

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Reibverhalten elastomerer Werkstoffe auf rauen Oberflächen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Andrej Lang

2018

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: **Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac**

1. Prüfer: **Prof. Dr.-Ing. Gerhard Poll**

2. Prüfer: **Prof. Dr.-Ing. Ludger Overmeyer**

3. Prüfer: **Prof. Dr. habil. Manfred Klüppel**

Tag der Promotion: 16.02.2018

Kurzzusammenfassung

Titel: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Reibverhalten elastomerer Werkstoffe auf rauen Oberflächen.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen des stationären Reibverhaltens von elastomeren Werkstoffen auf rauen Oberflächen im Hinblick auf besseres Verständnis von Reifen beim Bremsen unter nassen und trockenen Bedingungen. Zusätzlich werden grundlegende Zusammenhänge zwischen den physikalischen sowie dynamisch-mechanischen Eigenschaften und den Reibeigenschaften gezeigt und im Detail besprochen. Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung modifizierter Ruße mit dem Ziel, die Energiedissipation unter dynamischer Beanspruchung und damit die Reibung zu senken und dadurch die Energieeffizienz von elastomeren Bauteilen zu steigern.

Im Gegensatz zu rein elastoplastischen Reibkombinationen zeigen die Reibeigenschaften von Elastomeren auf starren, rauen Oberflächen ein sehr komplexes Verhalten, das durch viskoelastische Eigenschaften, Temperatur, Relativgeschwindigkeit, Last und anderen Faktoren beeinflusst wird. Durch experimentelle Bestimmung des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit von oben genannten extrinsischen und intrinsischen Größen wird gezeigt, dass vor Allem die Kontaktbedingungen und das auf die Anregung reagierende Materialverhalten den Reibprozess enorm bestimmen. In diesem Zusammenhang wird eine neue, physikalisch motivierte Methode zur Bestimmung von viskoelastischen Masterkurven gefüllter Elastomere vorgestellt und im Detail diskutiert.

Mit Hilfe des erweiterten, theoretischen Konzepts von *Klüppel et al* werden die einzelnen Reibanteile im Einklang mit den experimentellen Daten identifiziert. Es wird gezeigt, dass im Wesentlichen zwei Beiträge das Elastomerreibverhalten beeinflussen: (i) Hysterereibung, die durch innere Energieverluste des Gummis bei zyklischer Belastung durch Unebenheiten der Substratoberfläche auf einer breiten Frequenzskala hervorgerufen wird; (ii) Adhäsionsreibung, die als Peeling-Effekt durch viskoelastisches Rissöffnungsmechanismus zwischen Elastomer und Substrat interpretiert wird. Das theoretische Model sagt in guter Übereinstimmung mit den Experimenten eine Abnahme des Reibkoeffizienten mit der Lastzunahme voraus. Durch die Bestimmung kontinuierlicher Reibmasterkurven, die sich über einen breiten Geschwindigkeitsbereich erstrecken, können die Masterkurven als isotherm betrachtet werden, was sicherstellt, dass die gemessene Lastabhängigkeit nicht auf Reiberwärmung der Probe zurückzuführen ist.

Die Reibsimulationen geben Aufschluss über die relativen Anteile der beiden Beiträge Adhäsion und Hysterese am Reibprozess, die je nach Geschwindigkeit und Oberflächenrauheit zwischen 20% und 80% liegen. Feine Oberflächen zeigen höhere Adhäsionsreibung und kleinere Hysteresebeiträge gegenüber rauerer Oberflächen. In Folge einer de-

taillierteren Parameterstudie werden zudem Vorhersagen für diverse Rennstrecken realisiert.

Experimentelle Untersuchungen anhand von drei unterschiedlichen Polymertypen gefüllt mit und ohne modifiziertem Ruß zeigen, dass eine geeignete Veränderung der Rußstruktur zu einer Erniedrigung der dissipativen Verluste führt. Diese Ergebnisse können dazu genutzt werden hysteresearme Elastomere zu entwickeln, um die Energieeffizienz von Gummibauteilen unter dynamischer Beanspruchung zu steigern.

Stichwörter: Elastomerreibung auf rauen Oberflächen, Lastabhängigkeit, Reibmasterkurven, viskoelastische Masterkurven, Zeit-Temperatur-Superposition, Energiedissipation, Reifenlaufflächenmischungen

Abstract

Title: Experimental and theoretical investigations on friction behaviour of elastomeric materials on rough surfaces.

This work is dealing with experimental and theoretical investigations of stationary friction of elastomeric materials on rough surfaces with regard to a better understanding of tires during braking under wet and dry conditions. In addition, basic correlations between physical, dynamic-mechanical and friction properties are shown and discussed in detail. Another part of this work deals with application of modified carbon black with the aim of reducing the energy dissipation under dynamic loading as well as friction and thereby increase the energy efficiency of elastomeric compounds.

In contrast to purely elastoplastic friction combinations, the friction properties between elastomers and a rigid, rough surface show a very complex behaviour that depends on the viscoelastic properties, temperature, relative speed, load and other factors. By experimentally determining the coefficient of friction as a function of the above-mentioned extrinsic and intrinsic parameters, it is shown that, in particular, the contact conditions and the material behaviour reacting to dynamic excitation determine the friction process. In this context, a new physically motivated procedure to determine viscoelastic master curves of filled elastomers is presented and discussed in detail.

By using the extended theoretical concept of *Klüppel et al*, the individual contributions to rubber friction are identified in accordance with the experimental data. It is shown that essentially two contributions are affecting the elastomeric friction behaviour: (i) hysteresis friction, which is caused by energy losses on a broad frequency scale due to cyclic deformations of the rubber by asperities; (ii) adhesion friction, which results from peeling effects governed by viscoelastic crack opening mechanisms between rubber and substrate. Furthermore, in good agreement with experimental results, the theoretical model predicts a decrease of the coefficient of friction with increasing load. The combination of measured friction branches for different temperatures results in continuous friction master curve over a broad velocity range. From basic principles the master curves can be considered as isothermals insuring that the measured load dependence is not due to frictional heating of the samples.

The simulations provide information regarding relative magnitude of the two contributions, adhesion and hysteresis, involved in the friction process, which are between 20% and 80% depending on the speed and surface roughness. Fine surfaces show higher adhesion friction and smaller hysteresis contribution compare to rough surfaces. As a result of a detailed parameter study, predictions can be made for various race tracks.

Experimental investigations on three different polymer types filled with and without modified carbon black show that a suitable change in the carbon black structure leads to a

reduction in the dissipative losses. These results can be used to develop low-hysteresis elastomers to increase the energy efficiency of rubber components under dynamic load.

Keywords: rubber friction on rough surfaces, load dependence, friction master curves, viscoelastic master curves, time-temperature superposition, energy dissipation, tire tread compounds

Inhalt

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract.....	III
Inhalt	V
1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen der Kautschuktechnologie	5
2.1. Kautschuke	5
2.1.1. Naturkautschuk (NR)	7
2.1.2. Butadien – Kautschuk (BR)	8
2.1.3. Styrol – Butadien – Kautschuk (SBR)	8
2.1.4. Ethylen – Propylen – Dien – Kautschuk (EPDM)	10
2.1.5. Hydrierter Nitril – Butadien – Kautschuk (HNBR)	11
2.2. Vulkanisation von Kautschuken	12
2.3. Entropieelastizität.....	16
2.4. Elastomerverstärkung durch Füllstoffe	17
2.4.1. Verstärkung durch Nanofüllstoffe.....	19
2.4.2. Verstärkungsmechanismen.....	23
3. Dynamisch - mechanische und dielektrische Eigenschaften von Elastomeren	31
3.1. Lineare Viskoelastizität.....	31
3.1.1. Ideal elastischer Festkörper und ideale Flüssigkeit.....	32
3.1.2. Viskoelastischer Festkörper	36
3.1.3. Materialverhalten bei harmonischer Anregung.....	37
3.2. Zeit – Temperatur – Superpositionsprinzip.....	47
3.2.1. Polymerdynamik	48
3.2.2. Einfluss des Füllstoffs auf die Dynamik elastomerer Werkstoffe.....	51
3.3. Theorie der dielektrischen Relaxationsspektroskopie.....	56
4. Theorie der Gummireibung auf rauen Oberflächen	59
4.1. Grundlagen der Reibung	59
4.2. Theorie der Gummireibung.....	60
4.3. Erweiterte Theorie der Elastomerreibung nach Klüppel und Heinrich.....	63
4.3.1. Charakterisierung der Oberflächenrauheit	63
4.3.2. Kontakte nach Hertz sowie Greenwood und Williamson	70
4.3.3. Beschreibung der Kontaktbedingungen auf rauen Oberflächen.....	74
4.3.4. Reale Kontaktfläche und kleinste Kontaktlänge	79

4.3.5. Modellierung der Hysteresereibung	84
4.3.6. Modellierung der Adhäsionsreibung	87
5. Experimentelle Methoden und Materialien	91
5.1. Eingesetzte Substrate	91
5.2. Rauheitsmessungen	92
5.3. Gummimaterialien.....	93
5.4. Mischen, Vulkanisieren und Probenvorbereitung.....	96
5.5. Materialprüfung nach DIN	100
5.6. Dynamisch mechanische Analyse (DMA).....	102
5.7. Dielektrische Spektroskopie.....	103
5.8. Messung der Reibeigenschaften.....	104
5.8.1. Zwick Universalprüfmaschine	104
5.8.2. DIK-Reibapparatur	105
6. Ergebnisse und Diskussionen.....	109
6.1. Charakterisierung der verwendeten Substratoberflächen.....	109
6.2. Reibuntersuchungen mit Wasser und Seifenwasserlösung	115
6.3. Polymer- und Füllstoffeinfluss auf die Material- und Reibeigenschaften	118
6.3.1. Messungen an EPDM-Prüfkörpern	119
6.3.2. Messungen an HNBR-Proben	126
6.3.3. Messungen an NR/BR – Blends.....	133
6.4. Einfluss extrinsischer Größen auf die Reibeigenschaften von Laufflächenmischungen.....	141
6.4.1. Modellsysteme von Laufflächenmischungen	143
6.4.2. Rennreifenmischung.....	166
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	189
8. Appendix.....	193
8.1. Laufflächenmischungen von PKW, LKW und Agrar	193
8.2. Rennreifenmischung	203
Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen	215
Literaturverzeichnis	221
Danksagung	233
Curriculum Vitae	235

1. Einleitung und Motivation

Reibung ist eine bedeutende physikalische Naturerscheinung, die nicht nur bei vielen hochtechnologischen Applikationen eine sehr große Rolle spielt. Einerseits soll eine niedrige Reibung erreicht werden, um die Energieeffizienz von beweglichen Systemen zu erhöhen, andererseits ist eine Erhöhung der Reibkräfte wünschenswert, um etwa bewegte Teile abzubremesen. Selbst das Gehen bedarf einer gewissen Reibung zwischen Schuhsohle und Boden. Bereits seit Jahrtausenden werden Reiberscheinungen dazu genutzt, das menschliche Leben zu vereinfachen. Man denke da nur an das Entfachen eines Feuers oder an das Bewegen von großen Lasten mit Hilfe von rollenden Baumstämmen. Aber erst seit einigen Jahrhunderten wird das Reibverhalten systematisch näher untersucht, um die damit verbundenen Reibmechanismen besser zu verstehen und gegebenenfalls zu steuern. Die ersten ausschlaggebenden wissenschaftlichen Ergebnisse lieferte Leonardo Da Vinci im 15. Jahrhundert mit seinen experimentellen Arbeiten zur Haftreibung an schiefer Ebene. Der Aufbau seiner sehr simplen Messapparatur ist heute allgemein bekannt. Einige Skizzen sind in Abbildung 1 dargestellt.

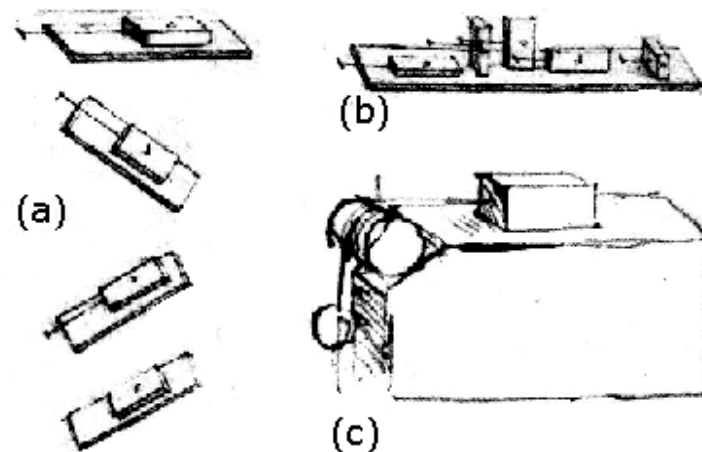


Abbildung 1: Skizzen der experimentellen Aufbauten zur Reibuntersuchung von Leonardo Da Vinci.

Er ermittelte die parallel zur Reibbahn wirkende Kraft in Abhängigkeit der eingesetzten Materialkombinationen. Seine Erkenntnisse über den Reibkoeffizienten, der das Verhältnis zwischen der Reibkraft und der auf die Probe wirkenden Last angibt, liefern keine Abhängigkeit, weder vom Material noch von der Last. Nach seinen Messungen nimmt der

Reibkoeffizient einen konstanten Wert ein. Wie wir heute wissen ist dies aber nur selten der Fall. Reibung ist wesentlich komplexer und zeigt eine enorme Abhängigkeit von der Materialwahl. Hinzu kommt, dass die Reibeigenschaften von Temperatur, Last, Gleitgeschwindigkeit, Rauheit und vielen anderen Faktoren abhängen. Für die Industrie ist es deshalb sehr wichtig diese Abhängigkeiten zu kennen, um diese gezielt dazu zu nutzen, die auf die jeweilige Anwendung gestellten Voraussetzungen zu erfüllen.

Speziell die Reibeigenschaften von Gummibauteilen werden in der heutigen Zeit, in der Energieeffizienz eine sehr große Rolle spielt, immer wichtiger. Gummiartikel wie Dichtungen, Förderbänder, Riemen – um nur einige zu nennen – und vor allem Reifen seit der Einführung des EU-Reifenlabels stehen hohen Anforderungen an die Reibeigenschaften gegenüber. Die Entwicklung von Reifen, die energieeffizient arbeiten und gleichzeitig unverändert hohes Maß an Sicherheit und Komfort bieten, ist eine zentrale Aufgabe der Reifenhersteller. Es ist ausgesprochen schwierig einige wesentliche Eigenschaften eines Reifens zu optimieren, ohne dabei andere in Mitleidenschaft zu ziehen. So kann z.B. eine Verbesserung des Rollwiderstandes, der ein Maß für die Energieverluste durch den Reifen darstellt, eine Verschlechterung der Abriebstabilität oder der Haftung auf nasser Straße nach sich ziehen. Erwünscht ist aber, dass Reifen möglichst leise zu Werke gehen, dabei energiesparend sind und zudem eine hohe Haftung sowohl auf trockener als auch auf nasser Fahrbahn aufweisen. Es ist deshalb essentiell sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten durchzuführen, um die Komplexität des Reibvorgangs von Elastomerbauteilen besser zu verstehen. Theoretische Konzepte sollen dabei den hohen Aufwand, der heute noch für empirisch bestimmte Vorhersagen der Reibeigenschaften aufgewendet wird, minimieren. Eine zentrale Fragestellung neben der Materialwahl ist die Wirkung extrinsischer Parameter, wie Temperatur oder Last, auf die Reibeigenschaften elastomerer Werkstoffe.

In dieser Arbeit soll die Elastomerreibung auf harten, rauen Oberflächen näher experimentell und theoretisch untersucht werden. Als Simulationstool wird das erweiterte theoretische Konzept von *Klüppel & Heinrich* angewendet, um das Reibverhalten auf theoretischer Ebene zu verstehen [1, 2, 3]. Zum Einsatz kommen verschiedene Polymere, verstärkt durch verschiedene Füllstoffe, gepaart mit Oberflächen unterschiedlicher Rauheit. Die Reibeigenschaften sollen mit der Variation von Geschwindigkeit, Temperatur, Last und Füllstoffkonzentration bestimmt werden. Eine Verknüpfung zu physikalischen Eigenschaften elastomerer Werkstoffe soll hergestellt werden.

Folgende Aufteilung der Arbeit wurde vorgenommen:

Im Kapitel 2 werden Grundlagen der Kautschuktechnologie besprochen, um dem Leser besseres Verständnis für die Auswirkung der Materialwahl zu geben. Dabei wird sowohl auf die einzelnen Polymere, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, eingegangen, als auch die Herstellung und Verstärkung von elastomeren Werkstoffen besprochen. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, die im Detail betrachtet wird. Ein

Überblick über den Füllstoffeinfluss auf physikalische Eigenschaften bei quasistatischer Beanspruchung rundet das 2. Kapitel ab.

Unter dynamischer Beanspruchung verhalten sich Elastomere weder wie eine ideale Flüssigkeit noch wie ein ideal elastischer Festkörper. Sie vereinbaren beide Eigenschaften in sich und werden deshalb als viskoelastisch bezeichnet. Einen Überblick über die viskoelastischen Eigenschaften und damit verbundene Polymerdynamik findet sich im Kapitel 3. In diesem Kapitel wird ein neues Verfahren zur Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips für gefüllte Elastomere präsentiert. Darüber hinaus wird die dielektrische Spektroskopie in kurzen Zügen erläutert.

Nach einer kurzen Einführung in die Welt der Tribologie wird in Kapitel 4 die erweiterte Theorie der Elastomerreibung von *Klüppel & Heinrich* in ihren wesentlichen Aspekten präsentiert. Dabei wird verstärkt auf die Beschreibung der Oberflächenrauheit und der Kontaktbedingungen eingegangen. Neben der Hysteresereibung, die ihren Ursprung in den inneren Dissipationsverlusten hat, wird auch die Adhäsionsreibung theoretisch dargestellt und erklärt.

In Kapitel 5 werden experimentelle Methoden gezeigt, die für die Untersuchungen genutzt wurden. Neben der optischen Methode zur Bestimmung der Rauheit von unterschiedlichen Oberflächen liegt der Fokus hierbei auf den dynamisch-mechanischen Untersuchungen sowie dem Lineartribometer. Zudem werden die verwendeten Substrate und die chemischen Mischungszusammensetzungen der Elastomerproben aufgeführt.

In Kapitel 6 werden Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung sowie Reibverhalten der Proben gezeigt und im Detail diskutiert. Im ersten Abschnitt werden die Rauheit der eingesetzten Oberflächen charakterisiert und Messungen mit Wasser und Seifenwasser gezeigt. Im Abschnitt zwei werden drei unterschiedliche Polymersysteme unter Konzentrationsvariation zweier verschiedener Füllstoffe untersucht. Der Schwerpunkt liegt hier auf dem Einfluss der Füllstoffstruktur auf die Energiedissipation von elastomeren Werkstoffen. Im dritten Teil werden Reifenlaufflächenmischungen bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Ein zentraler Punkt ist die Abhängigkeit der Reibung von der Temperatur, der Last und der Geschwindigkeit. Zudem werden Zusammenhänge zwischen den empirisch bestimmten Ergebnissen und der Theorie hergestellt und im Detail diskutiert.

Eine kompakte Zusammenfassung der wichtigsten Schlussfolgerungen wird in Kapitel 7 präsentiert.

Weitere experimentelle und theoretische Ergebnisse zu den jeweiligen Themen finden sich im Appendix (Kapitel 8).



2. Grundlagen der Kautschuktechnologie

2.1. Kautschuke

Die Geschichte der Elastomere in Form von Naturkautschuk lässt sich bis auf viele Jahrhunderte v. Chr. zurückverfolgen. Aber erst seit *Charles Goodyear* 1839 durch einen Zufall die Möglichkeit zum chemischen Vernetzen des Kautschuks entdeckte, als er ihm Schwefel beimengte um diesen zu trocknen, kann der Kautschuk wirtschaftlich genutzt und in vielen Bauteilen eingesetzt werden.

Betrachtet man die Eigenschaften eines unvernetzten Kautschuks, so stellt man fest, dass insbesondere bei höheren Temperaturen die Elastomerschmelze sehr weich und klebrig ist, und unter Belastung schnell seine Formstabilität verliert. Durch eine chemische Vernetzung, z.B. durch Verknüpfung der Polymerketten mit Hilfe von Schwefelbrücken, wird die Polymermatrix, die in Form von Knäulen vorliegt, stabilisiert, sodass das Fließen des Materials erst bei wesentlich höheren Temperaturen stattfindet. Dies führt zur Erweiterung des Temperaturfensters, in dem ein Elastomermaterial technisch einsetzbar ist.

Neben dem aus dem Saft des Kautschukbaumes „*hevea brasiliensis*“ gewonnenem Naturkautschuk werden auch diverse synthetisch hergestellte Kautschuke verwendet, die das Funktionsspektrum der Elastomere stark erweitern. Dadurch können viele Materialeigenschaften, sei es die Härte oder Zugfestigkeit aber auch chemische Verträglichkeit oder Beständigkeit, an die Anwendung angepasst werden. Die Weiterentwicklung ist dabei noch keineswegs abgeschlossen. Durch die Einführung der Blend-Technologie, bei der ein Verschnitt zwischen mehreren Polymertypen oder gar Thermoplasten realisiert wird, und der aktuell innovativen Silica-Silan-Technologie wird das Eigenschaftsprofil von Gummiwerkstoffen noch gezielter gesteuert und für den Einsatzzweck optimiert. Auch die Verwendung neuartiger, auf Kohlenstoff basierter Füllstoffe wie Carbon-Nano-Tubes (CNTs), Graphene sowie magnetosensitiver Partikel lässt viele Möglichkeiten zu, den Gummiwerkstoff an die zukünftigen Anforderungen anpassen zu können. In Abbildung 2 ist ein Entscheidungsbaum dargestellt, der zeigt, welche Eigenschaften unterschiedliche Elastomertypen aufweisen. Damit lässt sich grob festlegen, für welche Anwendungen das jeweilige Polymer geeignet ist.

