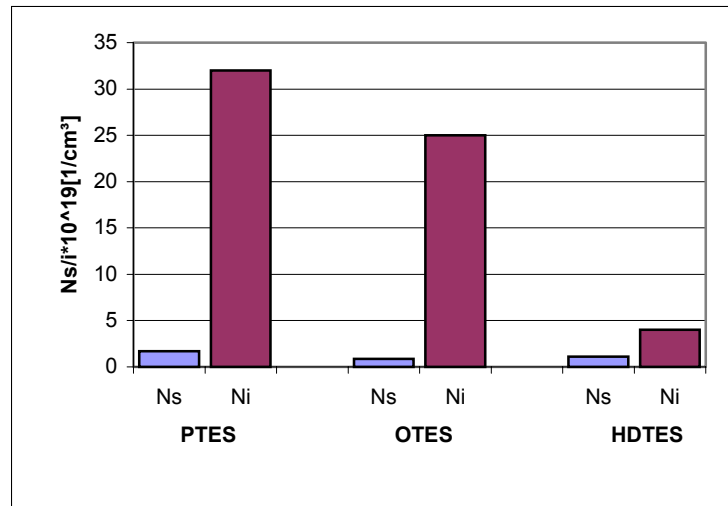


Abb. 5.4: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Silica mit unterschiedlicher Silanlänge

Um einen Vergleich zwischen einem an die Polymermatrix angekoppelten und einem nicht angebunden System zu erhalten, werden zwei gleich große Additive gewählt.

TESPS besitzt etwa die gleiche Polarität und Größe wie Silan Si69, jedoch findet bei TESPS keine Reaktion mit den Polymerketten statt.

Abbildung 5.5 zeigt die Kieselsäure U7000 einmal mit Si69 und zu anderen mit TESPS behandelt. Im gesamten Dehnbereich liegt der Speichermodul des mit Si69 behandelten Systems deutlich über dem des TESPS-Systems.

Die Auswertung in Abbildung 5.6 ergibt eine starke Abnahme der instabil und stabil gebundenen Ketten pro Volumen, wenn die Kieselsäure nicht mehr mit der Polymermatrix verbunden ist. Dennoch wechselwirkt ein Bruchteil der mit TESPS behandelten U7000 mit den Kautschukketten, da ein schwacher Payneeffekt vorhanden ist.

Der Speichermodul des mit TESPS modifizierten U7000-SBR-Systems liegt mit 0.3 MPa bis 0.8 MPa in der Nähe des ungefüllten Vulkanisats.

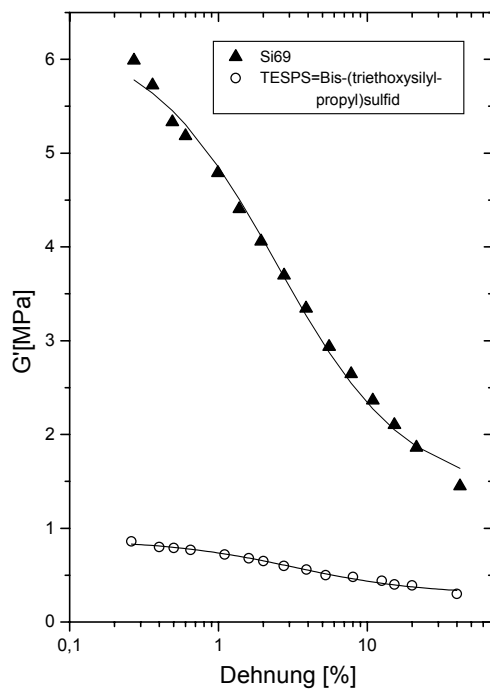


Abb. 5.5: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein mit Si69 und ein mit TESPS behandeltes System

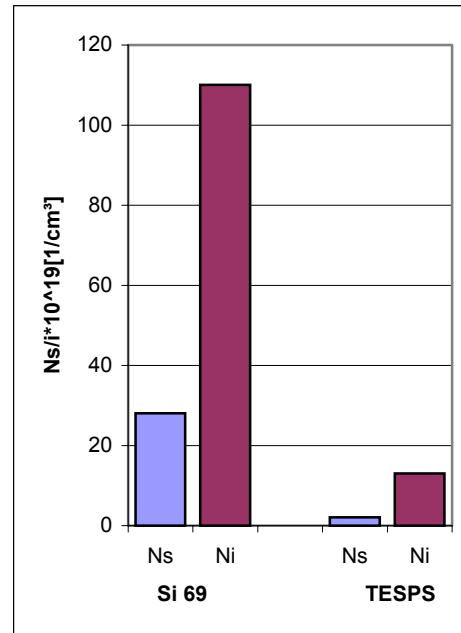


Abb. 5.6: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten für ein mit Si69 und TESPS behandeltes System

5.1.2.2 Mehrfachmessungen

Abbildung 5.7 zeigt eine Messserie von mit PTES behandelte Kieselsäure U7000. Begonnen wird hier mit der Messung (a), bei der die Probe nicht vorgedehnt war. Nach einem 15 minütigen Heizvorgang bei 165°C folgt die zweite Messung (b), und anschließend sofort die dritte Messung (c). Nach einem erneuten Heizvorgang wird dann analog nochmals zweimal gemessen (d), (e).

Während bei kleinen Dehnungen starke Schwankungen in der Höhe des Speichermoduls festzustellen sind, ändert sich dieser für sehr große Dehnungen nicht.

Sieht man sich die Auswertung 5.8 an, so fällt sofort auf, dass die Zahl der stabil gebundenen Ketten pro Volumen bei allen fünf Messungen nahezu konstant bleibt. Lediglich N_I ändert sich und liegt zahlenmäßig mindestens eine Größenordnung über den Werten von N_S .

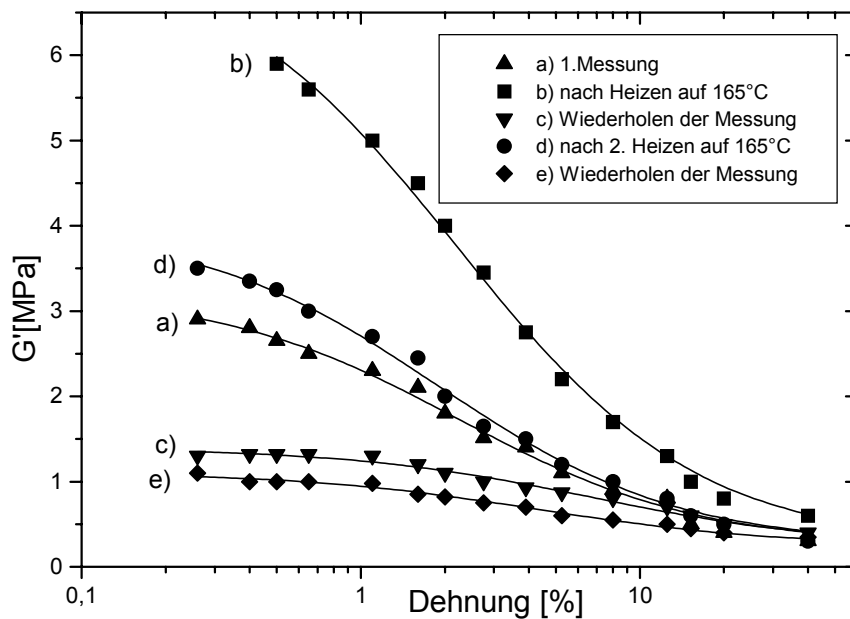


Abb. 5.7: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für Silica mit PTES-Behandlung

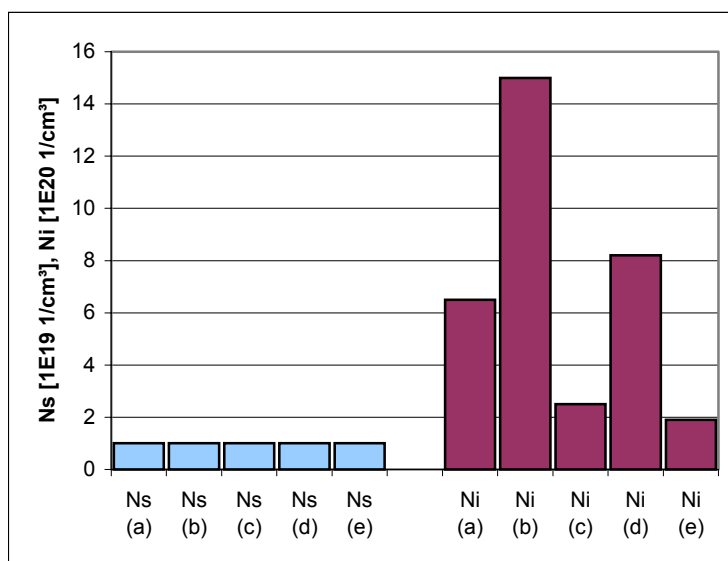


Abb. 5.8: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Silica mit PTES-Behandlung

Die Heizvorgänge bewirken also, dass danach mehr instabil gebundene Ketten angebonden sind, da durch Temperaturerhöhung die Gummimatrix beweglicher ist und somit eine gute Anlagerung zwischen Füllstoff und Füller ermöglicht wird. Dies hat zur Folge, dass die Messungen (b) und (d) einen hohen Speichermodul aufweisen. Insbesondere wird durch den ersten Heizvorgang (b) eine gewisse Nachvernetzung und damit eine zusätzliche Erhöhung des

Speichermoduls ausgelöst, da in industriell hergestellten Vulkanisaten stets nicht chemisch umgesetzte Reste des Vernetzers enthalten sind.

Durch die Messprozesse (b) und (d) werden analog dem Versuch in Abb 4.13 wieder Bindungen irreversibel aufgebrochen, die bei den jeweiligen zweiten Messungen (c) und (e) nicht mehr zum Speichermodul beitragen.

Fazit: Durch Messwiederholungen ändern sich sowohl beim Füllstoff Ruß als auch bei der Kieselsäure hauptsächlich die Zahl der instabil gebundenen Ketten, während N_s nahezu konstant bleibt.

5.1.2.3 Variation der Mischzeit

In der kautschukverarbeitenden Industrie tritt grundsätzlich das Problem auf, den Füllstoff möglichst gut dispergiert in den Gummi einzumischen, um dem Material makroskopisch einheitliche Eigenschaften zu verleihen. Gleichzeitig wird aber durch die mechanische Belastung des Mischvorgangs die verstärkende Wirkung der Füllstoffe reduziert, da die verzweigten Agglomerate abgebaut werden.

Dies bestätigen auch Messungen des Speichermoduls bei verschiedenen langen Mischzeiten eines U7000-TESPD-Systems. In Abbildung 5.9 erkennt man eine sukzessive Verringerung des Speichermoduls mit zunehmender Mischzeit. Bei sehr großen Dehnungen (>50%) münden die Plots in ein etwa gleiches Niveau ein.

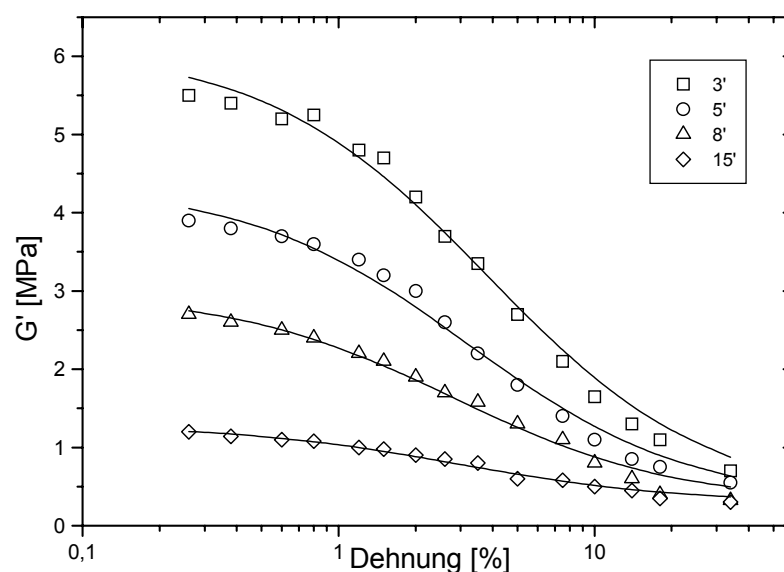


Abb. 5.9: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für U7000 mit TESP-Behandlung bei 120°C unter Variation der Mischzeit in SBR-1500

Die Auswertung der Fits ergibt, dass die Zahl der stabilen Ketten pro Volumen unabhängig von der Mischdauer ist, während die Zahl der instabilen Ketten sich mit zunehmender Mischzeit reduziert (Abb 5.10).

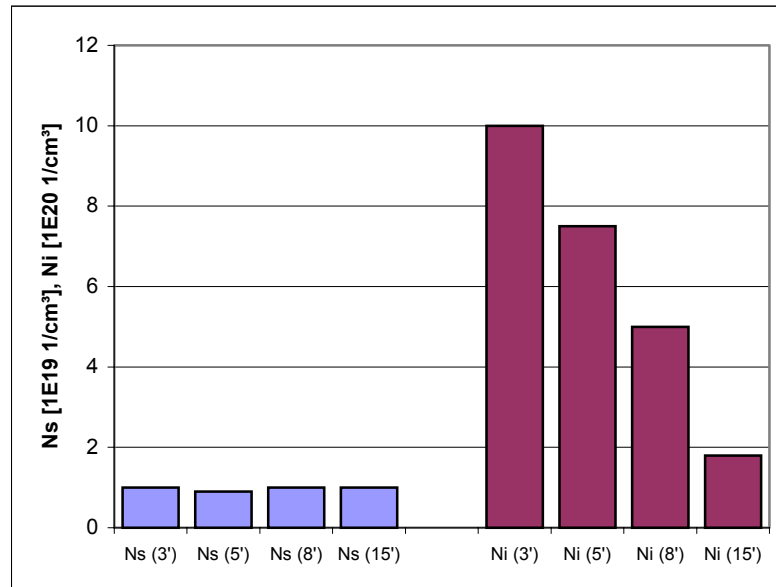


Abb. 5.10: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten an Silica mit TESPd-Behandlung bei 120°C unter Variation der Mischzeit in SBR-1500

Das Maximum der mechanischen Eigenschaften findet sich bei 3-4 Minuten Mischzeit. Danach erfolgt eine Abnahme. Maier [6] hat dazu die Molmasse als Funktion der Mischzeit bestimmt und eine Abnahme der Molmasse mit der Mischzeit gefunden. Große Polymerketten werden demnach durch den Mischvorgang zerkleinert. Die kleinen Moleküle aus dem Abbau der großen Ketten besetzen dann die Plätze der instabil gebundenen Ketten.