Heute stellt der Kautschuk einen der wichtigsten Rohstoffe, nicht nur in der Automobilindustrie, dar und ist für viele Anwendungen unverzichtbar geworden. Die besonderen Eigenschaften von Gummi machen diesen Werkstoff zu einem sehr wertvollen Material in der Herstellung von vielen Produkten wie Gummibekleidung, Gummisohlen, Reifen,

Dichtungen, Transportbändern sowie anderen technischen Artikeln. Zudem werden viele herkömmliche Materialien durch elastomere Werkstoffe ersetzt.

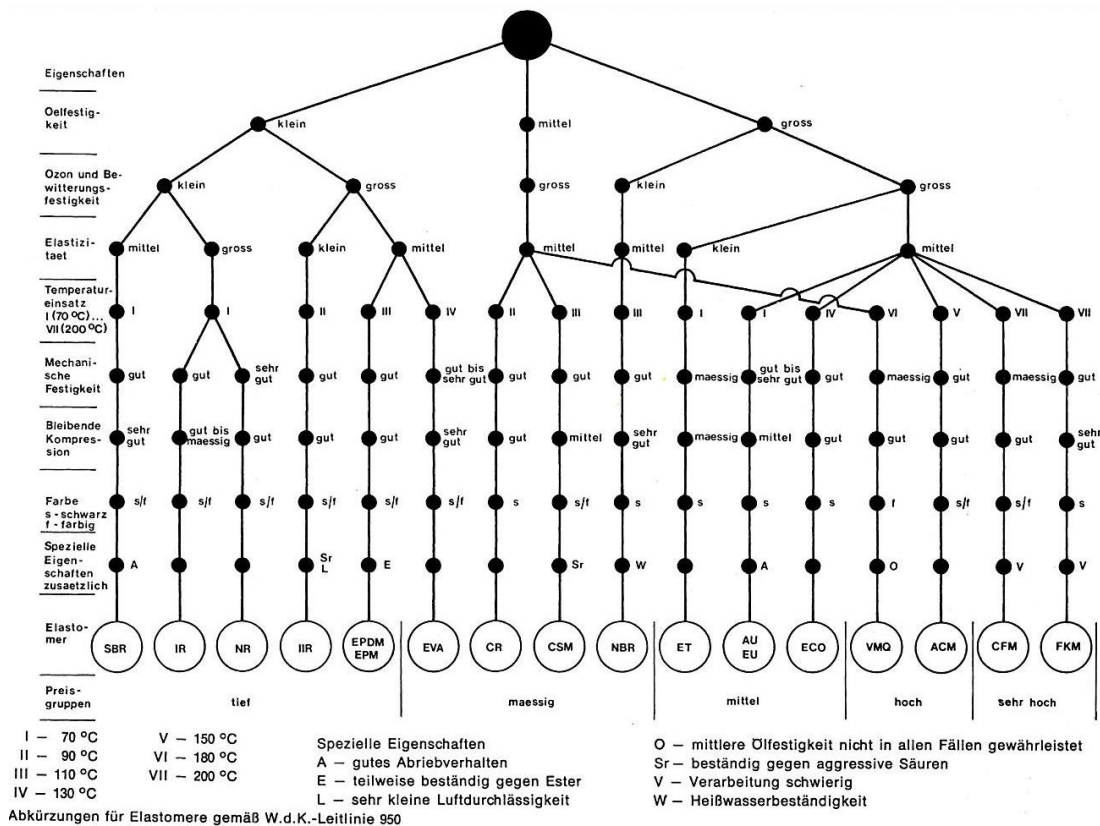


Abbildung 2: Einteilung unterschiedlicher Polymertypen unter Berücksichtigung ihrer physikalischer Eigenschaften [4].

Im Allgemeinen kann man einem Gummiwerkstoff folgende Eigenschaften zuschreiben:

- Kautschuke sind Polymere bestehend meistens aus langen Kohlenstoffketten mit und ohne Nebengruppen, die unterschiedlich lang und verzweigt sein können.
- Bei Kautschuken wird zwischen Natur- und Synthetikautschuken unterschieden, die nach chemischer Struktur in weitere Gruppen eingeteilt sind [5].
- Elastomere haben hohe Dehnbarkeit und Elastizität sowie niedrigen Elastizitätsmodul im Vergleich zu Metallen, Keramiken und anderen Werkstoffen. Dabei bleibt die Restverformung auf geringem Niveau. Der Gummiwerkstoff verhält sich viskoelastisch.
- Die Glasübergangstemperatur T_g , bei der das Elastomer sprunghaft eine Änderung z.B. des mechanischen Moduls, der spezifischen Wärme oder des Brechungsindex aufzeigt und sich beim Abkühlen wie ein glasartiger, eingefrorener Festkörper verhält, liegt unterhalb der üblichen Gebrauchstemperatur bzw. 0°C [6].
- In Anwesenheit von verstärkenden Füllstoffen (siehe Kap. 2.4) oder anderen Additiven kann das Eigenschaftsprofil von Gummiwerkstoffen deutlich verbessert bzw. gesteuert werden.

Durch die Vielfalt der heute auf dem Markt befindlichen Kautschuksorten und verstärkenden Füllstoffen sowie weiteren Additiven können auch die Reibeigenschaften an die entsprechende Anwendung angepasst werden. Dabei verhalten sich verschiedene Elastomere höchst unterschiedlich. Der Ursprung des Reibverhaltens sind die viskoelastischen Eigenschaften, die durch die Molekülstruktur der Polymere hervorgerufen und im höchsten Maße beeinflusst werden. Aber auch die verstärkenden Füllstoffe können den Reibvorgang stark beeinflussen. In dieser Arbeit wurden deshalb unterschiedliche Elastomere und Füllstoffe betrachtet, die im Folgenden kurz dargestellt und erläutert werden. Zusätzlich wird auf die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und Füllstoff eingegangen.

2.1.1. Naturkautschuk (NR)

Der Naturkautschuk (NR – engl.: natural rubber), der in großen Mengen in der Industrie zum Einsatz kommt, wird hauptsächlich aus dem Saft – oder auch Latex – des Kautschukbaumes „*hevea brasiliensis*“ gewonnen, da diese Sorte des Baumes am ertragsreichsten ist. Grundsätzlich kann man Naturkautschuk aber auch aus der wässrigen Dispersion milchsaftführender Pflanzen gewinnen, die Polyisopren beinhalten, wie z.B. Löwenzahnwurzeln [7]. Im Naturkautschuk liegt die Polyisopren-Struktur zu 100% in einer *cis*-1,4-Konformation vor [8]. Die Konfiguration der Mikrostruktur ist in Abbildung 3 dargestellt.

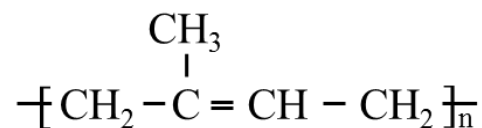


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von 1,4-Polyisopren.

Diese milchartige Flüssigkeit enthält neben den Isopren-Einheiten auch Harze, Eiweiße, Fettsäuren, Zuckerstoffe, Salze und Mineralstoffe, die dafür sorgen, dass der Naturkautschuk chemisch komplizierter zu studieren ist. Er entwickelt dabei besondere Eigenschaften wie die hohe Dehnbarkeit oder hohe Zähigkeit. Durch seinen hohen Anteil an *cis*-1,4-Polyisopren-Einheiten und die damit verbundene Linearität sowie sterische Symmetrie der Ketten neigt der Naturkautschuk – gewonnen aus dem *Havea*-Baum – zudem zu ausgeprägtem Dehnungskristallisationsverhalten [9], das dazu führt, dass die Reißfestigkeit auch ohne verstärkende Füllstoffe sehr hoch ist. Dadurch sind z.B. Weiterreißigenschaften gegenüber synthetisch hergestellten Kautschuken deutlich verbessert, weshalb NR in dynamisch hochbelasteten Produkten wie LKW- oder Flugzeugreifen sowie Dämpfersystemen eingesetzt wird. Als Nachteile des Naturkautschuks können schlechte Ölbeständigkeit und auch schlechte Temperaturstabilität, die vor allem durch die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindungen bestimmt wird, aufgeführt werden [10]. Auch eine schlechte Beständigkeit gegenüber Witterung, UV-Strahlung und Ozon beschränkt das Einsatzgebiet

für Naturkautschuk. Dem gegenüber muss erwähnt werden, dass NR kostengünstiger und vor allem aus nachwachsenden Pflanzen zur Schonung der begrenzten petrochemischen Ressourcen erzeugt werden kann.

2.1.2. Butadien – Kautschuk (BR)

Polybutadien – Kautschuk (BR – engl.: butadien rubber) ist ein synthetisch, meist in Lösung, hergestelltes Polymer, das je nach verwendetem Katalysatorsystem bei der Polymerisation eine hohe sterische Einheitlichkeit aufzeigt, die dazu führt, dass vor allem die hoch-cis BR-Typen mit ihrer geometrischen Ordnung Kristallisation aufweisen. Die chemische Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt. Neben den 1,4-Verknüpfungen können BR-Makromoleküle auch 1,2-Verknüpfungen aufweisen, die Vinylgruppen in den Seitenketten haben. Die Verzweigung kann wesentlich komplexer sein und beeinflusst die Mobilität der Moleküle und damit auch die Glasübergangstemperatur, die zwischen -120°C und -90°C liegt. Dabei gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an 1,2-Verknüpfungen und der Glasübergangstemperatur (siehe Abbildung 6) [11, 12, 13].

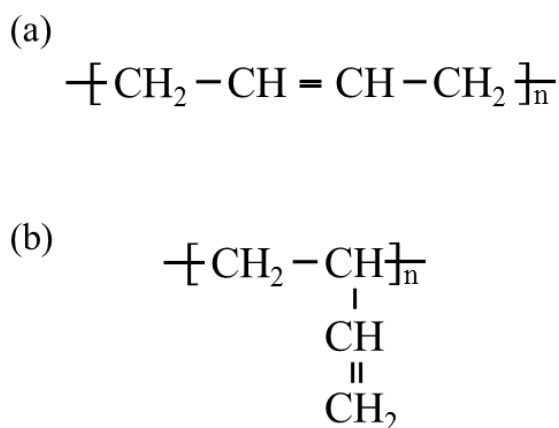


Abbildung 4: Schematische Darstellung der 1,4- (a) und 1,2- Konfiguration (b) von Polybutadien – Kautschuk.

Vernetzter Polybutadien weist allgemein eine schlechte Ölbeständigkeit und nur mittelmäßige Temperaturstabilität auf. Dafür zeigen BR-Vulkanisate ausgezeichnete Abriebstabilität und Tieftemperaturflexibilität sowie erhöhte dynamische Belastbarkeit in Form von Widerstand gegenüber Rissbildung auf. Diese Eigenschaften sind insbesondere für die Reifenlaufmischungen von großer Bedeutung. Generell lässt sich der BR nur alleine schlecht verarbeiten, weshalb man diesen meist in einem Verschnitt mit anderen Kautschuken verwendet und damit die Vorteile des BR ausnutzt. Die häufigsten Einsatzzwecke sind Reifen, Transportbänder, Schläuche und Walzbezüge sowie Bälle.

2.1.3. Styrol – Butadien – Kautschuk (SBR)

Styrol – Butadien – Kautschuk, kurz auch SBR (engl.: styrene-butadien-rubber) genannt, ist wie auch der BR ein synthetisch hergestelltes Elastomer und ist der erste wirtschaftlich

eingesetzte synthetische Kautschuk mit immer noch größtem Marktanteil. Chemisch wird der SBR durch eine Copolymerisation (Emulsions- oder Lösungspolymerisation) aus Styrol- und Butadien-Einheiten zusammengesetzt. Die chemische SBR-Struktur ist in Abbildung 5 gezeigt.

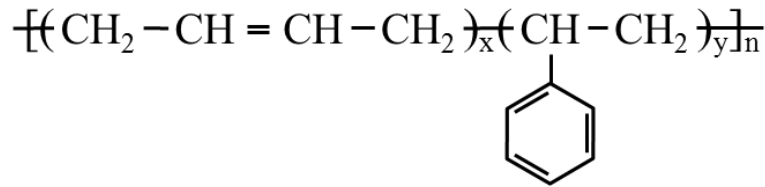


Abbildung 5: Schematische Darstellung der SBR – Mikrostruktur. Die Butadien – Einheiten können wie beim BR in verschiedenen Konfigurationen vorliegen.

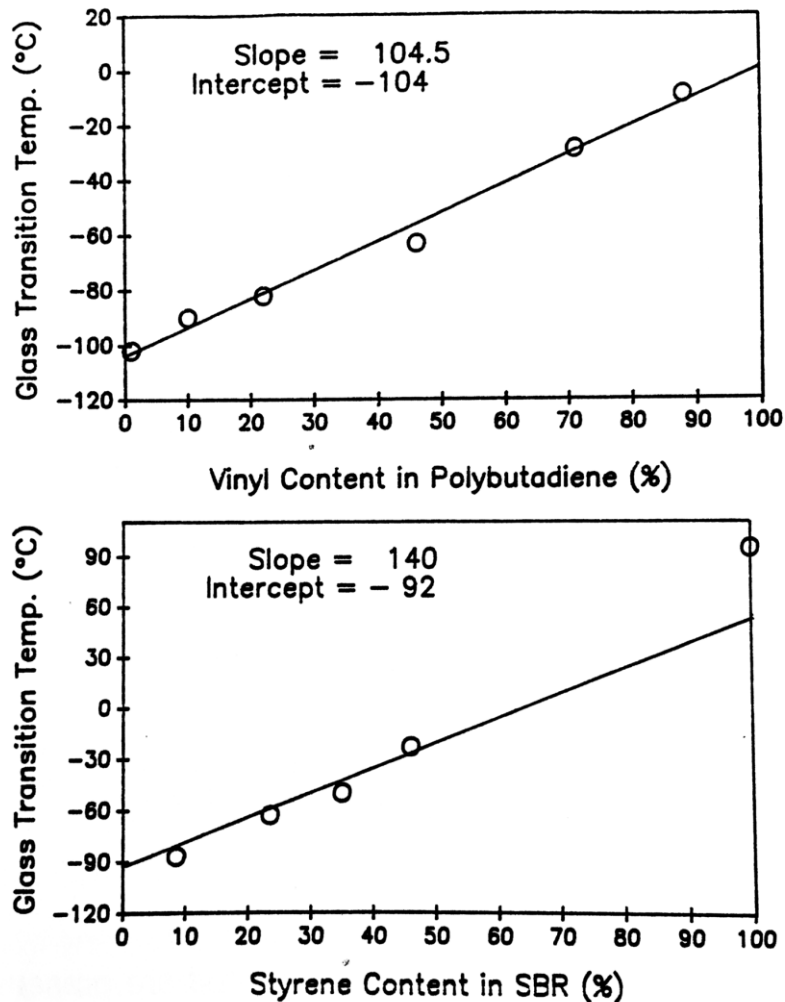


Abbildung 6: Linearer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an 1,2-Verbindungen (Vinyl) und der Glasübergangstemperatur T_g im Polybutadien und auch lineare Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Styrol-Gehalt in SBR-Mischungen [13].

Durch das Verhältnis zwischen den Mikrostruktureinheiten des Butadiens und des Styrol-Gehalts werden die Beweglichkeit der Ketten und damit die Polymerdynamik bestimmt. Je höher der Styrol- oder Vinylanteil ist, umso unbeweglicher verhalten sich die Makromoleküle und umso steifer reagiert der Kautschuk auf eine Verformung bzw. dynamische Anregung [11, 12, 13]. Dadurch wird die Glasübergangstemperatur beeinflusst und liegt typischerweise zwischen -60°C und -15°C . Die Abhängigkeit ist in Abbildung 6 dargestellt.

SBR ist in Anwesenheit von verstärkenden Füllstoffen für sehr gute Abriebfestigkeit bekannt. Darüber hinaus besitzt es mittelmäßige Temperaturbeständigkeit bis ca. 100°C und weist gute Beständigkeit gegenüber anorganischen und organischen Säuren, Basen, Alkoholen, Wasser sowie Bremsflüssigkeiten auf. Gegenüber Ölen, Schmierfetten, Benzin oder aromatischen sowie chlorierten Kohlenwasserstoffen ist der SBR absolut unbeständig und weist hohes Quellverhalten auf. SBR wird hauptsächlich in PKW-Reifen, vor allem in der Laufflächenmischung, eingesetzt und stellt somit den größten Anwendungsbereich gegenüber anderen Kautschuktypen dar. Desweiteren wird SBR in Schläuchen, Kabelisolierungen, Bodenbelägen, O-Ringen und weiteren Spezialartikeln verwendet.

2.1.4. Ethylen – Propylen – Dien – Kautschuk (EPDM)

Im Allgemeinen gibt es zwei verschiedene synthetisch hergestellte Ethylen – Propylen – Kautschuktypen, die zu den statistischen Copolymeren mit gesättigtem Polymergerüst gehören. Ein Copolymer aus Ethylen- und Propylen-Einheiten bildet dabei den Kautschuktyp EPM, wohingegen der EPDM (engl.: ethylene propylene diene monomer) ein Terpolymer ist, aufgebaut aus drei Monomeren: Ethylen, Propylen und ein nichtkonjugierter Dien. Die chemische Struktur ist in Abbildung 7 dargestellt. Dadurch dass die Kohlenwasserstoff-Hauptkette vollständig gesättigt ist, besitzt diese Art von Kautschuken eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Ozon, Wärme oder Oxydation. Die Temperaturstabilität ist im Vergleich zu NR, BR oder SBR deutlich erhöht und liegt bei etwa 150°C . Die Beständigkeit gegenüber Mineralöle ist dagegen sehr schlecht ausgeprägt.

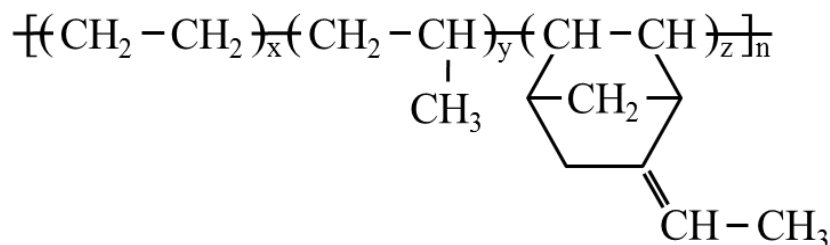


Abbildung 7: Chemische Konfiguration der Mikrostruktur von EPDM mit den Ethylen –, Propylen – und Dien – Einheiten.

Aufgrund einer eher niedrigen Dichte von nur $0,86 \text{ g/cm}^3$ lässt sich der EPDM – Kautschuk sehr gut verarbeiten. Darüber hinaus besitzen EPDM-Vulkanisate sehr gute mecha-

nische Eigenschaften wie z.B. Zug-Dehnungsverhalten oder Druckverformungsrest. Da EPDM eine exzellente Beständigkeit gegenüber Wittereinflüssen und Feuchtigkeit aufweist, wird dieser in vielen Anwendungen eingesetzt. Dazu zählen Schläuche, diverse Dichtungen, Kabelmäntel, Isolierungen, Fördergurte und sogar Seitenwände für Reifen.

2.1.5. Hydrierter Nitril – Butadien – Kautschuk (HNBR)

HNBR (engl.: hydrogenated nitrile butadiene rubber) ist ein Spezialkautschuk, der durch katalytische Hydrierung von Acrylnitril – Butadien – Kautschuken (NBR) hergestellt wird. Der synthetisch hergestellte Kautschuk wird auf Basis von Acrylnitril (ACN) und Butadien durch eine Emulsionspolymerisation erzeugt und anschließend hydriert. Die Hydrierung wird dabei bevorzugt an den Kohlenstoff – Kohlenstoff – Doppelbindungen und nicht an der Acrylnitril-Gruppe durchgeführt, um das vorliegende Eigenschaftsprofil zu erhalten. Abbildung 8 zeigt die chemische Struktur.

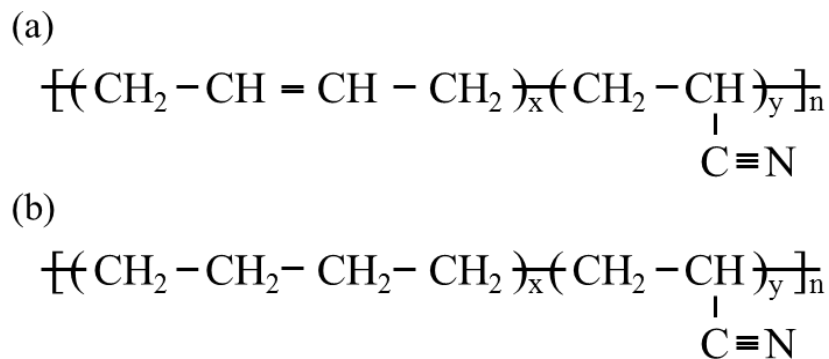


Abbildung 8: Schematische Darstellung der chemischen Struktur von NBR (a) mit der vorhandenen Kohlenstoff – Kohlenstoff – Doppelbindung und vollständig hydriertem HNBR (b) ohne der Doppelbindung in der Hauptkette.

Durch die Variation des ACN-Anteils können die Flexibilität der Ketten und damit auch die Glasübergangstemperatur gesteuert werden. In der Praxis ist ein ACN-Anteil zwischen 18% und 48% üblich. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 9 dargestellt. Grundsätzlich besitzen NBR - bzw. HNBR – Kautschuke eine sehr gute Ölbeständigkeit, die auch durch den ACN-Anteil noch feiner eingestellt werden kann: Mit höherem ACN-Anteil werden die Mischungen beständiger gegenüber Ölen und Kraftstoffen. Der nicht hydrierte NBR weist eine gute Temperaturstabilität bis ca. 120°C auf. HNBR dagegen kann bis 150°C unbedenklich eingesetzt werden, da die Kohlenstoffketten durch den Hydrierungsvorgang gesättigt sind und so dazu beitragen, dass der Werkstoff hitzebeständiger wird.

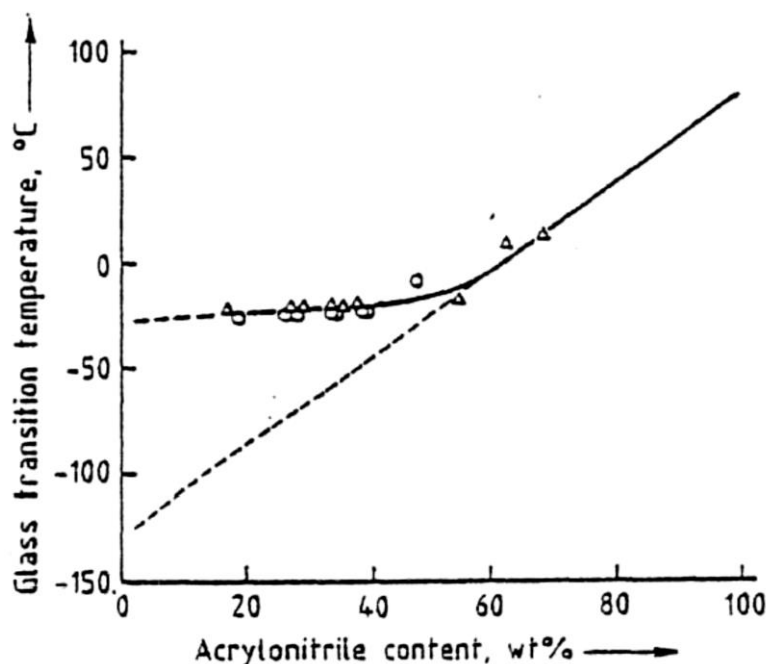


Abbildung 9: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom ACN-Gehalt für HNBR-Mischungen (o) und Ethylen – Acrylnitril – Polymer (Δ) [14].

Neben der hohen Öl- und Hitzebeständigkeit weisen HNBR – Vulkanisate gute mechanischen Eigenschaften auf, die auch im breiten Temperaturbereich weitestgehend temperaturunabhängig sind. Die Festigkeit liegt auf hohem Niveau und der Druckverformungsrest weist niedrige Werte auf. Zudem besitzen HNBR – Produkte hervorragende Ozonbeständigkeit, gute Chemikalienbeständigkeit und sehr gute Verschleißigenschaften. Die Mischungen können gut verarbeitet werden und verfügen über relativ hohe Füllbarkeit mit Rußen und anderen verstärkenden Füllstoffen wie gefällten Kieselsäuren. Durch das besondere Eigenschaftsprofil werden HNBR – Kautschuke vorwiegend in der Kraftfahrzeugindustrie, im Maschinenbau und im Bereich der Erdölförderung eingesetzt. Zu den Produkten zählen Dichtungen, Schläuche, Zahn- und Keilriemen, Kabelmäntel, Rollen sowie Walzen für Papier-, Stahl- und Druckindustrie.

2.2. Vulkanisation von Kautschuken

Betrachtet man eine Kautschukschmelze, so stellt man fest, dass die Polymerketten sich durch die Maximierung der Entropie zu einem Knäuel formen [15, 16]. Dabei liegen die Ketten statistisch in alle Richtungen verteilt und sind untereinander physikalisch verhakt. Übt man nun eine Kraft auf die Schmelze aus, so können die einzelnen Polymerketten aneinander abgleiten – die hochviskose Flüssigkeit verformt sich dauerhaft. Um dieses viskose Fließen zu unterbinden und damit eine Formstabilität des Materials zu gewährleisten, müssen feste Verknüpfungen zwischen den einzelnen Polymerketten eingefügt werden; siehe dazu auch Abbildung 10. Im Allgemeinen wird dies durch eine chemische Vernetzung mit Hilfe von Schwefel realisiert. Eine weitere Möglichkeit ist eine Vernetzung mit Peroxiden. Gerade für Kautschuke ohne Doppelbindungen in der Hauptkette wie

im Fall von vollständig hydriertem HNBR ist die zweite Methode notwendig. Durch die Einbringung der Vernetzungspunkte wird das Elastomer-Netzwerk zwar stabilisiert, enthält aber immer noch freie Kettenenden, Kettenverschlaufungen oder –verhakungen. Die Vernetzung führt dazu, dass das Abgleiten der Ketten stark eingeschränkt bis komplett verhindert wird. Das Abgleiten äußert sich durch leichte Ausbildung einer Hysterese bei zyklischen Spannungs-Dehnungs- bzw. Druck- /Kompressionsmessungen und führt zu Energieverlusten in Form von Wärme aufgrund von innerer Reibung der Ketten untereinander [8, 17].

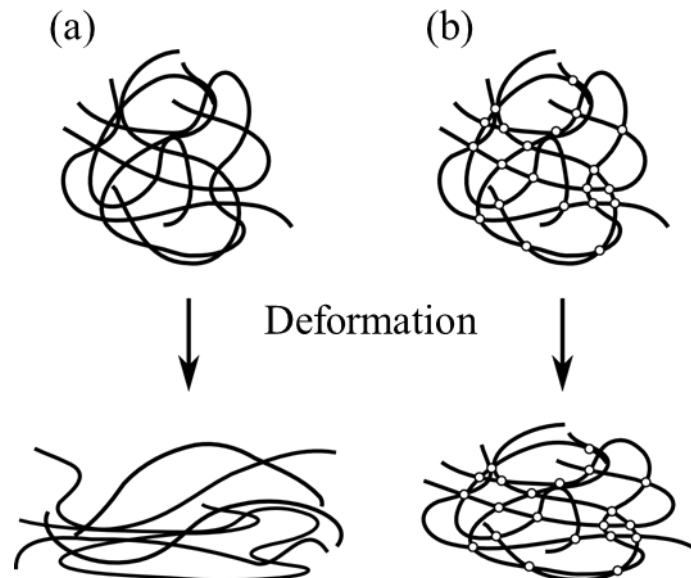


Abbildung 10: Schematischer Vergleich zwischen einer unvernetzten (a) und einer vernetzten (b) Mischung bei einer auf dieses System wirkenden Kraft. Nach einer Deformation fließt das unvernetzte Polymer und verliert dadurch die ursprüngliche Form.

Die Schwefelvulkanisation ist die am häufigsten eingesetzte Methode zur Vernetzung von wichtigen Kautschuksorten. Der Mechanismus der Schwefelvernetzungsreaktion ist bis heute nicht komplett verstanden. Zwar ist es möglich die Reaktionsmechanismen einer einfachen Vulkanisation alleine mit Schwefel zu beschreiben, diese können jedoch nicht auf produktnahe Mischungen angewendet werden. Zusätzlich zum Schwefel werden auch Beschleuniger oder Aktivatoren – üblicherweise werden Zinkoxyd und Stearinsäure dafür verwendet – eingesetzt, die die Reaktionsabläufe komplett ändern [8]. Dadurch ist es nur bedingt möglich, technisch relevante Mischungen bezüglich ihrer Vulkanisationsreaktionen genauer zu charakterisieren, ohne dabei systematische Veränderungen des Vulkanisationssystems durchzuführen. Wie oben schon angedeutet benötigt man für eine Schwefelvernetzung zur Verfügung stehende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Polymerketten, die mit dem Schwefel reagieren und so eine Schwefelbrücke zwischen den Ketten bilden können. Üblicherweise wird für eine Schwefelvulkanisation elementarer Schwefel verwendet, der in Form von S_8 -Ringen vorliegt. Um solch einen Ring öffnen

zu können, muss eine Bindungsenergie von ca. 220 bis 270 kJ/mol durch thermische Anregung überwunden werden [8, 17]. Diese Dissoziationsenergie kann durch basische Substanzen – Beschleunigersysteme – herabgesetzt werden. Dieser Komplex aus Schwefel, Beschleuniger und Aktivator stellt sicher, dass sich Schwefelbrücken in einer einstellbaren Zeit ausbilden und sich so chemische Verknüpfungen zwischen den Polymerketten bilden. Die Schwefelbrücken können mono-, di- oder polysulfidisch sein oder aber auch weiter reagieren (Bildung von cyclischen Thioethern oder Sulfanen) und so nicht zum Netzwerk beitragen. Eine schematische Darstellung der Schwefelbrückenkonfigurationen ist in Abbildung 11 dargestellt.

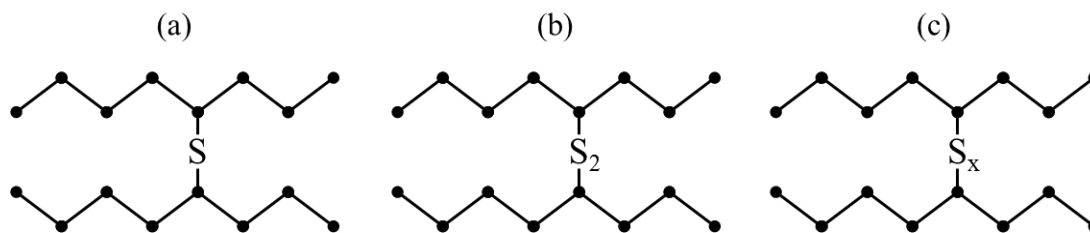


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer mono- (a), einer di (b) und einer polysulfidischen (c) Brücke zwischen zwei Kohlenstoffketten (nach [8]).

Im Verlauf des Vulkanisationsprozesses werden zuerst längere Brücken in das Netzwerk eingebaut, die durch thermische Anregung gespalten werden und sich dadurch verkürzen, da sie mit weiteren Doppelbindungen reagieren. Die Länge der Schwefelbrücken beeinflusst zudem die Beweglichkeit des Elastomernetzwerks. Je mehr kürzere Brücken (mono-, disulfidisch) im Netzwerk existieren, umso steifer reagiert das vernetzte Polymer auf eine Krafteinwirkung. Man spricht dann von „effizient vernetzt“. Der Vulkanisationsverlauf kann z.B. durch Aufnahme einer Vulkameterkurve charakterisiert werden, indem der Schubmodul während der Vernetzung kontinuierlich und zeitaufgelöst aufgenommen wird. Ein Beispiel ist in Abbildung 12 gezeigt. Der Modul nimmt dabei mit steigendem Vernetzungsgrad zu, bis ein Maximum erreicht wird und mit fortlaufender Vulkanisation zu drei unterschiedlichen Kurvenverläufen führen kann [18]. Im ersten Fall (Abbildung 12 durchgezogene Linie) bildet sich ein breites Plateau aus, das im weiteren Verlauf in eine leichte Reversion übergeht. Hier ist die Vulkanisation abgeschlossen und ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau des Polymernetzwerks ist vorzufinden. Anders sieht es im Fall zwei aus (Abbildung 12 gestrichelte Linie), in dem eine Reversion einsetzt, d.h. das Polymernetzwerk wird durch thermische Anregung der Molekülketten und Brücken abgebaut. Thermische Alterung setzt ein. Im Fall drei (Abbildung 12 gepunktete Linie) wird eine leicht ansteigende Vulkanisationscharakteristik beobachtet, die daraufhin deutet, dass eine sekundäre Vernetzung vorliegt, die mit einer langsameren Geschwindigkeit weiter verläuft.

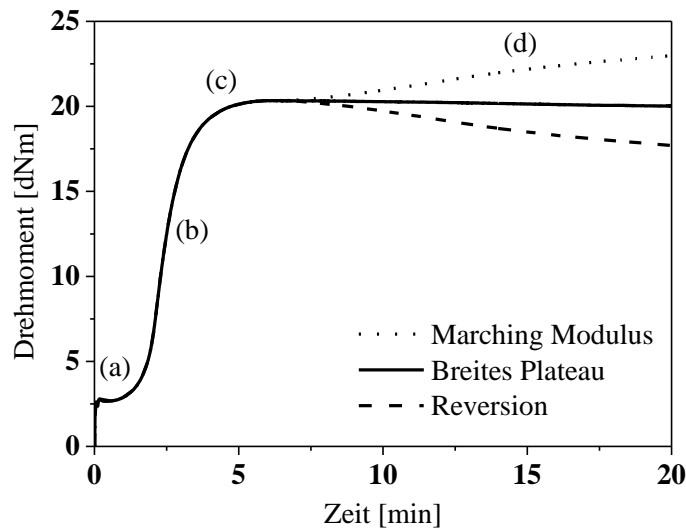


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Vulkanisationsprozesses mit Schwefel für unterschiedliche Fälle. Bereich (a) zeigt die Anfangsviskosität und die Dauer bis zum Vulkanisationsanfang (Inkubationszeit). Bereich (b) beschreibt die Vernetzungsreaktion und deren Geschwindigkeit (je steiler der Anstieg umso schneller die Reaktion). Bereich (c) gibt die Lage des optimalen Vernetzungsgrades an. Bereich (d) zeigt die möglichen Verläufe (Marching Modulus, breites Plateau und Reversion) nach einer Übervulkanisation.

Die Vernetzung mit Peroxiden wird vorzugsweise bei Kautschuken eingesetzt, die nicht durch eine Schwefelvernetzung vulkanisiert werden können. Dies gilt insbesondere für Kautschuke, die keine Doppelbindungen in der Polymerkette aufweisen. Dazu gehören z.B. Silicon-, EPDM-, Urethan- oder die in dieser Arbeit verwendeten HNBR-Kautschuke. Daneben werden Peroxide auch für spezielle Zwecke eingesetzt, um z.B. die thermo-oxidative Stabilität der Vulkanisate im Vergleich zur Schwefelvernetzung zu erhöhen.

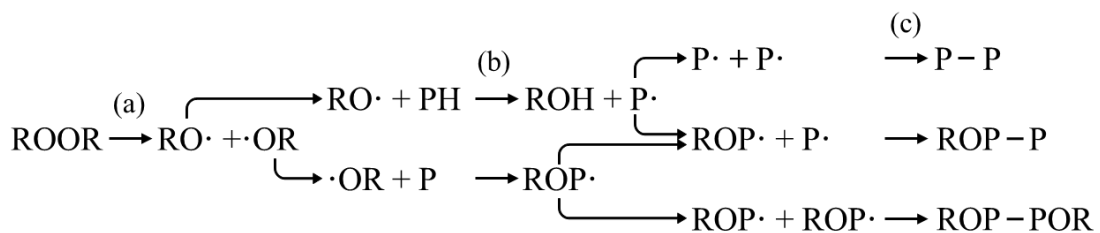


Abbildung 13: Stark vereinfachte, schematische Darstellung der Reaktionen bei Vernetzung mit einem Peroxid. R entspricht einem Alkyl- oder Aryl-Rest. Zuerst wird das Peroxid in Radikale gespalten (a). Diese reagieren mit der Polymerkette P (b) und bilden polymere Radikale die wiederum miteinander eine Vernetzungsstelle bilden (c). Nicht gezeigt sind Reaktionen, die nicht zur Vernetzung beitragen.

Bei der Vernetzung wird das Peroxid durch thermischen Zerfall oder durch Bestrahlung in hochreaktive Radikale zerlegt (Abbildung 13 (a)). Diese können dann weiterreagieren, indem sie entweder ein Wasserstoffatom aus der Polymerkette abspalten oder sich durch Addition an die Kohlenstoffkette anbinden und so sicher stellen, dass polymere Radikale für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen (Abbildung 13 (b)). Im letzten Schritt reagieren die polymeren Radikale miteinander und erzeugen so eine Vernetzungsstelle (Abbildung 13 (c)). Die Verknüpfung wird hier durch eine C-C-Bindung realisiert. Daneben gibt es noch weitere Reaktionsabläufe, die nicht zur Vernetzung beitragen und diese teilweise behindern [17].

2.3. Entropieelastizität

Elastomere Werkstoffe unterscheiden sich durch ihre physikalischen Eigenschaften von anderen Materialien. Gummi besitzt einerseits Eigenschaften einer Flüssigkeit, da es stark dehnbar ist, ohne dabei zu zerreißen, und andererseits verhält sich es aufgrund der geringen Restverformung wie ein elastischer Festkörper. Diese Eigenschaften machen den Werkstoff Gummi zu einem besonderen Handwerksmaterial.

Diese so genannten viskoelastischen Eigenschaften sind auf die Makrostruktur der Polymerketten zurückzuführen. Allgemein ist bekannt, dass die Makrostruktur der Elastomere in ihrem Normalzustand knäulförmige Formationen einnimmt [15, 16]. Betrachtet man eine Polymerkette, so können sich die gesättigten C-C-Bindungen frei drehen und so eine Vielzahl von energetisch gleicher Zustände des Makromoleküls realisieren. Die Anzahl der Konformationen Ω beschreibt dabei den entropischen Zustand der Polymerkette und ist im Sinne der statistischen Physik nach *Ludwig Boltzmann* durch Gleichung (1) mit der Entropie S verknüpft.

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega) \tag{1}$$

Dabei ist k_B die *Boltzmann*-Konstante. Die Knäulkonfiguration ist in diesem Fall statistisch am wahrscheinlichsten und entspricht dem stabilsten Zustand der Kette. Im thermodynamischen Sinne ist die Entropie dadurch maximal. Wird die flexible Polymerkette nun durch äußere Einwirkung beansprucht, so richten sich die Makromoleküle im Spannungsfeld aus und die Anzahl der möglichen Konformationen, wie sich die Kette im Raum anordnen kann, nimmt ab. Nach Gleichung (1) nimmt auch die Entropie ab. Der Vorgang erfordert unter der Berücksichtigung der Volumenkonstanz einen Energieaufwand von $\Delta F = -T \cdot \Delta S$. Diese stärker geordnete Knäulkonfiguration ist bei Entlastung statistisch ungünstig und die Polymerkette tendiert zur Rückkehr in den wahrscheinlicheren Zustand zurück mit der maximalen Entropie. Der Gummi verformt sich in den Ausgangszustand. Dieses Verhalten wird als Gummieelastizität oder Entropieelastizität bezeichnet, da die treibende Kraft entropischen Ursprungs ist.

2.4. Elastomerverstärkung durch Füllstoffe

Es wurde schon früh klar, dass Elastomere alleine nur mäßige physikalische Eigenschaften für technische Anwendungen besitzen. Sie zeigen nur mäßige Reißfestigkeiten und teilweise geringe Reißdehnungen. Auch die Abriebfestigkeit und die Steifigkeit sind niedrig. Durch die Zugabe von Partikeln unterschiedlicher Größe und Struktur – auch verstärkende Füllstoffe genannt – kann die Eigenschaftscharakteristik der Elastomermaterialien deutlich verändert werden, so dass diese höhere Steifigkeiten sowie Festigkeiten, besseres Abriebverhalten und teilweise auch höhere Dehnungen erreichen können. Ein Beispiel ist anhand einer Spannungs-Dehnungs-Kurve in Abbildung 14 dargestellt. Diese Änderungen des Materials werden im allgemeinen Sprachgebrauch auch als Verstärkung bezeichnet. Die Verstärkungswirkung ist dabei einerseits von der Makrostruktur des Polymers und andererseits vom verwendeten Füllstofftyp und seiner Anbindung ans Polymer abhängig. Man spricht dabei auch von Polymer-Polymer-, Füllstoff-Füllstoff- und Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, die die Verstärkungseigenschaften bestimmen.

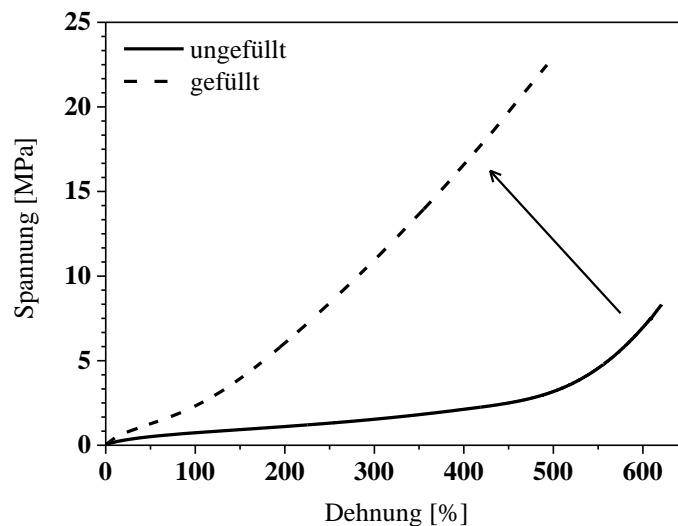


Abbildung 14: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven zwischen ungefülltem und gefülltem System. Eine deutliche Erhöhung der Reißspannung bei leichter Minimierung der Reißdehnung ist zu erkennen.

Heute gibt es eine Vielzahl an verstärkenden Füllstoffen, die in der Kautschukindustrie Verwendung finden. Von sehr häufig genutzten Rußen auf Kohlenstoffbasis über immer mehr verwendeten gefällten Kieselsäuren mit Silan-Anbindung bis hin zu speziellen Füllstoffen wie Graphenen oder auch magnetischen Partikeln werden die Füllstoffe in Abhängigkeit des Zwecks eingesetzt. Die Wechselwirkung der jeweiligen Füllstoffe mit der Polymermatrix ist dabei teils sehr unterschiedlich. Neben der Festigkeit und Dehnung spielen im Hinblick auf Reifenlauffläche auch andere Größen eine wichtige Rolle: die Abriebstabilität, der Rollwiderstand oder auch der Nassgriff nur um einige zu nennen. Diese Eigenschaften können nicht nur durch die Wahl des Polymers, sondern auch durch

die verwendeten Füllstoffe begrenzt gesteuert werden. Vor allem die heute immer stärker eingesetzte Silica-Silan-Technologie legt vielversprechende Ergebnisse vor [19, 20].

Bei den Füllstoffen unterscheidet man im Allgemeinen zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen. Die Letztgenannten werden hauptsächlich als „billiger“ Ersatz für den Kautschuk eingesetzt, da sie nur geringe Verstärkungseffekte aufweisen. Diese Art von Füllstoffen besitzen meist größere Primärpartikel, die eine schwache Strukturierung aufweisen. Dies führt dazu, dass die Aggregate meist in Form separierter Agglomerate in der Polymermatrix vorliegen und die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung gering ist (siehe auch Abschnitt 2.4.1).