Führt man anschließend einen Quellversuch durch, um diese kleinen Moleküle auszuwaschen, so findet man nach der Quellung wieder die ursprüngliche Anzahl von instabil gebundener Ketten.

Die Abnahme der instabilen Ketten mit der Mischzeit ist also auf den Abbau der Polymerketten zurückzuführen.

5.1.2.4 Temperaturvariation

Zum Vergleich soll nun ein mit TESPd behandeltes U7000-SBR-System temperaturabhängig untersucht werden. Abbildung 5.11 zeigt den Verlauf des Speichermoduls für vier verschiedene Temperaturen. Eine Temperaturerhöhung führt wie auch bei rußgefüllten Systemen zu einer Verkleinerung des Speichermoduls im gesamten Dehnbereich.

Die Auswertung (Abb. 5.12) liefert genau wie bei der Temperaturvariation von rußgefüllten Systemen (Kap. 4.1.2.4) einen starken Rückgang der Zahl der instabil gebundenen Ketten. Die Zahl der stabil gebundenen Ketten reduziert sich ebenfalls.

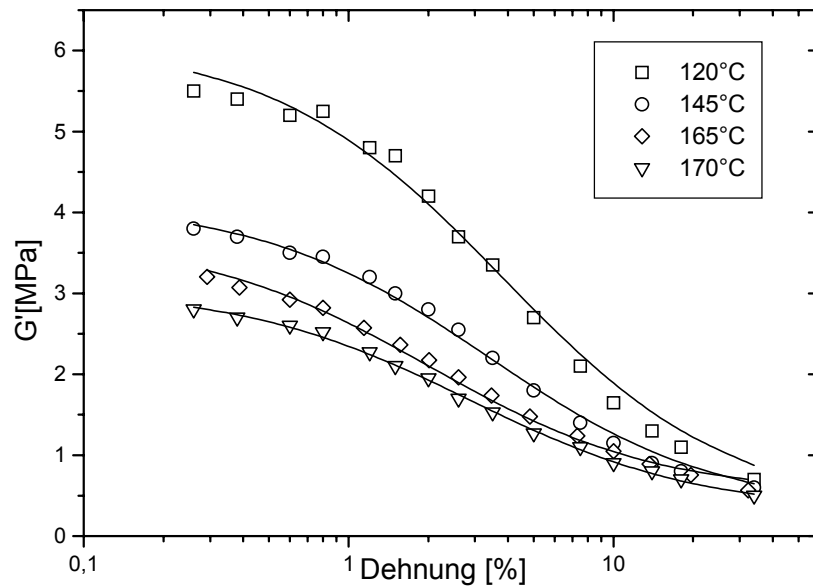


Abb. 5.11: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein mit TESPd behandeltes Silica-SBR-System unter Variation der Temperatur

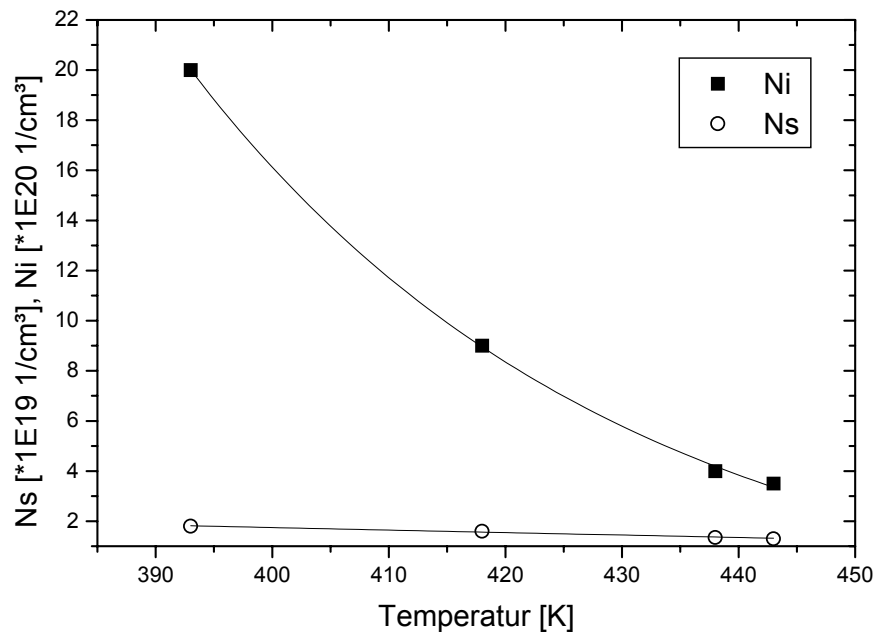


Abb. 5.12: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten eines mit TESPd behandelten Silica-SBR-Systems unter Variation der Temperatur

Die schwachen Bindungskräfte zwischen Kette und Polymer werden durch die thermische Belastung zusätzlich zusätzlich zur mechanischen destabilisiert.

Die Anpassung in Abb. 5.12 erfolgte analog dem Rußsystem mit einem exponentiellen Abfall erster Ordnung. Hieraus lässt sich wieder eine Arrheniusabhängigkeit von N_I ableiten, welche grafisch in Abbildung 5.13 dargestellt ist. Eine zusätzliche Variation der Mischzeit und deren Auswertung ermöglicht es, die Aktivierungsenergie genauer zu bestimmen.

Den Abbildungen 5.11 und 5.12 liegt dabei eine Mischdauer von drei Minuten zugrunde, während in Abb. 5.13 das Temperaturverhalten bei vier verschiedenen Mischzeiten dargestellt ist.

Die Aktivierungsenergie ist unabhängig von der Mischzeit, denn die Geraden besitzen nahezu identische Steigungen.

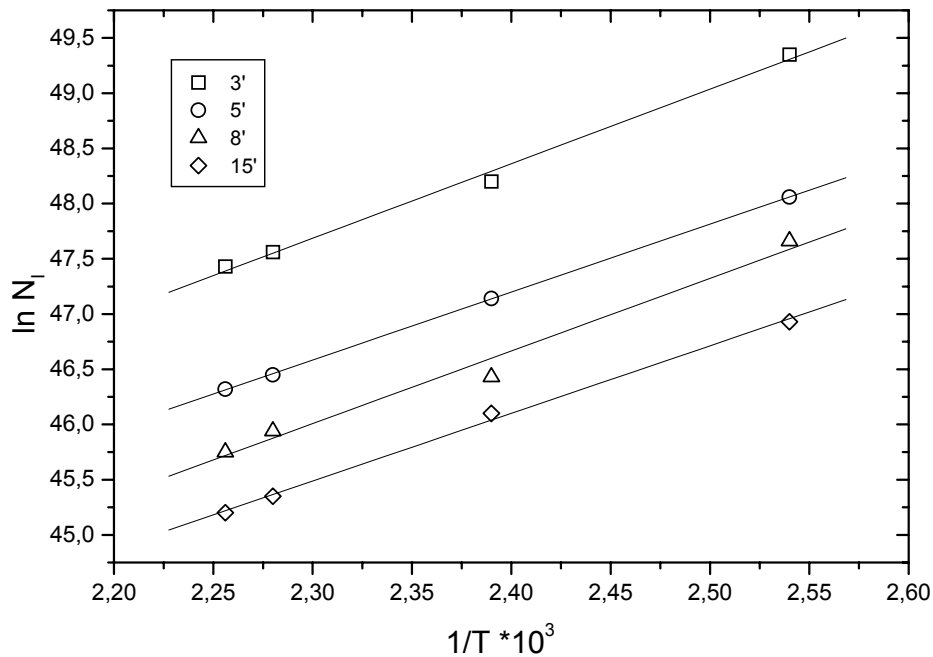


Abb. 5.13 Arrheniusplot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, die zum Ablösen einer Kautschukette von der Kieselsäureoberfläche benötigt wird.

Eine genaue Auswertung der Steigungen in Abb. 5.13 ergibt:

Mischzeit	β	E [eV]
3'	6.65	0.54
5'	6.05	0.49
8'	6.47	0.52
15'	6.02	0.48

Die Aktivierungsenergie für die Ablösung der instabil gebundenen Ketten von der Kieselsäuroberfläche beträgt also $0.50 \pm 0.05 \text{ eV}$. Dieser Wert liegt über dem der Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen ($0.15\text{-}0.26 \text{ eV}$) und ist bisher für Kieselsäure in der Literatur noch nicht bekannt. Für die erhöhte Aktivierungsenergie sind wohl teilweise die bifunktionalen Silane TESPd verantwortlich, mit der die Kieselsäure U7000 nachbehandelt wurde, denn eine nicht behandelte U7000 ist nur monofunktional mit der Matrix verknüpft.

Auf eine genaue Auswertung der Aktivierungsenergie der stabil gebundenen Ketten wurde verzichtet, da der Fehler durch die Anpassung bei großen Dehnungen größer als 10 Prozent wird. Eine Abschätzung liefert Werte zwischen von $E_S = 0.3 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Bei einer weiteren Messung wurde die Temperatur eines VN2-SBR-System variiert (Abb. 5.14, 5.15). VN2 ist eine weitverbreitete Standardkieselsäure, die hier ohne Silanisierung eingemischt wird. Da allerdings nur Messkurven zu drei Temperaturen vorliegen, erlaubt die Auswertung lediglich eine Abschätzung der Aktivierungsenergie bei dieser Standardkieselsäure.

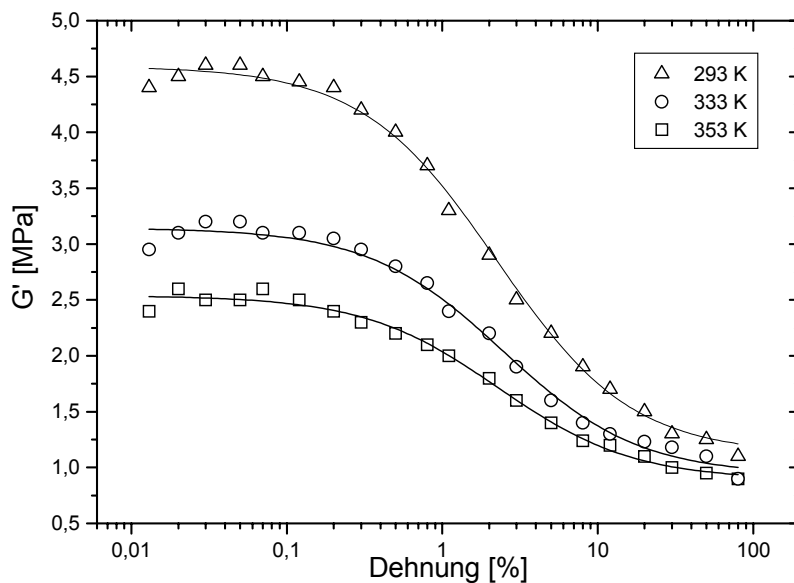


Abb. 5.14: Speichermodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein VN2-SBR-System unter Variation der Temperatur

Die dazugehörige Arrheniusauftragung zeigt Abbildung 3.15. Es finden sich zwei Geraden mit ähnlicher Steigung. Eine genaue Auswertung ergibt eine Aktivierungsenergie der instabilen Ketten von $0.22 \pm 0.03 \text{ eV}$, die der stabilen Ketten $0.17 \pm 0.02 \text{ eV}$, was im Bereich der Wasserstoffbrückenbindungen liegt.

Dieses Ergebnis muss allerdings noch durch weitere Temperaturmessungen bestätigt werden
 - in der Literatur waren derartige Messungen nicht zu finden.

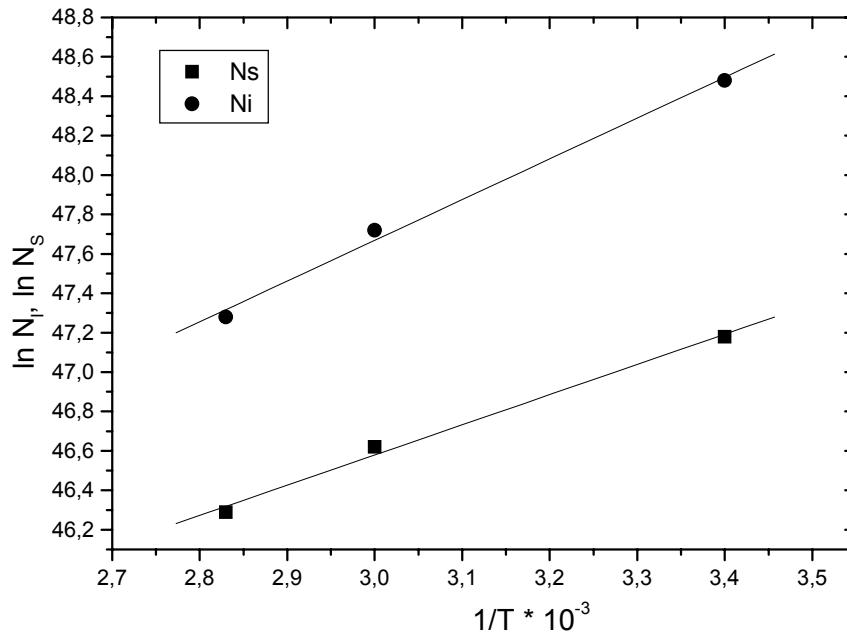


Abb. 5.15: Zahl der stabil und instabil gebundenen Ketten eines VN2-SBR-Systems unter Variation der Temperatur

5.2 Speicher- und Verlustmodul

Mittels der Gleichungen (15) und (18) soll auch bei Kieselsäuresystemen die Güte des neuen Modells getestet werden. Dazu werden Speicher- und Verlustmodul der Messungen aus Serie 6 angepasst (Abb. 5.16a,b). Der Parameter c wird wieder durch den Fit von G' ermittelt und für die Anpassung an G'' fest vorgegeben.

Alle Messdaten lassen sich gut anpassen, das Modell liefert auch für Kieselsäure eine konsistente Beschreibung.