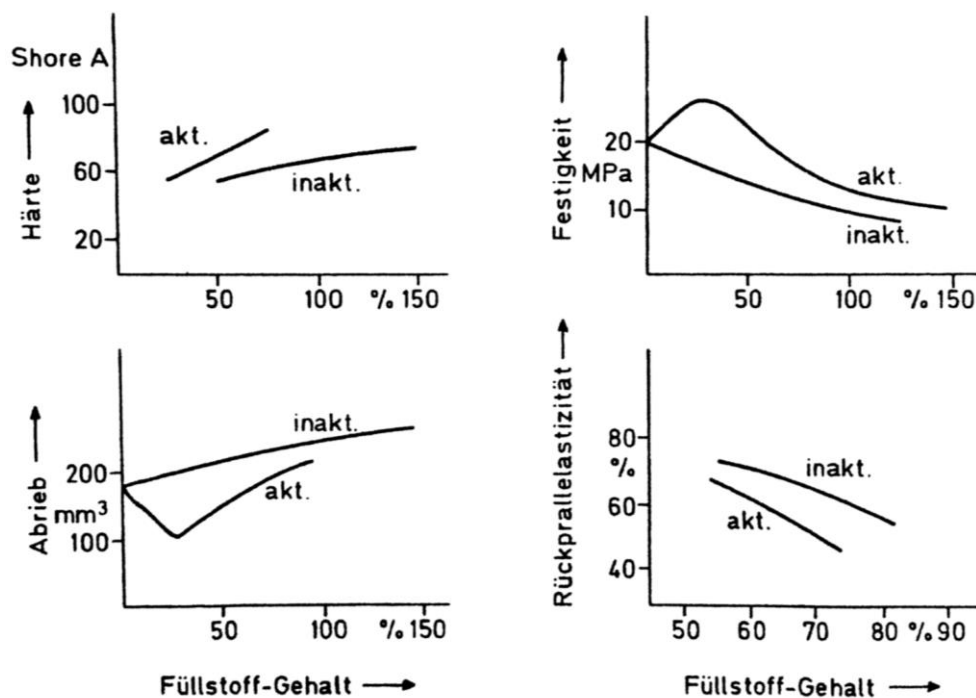


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften von der Füllstoffkonzentration in einem SBR-Vulkanisat mit aktivem (N220) und inaktivem (N990) Ruß [17].

Im Gegensatz dazu zeichnen sich die aktiven Füllstoffe durch ihre sehr gute Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung aus, die je nach Füllstofftyp unterschiedlich erreicht wird. Im Fall von Rußen besitzen diese eine erhöhte Struktur der Agglomerate, wodurch die aktive Oberfläche, die im Kontakt mit dem Polymer steht, stark anwächst und so die Polymer-Füllstoffwechselwirkung erhöht. Dabei wird die Anbindung über Van der Waals-Wechselwirkungen realisiert. Auch die Reduzierung der Primärpartikelgröße und/ oder Aktivierung bzw. Modifizierung der Füllstoffoberfläche führt zum selben Ergebnis. Bei gefällten Kieselsäuren wird die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch chemische Anbindung an die Polymerkette mittels Kopplungsagentien z.B. Silanen möglich. Ein Beispiel, wie sich aktiver Ruß (N220) von einem inaktiven Ruß (N990) in einer SBR-Polymermatrix in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration unterscheidet, ist in Abbildung

15 dargestellt. Mit Zunahme der Füllstoffkonzentration des inaktiven Rußes steigen Härte sowie Abrieb, wohingegen die Festigkeit und Rückprallelastizität abgesenkt werden. Der aktive Ruß verhält sich etwas differenzierter. Mit der Konzentration der Partikel nimmt die Härte deutlich stärker zu im Vergleich zum inaktiven Ruß. Auch die Rückprallelastizität nimmt stärker ab, da im Material durch die bessere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung mehr innere Reibung auftritt und dadurch höhere dissipative Energieverluste zu erwarten sind. Sowohl beim Abrieb als auch bei der Zugfestigkeit bildet sich ein Optimum bei einer bestimmten Füllstoffkonzentration aus.

2.4.1. Verstärkung durch Nanofüllstoffe

Unter Nanofüllstoffen versteht man Füllstoffe, die eine Größe auf Nanometerskala aufweisen. Fast alle kommerziell eingesetzten Füllstoffe in der Gummiindustrie verfügen über diese Eigenschaft. Im Wesentlichen werden nur zwei Arten aktiver Füllstoffe eingesetzt [21, 22]. Auf der einen Seite die Ruße, die den größten Teil ausmachen, und zum anderen gefällte Kieselsäure (Silica). Beide verstärken die Elastomermatrix, unterscheiden sich aber durch die Anbindung an das Polymer voneinander.

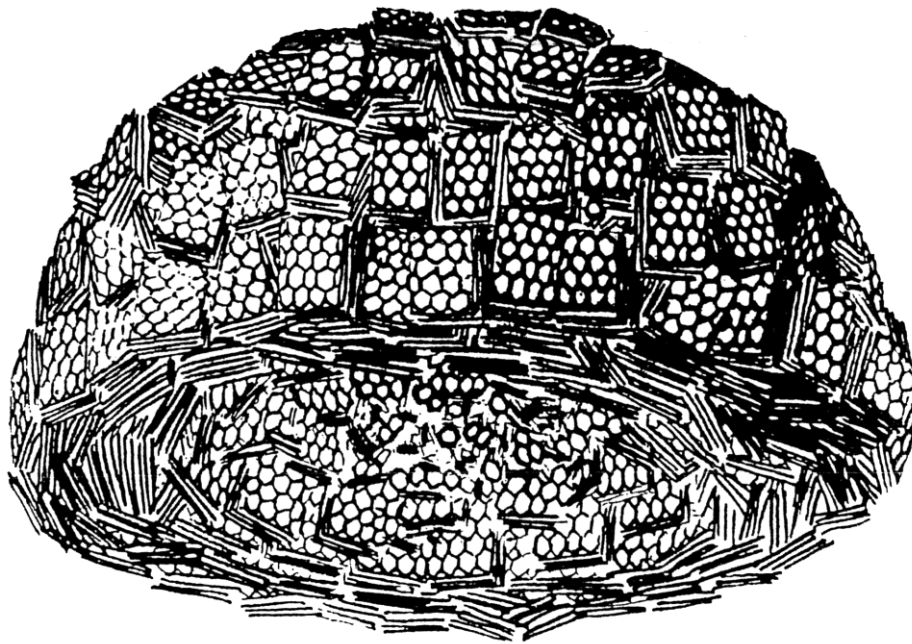


Abbildung 16: Modell eines Rußpartikels auf Basis von Elektronenmikroskop - Messungen bestehend aus einer Hülle von parallel zur Oberfläche angeordneten Graphitplättchen mit abnehmender kristalliner Ordnung zum fast amorphen Kohlenstoffkern hin [23].

Ruße werden in einer Vielzahl von Werkstoffen wie Kunststoffen, Elastomeren und Farben eingesetzt, um mechanische, elektrische oder optische Eigenschaften des Materials zu verändern. Sie bestehen zu 97% - 99% aus untergliederten Kohlenstoffplättchen mit Anteilen von Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel, Silizium und weiteren Elementen mit einer

sehr geringen Konzentration [17]. Die Herstellung von Rußen wird durch ein Pyrolyseverfahren der Kohlenwasserstoffe realisiert, indem Erdgas oder Erdöl unvollständig verbrannt werden. Das meist genutzte Verfahren ist das *Furnace*-Verfahren, da es sowohl flexibel als auch ökonomisch ist. Nähere Details über den Prozess können in Buch „Carbon Black“ nachgelesen werden [24].

Die so erzeugten Rußpartikel besitzen meist eine sphärische Form, die in ihrer Größe zwischen einigen Nanometer und ca. 500 nm variiert. Die Mikrostruktur der Primärpartikel besteht neben wenigen amorphen Anteilen meist aus hexagonal angeordneten Kohlenstoff-Atomen, die zu Graphitkristallen zusammenwachsen. Diese Kristallite lagern sich mehrschichtig um einen Kohlenstoffkern parallel zur Oberfläche an und bestimmen so die Größe des Primärpartikels [25]. Messungen mittels hochauflösender Elektronenmikroskopie bestätigen dieses vielschichtige Kohlenstoffsystem, das in Abbildung 16 gezeigt ist [23]. Die Primärpartikel liegen meist nicht separat vor, sondern formen noch während des Verbrennungsprozesses komplexere Strukturen, die Aggregate. Diese sind anisotrop und repräsentieren die kleinsten stabilen Einheiten mit einer Größe zwischen 100-1000nm [24]. Man beachte, dass sowohl eine Partikelverteilung als auch eine Aggregatverteilung vorliegt [24, 26]. Außerdem können sich die Aggregate durch Van der Waals-Wechselwirkungen zu Agglomeraten zusammenlagern und bilden eine verzweigte Füllstoffstruktur aus, die durch äußere Kräfte (z.B. auftretende Scherkräfte im Mischprozess) wieder zerstört werden kann. Eine Aufnahme mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) und eine schematische Darstellung sind in Abbildung 17 zu sehen. Die Ruße sind ihrer spezifischen Oberfläche und der daraus resultierenden Primärpartikelgröße nach in verschiedene Klassen eingeteilt. Die Einklassifizierung der Kautschukruße wird durch die ASTM D1765 (ursprünglich ASTM D2516) beschrieben und benannt [27, 28].

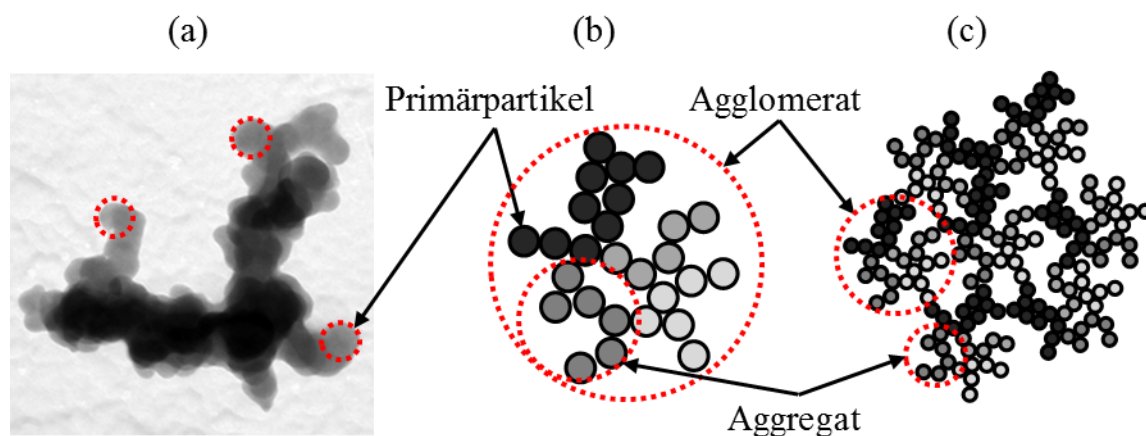


Abbildung 17: TEM-Aufnahme eines N550 Ruß-Agglomerats (a) und schematische Darstellung eines Agglomerates bestehend aus Aggregaten (100 – 1000 nm), die wiederum aus Primärpartikeln (5 – 500 nm) aufgebaut sind (b). Illustriert ist auch das Füllstoffnetzwerk, dass durch die Agglomerate gebildet wird (c).

Man unterscheidet zwischen zehn unterschiedlichen Klassen. In Tabelle 1 sind die Klassen mit den spezifischen Eigenschaften aufgelistet. Die Bezeichnung besteht aus einem Buchstaben und drei darauf folgenden Ziffern. Betrachtet man z.B. die Bezeichnung „N234“ so deutet das „N“ auf eine normale, durch den Ruß selbst nicht beeinflusste Vulkanisationsrate hin. Daneben gibt es auch modifizierte Ruße z.B. „S212“, wobei hier das „S“ auf eine durch die Modifikation reduzierte Vulkanisationsrate hinweist. Die erste Ziffer „2“ gibt die Klasse mit der zugehörigen mittleren spezifischen Oberfläche nach ASTM D1765 (siehe auch Tabelle 1, N₂SA(I)) an. Vergleicht man die Werte aus unterschiedlichen Literaturquellen, so stimmen die experimentellen Messwerte mit den einzelnen Klassen grob überein. Die spezifische Oberfläche hängt dabei antiproportional mit der mittleren Partikelgröße zusammen, d.h. Ruße mit kleineren Primärpartikeln besitzen im Mittel eine größere Oberfläche, die für die Anbindung des Rußes ans Polymer über Van der Waals-Kräfte zur Verfügung steht. Für größere Primärpartikel nimmt die Oberfläche ab (siehe Tabelle 1). Die beiden letzten Ziffern sind willkürlich zugewiesene Zahlen. In der Regel wird mit den beiden letzten Ziffern die Komplexität der Aggregatstruktur angegeben, die durch die Anordnung der Primärpartikel im Aggregat selbst bestimmt wird: Je höher die Strukturierung des Primäraggregats, umso höher ist die Nummer.

Tabelle 1: Eingruppierung der unterschiedlichen Ruße in Klassen nach ASTM D1765 mit Angabe der spezifischen Oberfläche (N₂SA) und Ölabsorptionszahl (OAN).

Gruppennummer	ASTM Klasse	N ₂ SA* (I) [m ² /g]	Mittl. Partikeldurchmesser [nm]	N ₂ SA** (II) [m ² /g]	OAN*** [10 ⁻⁵ m ³ /kg]
0	-	> 150	1 – 10	> 155	
1	N1xx	121 – 150	11 – 19	120 – 155	100 – 135
2	N2xx	100 – 120	20 – 25	110 – 130	75 – 125
3	N3xx	70 – 99	26 – 30	70 – 100	70 – 155
4	N4xx	50 – 69	31 – 39	43 – 90	–
5	N5xx	40 – 49	40 – 48	36 – 80	120 – 180
6	N6xx	33 – 39	49 – 60	26 -42	60 – 135
7	N7xx	21 – 32	61 – 100	17 – 34	55 – 115
8	N8xx	11 – 20	101 – 200	–	–
9	N9xx	0 – 10	201 – 500	< 11	30 – 45

* Einteilung der spezifischen Oberfläche der Partikel nach ASTM D1765 bestimmt durch Stickstoffadsorptionsmessungen und Anwendung der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Theorie nach ASTM D6556 [27, 29, 30].

** Werte aus unterschiedlichen Quellen [24, 27, 31, 32]

*** Ölabsorptionszahl (oil absorption number) nach ASTM D2414 [32, 33].

Eine weitere wichtige Möglichkeit, die Morphologie und insbesondere die Struktur von Rußen zu charakterisieren, ist die Bestimmung der Ölabsorptionszahl (engl.: oil absorption number, OAN) bzw. der DBP-Zahl (Dibutylphthalat). Sie beschreibt das Ölvolumen, das

pro Masseneinheit von Ruß absorbiert wird. Je höher ein Aggregat strukturiert bzw. verzweigt ist, umso mehr Freivolumen zwischen den einzelnen „Aggregatästen“ steht für die Ölabsorption zur Verfügung. Dadurch wird mehr Ölvolumen an den Ruß gebunden und die Ölabsorptionszahl ist hoch; für Ruße mit niedriger Strukturierung ist diese demzufolge niedriger.

Zweithäufig eingesetzter aktiver Füllstoff ist die Kieselsäure (Silica) [22, 34, 35]. Generell stehen zwei unterschiedliche Typen der Kieselsäure zur Verfügung. Auf der einen Seite ist da die pyrogenen Kieselsäuren (Aerosile), die durch ein Flammverfahren hergestellt werden und perlartige Siliziumdioxidpartikel ausbilden [36, 37]. Die gefällte Kieselsäure auf der anderen Seite wird durch eine Reaktion von Alkalisilikate (bevorzugt Natronwasserglas) mit Schwefelsäure in einer pH-Wert-gesteuerter Umgebung ausgefällt. Die Erstgenannte wurde hauptsächlich bis in die 1950er Jahre eingesetzt, bis die gefällte Kieselsäure zum Einsatz kam, die Verstärkungseigenschaften der pyrogenen Sorte übertraf und die der Ruße ergänzen konnte [38]. Im Weiteren wird nur die gefällte Kieselsäure behandelt, da diese heute das größte Potenzial bietet, Eigenschaften elastomerer Werkstoffe, insbesondere die der Reifenlaufflächenmischungen, gezielter anzupassen. Beim Fällungsprozess der Kieselsäure entstehen wie auch beim Ruß zunächst Primärpartikel mit einer Größe von ca. 5 - 30nm, die wiederum zu unterschiedlich großen Clusterstrukturen zusammenwachsen [39]. Diese Aggregate können sich zu größeren Agglomeraten durch Wasserstoff-Brückenbindungen verbinden. Auch in diesem Fall können diese Bindungen durch Scherkräfte im Mischprozess aufgebrochen werden. Ähnlich wie beim Ruß durch die Einstellung der Furnace-Prozess-Parameter lassen sich die Struktureigenschaften der Fällungskieselsäure durch Parameter wie pH-Wert, Temperatur oder Fälldauer beeinflussen.

Um die gefällte Kieselsäure als aktiven Füllstoff in einer Polymermatrix verwenden zu können, muss noch ein zusätzlicher Schritt gemacht werden [40, 41]. Die polare Oberfläche der Kieselsäure mit ihren Silanol-Gruppen, die ihrerseits Wasser durch Wasserstoff-Brückenbindungen ankoppeln, erschwert die Anbindung an die eher unpolare Kautschukmatrix. Um die Oberfläche zu hydrophobieren und die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Polymer zu erhöhen, werden zusätzliche Kopplungsadditive wie die Silane verwendet. Die am häufigsten eingesetzten Silane in der Reifenindustrie sind die bifunktionellen *bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulphide* (TESPT) und *bis-(triethoxysilylpropyl)-disulphide*. Eine schematische Illustration der Silica-Oberfläche (a) mit Anreicherung an Wasser (b) und den Reaktionsmechanismen zwischen der Kieselsäure und einem bifunktionellem Silan (c) ist in Abbildung 18 dargestellt. Zusätzlich wird ermöglicht, durch die vorhandene Schwefelgruppe eine direkte kovalente Anbindung an die Polymermatrix beim Vulkanisationsprozess herzustellen. Diese ist in Abbildung 18 (d) gezeigt. Häufig wird die Silanisierung während des Mischprozesses direkt im Innenmischer durchgeführt. Dabei muss beachtet werden, dass die Reaktion zwischen der Kieselsäure und Silan bei höheren Temperaturen stattfindet, diese aber weder den Kautschuk signifikant abbaut, noch eine vorzeitige Vernetzung initiiert. Man stellt typischerweise Temperaturen zwi-

schen 140-160°C ein [42]. Die Menge, die für die Mischung aufgewendet werden muss, richtet sich an der Menge der verwendeten Kieselsäure. Nicht zu vernachlässigen ist dabei, dass die Menge des Schwefels ebenfalls angepasst werden muss, um optimale Verstärkungseffekte zu erzielen [42, 43].

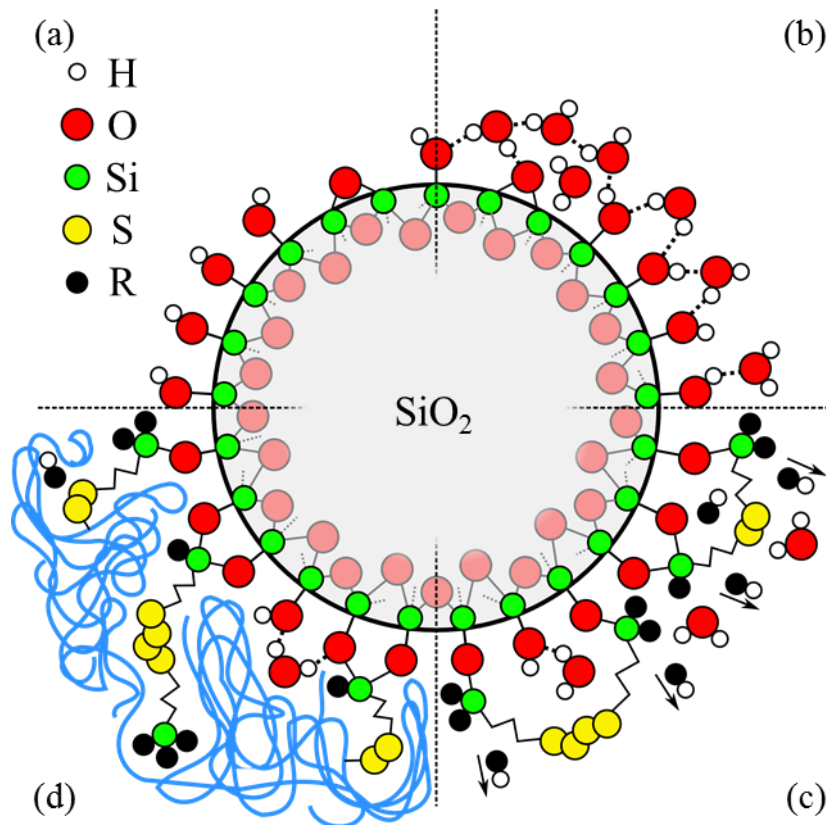


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines Kieselsäurepartikels mit den OH-Gruppen auf der Oberfläche (a), die stark hydrophil ist und Wasser (H_2O) durch Wasserstoffbrückenbindungen an sich bindet (b). Durch eine Silanisierung unter Abspaltung von Alkohol (z.B. Ethanol bei Si69) wird die Oberfläche der Silica-Partikel funktionalisiert (c) und das Silan ermöglicht es, eine chemische Bindung zum Polymer (blau) herzustellen (d). Der Rest R ist dabei eine Alkoxy-Gruppe, wie z.B. Ethoxy im Fall von Si69.

2.4.2. Verstärkungsmechanismen

Durch Zugabe von aktiven Füllstoffen können viele mechanische Eigenschaften von Kautschuken gesteuert bzw. verbessert werden. Abbildung 19 zeigt schematisch wie sich die Kautschukmatrix und das Füllstoffnetzwerk gegenseitig interpenetrieren und so verstärken.

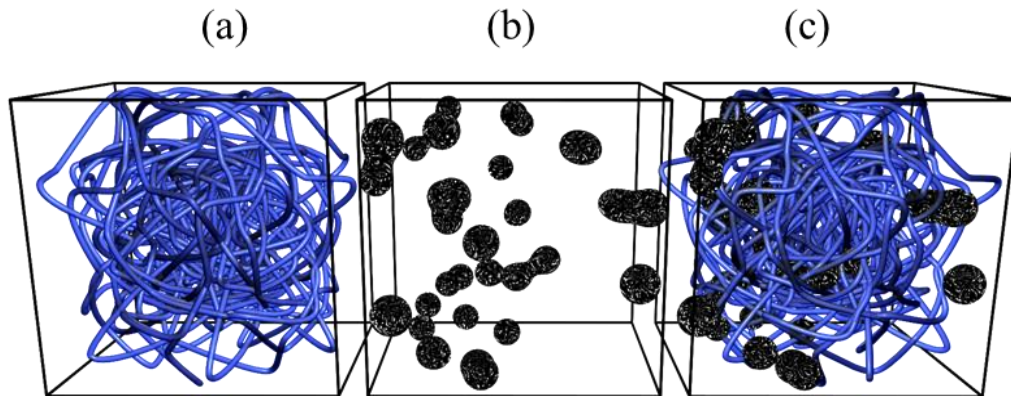


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Verstärkung der Kautschukmatrix (a) durch einen Füllstoff (b), um bessere mechanische Eigenschaften der Gesamtmischung (c) zu erhalten.

Die Verstärkungswirkung ist dabei vom Füllstoffgehalt bzw. Füllstoffvolumenbruch Φ (Volumenanteil des Füllstoffs bezogen auf den Volumenanteil des Kautschuks) und damit verbundenen Wechselwirkungsmechanismen abhängig. Mitte des 20. Jhd. wurden dazu zahlreiche Arbeiten durchgeführt [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Allen voran versuchte *Payne* die Zusammenhänge zwischen der Polymermatrix und Füllstoff zu verstehen, indem er dynamisch-mechanische Messungen an unterschiedlichen Elastomermaterialien durchführte [51, 52, 53, 54, 55, 56] [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. Dazu variierte er neben dem Polymertyp auch den Füllstoffanteil und die Deformationsamplitude. Als Ergebnis konnte er für gefüllte Systeme eine Materialerweichung mit zunehmender Verformung feststellen, die stärker für höhere Füllgrade ausfiel. Durch die Bestimmung des komplexen Elastizitätsmoduls E^* bzw. Schermoduls G^* (siehe Kapitel 3.1) erkannte er schon recht früh, dass die Elastomerverstärkung sich im Allgemeinen aus vier Beiträgen zusammensetzt. In Abbildung 20 sind die einzelnen Beiträge schematisch aufgeführt.

Der erste Beitrag wird durch die reine Elastomermatrix und ihre Elastizität G'_R selbst hervorgerufen. Zu der Steifigkeitserhöhung tragen die Füllstoff-Partikel durch drei weitere Wechselwirkungsmechanismen bei. Als erstes ist da die hydrodynamische Verstärkung zu nennen. Diese beschreibt die Viskositäts- bzw. Steifigkeitsänderung alleine durch das Vorhandensein von Fremdpartikeln im Medium. Haben diese Füllstoffpartikel eine höhere Steifigkeit gegenüber der umgebenden Elastomermatrix, so führt eine äußere Kraft nur zu einer Deformation der Elastomerphase und nicht der der Partikel. Zudem senkt der Füllstoffanteil das Elastomervolumen eines Prüfkörpers, so dass die Polymermatrix zusätzlich stärker gedehnt wird. Daraus resultiert eine erniedrigte Ausdehnung der Probe bei gleicher Kraft oder aber höhere Kraft bei gleicher Dehnung.

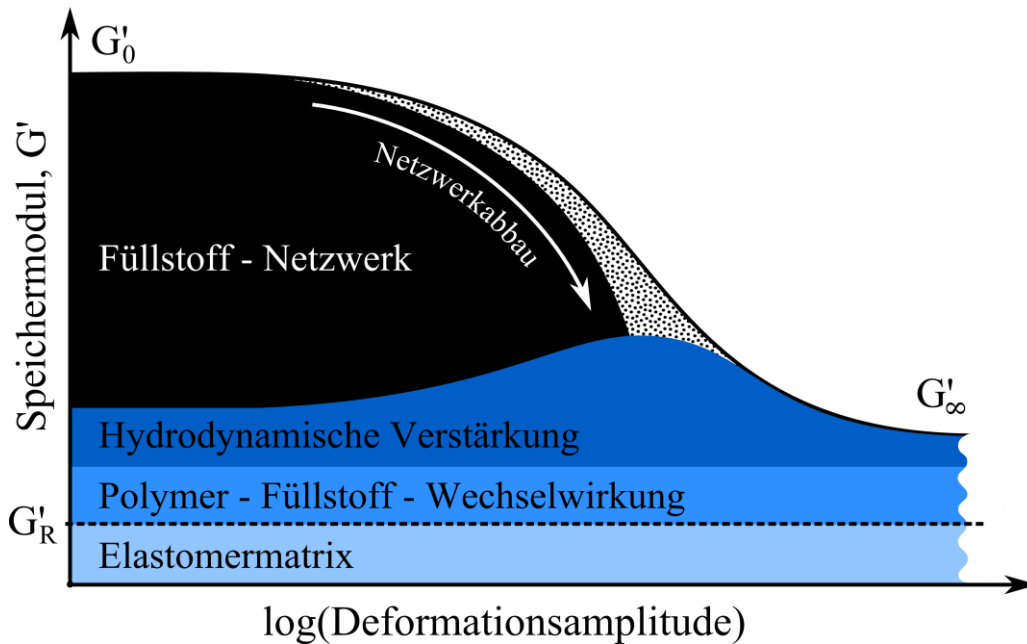


Abbildung 20: Schematische Darstellung der einzelnen Beiträge zur Verstärkung und damit zur Erhöhung des Speichermoduls der Elastomermatrix in Abhängigkeit der Verformung (nach [53, 55, 67]), auch als Payne-Effekt bekannt.

Mathematisch hat schon *Einstein* hergeleitet, dass die Viskositätsänderung einer Suspension in Abhängigkeit des Füllstoffvolumenbruchs folgende Form annimmt [68, 69]:

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi) \quad (2)$$

η_0 entspricht hier der Viskosität der reinen Flüssigkeit. Als Analogon dazu versuchten *Rehner* und später *Smallwood* die Moduländerung von gefüllten Elastomermaterialien zu beschreiben [70, 71, 72].

Unter folgenden Voraussetzungen konnte *Smallwood* eine äquivalente Beziehung zur Gleichung (2) zwischen dem Schermodul und dem Füllstoffvolumenbruch angeben:

1. Die Füllstoffpartikel sind sphärisch und haben keine Wechselwirkung untereinander.
2. Es gibt vollständige Haftung zwischen Füllstoff und der Elastomermatrix.
3. Die Deformation ist klein.
4. Der Füllstoff ist komplett in der Elastomermatrix verteilt.
5. Gültigkeit ist nur im Bereich kleiner bis mittlerer Füllgrade gegeben.
6. Die Füllstoffpartikel sind signifikant größer gegenüber der Molekülstruktur der Polymerketten, wodurch diese vernachlässigt werden können

Es resultierte die Gleichung (3). Sie beschreibt die Modulerhöhung des Elastomers, die um das 2,5-fache des Füllstoffvolumenbruchs beträgt.

$$G'_0 = G'_R \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi) \quad (3)$$

Unter der Berücksichtigung, dass die sphärischen Partikeln untereinander wechselwirken können, haben *Guth* und *Gold* Gleichung (2) mit einem zusätzlichen quadratischen Term erweitert [73]. Für Elastomere ergibt sich dann:

$$G'_0 = G'_R \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi + 14,1 \cdot \Phi^2) \quad (4)$$

Für nicht sphärische Partikel führte *Guth* einen Formfaktor \check{f} ein, der das Verhältnis zwischen Länge und Breite der Partikel angibt [74]. Daraus folgte für Gleichung (4) folgender Ausdruck:

$$G'_0 = G'_R \cdot (1 + 0,67 \cdot \check{f} \cdot \Phi + 1,62 \cdot \check{f}^2 \cdot \Phi^2) \quad (5)$$

Messungen mit Ruß gefüllten Proben lieferten Werte $\check{f} > 4$. Dies widersprach den Messungen des Seitenverhältnisses von Rußen mittels Elektronenmikroskops von *Medalia* und *Hess* [75, 76]. Dazu änderte *Medalia* Gleichung (4) um und ersetzte den Volumenanteil Φ durch einen effektiven Volumenanteil Φ_{eff} , der die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen berücksichtigt. Dies entspricht dem zweiten Beitrag zur Verstärkung von polymeren Werkstoffen. Die Polymerketten werden einerseits an der Füllstoffoberfläche absorbiert („bound rubber“) und andererseits in Poren der Füllstoff-Aggregate eingeschlossen („occluded rubber“), so dass diese in ihrer Mobilität eingeschränkt sind und hydrodynamisch verstärkend wirken. Ihr Volumen muss deshalb dem Füllstoffvolumen zugerechnet werden. Es entsteht ein zusätzlicher Beitrag zum Füllstoffvolumenbruch mit $\Phi_{\text{eff}} \geq \Phi$.

$$G'_0 = G'_R \cdot (1 + 2,5 \cdot \Phi_{\text{eff}} + 14,1 \cdot \Phi_{\text{eff}}^2) \quad (6)$$

Beim Einsatz gleicher Menge erhöht sich der effektive Volumenanteil für Füllstoffe mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Füllmaterials, die aus zunehmender Struktur oder abnehmender Partikelgröße resultiert.

Für höhere Füllgrade oberhalb einer Perkolationschwelle mit einem kritischen Füllstoffanteil Φ^* sind die Füllstoffaggregate so nah bei einander, dass sich ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk ausbildet. Dieses dominiert die Kraftübertragung und trägt als dritte Komponente zur Steifigkeit des Elastomermaterials bei.

Die Untersuchungen und theoretische Konzepte zur Abhängigkeit des Speichermoduls vom Füllstoffvolumenbruch ergaben einen Zusammenhang in Form einer Potenzfunktion mit einem Exponenten von 3,5 [77, 78, 79].

$$G'_0 \propto \Phi_{\text{eff}}^{3,5} \quad (7)$$

Dieser Exponent resultiert aus der fraktalen Beschreibung der Füllstoff-Cluster. Zusammenfassend sind die Verstärkungsmechanismen in Abhängigkeit des Füllstoffanteils in Abbildung 21 dargestellt.

Das gebildete Füllstoffnetzwerk kann durch angreifende Kräfte abgebaut („gebrochen“) werden, was zur Erweichung des Materials führt. Die gebrochenen Strukturen tragen dann zusätzlich zum hydrodynamischen Anteil bei, wodurch dieser sich in der „Übergangszzone“ (siehe Abbildung 20), in der der Modul stark abnimmt, erhöht. Für höhere Dehnungen liegt ein fast komplett zerstörtes Füllstoffnetzwerk vor, so dass nur hydrodynamische Verstärkung und die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff aktiv sind. Der Modul nimmt einen Plateauwert G'_∞ ein. Aufgrund der vielen Untersuchungen von *A. R. Payne* wird dieses Verhalten auch als *Payne*-Effekt bezeichnet.

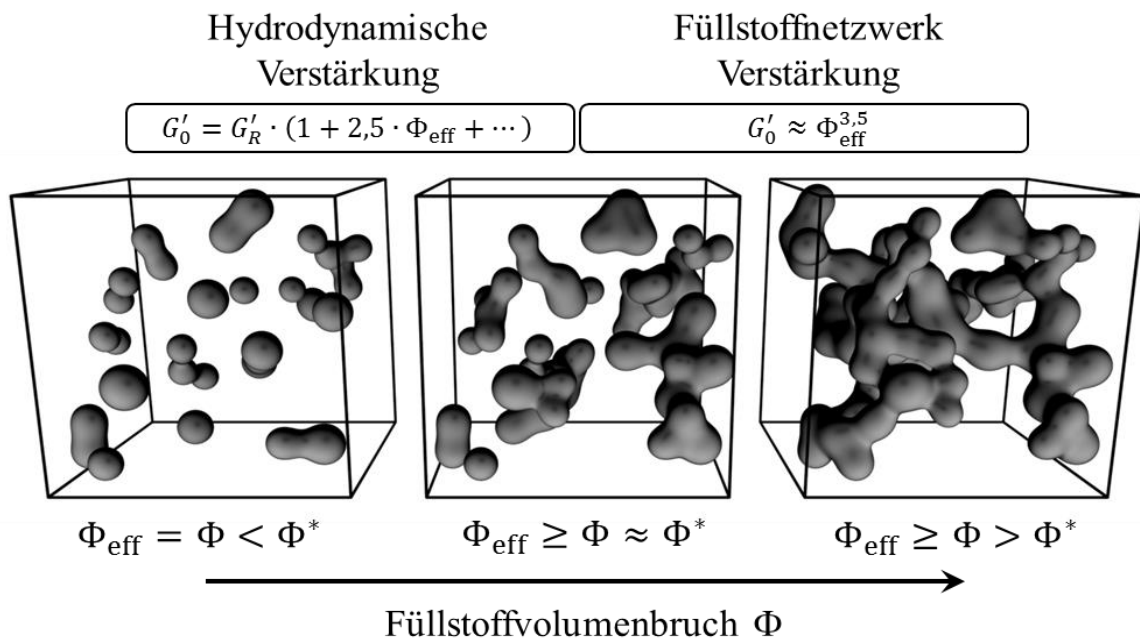


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Verstärkungsmechanismen bei geringer Deformation von gefüllten Elastomermaterialien in Abhängigkeit des Füllstoffgehalts (nach [39]).

Bei quasistatischer zyklischer Belastung unter höheren Deformationen ($\epsilon \gtrsim 10\%$) wird eine zusätzliche Erweichung des Gummimaterials beobachtet. Dieses Phänomen wird auch als *Mullins*-Effekt bezeichnet und wurde von *L. Mullins* Mitte des 20. Jhd. unter-

sucht [47, 80, 81]. Eine Beispielmessung ist in Abbildung 22 dargestellt. Wird ein Gummi nach einer Beanspruchung mit einer Maximaldehnung $\varepsilon_{max} = 60\%$ bzw. der zugehörigen Maximalspannung σ_{max} wieder gleichermaßen deformiert, so verlaufen alle nachfolgenden Spannung-Dehnungs-Kurven unterhalb der ursprünglichen Kurve und weisen eine erniedrigte Hysterese auf, wie in Abbildung 22 für den fünften Zyklus (grüne Kurve) gut zu sehen ist. Bei einer Erhöhung der Maximaldehnung auf z.B. 80% verläuft die Belastungskurve zuerst auf dem „erweichten Pfad“ (Aufwärtskurve des 5. Zyklus) und mündet bei $\varepsilon_{max} = 60\%$ näherungsweise auf dem entsprechenden Spannungswert σ_{max} der Ursprungskurve. Danach entsprechen die Spannungswerte wieder der originären Kurve bis wieder eine Maximaldehnung und die dazu gehörige Spannung erreicht wird. Und das Verhalten wiederholt sich äquivalent zur ersten Belastungsbeanspruchung. Bei einer vollständigen Rückdeformation bis zu Ursprungsdehnung $\varepsilon_0 = 0\%$ weist die Gummiprobe eine bleibende Restspannung bzw. Setzspannung auf. Würde man die Probe komplett entlasten, würde eine Restverformung in Zugrichtung verbleiben.

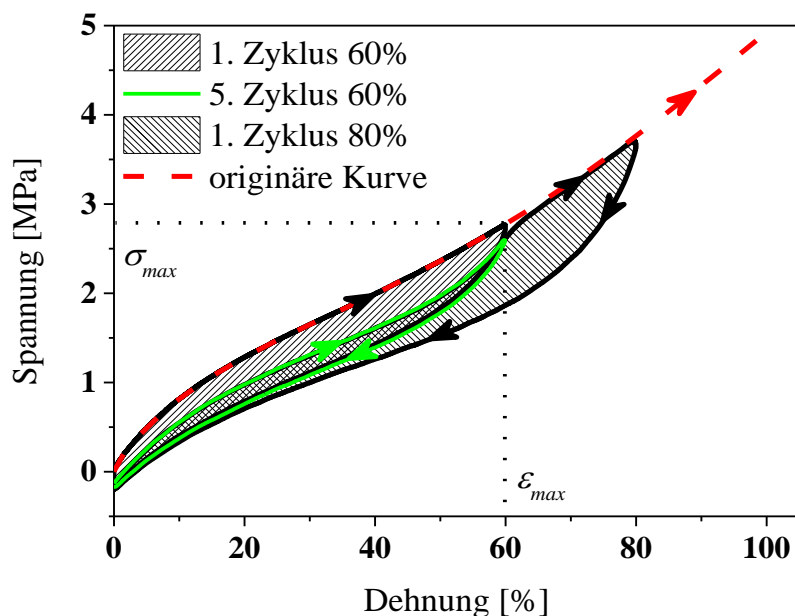


Abbildung 22: Darstellung der Spannung-Dehnungs-Kurve bei einem zyklischen quasistatischen Zugversuch zur Beschreibung des *Mullins*-Effekts. Die Messung zeigt eine Erweichung des Materials und eine bleibende Restspannung (Setzspannung) bei einer Nulldehnung. Die originäre Kurve zeigt, wie sich das Material bei einer fortschreitenden Dehnung ohne zwischenzeitliche Entlastung verhält.

Ursachen für den *Mullins*-Effekt sind sowohl reversible als auch irreversible Auswirkungen im Polymer-Füllstoff-Verbund. Zu den reversiblen gehören unter anderen Verschiebungen von Knotenpunkten in der Polymermatrix, Gleiten von Verhakungen zwischen Vernetzungsstellen oder entlang der Kettenenden, Diffusion bzw. Desorption und Readorption des adsorbierten Polymers auf der Füllstoffoberfläche sowie Zusammenbruch und Umorientierung des Füllstoffnetzwerks. Zu den irreversiblen Effekten gehören irreparable

Schädigungen der Polymermatrix in Form von Abreißen kurzer Netzbögen oder mechanisch instabiler Vernetzungsstellen.

Der *Mullins*-Effekt ist ebenfalls bei ungefüllten Vulkanisaten wie bei Mischungen mit Naturkautschuk zu beobachten, die eine Dehnungskristallisation aufweisen. Die dehnungsinduzierten Kristallite verhalten sich hier wie Füllstoffpartikel und führen zur selbstverstärkenden Wirkung der Polymermatrix. Diese können sich erst mit einer Zeitverzögerung in den amorphen Zustand überführen. Die nicht kristalline Phase wird dabei überdehnt und erholt sich nur langsam in die ursprüngliche Konformation zurück.

Sowohl *Mullins*- als auch *Payne*-Effekt beschreiben Veränderungen der mechanischen Elastomereigenschaften in Form von Materialerweichung in Abhängigkeit von der auf den Gummi wirkenden Beanspruchungshistorie. Besonders bei hohen Deformationen und hohen Füllungsgraden ist eine zunehmende Nichtlinearität für technisch relevante Elastomermaterialien zu beobachten. Dies macht die realitätsnahe, mathematische Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von elastomeren Werkstoffen sehr schwierig bis fast unmöglich. Damit zusammenhängend ist die Bestimmung der richtigen Eingabeparameter für unterschiedliche Vorhersagekonzepte wie die FEM oder analytische Modelle schwierig.

3. Dynamisch - mechanische und dielektrische Eigenschaften von Elastomeren

3.1. Lineare Viskoelastizität

Wird ein Körper deformiert, so beobachtet man eine Antwort des Materials auf diese Deformation in Form einer entgegengesetzten Kraft. Oder aber: Wirkt eine Kraft auf einen Körper, so deformiert sich dieser. Dieses mechanische Verhalten ist dabei stark materialabhängig. Die Deformation kann unterschiedlich auf den Probekörper wirken. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen fünf verschiedenen Deformationsarten. So können Materialien gezogen, gedrückt, gesichert, tordiert und gebogen werden. Die Abbildung 23 zeigt diese sogenannten Deformationsmoden für einen zylindrischen Probekörper.

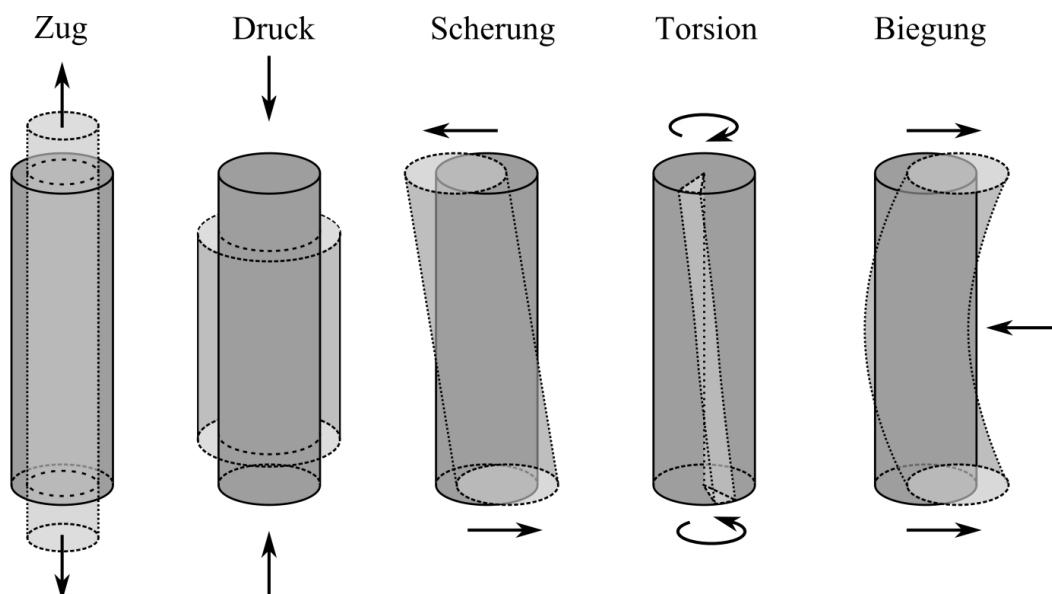


Abbildung 23: Schematische Darstellung unterschiedlicher Deformationsmoden anhand eines zylindrischen Körpers.

Die unterschiedlichen Arten der Materialbeanspruchung treten in der Realität häufig in Kombination auf, insbesondere bei komplexen Bauteilen. Dies führt zu umfassenderen Berechnungen mit der Berücksichtigung der involvierten Deformationen.