Zusammenfassend lässt sich somit folgern, dass auch in vulkanisierten silicagefüllten Kautschuksystemen die instabil gebundenen Ketten an der Fülleroberfläche bei kleinen Dehnungen den Hauptbeitrag zum Speicher- und damit zum Gesamtmodul beitragen. Die stabil gebundenen Ketten tragen nur unwesentlich zum Gesamtmodul bei.

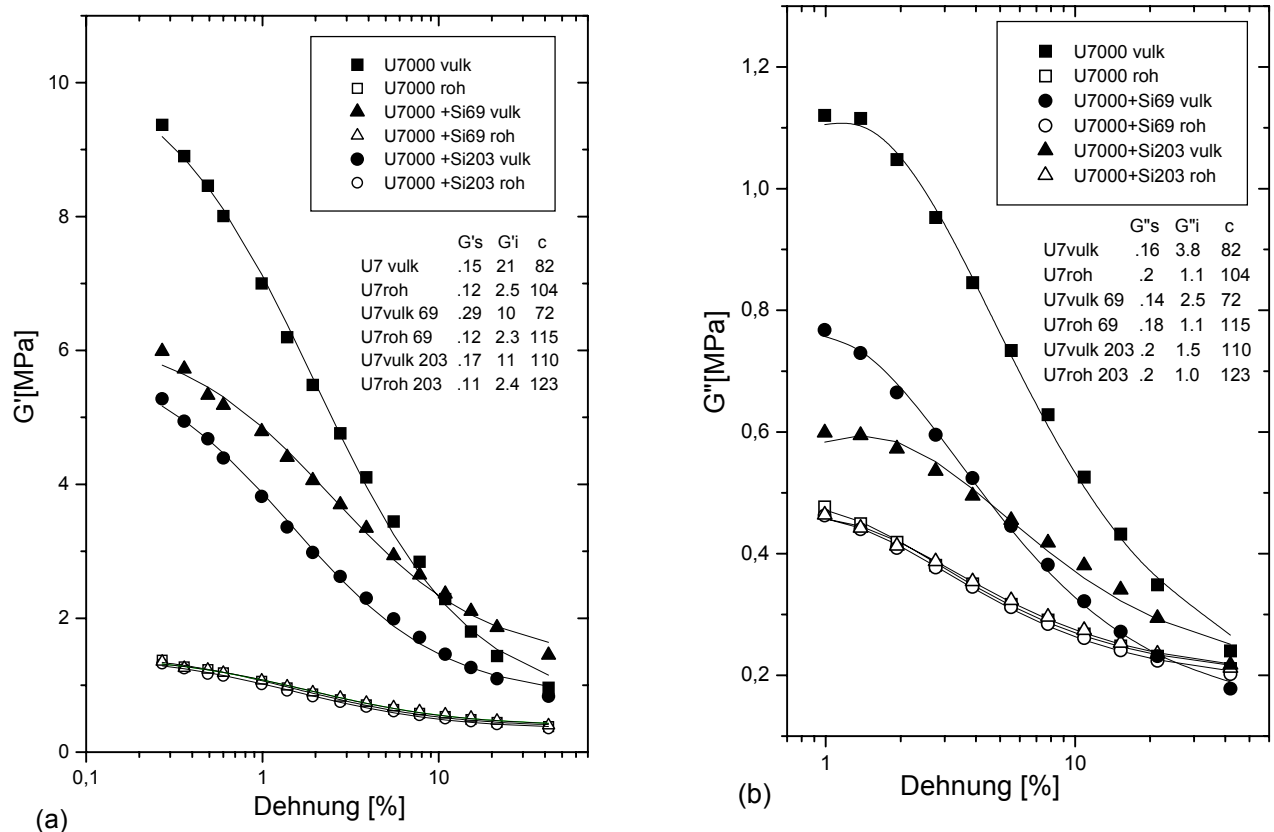


Abb. 5.16a/b: Speicher-/Verlustmodul in Abhängigkeit von der Dehnung für ein mit verschiedenen Silica gefülltes SBR-System als Vulkanisat und Rohmischung

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse von kieselsäuregefüllten Systemen

Die Anwendung des Modells der variablen Netzbogendichte ist auf den Füllstoff Kieselsäure ohne Einschränkungen möglich. Dieses Modell liefert unabhängig von der Variation der Partikelgröße, der Mischzeit, der Zahl der Messungen usw. stets eine gute Anpassung und damit eine in sich konsistente molekulare Interpretation des Payneeffekts.

Die in diesem Kapitel ausgewerteten Messdaten können exakt angepasst werden und die Interpretation der Parameter ist als in sich konsistent zu bezeichnen. Der Fehler in den Anpassparametern ist mit dem der Messfehler gleichzusetzen und beträgt abhängig von der Amplitude zwischen einem und zehn Prozent [2,8].

Kieselsäureteilchen werden durch eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Bindungsenergie von ca. 0.2 eV (VN2) bis 0.5 eV (U7000 mit TESP) mit der Kautschukette verknüpft.

6. Ein neues Materialgesetz für Elastomere

Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und dem Füllstoff lassen im Rahmen des Modells der variablen Netzbogendichte Energieänderungen zu. Dies liegt dem im Folgenden vorgestellten Ansatz eines Materialgesetzes für Elastomere zugrunde, welcher eine Neuerung hinsichtlich der in der Literatur vorhandenen anderen Materialgesetze für Elastomere darstellt.

Dieses Gesetz enthält einen Term, der die Fähigkeit des Netzwerks berücksichtigt, während des Deformationsprozesses Energie durch intermolekulare Wechselwirkungen zu speichern. Nach einer theoretischen Einführung, in der die energetische Wechselwirkung bei der Deformation anhand eines einfachen Modellsystems entwickelt wird, soll die neue phänomenologische Funktion vorgestellt werden. Anschließend lassen sich Zug-Dehnungs-Beziehungen z.B. für die uniaxiale und equibiaxiale Dehnung und die Scherung aufstellen und an experimentelle Messungen anpassen.

6.1 Motivation

Aktuell steht die verarbeitende Industrie vor dem Problem, dass nach der Aufnahme einer Zug-Dehnungskurve mit dem daraus bestimmten Elastizitätsmodul bis jetzt keine Vorhersage für die verschiedenen anderen Zug-, Kompressions- bzw. Scherungskurven desselben Materials möglich ist. Die verwendeten Modelle, wie in den Abbildungen 6.1 und 6.2 zu sehen, sind teilweise nicht in der Lage, eine einfache Zug-Dehnungskurve korrekt anzupassen [46-49]. Ansätze wie das Röhrenmodell [50,51], die Modelle der Segmentfluktuationen [52,53] oder die Modelle, die auf Phantomnetzwerken [54,55] beruhen, vermögen es nicht, dieses Problem zu lösen. Auch aktuelle gute Ansätze [56-58] bleiben verbesserungsbedürftig.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die in den vorhandenen Modellen zur Beschreibung des Zug-Dehnungsverhaltens von Elastomeren eingeführten Konstanten und Parameter meist phänomenologischer Natur sind, diese also keinen physikalischen Hintergrund besitzen und somit deren Variation kaum interpretiert werden kann.

Nicht zuletzt stellen die aktuellen komplexen Materialgesetze mit teilweise mehr als einem Dutzend Parametern eine große Herausforderung und enormen Aufwand für die Entwickler von Finite-Element-Programmen in der verarbeitenden Industrie dar – Grund genug also, ein vom Grundansatz neues, einfaches Materialgesetz zu entwickeln, dessen Parameter physikalisch sinnvoll interpretiert werden können.

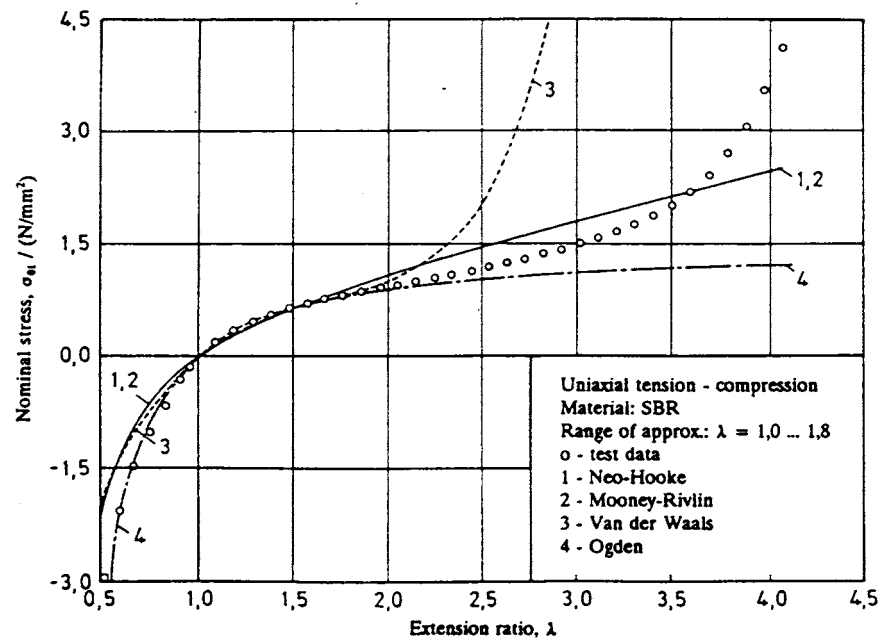


Abb. 6.1: Auswahl verschiedener Modellansätze zur Beschreibung einer Zug-Dehnungskurve. Im Anpassbereich bis $\lambda=1 \dots 1,8$ werden die experimentellen Daten sehr gut wiedergegeben. Bei höheren Dehngraden kommt es zu massiven Abweichungen. Die Modelle 1 und 2 verwenden den rein entropischen Neo-Hooke-Ansatz; Modell 3 und 4 basieren auf der van-der-Waals Wechselwirkung zur Beschreibung der Inneren Energie, vgl. auch mit Abb.6.5 [59-61].

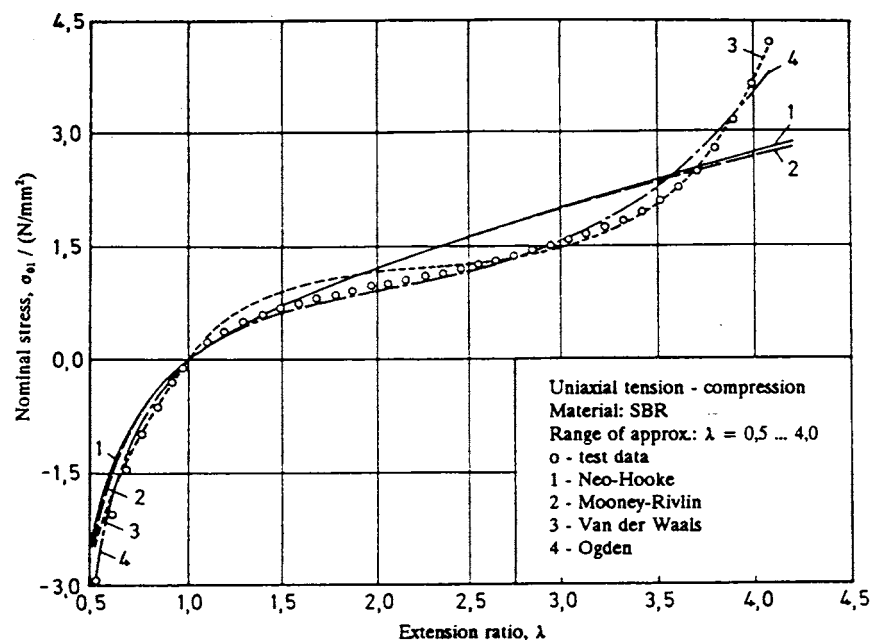


Abb. 6.2: Die gleichen Modellansätze wie in 6.2, nur mit größerem Anpassbereich: alle Modelle zeigen in verschiedenen Dehnbereichen teilweise beträchtliche Abweichungen von der experimentellen Messung. Insgesamt ist der Van-der-Waals-Ansatz als der beste zu werten.

6.2 Basisidee

Ausgangspunkt für folgende Überlegung ist die Annahme, dass die Deformation eines Kautschuksystems zu intermolekularen Energieänderungen führt.

In einer Flüssigkeit ist dies nicht der Fall, da die sich die Moleküle selbst rearrangieren können, wobei der energetische Zustand lokal dem des undeformierten Zustands ähnelt. Mit anderen Worten: die Abstandsverteilung der Moleküle ändert sich während der Deformation nicht.

Sind die Moleküle jedoch nicht in der Lage, sich zu rearrangieren, weil sie sich in einem vernetzten System befinden, treten Energieänderungen innerhalb des Systems auf.

In Kautschuksystemen verhindern Verschlaufungen und die Vernetzung des Systems Positionsänderungen von Molekülen in dem Nahbereich der physikalischen und chemischen Kontakte. Durch Zugabe von Füllstoffen wie Ruß oder Kieselsäure werden weitere Vernetzungspunkte in das System eingebracht, lokale Inhomogenitäten im gesamten System sind die Folge. Daher ist es sinnvoll, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für energetische Änderungen in einem Kautschuksystem anzunehmen.

In Abbildung 6.3 werden die möglichen Wechselwirkungen grafisch verdeutlicht. Auf der linken Seite gleiten zwei Kautschukketten ohne Energieänderung voneinander ab, wenn die Probe in Pfeilrichtung gedehnt wird.

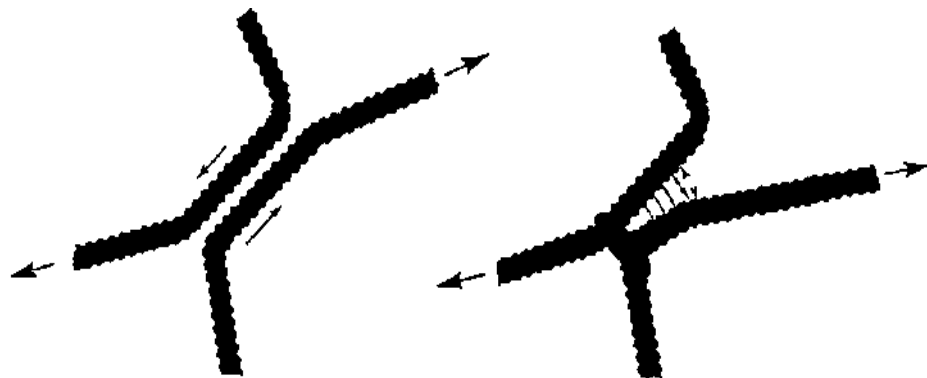


Abb. 6.3: Unterschiedliche Wechselwirkungen innerhalb eines Gummis bei Dehnung in Pfeilrichtung
links: die beiden Ketten gleiten verlustfrei ab;
rechts: durch einen Netzpunkt treten Abstandsänderungen auf.