Ein Gummimaterial weist aufgrund seiner viskoelastischen Eigenschaften viskoses und elastisches Verhalten auf. Das macht das Material einerseits so besonders, andererseits

lässt es sich nur schwer durch physikalische Modelle beschreiben. Dazu betrachten wir die beiden Zustände zunächst getrennt voneinander und wenden die resultierenden Beschreibungen im Rahmen der Linear-Respon-Theorie auf das Gummi an.

3.1.1. Ideal elastischer Festkörper und ideale Flüssigkeit

Unter dem Einfluss äußerer Kräfte wird die Form eines festen Körpers verändert. Verschwindet diese Verformung nach Entlastung vollständig, so spricht man vom elastischen Verhalten bzw. elastischem Körper. Im Gegensatz dazu z.B. bleibt bei plastischem Verhalten eine Restverformung zurück.

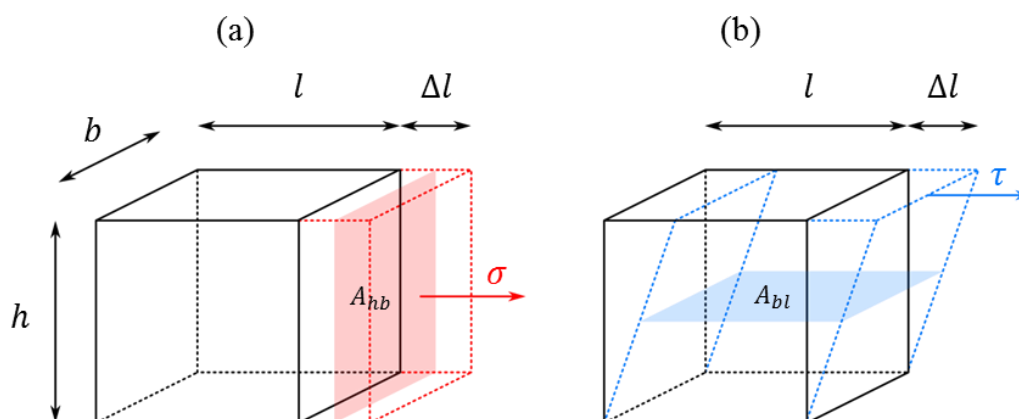


Abbildung 24: Schematische Darstellung einer Zug- (a) und Scherbeanspruchung (b) eines Quaders unter dem Einfluss einer Zugspannung σ bzw. einer Schubspannung τ .

Betrachten wir den Fall, wie in Abbildung 24 (a) gezeigt, bei dem ein Körper der Länge l , der Breite b und der Höhe h sowie den daraus resultierendem Querschnitt $A_{hb} = h \cdot b$ durch eine angreifende Zugkraft F in eine Richtung um den Betrag Δl uniaxial gelängt wird. Für genügend kleine Änderungen Δl resultiert daraus:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (8)$$

Den Proportionalitätsfaktor E , der den linearen Zusammenhang zwischen der Dehnung $\varepsilon = \Delta l/l$ und der resultierenden Spannung $\sigma = F/A_{hb}$ herstellt, nennt man Elastizitätsmodul mit der Dimension $N/m^2 = Pa$ (Paskal).

Für Materialien mit hohem Elastizitätsmodul bedeutet es, dass man größere Kraft benötigt, um eine vorgegebene relative Längenänderung zu erzielen. Oder aber man muss den Körper weniger deformieren, um dieselbe Kraft zu erhalten. Diese lineare Beziehung ist auch als *Hooke'sches-Gesetz* bekannt [82].

Eine äquivalente Abhängigkeit kann auch für eine Scherbeanspruchung formuliert werden.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (9)$$

Hierbei sind $\tau = F/A_{bl}$ die Scherspannung, die auf eine Fläche $A_{bl} = b \cdot l$ wirkt, und $\gamma = \Delta l/h$ die Scherung des Prüfkörpers. Eine schematische Darstellung der beiden Deformationsarten (Moden) ist in Abbildung 24 dargestellt. Auch für eine Druckbelastung unter Betrachtung der Volumenänderung ΔV ergibt sich ein Kompressionsmodul K , der die Steifigkeit des Körpers beschreibt.

$$-\sigma = K \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (10)$$

mit $-\sigma = -F/A_{hb}$ und $V = l \cdot h \cdot b$. Es lässt sich auch eine Kompressibilität $\tilde{\kappa} = 1/K$ angeben, die dem Kehrwert des Kompressionsmoduls K entspricht. Die drei Elastizitätsparameter E , G und K können auch ineinander umgerechnet werden. Dazu ist es nur notwendig zu wissen, wie sich der Körper bei einer hinsichtlich kleiner Längenänderung staucht.

Hierfür definiert man eine Querkontraktionszahl ν , auch *Poisson-Zahl* genannt, die das Verhältnis zwischen Querkontraktion $\varepsilon_q = \Delta h/h$ für $h = b$ und Dehnung $\varepsilon = \Delta l/l$ angibt.

$$\nu = -\frac{\varepsilon_q}{\varepsilon} = -\frac{\Delta h/h}{\Delta l/l} \quad (11)$$

ν ist eine dimensionslose Größe, die Werte zwischen 0 und 0,5 einnehmen kann. Für typische feste Stoffe ergibt sich $0,2 < \nu < 0,5$, wohingegen für Flüssigkeiten der Grenzwert $\nu = 0,5$ beträgt. Flüssigkeiten sind demnach praktisch inkompressibel und das Volumen bleibt bei einer Deformation konstant. Gummimaterialien besitzen Querkontraktionszahlen zwischen 0,45 und $\sim 0,5$ [83, 84]. Für die meisten Berechnungen, wie in dieser Arbeit, wird vereinfacht von Volumenkonstanz ausgegangen und $\nu = 0,5$ benutzt, so dass Inkompressibilität der Gummimaterialien angenommen wird.

Schauen wir uns die aus Gleichungen (8) - (11) resultierenden Zusammenhänge an, die unter (12) angegeben sind, so stellen wir fest, dass die für die Elastizitätsbeschreibung zur Verfügung stehenden Konstanten nicht unabhängig voneinander sind: Zwei von ihnen lassen sich durch die beiden anderen ausdrücken. Damit ist ein ideal elastischer, isotroper

Körper durch zwei dieser Größen vollständig in seinem Deformationsverhalten charakterisiert.

$$\begin{aligned}G &= \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)} \\K &= \frac{E}{3 \cdot (1 - 2\nu)} \\G &= K \cdot \frac{3 \cdot (1 - 2\nu)}{2 \cdot (1 + \nu)}\end{aligned}\tag{12}$$

Bei typischen Werten für Elastomermaterialien mit $K \sim 1 \text{ GPa}$ und $E \sim 1 \text{ MPa}$ ergibt sich eine Querkontraktionszahl von $\nu \approx 0,4998$. Mit $\nu = 0,5$ folgen sofort nachstehenden Beziehungen:

$$\begin{aligned}E &= 3 \cdot G \\K \rightarrow \infty &\implies \tilde{\kappa} \rightarrow 0\end{aligned}\tag{13}$$

Wie zu sehen ist, verhält sich das Material inkompressibel (Kompressibilität $\tilde{\kappa} \rightarrow 0$), da der Kompressibilitätsmodul unendlich wird. Der Elastizitätsmodul beträgt das Dreifache des Schermoduls. Dieses wird ausgenutzt, um die experimentellen Daten ineinander umzurechnen.

Es lassen sich auch Nachgiebigkeit bzw. Komplianz definieren, die dem Kehrwert des jeweiligen Moduls entsprechen bzw. das Verhältnis zwischen Auslenkung und der Spannung angeben.

$$\begin{aligned}J &= \frac{1}{G} = \frac{\gamma}{\tau} \\D &= \frac{1}{E} = \frac{\varepsilon}{\sigma}\end{aligned}\tag{14}$$

Um eine Flüssigkeit charakterisieren zu können, muss man sich mit ihrer inneren Reibung, der Reibung von Molekülen untereinander befassen. Betrachten wir dazu zwei mit einem Abstand h parallel zueinander angeordneten Platten, zwischen denen sich eine Flüssigkeit befindet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 25 gezeigt.

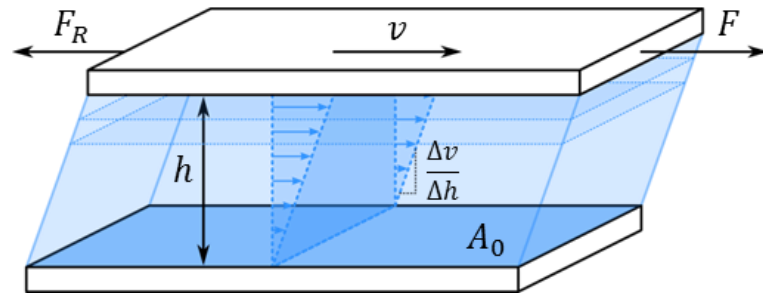


Abbildung 25: Schematische Darstellung zur Beschreibung der inneren Reibung einer Flüssigkeit und Herleitung der dynamischen Viskosität.

Wird nun eine der Platten mit der Fläche A_0 relativ zu der anderen mit einer Geschwindigkeit v und daraus resultierenden Kraft F bewegt, so bildet sich aufgrund der Wandhaftung ein Schergefälle $\dot{\gamma} = \Delta v / \Delta h$ (auch als Deformationsgeschwindigkeit bezeichnet) aus und eine entgegen gerichtete Kraft F_R stellt sich ein. Mit der Schubspannung $\tau = F / A_0$ folgt unmittelbar die *Newton'sche-Beziehung* [85]:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (15)$$

In analoger Weise gilt für eine Dehnströmung das *Trauton'sche-Gesetz*:

$$\sigma = \eta_e \cdot \dot{\epsilon} \quad (16)$$

Mit der Zugspannung σ und der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ ergibt sich eine Dehnviskosität η_e (e für elongational). Für inkompressible Festkörper bzw. Flüssigkeiten gilt analog zur Beschreibung der Elastizität der Zusammenhang $\eta_e = 3 \cdot \eta$.

In Abbildung 26 ist schematisch dargestellt, wie ein elastischer bzw. viskoser Körper auf eine von außen einwirkende Kraft bzw. Spannung zeitlich reagiert.

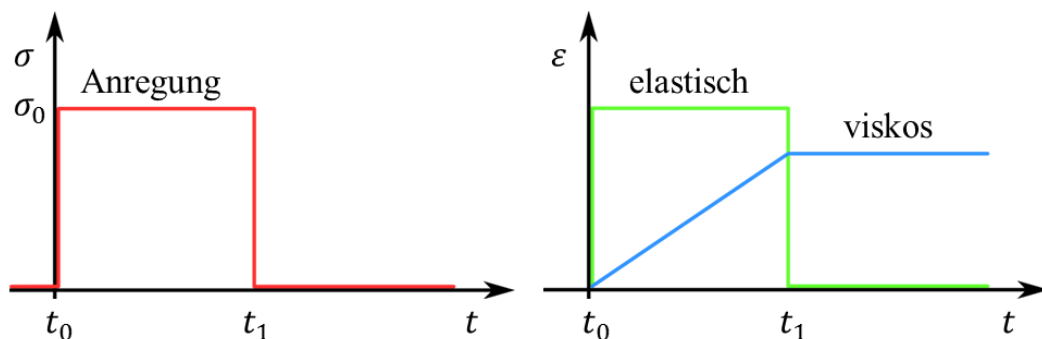


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Anregung σ_0 und der Dehnantwort ϵ eines ideal elastischen (grün) und eines ideal viskosen (blau) Probekörpers.

Bei einer instantanen Spannungsanregung σ_0 reagiert ein ideal elastischer Körper sofort und wird dabei auf einen konstanten Wert gedehnt, bis keine Kraft mehr einwirkt ($t = t_1$) und der Körper seine ursprüngliche Form sofort wieder einnimmt. Eine ideale Flüssigkeit dagegen deformiert sich linear mit einer konstanten Krafteinwirkung, beim Entspannen behält sie die zu dem Zeitpunkt t_1 aktuelle Form bei.

3.1.2. Viskoelastischer Festkörper

Polymere Werkstoffe haben die besondere Eigenschaft, die Vorteile des elastischen und des viskosen Körpers zu vereinen. Man bezeichnet diese Eigenschaften als viskoelastisch. Ein viskoelastischer Festkörper oder eine viskoelastische Flüssigkeit zeigen bei einer konstanten Krafteinwirkung ein Kriechverhalten, bei dem die Maximaldehnung sich erst nach einer gewissen Zeit einstellt. Bei einer Deformation dagegen relaxiert die anfängliche Spannung im Körper langsam bis zu einem Gleichgewichtswert ab. Die beiden Fälle sind in Abbildung 27 gezeigt.

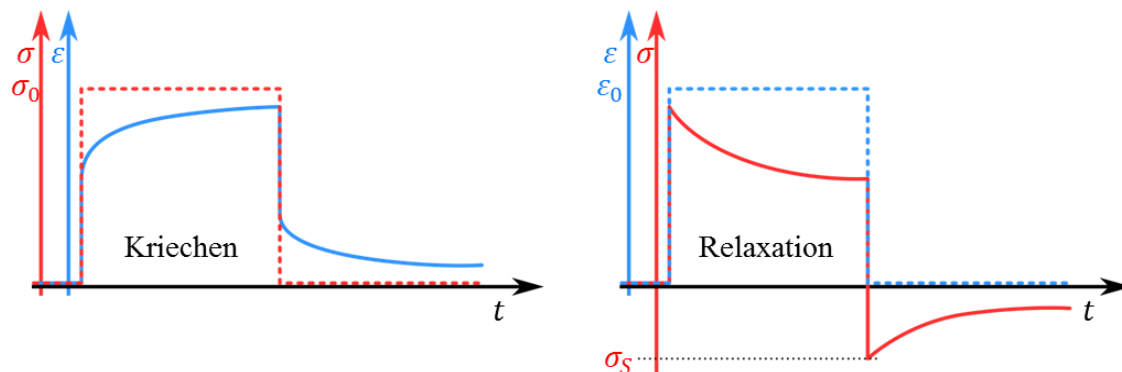


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf des Kriechens und der Relaxation eines viskoelastischen Festkörpers bei Be- und Entlastung. Eine Setzspannung σ_S stellt sich ein, wenn der Körper in seinen ursprünglichen Dehnzustand $\epsilon = 0$ überführt wird.

Der Ursprung dieses viskoelastischen Verhaltens ist in der Molekülstruktur der Elastomere zu finden. Die in der Regel aus Kohlenstoff bestehenden Polymerketten bilden knäul-förmige Strukturen, die verzögert auf die äußere Einwirkung reagieren, damit sich ein Gleichgewicht einstellt. Die Verzögerung wird durch Entknäulung und Entschlaufung der Polymerketten verursacht. Siehe dazu auch Kap. 2.3.

3.1.3. Materialverhalten bei harmonischer Anregung

Bisher haben wir die Beanspruchung unseres Materials unter konstanter Deformation oder konstanter Krafteinwirkung betrachtet. Die meisten Anwendungen sind aber dynamischer Natur, d.h. das Material ist Belastungen ausgesetzt, die sich zeitlich ändern. Zur Vereinfachung gucken wir uns dazu eine Scherbeanspruchung an, bei der ein viskoelastischer Körper harmonisch deformiert wird. Der zeitliche Verlauf der Scherung kann dann, wie folgt geschrieben werden:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (17)$$

Die sinusoidale Deformation mit der Amplitude γ_0 und der Anregungsfrequenz $\omega = 2\pi f$ resultiert in einer linearen Antwort des Materials durch eine sich zeitlich (t) periodisch ändernde Scherspannung

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (18)$$

mit der Amplitude τ_0 und einer Phasenverschiebung δ .

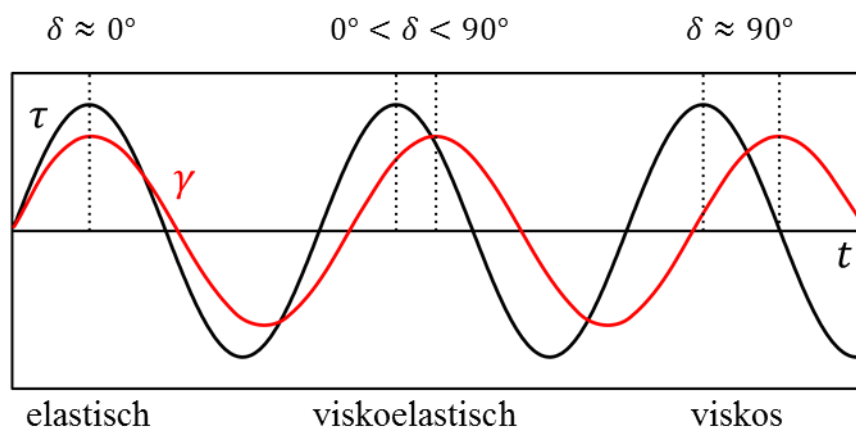


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf sinusförmiger Signale für Scherspannung τ und Scherung γ mit der Phasenverschiebung δ für ideal elastische, ideal viskose und viskoelastische Materialien.

Die zeitliche Verzögerung in Form der Phasendifferenz δ zwischen Deformations- und Spannungssignal kann Werte zwischen 0° und 90° einnehmen und beschreibt die Umverteilung der aufgebrauchten Energie. Für einen ideal elastischen Körper, der instantan reagiert, beträgt $\delta = 0^\circ$, d.h. bei einer Belastung wird die gesamte Energie elastisch im Körper gespeichert, bei einer vollständigen Entlastung wird diese Energie komplett frei. Bei einer idealen Flüssigkeit dagegen gilt $\delta = 90^\circ$. Das hat zur Folge, dass die zugeführte Energie aufgrund der inneren Reibung in der Flüssigkeit in Form von Wärme vollständig

dissipiert bzw. irreversibel in Wärme umgewandelt wird. Damit stellen diese Ersatzschaubilder die Grenzfälle dar, die unter realen Bedingungen nie auftreten. Alle Materialien besitzen elastische und dissipativ viskose Anteile, wobei einer der beiden stark dominiert. Für Festkörper ist es der elastische, für Flüssigkeiten der viskose Anteil. Für viskoelastische Materialien hingegen sind beide Anteile gleichermaßen vertreten, je nachdem in welchem Zustand sich das Material befindet. Daher wird bei Gummimaterialien nur ein Teil der Energie gespeichert, der Rest wird dissipiert. In Abbildung 28 sind beispielhaft die Signalverläufe für Spannung und Dehnung mit der resultierenden Phasenverschiebung für elastische, viskose und viskoelastische Werkstoffe schematisch dargestellt.

Es lässt sich ein komplexer Modul definieren, der beide Anteile berücksichtigt. Dazu schreiben wir die Gleichung (18) um.

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) = \tau_0 \cdot (\cos(\delta) \cdot \sin(\omega t) + \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t)) \quad (19)$$

Für die beiden Grenzfälle wird schnell klar, dass der erste Summand in Gleichung (19) (grün) dem elastischen Anteil und der zweite Summand (rot) dem dissipativen Anteil zugeordnet wird. Dies ist in Gleichung (20) dargestellt.

$$\begin{aligned} \tau(t)_{\delta \rightarrow 0^\circ} &= \tau_0 \cdot \sin(\omega t) \\ \tau(t)_{\delta \rightarrow 90^\circ} &= \tau_0 \cdot \cos(\omega t) = \tau_0 \cdot \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (20)$$

Mit Gleichung (9) und der komplexen Schreibweise des Moduls $G^* = G' + i \cdot G''$ ergeben sich damit folgende Beziehungen für den Speichermodul G' , der den Anteil in Phase beschreibt und für den Verlustmodul G'' , der den Verlustanteil mit einer Phasenverschiebung $\delta = 90^\circ = \pi/2$ darstellt [86].

$$\begin{aligned} G' &= \frac{\tau_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t)}{\gamma_0 \cdot \sin(\omega t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta) \\ G'' &= \frac{\tau_0 \cdot \sin(\delta) \cdot \sin(\omega t)}{\gamma_0 \cdot \sin(\omega t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta) \\ G^* &= G' + i \cdot G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot (\cos(\delta) + i \cdot \sin(\delta)) \end{aligned} \quad (21)$$

Dieser Sachverhalt lässt sich auch in der komplexen Ebene vereinfacht illustrieren. Abbildung 29 zeigt den komplexen Modul G^* als ein Zeiger mit der Länge $|G^*| = \tau_0/\gamma_0$ und dem Winkel δ .

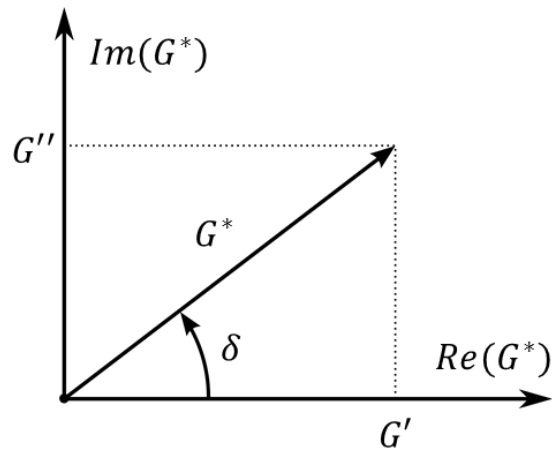


Abbildung 29: Darstellung des komplexen Moduls in der komplexen Ebene.

Der Quotient zwischen dem Verlustmodul G'' und Speichermodul G' wird als Verlusttangens oder auch Verlustfaktor bezeichnet und beschreibt das Verhältnis zwischen dissipierter und elastischer Energie.

$$\frac{G''}{G'} = \tan(\delta) \quad (22)$$

Im Allgemeinen zeigt der Modul eines Elastomers eine starke Frequenzabhängigkeit.