Rechts dagegen wird das Abgleiten durch einen Netzpunkt, der beide Ketten verbindet, verhindert. Dabei kommt es lokal zwischen beiden Kautschukketten zu Abstands- und damit zu Energieänderungen.

6.3 Modellüberlegung

Um die anschließend definierte Energiefunktion für die Deformation zu begründen, sei an dieser Stelle eine semimikroskopische Überlegung angeführt. Dazu werden einige Annahmen gemacht, die am Beispiel einer uniaxialen Dehnung dargestellt werden. Es wird dabei nur die energetische Wechselwirkung eines einfachen Modellsystems diskutiert [62].

Diese Annahmen lauten:

- Ausgangspunkt sei ein homogener, isotroper, von wechselwirkenden Punkten angefüllter Körper.
- Um eine „amorphe“, statistische Verteilung der Punkte zu erhalten, seien die Nächste-Nachbar-Abstände poissonverteilt.
- Zwischen den Punkten wirke eine van-der-Waals Wechselwirkung.
- Die Verstreckung erfolge affin und unter Volumenkonstanz in z-Richtung.

Die van-der-Waals Wechselwirkung wird durch ein Morsepotential $u(r)$ modelliert, wobei r den Abstand zum nächsten Nachbarn angibt. Der Abstand ist so normiert, dass das Minimum des Morsepotentials bei 1 liegt.

$$u(r) = (1 - \exp(-k(1-r)))^2 - 1 \quad (22)$$

k wird dabei willkürlich auf 2 gesetzt.

Die Poisson-Verteilung der nächsten Nachbarn wird wie folgt in Kugelkoordinaten angesetzt:

$$P(r, \lambda) = r'^3 \exp(-2r') \quad (23)$$

r' ist dabei

$$r' = r \sqrt{\frac{1}{\lambda^2} \cos^2 \vartheta + \lambda \sin^2 \vartheta} \quad (24)$$

mit $\lambda = \frac{l}{l_0}$: Dehngrad. l ist dabei die Länge nach der Dehnung, l_0 die Ausgangslänge.

Im ungedehnten Fall ist $\lambda=1$.

r' ergibt sich dabei aus $r' = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$ und der Bedingung einer affinen uniaxialen Deformation.

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{\sqrt{\lambda}} x' \\ y &= \frac{1}{\sqrt{\lambda}} y' \\ z &= \lambda z' \end{aligned} \quad (25)$$

Die Änderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit dem Abstand in Abhängigkeit von der Dehnung wird in Abbildung 6.4 demonstriert. Man sieht, dass sich das Wahrscheinlichkeitsmaximum mit zunehmender Dehnung hin zu größeren Abständen verschiebt. Gleichzeitig wird die Wahrscheinlichkeitskurve flacher und breiter.

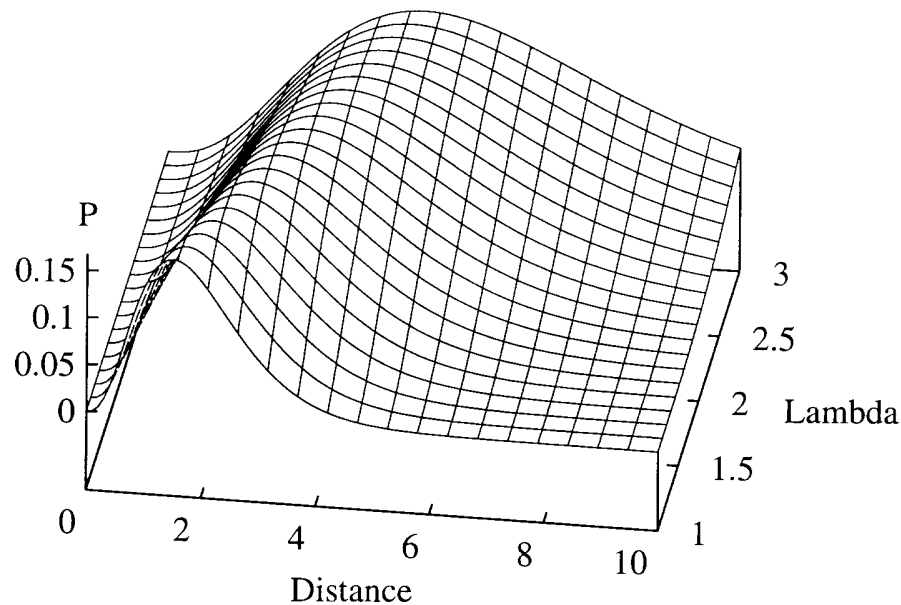


Abb. 6.4: Änderung der Wahrscheinlichkeitsverteilung zweier benachbarter Punkte in Abhängigkeit von ihrem Abstand und der Dehnung des Systems.

Nun ist noch die Änderung der Inneren Energie $U(\lambda)$ zu berechnen. Diese ergibt sich aus Differenz der Inneren Energien $I(\lambda)$ und $I(\lambda-1)$ mit

$$\begin{aligned} I(\lambda) &= \int P(r, \lambda) u(r) d^3 r \\ &= \int P(r, \lambda) u(r) r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \end{aligned} \quad (26)$$

Eine analytische Integration scheint nicht möglich, daher wurde eine NAG-Routine verwendet [66]. Die sich ergebende Energieänderung zeigt Abbildung 6.5 als durchgezogene Linie (a).*

Der Energieverlauf ist durch ein Minimum charakterisiert, sie wird null im ungedehnten Fall.

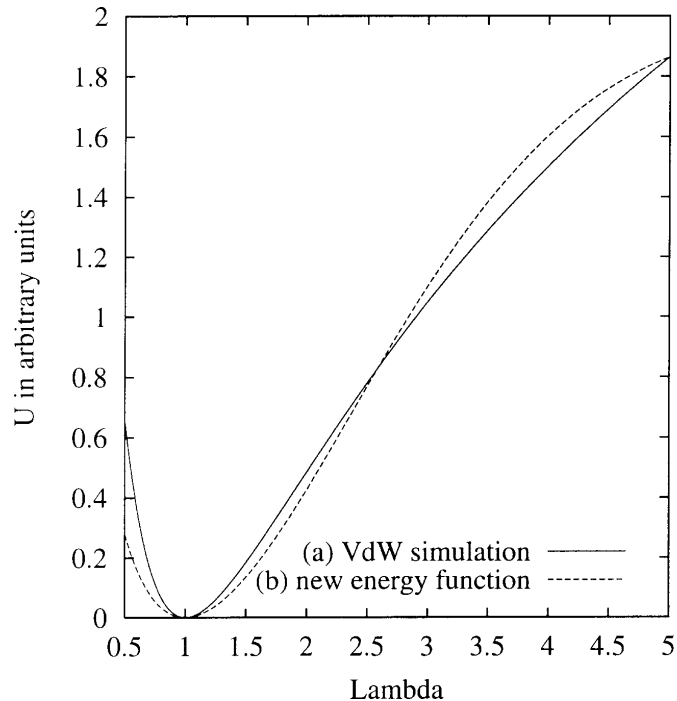


Abb. 6.5: Vergleich zwischen dem simulierten Van-der-Waals Modell (a) und der neuen Energiefunktion (b)

Wird die modellierte Probe komprimiert, so steigt die Energie rapide an. Bei Dehnung erfolgt ebenfalls ein starker Anstieg, welcher allerdings hin zu sehr großen Dehnungen ($\lambda > 7$) in ein konstantes Niveau mündet. Dieses Verhalten ist ähnlich dem eines Dissoziationsprozesses. Mit zunehmender Dehnung verlassen nämlich die interagierenden Punkte ihr „Zusammenhaltepotential“, eine weitere Dehnung hat dann keine Erhöhung der inneren Energie zur Folge.

Bevor die neue Energiefunktion vorgestellt wird, sei die Anmerkung erlaubt, dass obige Ausführung ein sehr vereinfachtes Modell zur Grundlage hat. Das Wesentliche hierbei ist eine Verteilungsfunktion der interagierenden Abstände, welche in der Größenordnung vergleichbar mit dem Wechselwirkungspotential sind. Während des Deformationsprozesses wird diese Verteilung quasi durch das Potential geschoben und damit die Energieänderung herbeigeführt.

* die gestrichelte Linie (b) wird später diskutiert.

6.4 Die neue Energiefunktion

Aus kontinuumsmechanischer Sicht sollte ein Energiefunktional für die Deformationsenergie von den Eigenwerten oder Invarianten des Dehnungstensors (λ_{ij}) abhängig sein, um die Energieerhaltung zu garantieren und unabhängig von Koordinatentransformationen zu sein:

$$(\lambda_{ij}) = \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \quad (27)$$

Durch Kombination der Invarianten $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ lassen sich wieder drei unabhängige neue Invarianten I_1, I_2, I_3 erzeugen:

$$\begin{aligned} I_1 &= \lambda_x + \lambda_y + \lambda_z \\ I_2 &= \lambda_x \lambda_y + \lambda_y \lambda_z + \lambda_z \lambda_x \\ I_3 &= \lambda_x \lambda_y \lambda_z \end{aligned} \quad (28)$$

I_1 ist die Spur des Tensors, I_3 stellt das Spatprodukt oder Volumen ($=V/V_0$) des Dehnungstensors dar. Für I_2 existiert keine anschauliche Begründung.

Nimmt man als Nebenbedingung Volumenkonstanz an, d.h. $\lambda_x \cdot \lambda_y \cdot \lambda_z = 1$, so reduzieren sich diese drei Invarianten auf zwei. Folgende weitere Kombinationen dieser zwei Invarianten haben sich als sinnvoll herausgestellt:

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 \\ J_2 &= \frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2} \end{aligned} \quad (29)$$

Im verallgemeinerten Hookeschen System ist die Energie eine Erhaltungsgröße. Daher darf sie sich unter Koordiantentransformation nicht ändern. Es ist daher sinnvoll, die Energie als Funktion der Invarianten aufzufassen, da damit automatisch die Transformationsunabhängigkeit garantiert ist.

Für die neue Energiefunktion W_{AB} pro Einheitsvolumen wurde die Invariante J_1 gewählt.

$W_{AB}(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$ beinhaltet nun die intermolekularen Wechselwirkungen und schreibt sich wie folgt:

$$W_{AB}(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z) = \frac{1}{2} \cdot A \left\{ 1 - \exp \left[-B(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \right] \right\} \quad (30)$$

A und B stellen Anpassparameter dar. $1/2$ A kann hierbei als effektive Dissoziationsenergie aufgefasst werden, B beschreibt die effektive Reichweite der Wechselwirkung.

Die Funktion ist sowohl in Kompression als auch in Dehnung anwendbar und zeigt, bezogen auf den uniaxialen Fall, qualitativ das gleiche Verhalten wie das oben durchgerechnete Modellsystem, das die Motivation für diese Funktion darstellt (siehe Abbildung 6.5 Graph b).

6.5 Die Entropiefunktion

Aus der statistischen Theorie der Netzwerke wird das Neo-Hookesche Modell abgeleitet. Es belegt die Annahme, dass die freie Helmholtz-Energie pro Volumen aus rein entropischen Ursachen resultiert.

Das Ergebnis schreibt sich:

$$W_{Nk_B T}(J_1) = \frac{1}{2} Nk_B T \cdot (J_1 - 3) = \frac{1}{2} Nk_B T \cdot (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (31)$$

wobei N die Zahl der Subketten pro Volumen, k_B die Boltzmann Konstante und T die Temperatur ist.

Vernachlässigt ist hierbei das Eigenvolumen innerhalb des Netzwerks. Um ein möglichst einfaches Ergebnis zu erhalten, folgen wir dem 3-Ketten-Modell von James & Guth [67] und verwenden die sogenannte Langevin-Näherung für die Entropie s einer Einzelkette [68]:

$$s = const - nk_B \left(\frac{\lambda}{n^{1/2}} \beta + \ln \frac{\beta}{\sinh \beta} \right); \quad \beta = L^{-1} \left(\frac{\lambda}{n^{1/2}} \right) \quad (32)$$

Für eine Einzelkette im Elastomer wird λ definiert als $\lambda = r/r_o$, wobei r den Faden-End-zu-End-Abstand und $r_o = n^{1/2}l$ die undeformierte Knäuelgröße darstellen (n ist die Zahl der statistischen Segmente pro Kette, l die Länge eines Segments). L^{-1} ist die inverse Langevin Funktion. Als maximal mögliche Dehnung eines Netzwerks ergibt sich:

$$\lambda_{\max} = n^{1/2}$$

Die Entropie pro Volumen für das gesamte Netzwerk schreibt sich nach dem 3-Ketten-Modell dann wie folgt:

$$S = \frac{n}{3} (s_x + s_y + s_z) \quad (33)$$

mit

$$s_{x,y,z} = \text{const.} - nk_B \left[\frac{\lambda_{x,y,z}}{\lambda_{\max}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{x,y,z}}{\lambda_{\max}} \right) + \ln \frac{L^{-1}(\lambda_{x,y,z} / \lambda_{\max})}{\sinh L^{-1}(\lambda_{x,y,z} / \lambda_{\max})} \right] \quad (34)$$

Der Beitrag zur freien Helmholtz-Energie aufgrund der Energieänderungen des Netzwerks folgt dann aus $W_{NkT} = -TS$.