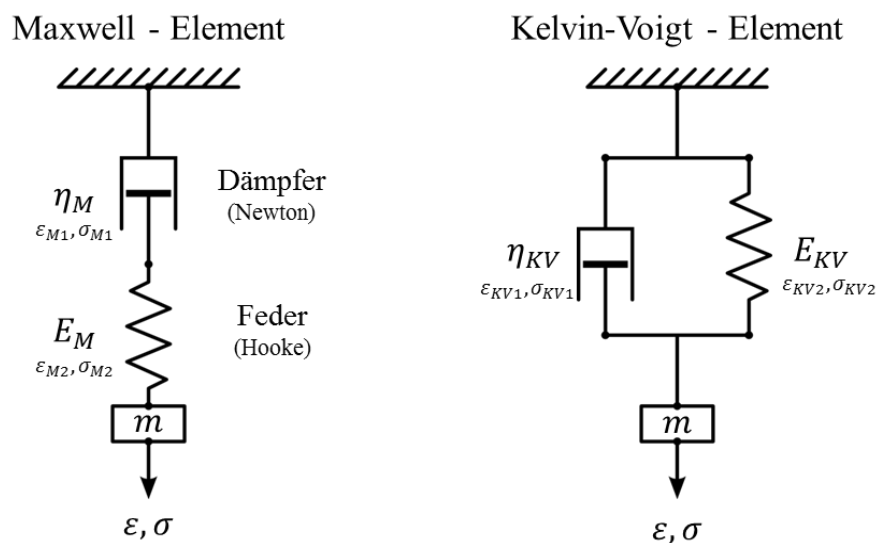


Abbildung 30: Schematische Darstellung des *Maxwell*-Elements (links) und des *Kelvin-Voigt*-Elements (rechts) unter einer Belastung mit der Masse m .

Anhand von phänomenologischen Modellen, die durch eine Aneinanderreihung von Feder- (*Hooke* - Element) und Dämpferelementen (*Newton* - Element) konstruiert werden, kann diese Frequenzabhängigkeit am besten beschrieben und verstanden werden. Dazu betrachten wir die beiden Ersatzmodelle von *Maxwell* sowie *Kelvin* und *Voigt*. Beide Elemente sind schematisch in Abbildung 30 dargestellt.

Maxwell - Element

Das *Maxwell*-Modell beschreibt eine Reihenschaltung bestehend aus einer Feder und einem Dämpfer. Die Feder repräsentiert einen ideal elastischen Festkörper mit einem Elastizitätsmodul E_M . Das Dämpferelement erfüllt die Funktion einer idealen Flüssigkeit mit der Viskosität η_M . Beide Elemente in Reihe geschaltet entsprechen damit einer viskoelastischen Flüssigkeit. Wird dieses *Maxwell*-Element durch eine Masse m harmonisch belastet, so werden der Dämpfer durch die Dehnung ε_{M1} und Spannung σ_{M1} sowie die Feder durch ε_{M2} und σ_{M2} charakterisiert. Die zeitlich abhängigen Dehnungen der beiden Elemente summieren sich zu $\varepsilon(t)$ und die Spannungen entsprechen dabei der Gesamtspannung $\sigma(t)$.

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon_{M1}(t) + \varepsilon_{M2}(t) \\ \sigma(t) &= \sigma_{M1}(t) = \sigma_{M2}(t)\end{aligned}\tag{23}$$

Die zeitliche Änderung der Dehnung des Gesamtelements kann mit Gleichungen (8) und (16) wie folgt angegeben werden.

$$\dot{\varepsilon}(t) = \dot{\varepsilon}_{M1}(t) + \dot{\varepsilon}_{M2}(t) = \frac{\sigma(t)}{\eta_M} + \frac{\dot{\sigma}(t)}{E_M}\tag{24}$$

Damit kann die Reaktion des vereinfachten Systems auf eine zeitlich ändernde Anregung vollständig beschrieben werden. Durch die Verwendung der komplexen Darstellung für Dehnung $\varepsilon^*(\omega, t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}$ und Spannung $\sigma^*(\omega, t) = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}$ mit Gleichung (24) lässt sich der frequenzabhängige komplexe Modul $E_M^*(\omega)$ wie folgt ausdrücken.

$$E_M^*(\omega) = \underbrace{E_M \cdot \frac{\omega^2 \hat{\tau}_M^2}{1 + \omega^2 \tau_M^2}}_{E'(\omega)} + i \underbrace{E_M \cdot \frac{\omega \hat{\tau}_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2}}_{E''(\omega)}\tag{25}$$

E_M gibt die Relaxationsstärke an und $\hat{\tau}_M$ beschreibt die charakteristische Relaxationszeit, die durch die beiden Elemente bzw. deren Viskosität und Elastizitätsmodul gegeben ist.

Es gilt:

$$\hat{t}_M = \frac{\eta_M}{E_M} \quad (26)$$

Mit den beiden Anteilen aus (25) resultiert für den Verlustfaktor die Gleichung (27).

$$\tan(\delta) \equiv \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \frac{1}{\omega \hat{t}_M} = \frac{E_M}{\omega \eta_M} \quad (27)$$

In Abbildung 31 (a) ist der Verlauf der drei Größen E' , E'' logarithmisch und $\tan(\delta)$ linear in Abhängigkeit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ (logarithmisch) dargestellt.

Für hohe Anregungsfrequenzen dominiert der elastische Anteil ($E' \gg E''$) der Feder mit dem charakteristischen Plateaumodul E_M . $\tan(\delta)$ zeigt auch in diesem Bereich sehr niedrige Werte. Mit abnehmender Frequenz nehmen die Verluste bis zu einem Dissipationsmaximum zu, der Speichermodul nimmt ab. Das System reagiert zunehmend viskoser. Bei einer charakteristischen Anregungsfrequenz $\omega_M = 1/\hat{t}_M$, die der Relaxationszeit \hat{t}_M entspricht, sind die viskosen und elastischen Anteile in gleicherweise vertreten. Mit weiter abnehmender Frequenz dominiert der viskose Anteil des Dämpfers und es gilt $E'' \gg E'$.

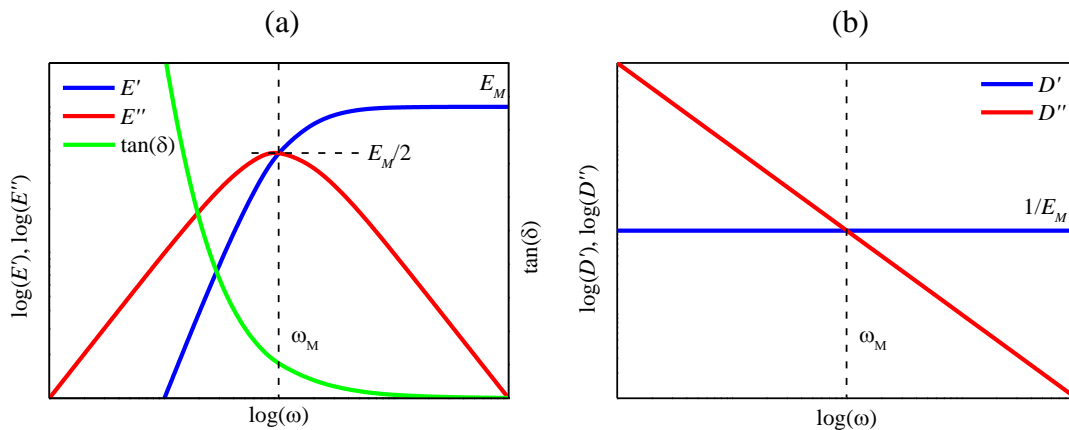


Abbildung 31: Darstellung des frequenzabhängigen komplexen Elastizitätsmoduls und des Verlustfaktors (a) sowie der komplexen Dehnkomplianz (b) für ein *Maxwell* - Element.

Für die komplexe Komplianz ($D^* = D' - i \cdot D''$) ergeben sich folgende Beziehungen.

$$\begin{aligned} D' &= \frac{1}{E_M} \\ D'' &= \frac{1}{\omega \eta_M} \end{aligned} \tag{28}$$

Diese sind in Abbildung 31 (b) dargestellt. Der Realteil der Dehnmkomplianz D' nimmt dabei einen konstanten Wert ein und entspricht dem Kehrwert des Feder-Moduls. Der Imaginärteil zeigt eine $1/\omega$ -Abhängigkeit. Der Schnittpunkt ist wiederum durch die charakteristische Anregungsfrequenz $\omega_M = 1/\hat{t}_M$ gegeben.

Kelvin-Voigt - Element

Das *Kelvin-Voigt* – Modell stellt eine Parallelschaltung der beiden Elemente dar, die eine Elastizität E_{KV} und eine Viskosität η_{KV} haben, und entspricht einem viskoelastischen Festkörper. Im Gegensatz zum *Maxwell* - Modell bleiben bei einer harmonischen Belastung die Dehnungen ε_{KV1} sowie ε_{KV2} der beiden Elemente identisch und entsprechen der Gesamtdehnung $\varepsilon(t)$ des *Kelvin-Voigt* - Elements, wohingegen die Spannungen σ_{KV1} , σ_{KV2} zu einer Gesamtspannung $\sigma(t)$ addiert werden.

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \varepsilon_{KV1}(t) = \varepsilon_{KV2}(t) \\ \sigma(t) &= \sigma_{KV1}(t) + \sigma_{KV2}(t) \end{aligned} \tag{29}$$

Mit Gleichungen (8) und (16) resultiert daraus die zeitabhängige Spannung $\sigma(t)$ für das Gesamtelement.

$$\sigma(t) = \sigma_{KV1}(t) + \sigma_{KV2}(t) = \eta_{KV} \cdot \dot{\varepsilon}(t) + E_{KV} \cdot \varepsilon(t) \tag{30}$$

Für den komplexen Modul ergeben sich analog zu der Komplianz beim *Maxwell* - Element folgende Beziehungen.

$$\begin{aligned} E'(\omega) &= E_{KV} \\ E''(\omega) &= \omega \eta_{KV} \end{aligned} \tag{31}$$

Der Speichermodul ist durch den Elastizitätsmodul der Feder gegeben und der Verlustmodul durch die Viskosität des Dämpfers mit einer linearen Abhängigkeit von der Kreis-

frequenz. Der Verlusttangens entspricht dem Kehrwert der Gleichung (27) des *Maxwell* - Modells.

$$\tan(\delta) = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \frac{\omega\eta_{KV}}{E_{KV}} \quad (32)$$

Abbildung 32 (a) stellt den komplexen Modul als Funktion der Frequenz dar.

Mit der Retardationszeit \hat{t}_{KV} , die äquivalent zu der Relaxationszeit beim *Maxwell* - Element durch das Verhältnis zwischen der Viskosität η_{KV} des Dämpfers und des Elastizitätsmoduls E_{KV} der Feder gegeben ist

$$\hat{t}_{KV} = \frac{\eta_{KV}}{E_{KV}}, \quad (33)$$

kann die komplexe Dehnkomplianz für das *Kelvin-Voigt* - Modell angegeben werden.

$$D^*(\omega) = \underbrace{D_{KV} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \hat{t}_{KV}^2}}_{D'(\omega)} - i \cdot \underbrace{D_{KV} \cdot \frac{\omega \hat{t}_{KV}}{1 + \omega^2 \hat{t}_{KV}^2}}_{D''(\omega)} \quad (34)$$

$D_{KV} = 1/E_{KV}$ entspricht dem Kehrwert der Federelastizität. In Abbildung 32 (b) sind der Real- und Imaginärteil der Dehnkomplianz dargestellt.

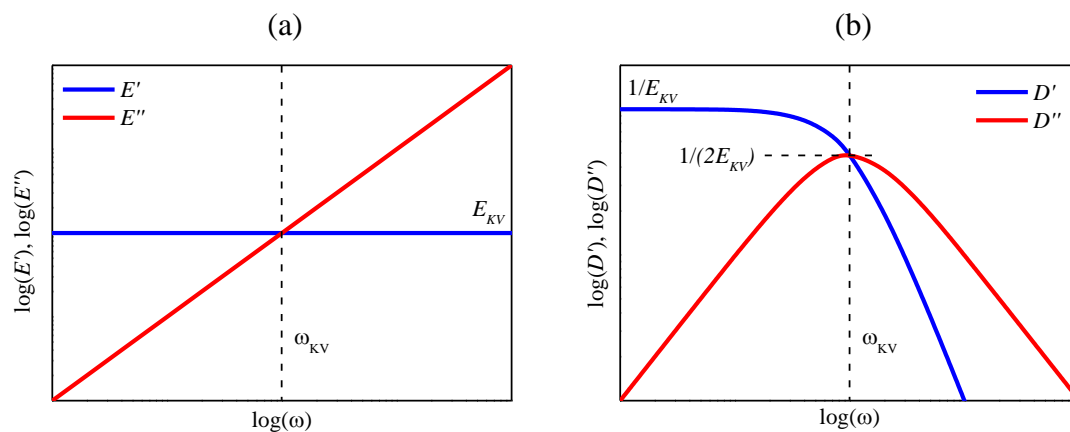


Abbildung 32: Darstellung des frequenzabhängigen komplexen Elastizitätsmoduls und der komplexen Dehnkomplianz (b) für ein *Kelvin-Voigt* - Element.

Für kleine Frequenzen ($\omega \ll \omega_{KV} = 1/\hat{t}_{KV}$) konvergiert die Speicherkomplianz D' gegen die Relaxationsstärke D_{KV} . Die Verlustkomplianz D'' dagegen strebt gegen Null. In diesem Bereich wird das dynamische Verhalten durch die elastische Feder dominiert. Für

höhere Anregungsfrequenzen ($\omega \gg \omega_{KV}$) fallen sowohl D' als auch D'' mit den Exponenten -2 bzw. -1 ab. Damit entspricht das Verhalten des *Kelvin-Voigt* - Elementes dem einer Flüssigkeit.

Generalisiertes Ersatzmodell

Im Allgemeinen lässt sich die Dynamik polymerer Werkstoffe nicht nur durch eine einzige Relaxations- bzw. Retardationszeit charakterisieren. Vielmehr ist es notwendig ein ganzes Spektrum von Relaxations- bzw. Retardationszeiten zu nutzen, um die Relaxationsprozesse realer Polymere zu beschreiben. Diese Zeiten entsprechen verschiedenen Molekülsegmenten unterschiedlicher Längen, die bei einer Deformation relaxieren. Hier soll am Beispiel einer Parallelschaltung von einer Feder mit einem Elastizitätsmodul E_0 und mehreren *Maxwell* - Elementen das generalisierte *Maxwell* - Modell (*Maxwell-Wiechert* - Modell) anschaulich dargestellt werden [87]. In Abbildung 33 ist solch eine Parallelschaltung mit n Elementen gezeigt.

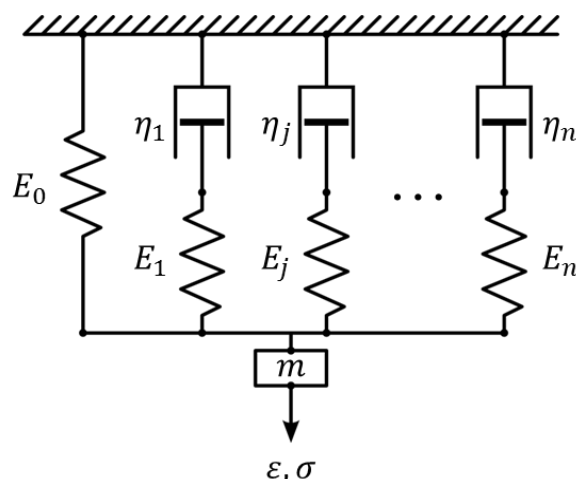


Abbildung 33: Schematische Darstellung des generalisierten Modells mit mehreren *Maxwell*-elementen und einer elastischen Feder mit einer Elastizität E_0 .

Jeder der *Maxwell* - Elemente hat jeweils einen Dämpfer mit der Viskosität η_j und eine Feder mit dem Modul E_j . Damit hat auch jedes Element eine Relaxationszeit $\hat{\tau}_j = \eta_j/E_j$. Da in einer Parallelschaltung von mechanischen Elementen die Spannungen σ_i sich aufaddieren und die Dehnungen ε_j der Gesamtdehnung $\varepsilon(t)$ entsprechen, kann für diese Konstellation der komplexe Elastizitätsmodul $E^*(\omega)$ durch Addition der einzelnen komplexen Moduln E_j^* sowie der Feder E_0 berechnet werden. Für Flüssigkeiten wird auf diese Feder verzichtet und es gilt $E_0 = 0$. Man erhält eine Summation der einzelnen Moduln der Elemente, die jeweils nach Gleichung (25) beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 E^*(\omega) &= E_0 + \sum_{j=1}^n \frac{\sigma_j(t)}{\varepsilon(t)} = E_0 + \sum_{j=1}^n E_j^*(\omega) \\
 &= E_0 + \sum_{j=1}^n E_j \cdot \frac{i\omega\hat{\tau}_j}{1 + i\omega\tau_j} \\
 &= E_0 + \sum_{j=1}^n E_j \cdot \underbrace{\frac{\omega^2\hat{\tau}_j^2}{1 + \omega^2\hat{\tau}_j^2}}_{E'_j(\omega)} + i \cdot \underbrace{E_j \cdot \frac{\omega\hat{\tau}_j}{1 + \omega^2\hat{\tau}_j^2}}_{E''_j(\omega)}
 \end{aligned} \tag{35}$$

Wie man anhand der Darstellung von fünf *Maxwell* - Elementen in Abbildung 34 (a) sehen kann, lässt sich das viskoelastische Verhalten von ungefüllten Vulkanisaten wie dem EPDM (Abbildung 34 (b)) gut beschreiben.

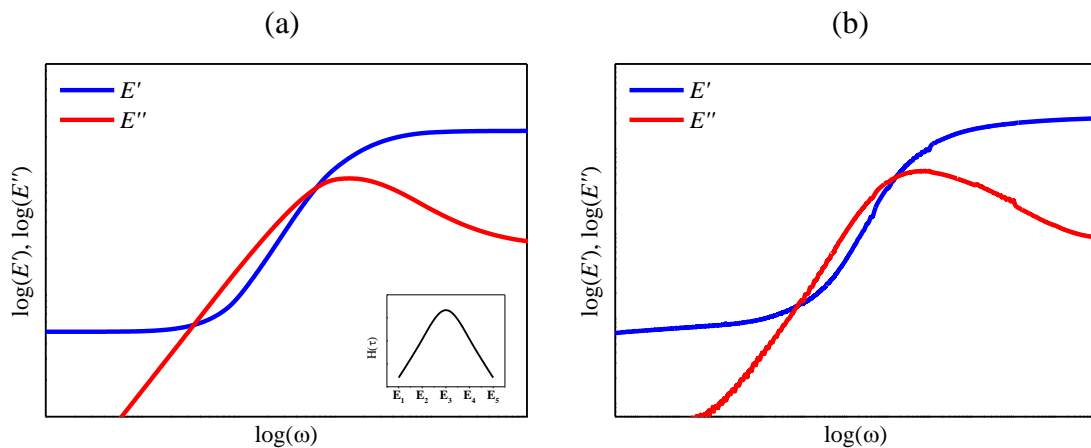


Abbildung 34: Darstellung des komplexen Elastizitätsmoduls berechnet mit fünf *Maxwell* - Elementen (a) und Messung einer ungefüllten EPDM-Probe (b). Die Verteilung der Relaxationsstärken E_j ist im „Inset“ dargestellt.

Der Ausdruck (35) lässt sich auch für eine unendlich große Anzahl an Elementen mit einem kontinuierlichen Relaxationszeitspektrum $H(\hat{\tau})$ formulieren [88].

$$E^*(\omega) = E_0 + \int_{-\infty}^{\infty} d \ln(\hat{\tau}) H(\hat{\tau}) \left(\frac{\omega^2\hat{\tau}^2}{1 + \omega^2\hat{\tau}^2} + i \cdot \frac{\omega\hat{\tau}}{1 + \omega^2\hat{\tau}^2} \right) \tag{36}$$

Analogerweise wird für eine Aneinanderreihung von Kelvin-Voigt - Elementen die komplexe Komplanz mit einem Retardationsspektrum $L(\hat{\tau})$ modelliert.

$$D^*(\omega) = D_0 + \int_{-\infty}^{\infty} d \ln(\hat{\tau}) L(\hat{\tau}) \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} + i \cdot \frac{\omega \hat{\tau}}{1 + \omega^2 \hat{\tau}^2} \right) + \frac{1}{i\omega\eta_0} \quad (37)$$

Da *Kelvin-Voigt* - Elemente viskose Fließvorgänge und ideal elastisches Verhalten nicht beschreiben können, wird bei generalisierter Beschreibung eine zusätzliche Feder mit der Komplianz $D_0 = 1/E_0$ und ein Dämpferelement mit der Viskosität η_0 hinzugefügt [86].

Relaxationszeitspektrum

Wie oben schon erwähnt, beschreiben die Relaxations- und Retardationszeitspektren die zeitliche Abhängigkeit der unterschiedlichen Relaxationsprozesse realer Polymere. Durch die Kenntnis dieser ist die Bestimmung der Moduln und der Komplianzen möglich. Experimentell ist aber der Zugang zu den Moduln und Komplianzen wesentlich einfacher. Deshalb ist man daran interessiert, die Zeitspektren aus experimentellen Daten bestimmen zu können. Eine Möglichkeit ist die Methode von *Williams* und *Ferry* [89]. Die iterative Berechnungsvorschrift für das Relaxationszeitspektrum aus dem frequenzabhängigen Speichermodul $G'(\omega)$ ist in Gleichung (38) dargestellt.

$$H(\hat{\tau}) = A(p) \cdot G'(\omega) \cdot \left. \frac{d \log(G'(\omega))}{d \log(\omega)} \right|_{\omega=\frac{1}{\hat{\tau}}} \quad \text{für } p < 1 \quad (38)$$

$$\text{mit } A(p) = \frac{2 - p}{2 \cdot \Gamma\left(2 - \frac{p}{2}\right) \cdot \Gamma\left(1 + \frac{p}{2}\right)}$$

p gibt die lokale Steigung von $H(\hat{\tau})$ bei $\hat{\tau} = 1/\omega$ an und $\Gamma(x)$ ist die Gammafunktion. Eine äquivalente Darstellung kann auch für das Retardationsspektrum angegeben werden [88, 89].

Ein Beispiel für ein Relaxationsspektrum einer SBR-Mischung ist in Abbildung 35 gezeigt. Bei einer doppellogarithmischen Darstellung kann im Glasübergang ein linearer Bereich mit der Steigung $-m$ beobachtet werden. In diesem Bereich lässt sich das Relaxationszeitspektrum mit $H \sim \hat{\tau}^{-m}$ ($0 < m < 1$) approximieren. Im Weiteren wird dieses Potenzgesetz ausgenutzt, um den Anstieg der Adhäsionsreibung bei kleineren Geschwindigkeiten mit einem Materialparameter $n = \frac{1-m}{2-m}$ beschreiben zu können.