6.6 Zug-Dehnungs-Gesetze

Um nun die entsprechenden Zug-Dehnungsbeziehungen zu erhalten, ist es nötig, obige Energiefunktionen miteinander zu kombinieren und hinsichtlich der verschiedenen Randbedingungen von λ zu differenzieren.

$$\begin{aligned} W &= W_{AB} + W_{NkT} \\ \sigma &= \left(\frac{\partial W}{\partial \lambda} \right) = \sigma_{AB} + \sigma_s \end{aligned} \quad (35)$$

Differenziation von W_{AB} nach λ ergibt:

$$\sigma_{AB} = AB \left(\sum_{i=x,y,z} \frac{\partial \lambda_i^2}{\partial \lambda} \right) \exp(-B(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)) \quad (36)$$

Differenziation von W_{NkT} nach λ ergibt:

$$\sigma_s = \frac{Nk_B T}{3} \lambda_{\max} \left[\sum_{i=x,y,z} \frac{\partial \lambda_i}{\partial \lambda} L^{-1} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_{\max}} \right) \right] \quad (37)$$

wobei noch die Langevinfunktionen für die verschiedenen Randbedingungen zu berechnen sind. Betrachten wir dazu die Reihenentwicklung der inversen Langevinfunktion:

$$L^{-1}(x) = 3x + \frac{9}{5}x^3 + \frac{297}{175}x^5 + \frac{1539}{875}x^7 + \dots \quad (38)$$

Trägt man nun die ersten zwei bis vier Terme dieser Reihenentwicklung mit willkürlichen Parametern graphisch auf (Abbildung 6.6), so erkennt man, dass mindestens vier Terme nötig sind, um den Wert λ_{max} , der ja den Reißpunkt der Probe festlegt, richtig zu beschreiben.

In den folgenden Zug-Dehnungsgesetzen werden daher immer vier Langevin-Korrekturterme berücksichtigt.

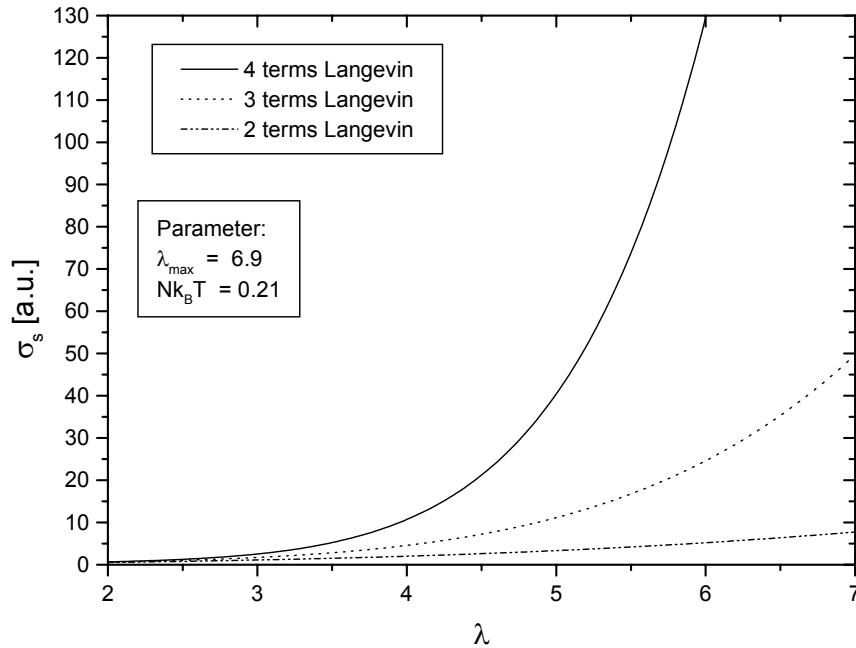


Abb. 6.6: Zug-Dehnungsbeziehungen mit zwei, drei und vier Langevin-Korrekturtermen: erst bei einer Berücksichtigung von vier oder mehr Termen wird λ_{max} nicht erreicht.

Nach diesen allgemeinen Termen sollen im folgenden die Ergebnisse für drei verschiedene Dehnungen, nämlich uniaxiale, equi-biaxiale Dehnung und Scherung berechnet werden.

I) Für den **uniaxialen Fall** gelten folgende Randbedingungen:

$$\lambda_x = \lambda, \lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (39)$$

Damit errechnet sich die Spannungs-Dehnungsbeziehung mit vier Langevin-Korrekturtermen zu :

$$\begin{aligned} \sigma = & AB \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \exp \left(-B \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right) \\ & + Nk_B T \left(\lambda - \lambda^{-2} + \frac{3}{5\lambda_{max}^2} (\lambda^3 - \lambda^{-3}) + \frac{99}{175\lambda_{max}^4} (\lambda^5 - \lambda^{-4}) + \frac{513}{875\lambda_{max}^6} (\lambda^7 - \lambda^{-5}) \right) \end{aligned} \quad (40)$$

Für kleine Dehnungen $\varepsilon = \lambda - 1$ folgt:

$$\sigma(\varepsilon) = 3(AB + Nk_B T)\varepsilon \quad (41)$$

II) Bei der **equibiaxialen Dehnung** liegen die Randbedingungen

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda, \lambda_z = \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \quad (42)$$

vor. Analog ergibt sich die entsprechende Spannungs-Dehnungsbeziehung zu:

$$\begin{aligned} \sigma = & 2AB \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^5} \right) \exp \left(-B \left(2\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^4} - 3 \right) \right) \\ & + 2Nk_B T \left(\lambda - \lambda^{-5} + \frac{3}{5\lambda_{\max}^2} (\lambda^3 - \lambda^{-9}) + \frac{99}{175\lambda_{\max}^4} (\lambda^5 - \lambda^{-13}) + \frac{513}{875\lambda_{\max}^6} (\lambda^7 - \lambda^{-17}) \right) \end{aligned} \quad (43)$$

Für kleine Dehnungen $\varepsilon = \lambda - 1$ folgt:

$$\sigma(\varepsilon) = 6(AB + Nk_B T)\varepsilon \quad (44)$$

III) Im Falle einer **Scherung** hat man folgende Randbedingungen:

$$\lambda_x = \lambda, \lambda_y = 1, \lambda_z = \frac{1}{\lambda_1} \quad (45)$$

Damit errechnet sich für die Scherung:

$$\begin{aligned} \sigma = & AB \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^3} \right) \exp \left(-B \left(\lambda^2 + \frac{1}{\lambda^2} - 2 \right) \right) \\ & + Nk_B T \left(\lambda - \lambda^{-3} + \frac{3}{5\lambda_{\max}^2} (\lambda^3 - \lambda^{-5}) + \frac{99}{175\lambda_{\max}^4} (\lambda^5 - \lambda^{-7}) + \frac{513}{875\lambda_{\max}^6} (\lambda^7 - \lambda^{-9}) \right) \end{aligned} \quad (46)$$

Für kleine Dehnungen $\varepsilon = \lambda - 1$ folgt:

$$\sigma(\varepsilon) = 4(AB + Nk_B T)\varepsilon \quad (47)$$

Betrachtet man die Ergebnisse für kleine Dehnungen genauer, so ist festzuhalten, dass sich der Modul eines Kautschuksystems aus der Summe des sogenannten energetischen Moduls AB und des entropischen Moduls $Nk_B T$ zusammensetzt. λ_{max} bestimmt den Upswing der Zug-Dehnungskurve bei großen Dehnungen.

Zu beachten ist desweiteren, dass obige Zug-Dehnungsbeziehungen keinerlei Einschränkungen für Kompression oder Dehnung beinhalten und somit der gesamte Dehnbereich durch eine einzige Fitfunktion abgedeckt wird.

In allen drei aufgeführten Zug-Dehnungsbeziehungen sind A , B , λ_{max} und $Nk_B T$ die Anpassparameter. Auffällig an den oben berechneten Endformeln ist ihre große Ähnlichkeit. Unterschiede sind nur in den Vorfaktoren oder in den Exponenten zu sehen.

Abbildung 6.7 zeigt nun für den uniaxialen Fall eine Auftragung des entropischen und energetischen Spannungsanteil der Gl. (40).

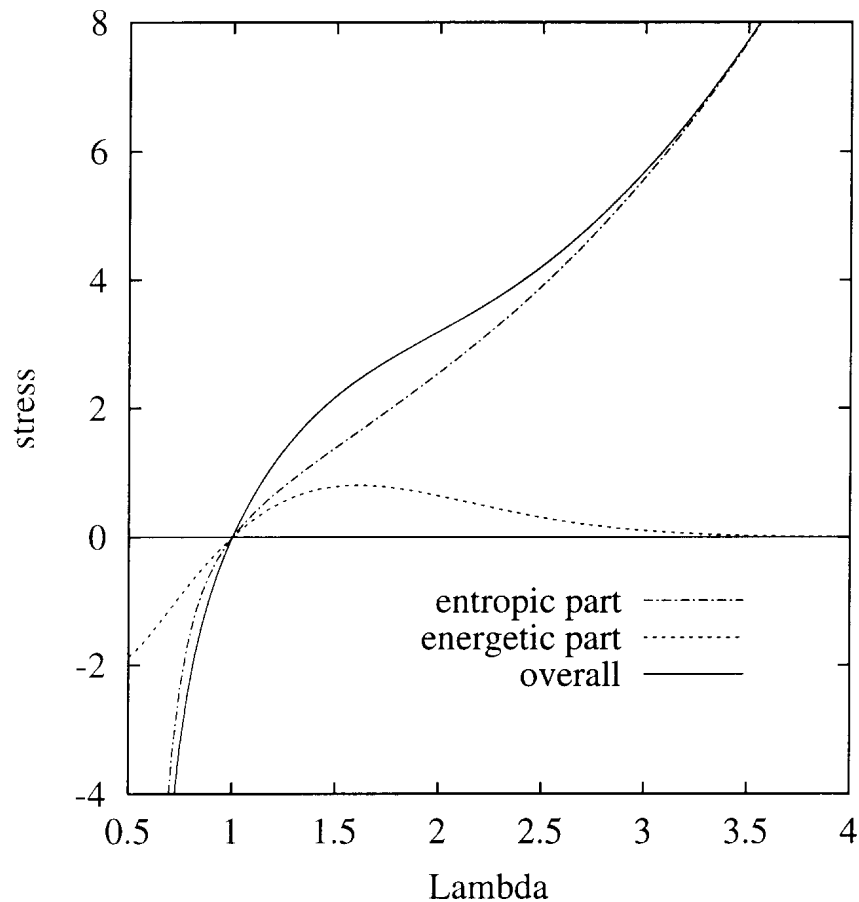


Abb. 6.7: Zusammensetzung einer Zug-Dehnungskurve aus den einzelnen Energiefunktionen für den uniaxialen Fall.

Der energetische Anteil zeigt bei kleinen Dehnungen ein Maximum, da in diesem Bereich nach obigen Modellvorstellungen energetische Wechselwirkungen anzunehmen sind. Hin zu sehr großen Dehnungen nähert sich dieser gegen null. Dies entspricht der obigen Modellvorstellung eines Dissoziationsvorgangs.

Die Summe aus energetischem und entropischem Spannungsanteil kommt einer typischen Zug-Dehnungskurve für den uniaxialen Fall schon sehr nahe. Dies gilt auch für den Kompressionsbereich.

6.7 Anpassen an das Experiment

Falls ein kompletter Parametersatz bekannt ist, z.B. durch Aufnahme und Auswertung einer uniaxialen Zug-Dehnungs-Kurve, so sollte dieser Parametersatz alle anderen Kraft-Dehnungskurven wie die der uniaxialen Kompression, der equibiaxialen Dehnung und der Scherung richtig vorhersagen.

Um diese Prognose zu verifizieren, sind Messdaten eines Systems nötig, bei dem alle Deformationsarten vorhanden sind. Die einzigen Messungen finden sich bei Treloar (Abbildung 6.8) [69].

Diese Messreihen, die an ungefülltem vernetzten Naturkautschuk durchgeführt wurden, sind untereinander nicht völlig unabhängig, denn die Kompressionsdaten wurden aus einer equibiaxialen Dehnungsmessung gewonnen. Daraus ergibt sich aber sofort, dass eine korrekte Beschreibung der Kompressionsdaten automatisch eine gute Beschreibung der equibiaxialen Messung zur Folge hätte.

Zu beachten ist außerdem eine weitere Randbedingung, die dieses Naturkautschuksystem mit sich führt. Der Gesamtmodul $G=AB+Nk_B T$, der sich bei diesem System zu etwa gleichen Teilen aus dem energetischen Modul und dem entropischen Modul zusammensetzt, ist mit 0.39Mpa festgelegt.

In Abbildung 6.8 erkennt man nun, dass ein einziger Parametersatz alle experimentellen Daten sehr gut beschreiben kann.

Zusätzlich wird die Randbedingung des Gesamtmoduls erfüllt. Die vier verwendeten Parameter unterliegen einem physikalisch sinnvollen Modell, wobei λ_{max} von der Zahl der Terme in der Langevin-Erweiterung abhängt. Ist also der Parametersatz aus einer Messung bekannt, können die jeweiligen anderen Messungen mit einem Fehler von weniger als fünf Prozent vorhergesagt werden.

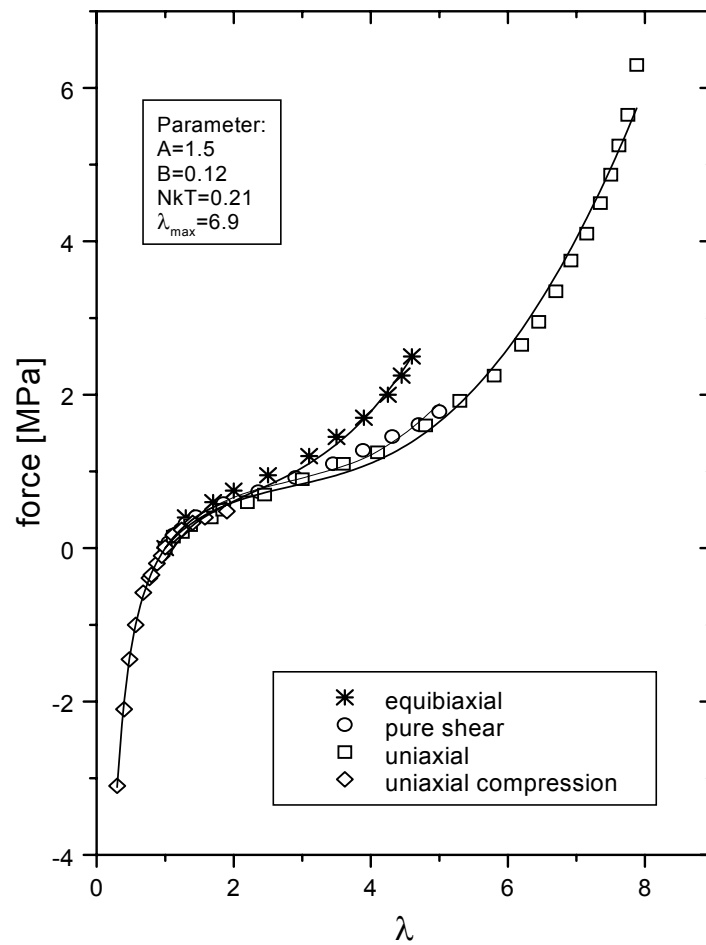


Abb. 6.8: Anpassung verschiedener Zug-Dehnungskurven ungefüllten Naturkautschuks mit ein und demselben Parametersatz

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der gewählte energieelastische Ansatz im neuen Materialgesetz experimentell gewonnene Deformationskurven exakt beschreiben kann. Die Langevin-Korrektur erlaubt es, den Upswing bei sehr großen Dehngraden korrekt wiederzugeben.

7. Erweiterung und Test des neues Materialgesetzes

Der Einfluss der Füllerpartikel und die Temperaturabhängigkeit sind bis jetzt im Materialgesetz aus dem letzten Kapitel noch nicht explizit berücksichtigt. Mit dem Modell der variablen Netzbogendichte gelingt eine detaillierte Beschreibung der Netzbogendichte N . Der entropische Anteil des Gesamtmoduls $Nk_B T$ soll also nicht mehr als **ein** Parameter behandelt, sondern in die entsprechende Anteile N_c , N_s , und N_i aufgespalten werden. Die verschiedenen Netzbogendichten beschreiben dann den Einfluss der Füllerpartikel, während die Temperatur T dann als explizite Messgröße behandelt wird.

7.1 Erweiterung und Vereinfachung des Materialgesetzes

P. Maier konnte in seiner Dissertation eine Arrhenius-Abhängigkeit der stabilen und instabilen Netzbogendichten von rußgefüllten Kautschuken nachweisen [6]. Die durch Temperaturvariation gewonnenen Punkte in Abbildung 7.1 liegen im Falle der instabilen Netzpunkte auf einer Geraden.

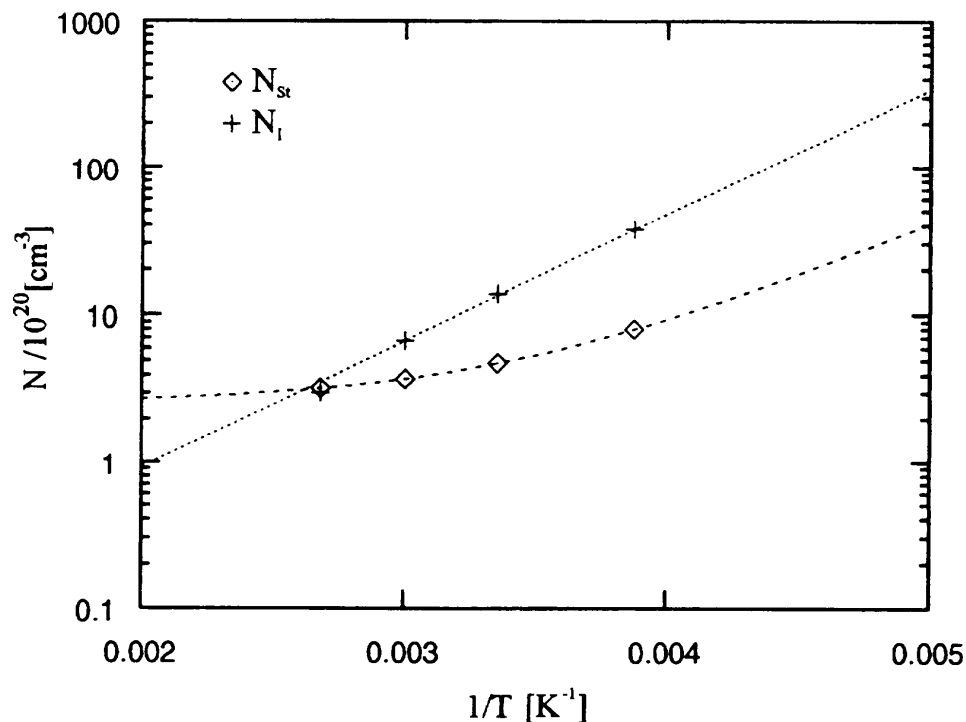


Abb. 7.1: Arrheniusplot der stabilen und instabilen Netzbogendichten. Wird von N_s der Anteil der chemisch gebundenen Netzbögen N_c abgezogen, ergibt sich ebenfalls eine Gerade. Aus [6].

Es muß daher für diese gelten:

$$N_I(T) = N_{I_0} e^{\frac{E_I}{k_B T}} \quad (48)$$

Die gekrümmte Kurve für die stabilen Netzbogendichten in Abb. 7.1 lässt sich mit der Gleichung $N_{CS}(T) = N_C + N_S(T)$ anpassen, wobei auch hier gilt:

$$N_S(T) = N_{S_0} e^{\frac{E_S}{k_B T}} \quad (49)$$

N_C ist dabei der temperaturunabhängige Anteil der chemisch gebundenen Netzbögen. E_S und E_I sind die Aktivierungsenergien für die Ablösung der stabilen bzw. instabilen Netzbögen von der Fülleroberfläche, N_{S_0} und N_{I_0} stellen temperaturunabhängige Basisgrößen dar.

Damit schreibt sich der entropische Anteil des Gesamtmoduls wie folgt:

$$G(\gamma, T) = k_B T \left(N_C + N_{S_0} e^{\frac{E_S}{k_B T}} + N_{I_0} e^{\frac{E_I}{k_B T}} \frac{1}{1 + c\gamma} \right) \quad (50)$$

Mit $\gamma = \lambda - 1$ und der Tatsache, dass die Aktivierungsenergien E_S und E_I annähernd identisch sind (Gln. 21 a,b), ergibt sich für das modifizierte Materialgesetz für den uniaxialen Fall:

$$\begin{aligned} \sigma = AB \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \exp \left(-B \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \right) + k_B T \left(N_C + N_{S_0} e^{\frac{E}{k_B T}} + N_{I_0} e^{\frac{E}{k_B T}} \frac{1}{1 + c(\lambda - 1)} \right) \\ \cdot \left(\lambda - \lambda^{-2} + \frac{3}{5\lambda_{\max}^2} (\lambda^3 - \lambda^{-3}) + \frac{99}{175\lambda_{\max}^4} (\lambda^5 - \lambda^{-4}) + \frac{513}{875\lambda_{\max}^6} (\lambda^7 - \lambda^{-5}) \right) \end{aligned} \quad (51)$$

Die Zug-Dehnungsgesetze für den equibiaxialen Fall und die Scherung berechnen sich analog.

Aufgrund des Payneeffekts sind nun einige Parameter hinzugekommen. N_c beinhaltet die Stärke der Vernetzung des gefüllten Kautschuksystems und quantifiziert somit die weder thermisch noch mechanisch lösbaren Netzstellen. Es kann als sicher angenommen werden, dass N_c temperaturunabhängig ist. Die Anteile N_S und N_I dagegen sind mit der oben gezeigten exponentiellen Abhängigkeit temperaturabhängig. Die Aktivierungsenergie E sollte netzpunktunabhängig sein und beträgt nach den Ergebnissen aus Kapitel 5 bei Rußen etwa 0.15 eV und bei Kieselsäure 0.25-0.33eV.

Der Parameter c gibt das Verhältnis von Desorptions- zu Adsorptionsrate an und steigt mit größeren Netzbogendichten.

Die Temperatur T taucht nun erstmals im Materialgesetz mehrmals explizit als Parameter auf. Dies hat weitreichende Konsequenzen. Betrachtet man nämlich die nicht modifizierten Zug-Dehnungsgesetze, so würde eine Temperaturerhöhung den entropischen Modul und damit den entropischen Spannungsanteil erhöhen, während der energetische Spannungsanteil davon unberührt bliebe. Für die Gesamtspannung ergäbe sich also ein Anstieg der Zug-Dehnungskurve bei Erhöhung der Temperatur.

Tatsächlich zeigen gefüllte Kautschuksysteme in der Praxis genau ein hierzu umgekehrtes Verhalten, der Modul bzw. die gemessene Spannung fällt bei Temperaturerhöhung ab (Abbildung 7.2)

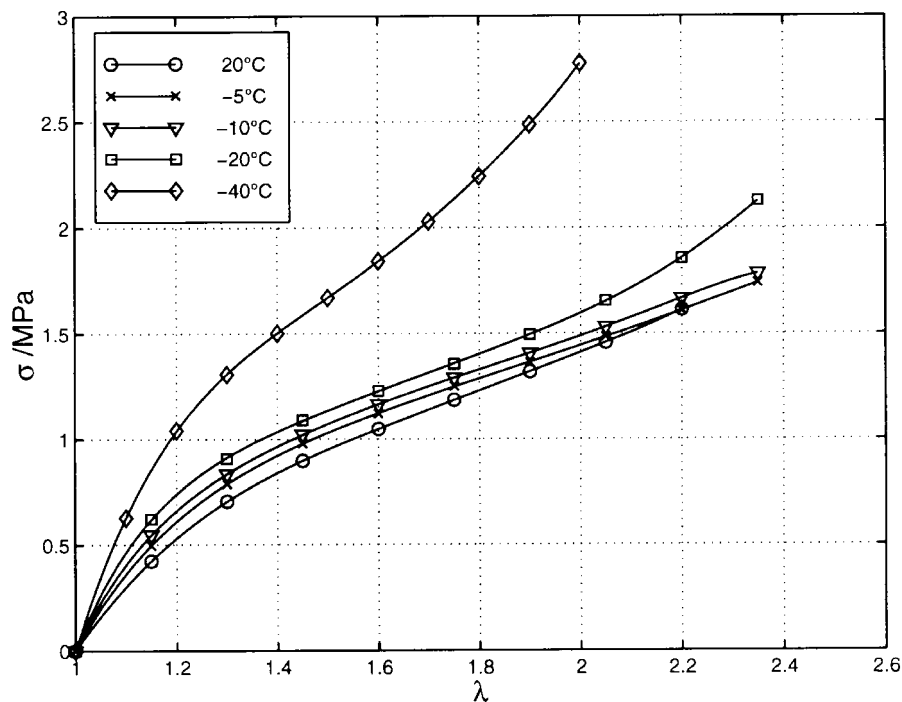


Abb. 7.2: Zug-Dehnungskurven eines mit 40 phr Ruß N115 gefüllten, vernetzten SBR-Systems.[70]

Bei der erweiterten Version des Materialgesetzes führt eine Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Beiträge

$$N_{So} e^{\frac{E_S}{k_B T}} \text{ und } N_{Io} e^{\frac{E_I}{k_B T}},$$

und es könnte zu einer Verringerung des entropischen Spannungsanteils kommen.

In Abbildung 7.3 wird nun eine experimentell ermittelte Zug-Dehnungskurve angepasst und anschließend eine Temperaturvariation mittels Gl. (51) simuliert. Tatsächlich führt nun eine Temperaturerhöhung des Systems zu einem Absinken der Spannung und damit des Gesamtmoduls.

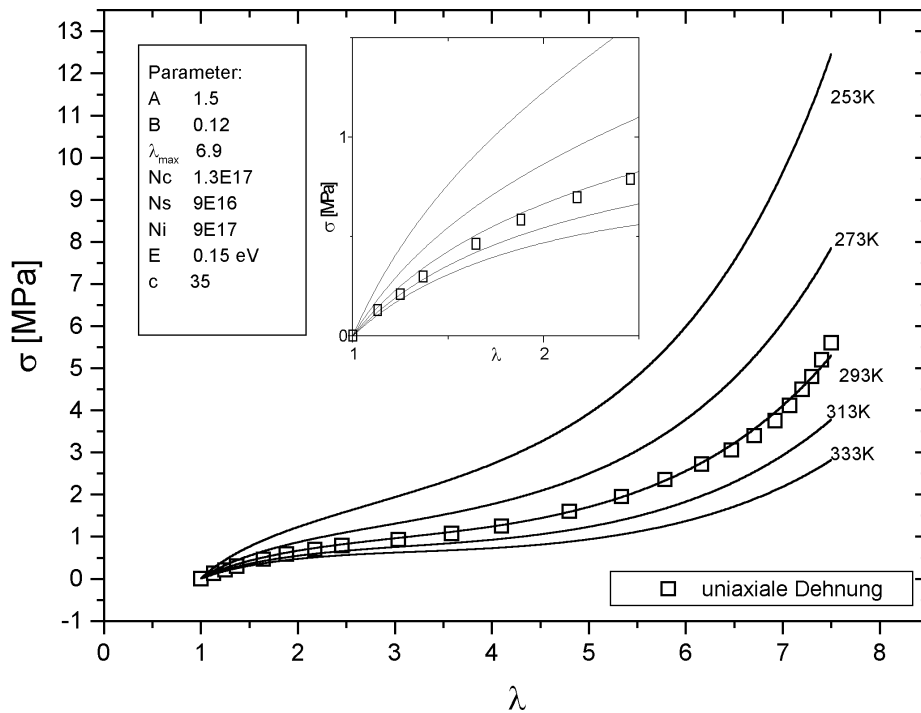


Abb. 7.3.: Simulation einer Temperaturvariation mit dem nach Payne erweiterten Materialgesetz, experimentelle Daten aus Treloar [60]. Bei kleinen Dehnungen erkennt man unterschiedliche Anfangssteigungen.

7.2 Test des Materialgesetzes an experimentellen Daten

7.2.1 Temperaturvariation

Eine genauere Untersuchung des neuen erweiterten Materialgesetzes erfolgt nun an temperaturabhängig gemessenen uniaxialen Zug-Dehnungskurven. Diese wurden mit einem speziell für einen großen Temperaturbereich umgebauten Dehnungskalorimeter aufgenommen und sind in Abbildung 7.4 zu sehen [70].

Man erkennt, dass mit ein und demselben Parametersatz (die Temperatur wird variiert) alle drei Zug-Dehnungskurven mit großer Genauigkeit beschrieben werden können.

7.2.2 Füllstoffvariation

Weitere Möglichkeiten, das modifizierte Materialgesetz zu testen, liegen in der Variation des Füllergehalts und der Struktur/Größe des Füllstoffs. Auch hier bieten sich wieder selbst durchgeführte Messungen am Dehnungskalorimeter an, da diese uniaxial verstreckt erzeugten Zug-Dehnungskurven mit einem sehr geringen systematischen Fehler behaftet sind (<1%, vgl. [70]).

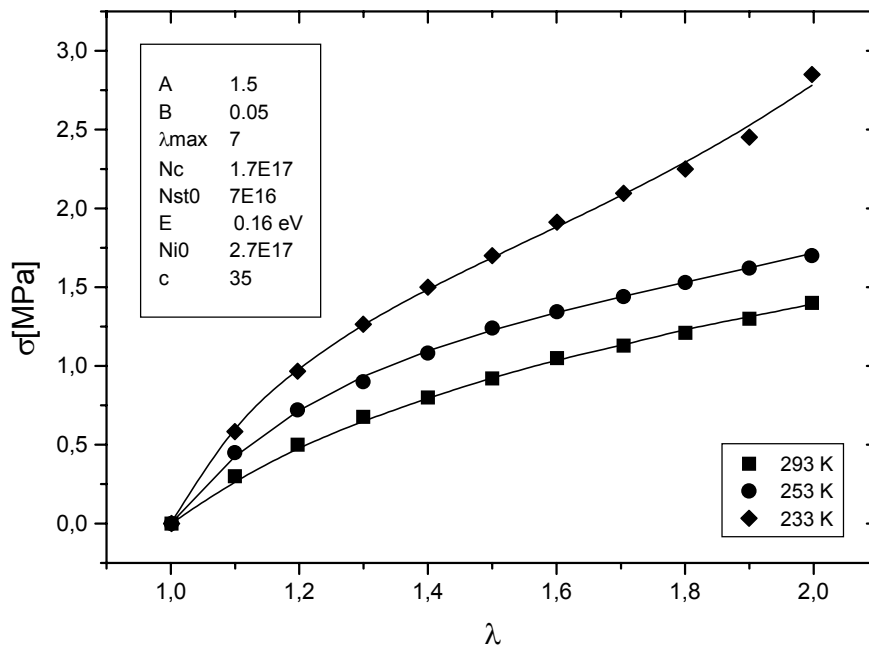


Abb. 7.4: Zug-Dehnungskurven eines mit 40 phr Ruß N115 gefüllten, vernetzten SBR-Systems. Die durchgezogenen Linien sind Fits, die mit dem modifizierten Materialgesetz ermittelt wurden. Der Parametersatz ist für alle drei Temperaturen identisch.

Zu erwarten ist – mit wachsendem Füllstoffgehalt - eine Erhöhung der Zahl der stabilen sowie der instabilen Ketten und damit auch des Parameters c . Gleiches gilt für die Größe der Primärteilchen der eingebrachten Füllstoffe. Je kleiner und damit aktiver das Partikel, desto größer sollten N_S , N_I und c werden.

In den Abbildungen 7.5 und 7.7 bestätigen die entsprechenden Anpassparameter obige Vermutungen. Mit wachsendem Füllgehalt können immer mehr stabile und instabile Ketten an der Oberfläche der Rußpartikel anlagern. Gleichzeitig steigt der Parameter c stark an, die maximal mögliche Dehnung verringert sich. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Experiment, bei welchem stark gefüllte Proben schon bei relativ kleinen Dehngraden reißen.

Vergleicht man nun die Füllgrade direkt mit den Netzbogendichten (Abb. 7.6), so ist eine lineare Abhängigkeit der stabilen Ketten, und eine exponentielle Abhängigkeit der instabilen Ketten festzustellen. Dies ist in Übereinstimmung den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.1.

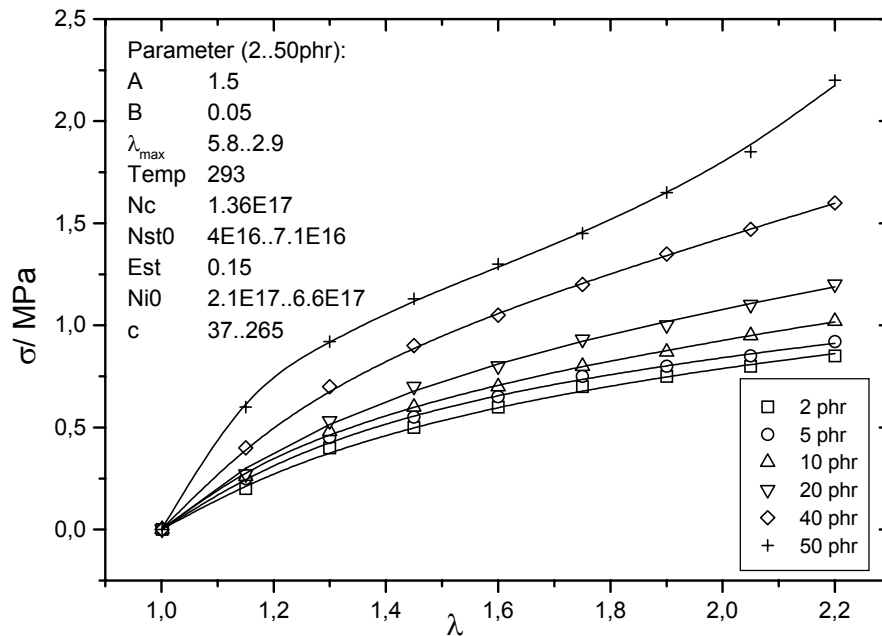


Abb. 7.5: Zug-Dehnungskurven mit Ruß N115 gefüllten, vernetzten SBR-Systemen bei Variation des Füllstoffgehalts

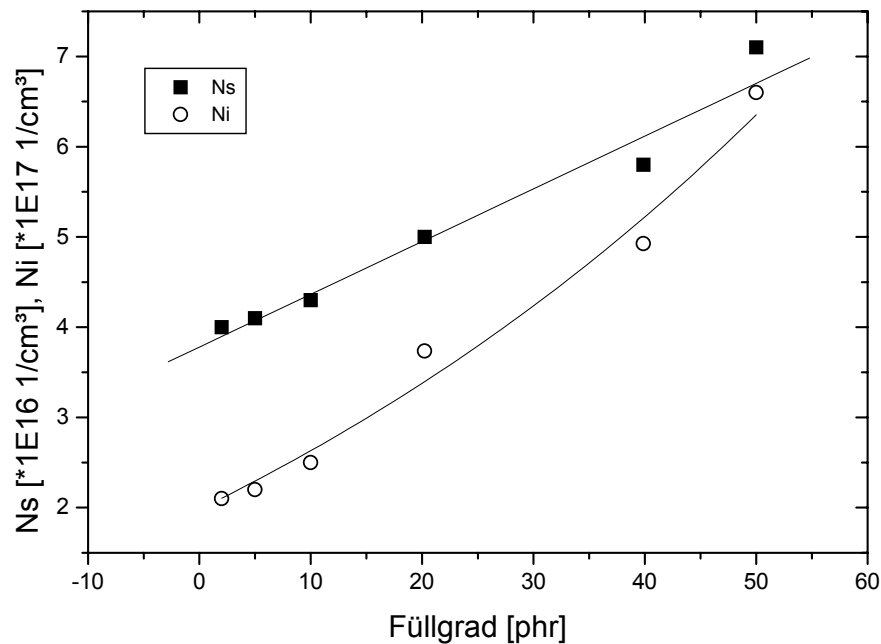


Abb. 7.6: Stabil/Instabil gebundene Ketten in Abhängigkeit vom Füllgrad

7.2.3 Variation der Partikelgröße

Variert man schließlich die Primärteilchengröße, so erhöht sich, je kleiner das Primärpartikel des Systems ist, die spezifische Oberfläche. Die Zahl der Ketten pro Volumen, die sich an den kleinsten Rußen anlagern, sollte demnach groß sein. Dies ist in Abbildung 7.7 der Fall. Die Parameter λ_{max} und c verhalten sich entsprechend.

Eine Analyse der Abhängigkeit der N_s und N_i von der Teilchengröße führt analog Kap. 4.1.2.1 zu einer Korrelation zwischen der Anzahl der instabil gebundenen Ketten und der Größe der Partikel (Abb. 7.8).

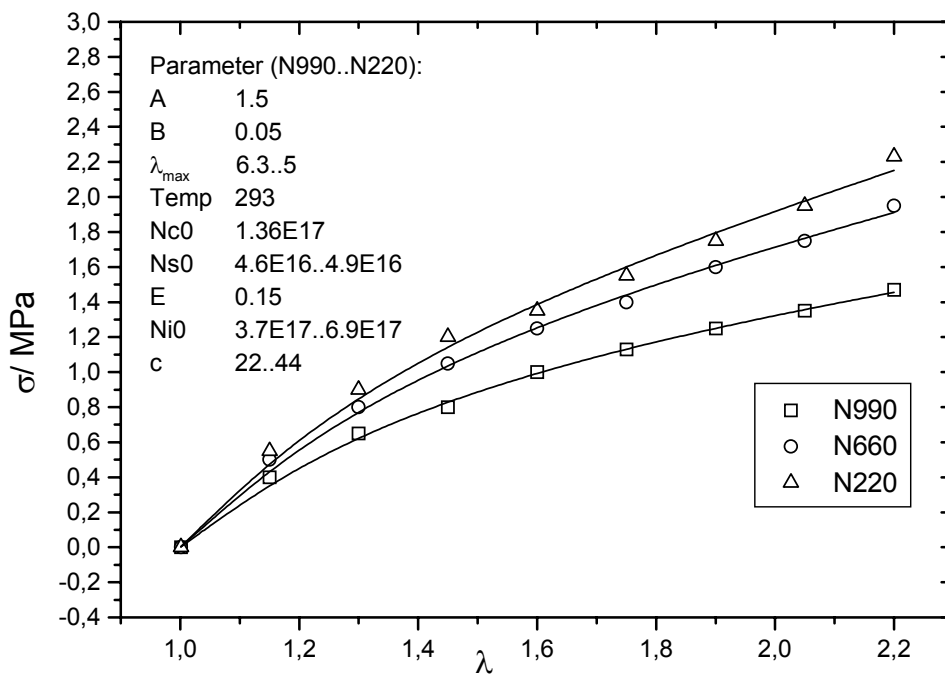


Abb. 7.7: Zug-Dehnungskurven eines mit verschiedenen gefüllten Rußen, vernetzten SBR-Systems (Füllgehalt: 40 phr)

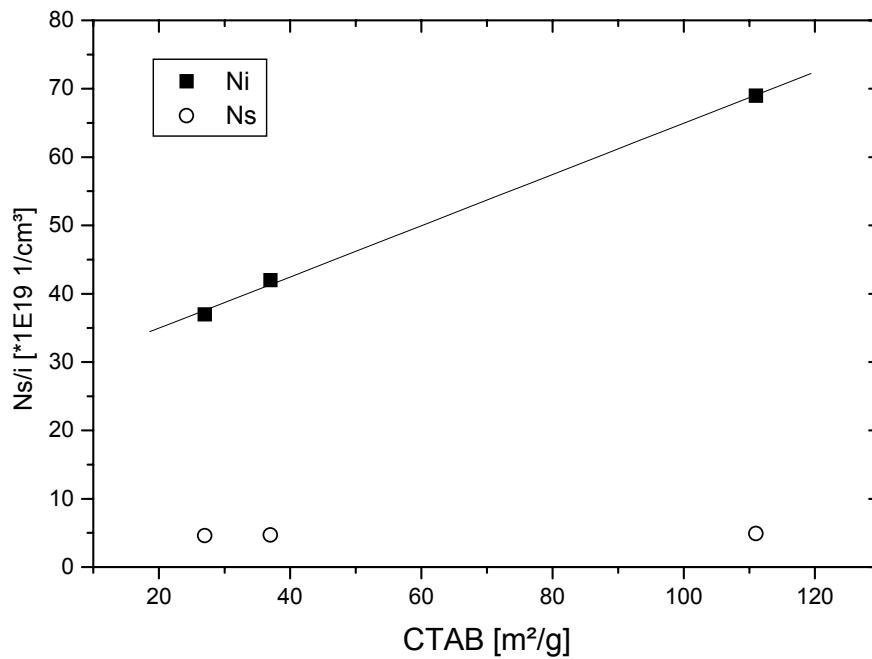


Abb. 7.8: Zahl der stabil/instabil gebundenen Ketten an Rußen mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche

Fazit

Mit dem modifizierten Materialgesetz lassen sich relativ einfach verschiedenste Zug-Dehnungskurven mit hoher Genauigkeit anpassen. Alle verwendeten Parameter stehen auf einem physikalisch sinnvollen Gerüst.

Auf die insgesamt neun Parameter soll nun nochmals kurz eingegangen werden, denn bei genauer Betrachtungsweise werden nur fünf davon variiert.

$\frac{1}{2} A$ kann, wie in Kapitel 6 erläutert, als effektive Dissoziationsenergie aufgefasst werden, B beschreibt die effektive Reichweite der Wechselwirkung der agierenden Teilchen untereinander. Die obigen Auswertungen haben ergeben, dass bei gleicher Umgebung (insbesondere gleicher Kautschuk-Matrix) diese beiden Parameter und auch N_{Co} konstant bleiben. Die Aktivierungsenergie für das Ablösen der Kautschukketten von der Rußoberfläche ist ebenfalls ein fester Wert. Für Kautschuke, die mit Kieselsäure gefüllt sind, ergibt sich, wie in Kapitel 5 gesehen, ein anderer Wert, der innerhalb aller Kieselsäureproben konstant bleibt, solange keine weiteren Modifikatoren wie Silane verwendet werden.

Somit bleiben die fünf Parameter N_s , N_i , c , T und λ_{max} übrig, mit deren Variation alle Zug-Dehnungs-Kurven sehr gut angepasst und vorhergesagt werden können.

8. Zusammenfassung

Das dynamische Deformationsverhalten von rußgefüllten Elastomeren bei kleinen Amplituden wird in der Fachwelt seit mehreren Jahrzehnten angeregt diskutiert. Das Rußnetzwerkmodell, das seine Ursprünge in den 60er Jahren hat, dient auch heute noch den meisten Autoren als Grundlage. Der Abfall des Moduls mit zunehmender Amplitude wird hier mit dem Aufbrechen von Füller-Füller-Kontakten erklärt.

Jedoch sprechen einige experimentelle Befunde gegen die Vorstellung eines Füller-Füller-Netzwerks, so dass ein neues Modell entwickelt wurde, das die Ursache des Payneeffekts nicht in den Strukturänderungen der Füllstoffphase, sondern in der Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und der Polymermatrix sucht. Das sogenannte „Modell der variablen Netzbogendichte“ beinhaltet einen Ansatz, der die Netzbogendichte der Mischung bei der Amplitudenänderung als nicht konstant annimmt. Mit diesem Modell lassen sich die Moduln von ruß- und kieselsäuregefüllten Kautschukproben interpretieren.

Durch Vergleich einer ungefüllten Rohmischung und des dazugehörigen Vulkanisats lässt sich die Zahl der chemisch gebundenen Ketten pro Volumen abschätzen, da die Menge des Vernetzers für alle Versuche die gleiche ist.

Die Auswertung rußgefüllter Elastomere ergibt eine Korrelation der Rußoberfläche mit der Zahl der instabil gebundenen Ketten, während die Struktur der Rußpartikel in direktem Zusammenhang mit Zahl der stabilen Ketten pro Volumen steht. Der Parameter c zeigt keine Korrelationen. Sowohl die Zahl der stabilen Ketten als auch die Zahl der instabilen Ketten pro Volumen weisen eine Arrheniusabhängigkeit hinsichtlich der Temperatur auf. Es konnten Aktivierungsenergien von 0.13 bzw. 0.14 eV bestimmt werden, welche im Bereich der van-der-Waals Wechselwirkung liegen. Speicher- und Verlustmodul ein und desselben Systems lassen sich bei festem Parameter c gut anpassen.

In den letzten Jahren wird in der verarbeitenden Kautschukindustrie verstärkt der Füllstoff Kieselsäure eingesetzt. Diese zeigt, eingemischt in eine Polymermatrix, ebenso gute verstärkende Eigenschaften wie Ruß, obwohl auf molekularer Ebene nun Wasserstoffbrückenbindungen statt van-der-Waals-Bindungen den Füllstoff mit der Polymerkette verknüpfen.

Es konnte für die instabil an der Kieselsäureoberfläche gebundenen Ketten Aktivierungsenergien von ca. 0.2 eV bei einer unbehandelten Kieselsäure bzw. 0.5 eV bei einer silanisierter Kieselsäure bestimmt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnte weiterhin gezeigt werden, dass auch für den Füller Kieselsäure das Modell der variablen Netzbogendichte uneingeschränkt anwendbar ist. Die Ergebnisse der Auswertung von amplitudenabhängigen Messungen verschiedener Ruß- und Silica-gefüllter Kautschuke sind in sich konsistent, wobei die untersuchten Versuchsvarianten stets nach obigem Modell interpretierbar sind.

Das universell geltende Modell der variablen Netzbogendichte findet eine Anwendung in einem neu entwickelten Materialgesetz für ungefüllte und gefüllte Elastomere. Dieses Gesetz enthält einen Term, der die Fähigkeit des Netzwerks berücksichtigt, während des Deformationsprozesses Energie durch intermolekulare Wechselwirkungen zu speichern.

Die energetische Wechselwirkung wird anhand eines einfachen Modellsystems bei der Deformation entwickelt, um danach die neue phänomenologische Funktion aufzustellen. Mit dieser intermolekularen Wechselwirkungs-Energiefunktion lassen sich z.B. für die uniaxiale und equibiaxiale Dehnung und die Scherung Zug-Dehnungsbeziehungen aufstellen.

Unter Zuhilfenahme der inversen Langevinfunktion kann der entropische Ansatz derart ergänzt werden, daß der Upswing der Zug-Dehnungskurven korrekt wiedergegeben wird. Durch Anpassen an experimentelle Messungen lässt sich zeigen, dass ein einziger Parametersatz alle Zug-Dehnungskurven in guter Qualität beschreibt.

Mit dem Modell der variablen Netzbogendichte gelingt es, den entropischen Anteil des Gesamtmoduls $Nk_B T$ in entsprechende Netzbogendichten N_e , N_s , und N_i aufzupalten. Diese beinhalten dann den Einfluss der Füllerpartikel, während die Temperatur T nun eine explizite Messgröße darstellt.

Mit dem auf diese Weise modifizierten Materialgesetz lassen sich relativ einfach verschiedenste Zug-Dehnungskurven mit hoher Genauigkeit anpassen. Alle verwendeten Parameter stehen auf einem physikalisch sinnvollen Gerüst, Abhängigkeiten der Parameter untereinander sind bis jetzt noch nicht bekannt. Eine genaue Betrachtung der Anpassparameter führt zu einer Reduktion der Parameterzahl auf fünf.

9. Literatur

- [1] R. B. Stambaugh
Ind. Eng. Chem. **34** 1358 (1942)
- [2] W. Niedermeier, J. Fröhlich, H.-D. Luginsland
Reinforcement Mechanism in the Rubber Matrix by Active Fillers
Rubber Reinforcement Systems, TR813.1E (2000)
- [3] A. R. Payne
J. Appl. Polym. Sci. **6** 57 (1962)
- [4] A. R. Payne
J. Appl. Polym. Sci. **7** 873 (1963)
- [5] A. R. Payne
J. Appl. Polym. Sci. **8** 2661 (1964)
- [6] P. Maier
Molekulare Interpretation des Payneeffekts
Dissertation, Regensburg (1996)
- [7] A. Mediala, G. Kraus
in: J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich
Science and Technology of Rubber
Academic Press, London (1994)
- [8] J. Fröhlich, H.D. Luginsland
RPA-Studies into the Silica / Silane Reinforcement System
Degussa-Hüls AG, Advanced Pigments Division (2000)
- [9] C. Wrana
Dynamic-Mechanical Analysis of filled Elastomers
Presented at a meeting of the American Chemical Society, Rubber Division, Dallas TX
(2000)
- [10] S. Schmaunz
Untersuchung der Struktur von gefülltem Naturkautschuk mit Hilfe der Elektronenmikroskopie
Diplomarbeit, Regensburg (2000)
- [11] R. H. Schuster
Verstärkung von Elastomeren durch Ruß, Teil 1,
Wirtschaftsverband d. Deutschen Kautschukindustrie. E.V (1989)
- [12] W. Niedermeier
Rastersondenmikroskopie an gefüllten Elastomeren
Dissertation, Regensburg (1995)

- [13] H. Raab
Rastertunnelmikroskopie am aktiven Füllstoff Ruß
Dissertation, Regensburg (2000)
- [14] B. B. Boonstra, A. I. Mediala
Rubber Age **92** 892 (1963)
- [15] J. R. S. Waring
Ind. Eng. Chem **43** 352 (1951)
- [16] A. R. Payne
Rubber Plast. Age **42** 963 (1961)
- [17] G. Kraus
J. Appl. Polym. Sci: Polym. Symp. **39** 75 (1984)
- [18] F. J. Linning, E.J. Parks, R.D. Stiehler
Rubber Chem. Technol. **39** 1041 (1966)
- [19] A. R. Payne
J. Appl. Polymer Sci. **11** 383 (1967)
- [20] R. D. Stiehler, E. J. Parks, F. J. Linning
Appl. Polym. Symp. **7** 143 (1968)
- [21] A. R. Payne, R. E. Whittaker
Rheol. Acta **9** 91 (1970)
- [22] A. R. Payne
J. Colloid Sci. **19** 744 (1964)
- [23] E. R. Fitzgerald
Rubber Chem. Technol. **55** 1547 (1982)
- [24] J. M. Funt
Rubber Chem. Technol. **61** 842 (1988)
- [25] P. Maier, D. Göritz
Molecular Interpretation of the Payne effect
Kautschuk Gummi Kunststoffe **49** 18 (1996)
- [26] J. V. Hallum, M.V. Drushel
J. Phys. Chem. **62** 110 (1958)
- [27] R. L. Collins, M. D. Bell, G. Kraus
J. Appl. Phys. **30** 56 (1959)
- [28] W. M. Hess, L. L. Ban, F. J. Eckert, V. Chirico
Rubber chem.. Technol. **41** 356 (1968)
- [29] J. B. Donnet, R. Fürstenberger
J. Chem. Phys. **12** 1638 (1972)
- [30] A. M. Gessler
Rubber Age **74** 59 (1953)

- [31] I. Langmuir
J. Am. Chem. Soc. **40** 1361 (1918)
- [32] J. Böhm
Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Füllstoffen und gefüllten Elastomeren
Diplomarbeit, Regensburg (1997)
- [33] R. K. Iler
The Chemistry of Silica
Wiley, New York (1979)
- [34] B. B. Boonstra, H. Cochrane, E. M. Danneberg
Reinforcement of Silicone Rubber by Particulate Silica
Rubber Chem. Technol. **48** (1978)
- [35] B. B. Boonstra, H. Cochrane, E. M. Danneberg
Rubber Chem Technol. **48** 558 (1976)
- [36] G. Wypych
Handbook of Fillers
ChemTec Publishing, Toronto (1999)
- [37] M. Kölbl
Hierarchische Strukturen von aktiven Füllstoffen in Elastomeren
Diplomarbeit, Regensburg (1998)
- [38] E. Duschl
Elektronenmikroskopischer Nachweis der dehnungsinduzierten Kristallisation von Naturkautschuk
Diplomarbeit, Regensburg (1988)
- [39] E. Duschl
Morphologische Strukturen peroxidisch vernetzter Elastomere
Dissertation, Regensburg (1991)
- [40] Der Laborkatalog Merck - Chemikalien und Reagenzien
Darmstadt 972 (2000)
- [41] W. Niedermeier, H. Raab, J. Stierstorfer, S. Kreitmeier, D. Göritz
Kautsch. Gummi Kunststoffe **47** 799 (1994)
- [42] J. B. Donnet, T. K. Wang
Macromol. Symp. **108** 97 (1996)
- [43] B. Freund, F. Foster
Kautsch. Gummi Kunststoffe **49** 774 (1996)
- [44] M. Knerr, D. Göritz
Kautsch. Gummi Kunststoffe in Vorbereitung
- [45] M. Knerr
Analyse der Struktur von Kieselsäuren mit Hilfe von Röntgen- und Neutronen-Kleinwinkelstreuung
Dissertation, Regensburg (2000)
- [46] M. Mooney,
J. Appl. Phys 11 582 (1940)

- [47] R. S. Rivlin
J. Appl. Phys. **18** 444 (1947)
- [48] H. G. Kilian
Polymer **22** 209 (1981)
- [49] H. G. Kilian,
Colloid and Polymer Sci. **265** 410 (1987)
- [50] G. Heinrich, E. Straube, G. Helmis
Adv. Poly. Sci. **85** 33 (1988)
- [51] S. F. Edwards, T. A. Vilgis
Rep. Prog. Phys. **51** 243 (1988)
- [52] P. J. Flory
J. Chem. Phys. **66** 5720 (1977)
- [53] B. Erman, P. J. Flory,
J. Chem. Phys. **68** 5363 (1978)
- [54] H. M. James, E. Guth
Ind. Eng. Chem. **35** 455 (1943)
- [55] L. R. G. Treloar
Trans. Faraday Soc. **39** 241 (1943)
- [56] J. S. Bergström, M. C. Boyce
Mechanics of Materials **32** 627 (2000)
- [57] B. Meissner
Polymer **41** 7827 (2000)
- [58] A. Burr, L. Monnerie
Polymer **41** 5909 (2000)
- [59] P. Raos
Rubber and Composites Processing and Applications **19** 298 (1993)
- [60] R. W. Ogden
Elastic deformation of rubberlike solids. In *Mechanics of Solids*, ed. H. G. Hopkins & M. J. Sewell
Pergamon Press, Oxford 1982
- [61] P. Raos
Development of injection moulded rubber products with particular attention to modelling of mechanical behaviour of a material.
PhD thesis, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture
University of Zagreb, Zagreb 237 (1991)
- [62] S. Kreitmeier, J. Böhm, D. Göritz
Towards a New Material Law for Elastomers: Part I
Kautschuk Gummi Kunststoffe **53** 716 (2000)
- [63] P. Cifra, T. Bleha
J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys. **37** 2013 (1999)

-
- [64] S. Kreitmeier, M. Wittkop, D. Göritz
Phys. Rev. E **59** 1982 (1999)
- [65] S. Kreitmeier
J. Chem. Phys. **112** 6925 (2000)
- [66] The NAG Fortran Library Manual, Mark 14.
Numerical Algorithm Group Limited
Oxford 1990
- [67] H. M. James, E. Guth
J. Polym. Sci. **4** 153 (1949)
- [68] W. Kuhn, F. Grün
Kolloidzeitschrift **101** 248 (1942)
- [69] L. R. G. Treloar
The Physics of Rubber Elasticity
Clarendon Press, Oxford (1975)
- [70] R. Hofmann
Deformationsmechanismen polymerer Netzwerke bei Annäherung an die Glasstemperatur
Diplomarbeit, Regensburg (1998)
- [71] S. Wolff
Renforcement Des Elastomeres Et Facteurs De Structure
Dissertation, Universite de Haute Alsace, Mulhouse (1987) 71
- [72] D. Göritz, H. Raab, J. Fröhlich, P.G. Maier
Rubber Chem. Technol. **72** 929 (1999)

Publikationsliste

1. Veröffentlichungen

S. Kreitmeier, J. Böhm, D. Göritz
Towards a New Material Law for Elastomers: Part I
Kautschuk Gummi Kunststoffe **53** 716 (2000)

J. Böhm, S. Kreitmeier, D. Göritz
Towards a New Material Law for Elastomers: Part II
In Vorbereitung

D. Göritz, J. Böhm
Description of the deformation behaviour of filled elastomers taking into account energy elastic contributions
Second European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR 2001)

2. Tagungsbeiträge (Poster) und Vorträge

J. Böhm, J. Fröhlich, D. Göritz
Poster „Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Füllstoffen und gefüllten Elastomeren“
DPG-Tagung Münster (1997)

J. Böhm, D. Göritz
Poster „Hierarchische Strukturen von Kieselsäuren“
DPG-Tagung Bayreuth (1998)

J. Böhm, S. Kreitmeier, D. Göritz
Poster „Erstellung eines Materialgesetzes für Gummi“
DPG-Tagung Potsdam (1999)

J. Böhm, S. Kreitmeier, D. Göritz
Vortrag „Erstellung eines Materialgesetzes für Gummi“
DKG-Tagung Fulda (1999)

J. Böhm, D. Göritz
Vortrag „Erstellung eines Materialgesetzes für Gummi“
DPG-Tagung Nürnberg (2000)

D. Göritz, J. Böhm
Vortrag „*Description of the deformation behaviour of filled elastomers taking into account energy elastic contributions*“
ECCMR, Hannover (2001)