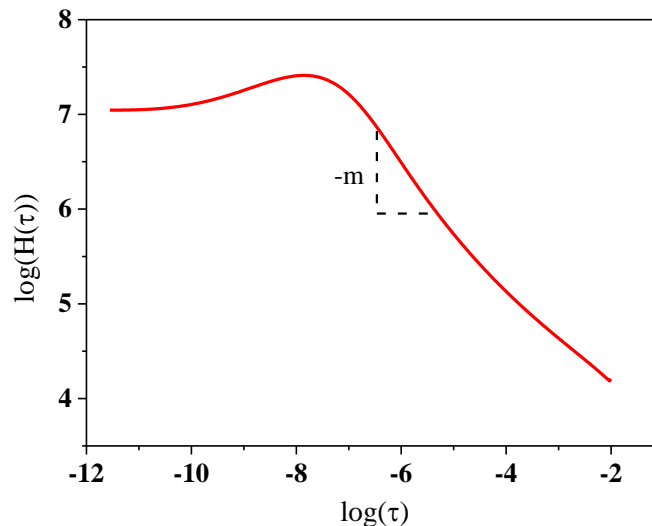


Abbildung 35: Relaxationszeitspektrum $H(\tau)$ einer SBR-2525-0 Mischung für 20°C . Zu sehen ist der lineare Verlauf mit der Steigung $-m$ im Bereich des Glasübergangs.

3.2. Zeit - Temperatur - Superpositionsprinzip

Bisher wurde das mechanische Verhalten polymerer Werkstoffe bei Anregung durch unterschiedliche Frequenzen betrachtet. Ein äquivalentes Verhalten zeigen Elastomere bei Variation der Umgebungstemperatur. Ein Beispiel einer Messung, bei der die Frequenz und die Anregungsamplitude konstant waren und nur die Temperatur variiert wurde, ist in Abbildung 36 dargestellt.

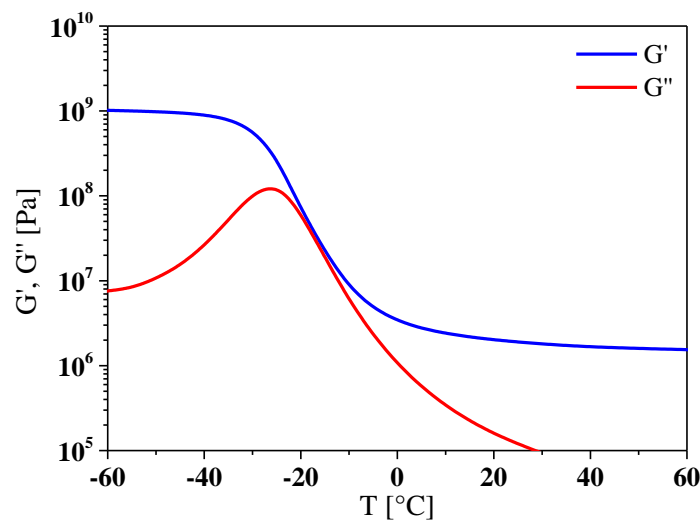


Abbildung 36: Dynamisch-mechanische Messung einer hoch- T_g -SBR-Probe unter Variation der Temperatur bei einer Frequenz $f = 1\text{Hz}$ und einer Deformationsamplitude $\varepsilon = 0,1\%$.

Vergleicht man die Kurvenverläufe mit Abbildung 34 (b), so stellt man fest, dass das mechanische Verhalten Ähnlichkeiten aufzeigt, wenn man die hohen Frequenzen niedrigen

Temperaturen und niedrige Frequenzen hohen Temperaturen zuordnet. Dies beruht auf der Tatsache, dass alle charakteristischen Relaxationszeiten wie z.B. *Rouse*-Relaxationszeit oder „tube reptation“-Zeit auf die temperaturabhängige Diffusion von Monomereinheiten zurückgeführt werden können [90]. Dieses Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip wurde von *M. L. Williams*, *R. F. Landel*, *J. D. Ferry* und anderen Mitte des 20. Jhd. akribisch studiert [88, 91, 92]. Dadurch ist es möglich, den durch Mechanik beschränkten Messbereich, der für hohe Frequenzen typischerweise bei 100 Hz liegt, zu erweitern und das dynamische Verhalten von polymeren Werkstoffen im weiten Frequenzbereich bei isothermen Bedingungen zu ermitteln. Im Weiteren soll dieses Verhalten näher erläutert und durch eine neue Methode ergänzt werden.

3.2.1. Polymerdynamik

Eine Reihe von kautschuktechnologischen Eigenschaften wie Viskosität, Dämpfung oder die Entropieelastizität beruhen auf der molekularen Bewegung der Polymerketten. Die Rotations- und Translationsmöglichkeiten der Kettensegmente legen die Beweglichkeit der Hauptkette fest. Ein Maß dafür ist die Glasübergangstemperatur. Die Lage der Glasübergangstemperatur hängt dabei von der Anordnung und Beschaffenheit der Kettensegmente sowie vom Vorhandensein von Seitengruppen in der Polymerkette ab. Durch die Veränderung der Mikrostruktur kann so die Polymerdynamik stark beeinflusst werden. Die Bewegung der Ketten bzw. Kettensegmente ist nur dann möglich, wenn genügend freies Volumen existiert, in dem sich die Ketten bewegen können. Dieses „Spezialvolumen“ wurde als erstes von *T. G. Fox (Jr.)* und *P. J. Flory* in Abhängigkeit der Molmasse und der Temperatur für Polystyrol gemessen [93]. Bei einer Temperaturerniedrigung steht immer weniger freies Volumen zur Verfügung, wodurch sich die Beweglichkeit der Polymerketten immer weiter reduziert, bis das freie Volumen einen kritischen Wert erreicht hat, so dass die Kettensegmente „eingefroren“ werden. Dies passiert bei der Glasübergangstemperatur. Eine semi-empirische Beschreibung lieferten *H. Vogel*, *G. S. Fulcher*, *G. Tammann* und *W. Hesse* [94, 95, 96].

$$f = f_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot (T - T_{VF})}\right) \quad (39)$$

Die Gleichung (39) verknüpft die Frequenz f mit der Temperatur T ausgehend von einer sogenannten *Vogel-Fulcher*-Temperatur T_{VF} , bei der das freie Volumen vollständig verschwindet, und einer Relaxationsrate für unendlich hohe Temperaturen f_{∞} . E_A ist eine scheinbare Aktivierungsenergie, die in etwa der *van der Waals*-Wechselwirkung zwischen benachbarten Ketten entspricht [97]. k_B ist die *Boltzmann*-Konstante. Aus der theoretischen Beschreibung lässt sich ableiten, dass bei gleichem Abstand der Gebrauchstemperatur von der Glasübergangstemperatur gleiche Rotations- und Translationsmöglichkei-

ten der Kettensegmente vorliegen [8]. Eine äquivalente Beziehung zwischen der Temperatur und der Anregungsfrequenz wurde – wie oben schon erwähnt – von *M. L. Williams*, *R. F. Landel* und *J. D. Ferry* anhand von verschiedenen Polymeren bestimmt [88, 91, 92].

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{f}{f_{ref}}\right) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (40)$$

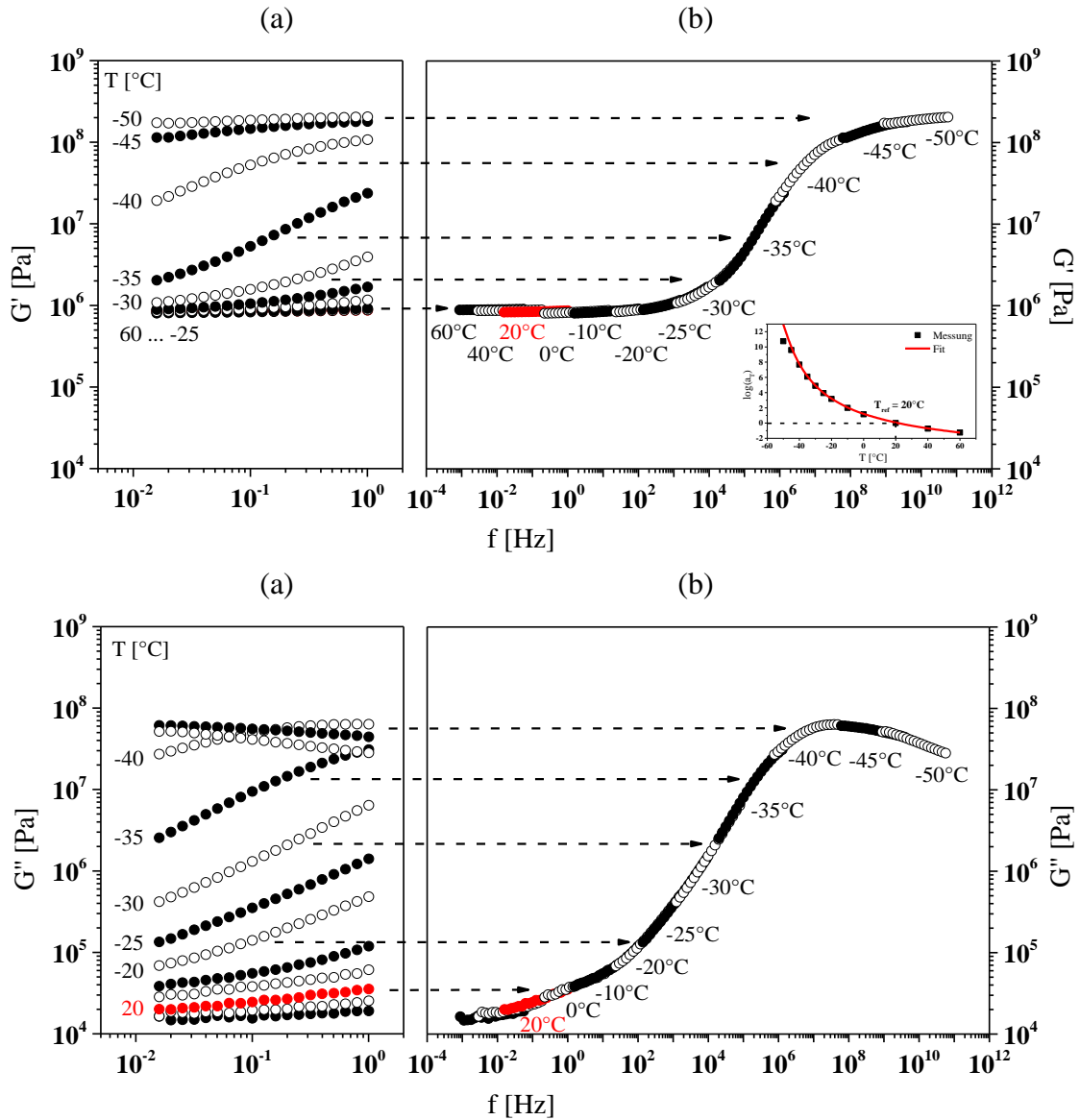


Abbildung 37: Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips auf die Messdaten (a) einer ungefüllten SBR-Probe zur Erstellung einer Masterkurve (b) mit den zugehörigen Verschiebungsfaktoren a_T (Inset) für eine Referenztemperatur von 20°C bei einer Deformationsamplitude von $\varepsilon = 0,2\%$.

Diese sogenannte *WLF*-Gleichung stellt den Zusammenhang für die Kettenbeweglichkeit her, bei der eine Temperaturänderung einer Verschiebung auf der Frequenz- bzw. Zeit-

achse entspricht. Die Verschiebung erfolgt auf der logarithmischen Frequenz- oder Zeitachse durch die Multiplikation der Referenzfrequenz f_{ref} mit den temperaturabhängigen Verschiebungsfaktoren a_T , die die Messdaten auf eine Masterkurve transformieren. Die Parameter C_1 und C_2 sind im Allgemeinen freie Parameter, die vom Polymertyp und der Referenztemperatur T_{ref} (z.B. Einsatztemperatur) abhängen. Für diverse Polymertypen wurden näherungsweise universelle Parameter $C_1 = 17,44$ und $C_2 = 51,6$ ermittelt, wenn die Referenztemperatur der Glasübergangstemperatur entspricht [88, 92]. Für die meisten Polymere linearer Struktur stimmt C_1 gut überein, für C_2 dagegen werden größere Abweichungen gefunden [98]. Die Gültigkeit dieser Beziehung ist zudem näherungsweise auf den Temperaturbereich $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ begrenzt [88, 92]. Damit ist es möglich, den apparativ beschränkten Messbereich für isotherme Prozesse um mehrere Dekaden zu erweitern und so die gemessenen Kurven zu einer Masterkurve zusammensetzen. Eine Beispielmessung, die zu einer Masterkurve transformiert wird, ist in Abbildung 37 dargestellt.

Für technische Anwendungen wird dieses Verfahren genutzt, um das Materialverhalten vor allem bei Hochfrequenzanregungen zu charakterisieren. Eine gute Übereinstimmung kann durch alternative Messmethoden wie die dielektrische Relaxationsspektroskopie oder Ultraschallanalyse gefunden werden [31, 99, 100, 101, 102, 103].

Hat man nun die Verschiebungsfaktoren für eine feste Referenztemperatur T_{ref} bestimmt, so ist es möglich, die zugehörige Masterkurve für eine andere Gebrauchstemperatur T' zu berechnen. Dazu werden die zugehörigen Parameter C'_1 und C'_2 wie folgt umgerechnet

$$C'_1 = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_2 + T' - T_{ref}} \quad (41)$$

$$C'_2 = C_2 + T' - T_{ref}$$

und in die Gleichung (40) eingesetzt.

$$\log(a'_T) = \frac{-C'_1 \cdot (T_{ref} - T')}{C'_2 + (T_{ref} - T')} \quad (42)$$

Es ist nun möglich, zu jeder beliebigen Gebrauchstemperatur im Gültigkeitsbereich der Methode die zugehörigen viskoelastischen Masterkurven zu bestimmen. In Abbildung 38 ist dies für drei unterschiedliche Referenztemperaturen durchgeführt.

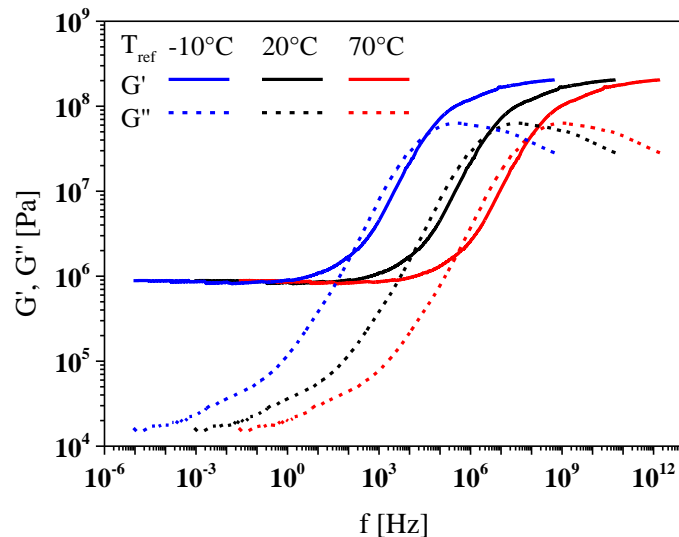


Abbildung 38: Darstellung der viskoelastischen Masterkurve bei drei unterschiedlichen Referenztemperaturen.

Es ist gut zu sehen, dass für eine höhere Referenztemperatur der Glasübergang und damit auch das Verlustmaximum G''_{max} sich zu höheren Frequenzen hin verschieben. Dies belegt, dass sich das freie Volumen für höhere Temperaturen erst bei höheren Frequenzen stark verkleinert und so zur inneren Reibung mit höheren thermischen Verlusten führt. Der Speicher- und Verlustmodul steigen stark an. Angewendet auf das Bauteil Reifen ist es für den Hersteller von essentieller Bedeutung dieses Verlustmaximum bzw. das Maximum des Verlusttangens bei einer typischen Gebrauchstemperatur des Reifens von ca. $40^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ so anzupassen, dass während des Rollens möglichst wenig Energie durch innere Verluste aufgewendet werden muss, wohingegen bei einem Bremsvorgang möglichst viel Energie abgebaut werden kann. Die Beschaffenheit der Asphaltoberfläche spielt dabei im Hinblick auf die Anregungsfrequenz ebenfalls eine wesentliche Rolle, weshalb manche Reifen auf einem bestimmten Asphalttyp bessere Ergebnisse erzielen als auf anderen.

3.2.2. Einfluss des Füllstoffs auf die Dynamik elastomerer Werkstoffe

Das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip nach *Vogel et al* bzw. *Williams et al* lässt sich sehr gut für ungefüllte Polymersysteme bei kleinen Deformationsamplituden anwenden. Anders sieht es für Systeme mit verstärkenden Füllstoffen aus, da solche Vulkanisate starke Nichtlinearitäten bei hoher Beanspruchung aufweisen (siehe auch Abschnitt 2.4.2). Hier ist es nicht ohne weiteres möglich, den experimentell zugänglichen Bereich zu erweitern. Um dieses Konzept dennoch anwenden zu können, existieren mehrere Ansätze [97, 104]. In dieser Arbeit wird eine Möglichkeit von *Klippel et al* präsentiert, die eine physikalisch motivierte Verschiebung der Messdaten erlaubt [97, 105, 106, 107, 108]. Dabei werden die Beiträge, die einerseits durch die Polymermatrix hervorgerufen werden und andererseits durch das Füllstoffnetzwerk zur Steifigkeit des Werkstoffs beitragen,

separat und unabhängig voneinander betrachtet. Der Polymerbeitrag wird analog zur im Kapitel 3.2.1 beschriebenen Polymerdynamik behandelt, d.h. es werden wie gewohnt horizontale Verschiebungsfaktoren a_T bestimmt, die nur der Polymermatrix zugeordnet und vom Füllstoffnetzwerk nicht beeinflusst werden. Um den Füllstoffeinfluss möglichst zu vermeiden, gibt es drei Möglichkeiten die a_T -Faktoren für gefüllte Systeme zu bestimmen.

Wenn die Rezeptur bekannt ist, ist es möglich die Messungen an einer ungefüllten Mischung durchzuführen und so die Parameter C_1 und C_2 für die horizontale Verschiebung zu erhalten. Dabei geht man davon aus, dass der Füllstoff die Vernetzung und damit die Vernetzungsdichte kaum oder gar nicht beeinflusst, wodurch die horizontalen Verschiebungsfaktoren auf das gefüllte Material angewendet werden können.

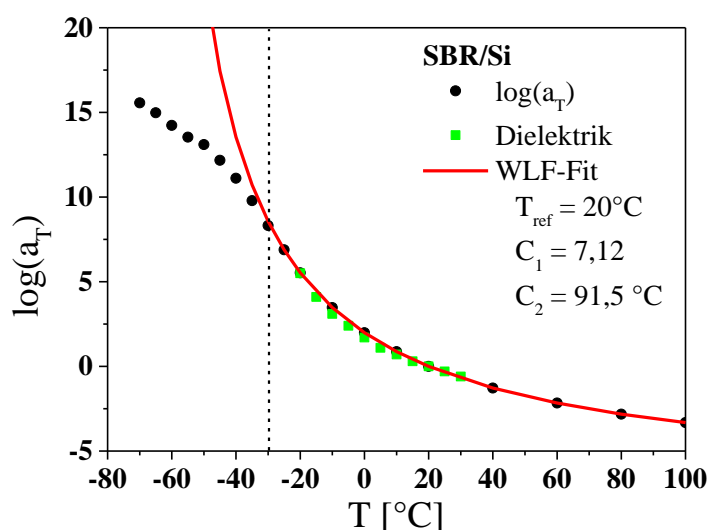


Abbildung 39: Vergleich dielektrischer und mechanischer, horizontaler Verschiebungsfaktoren a_T und Darstellung der *WLF*-Gleichung für eine Referenztemperatur von 20°C mit den resultierenden *WLF*-Parametern C_1 und C_2 . Gezeigt ist eine SBR-Mischung mit $T_g \approx -29^{\circ}\text{C}$ (gestrichelte Linie).

Gummimaterialien, gefüllt mit gefällter Kieselsäure, sind meist Mischungen, die eine schlechte elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dies ermöglicht den Einsatz einer weiteren Methode, bei der die dielektrische Funktion in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz und der Temperatur bestimmt werden kann. Eine detaillierte Erläuterung der so erhaltenen Informationen wird in Kapitel 3.3 gegeben. Stellt man nun die Frequenzlage der Verlustpermittivitätsmaxima gegenüber der Temperatur dar, so wird die Polymerdynamik und damit die Zeit-Temperatur-Relation äquivalent zur dynamisch-mechanischen Daten beschrieben. Die dielektrischen sowie mechanischen Verschiebungsfaktoren sind in Abbildung 39 für eine SBR-Mischung gefüllt mit Kieselsäure dargestellt und werden mit der semi-empirischen *WLF*-Funktion verglichen. Die Polymerdynamik wird durch beide

Messmethoden sehr gut abgebildet und durch Gleichung (40) wiedergegeben. Damit beschreiben beide Messmethoden denselben Sachverhalt.

Ein weiterer Ansatz, die horizontalen Verschiebungsfaktoren bestimmen zu können, ist die Messung der gefüllten Mischung bei sehr kleinen Deformationen. Dadurch ist sichergestellt, dass sich das Material bei kleinen Auslenkamplituden linearviskoelastisch verhält und damit die *Kramers-Kronig*-Beziehung erfüllt [88, 105, 109, 110]. Diese setzt den Realteil und den Imaginärteil einer komplexen Funktion durch eine Integralgleichung in Beziehung, so dass aus dem Realteil der Imaginärteil und umgekehrt bestimmt werden kann. Andres gesagt: Durch die Fourier-Transformation werden der Relaxationsmodul $G(t)$ und der komplexwertige dynamische Schermodul $G^*(\omega)$ gekoppelt. Angewandt auf unsere mechanische Größe, dem komplexen Elastizität- bzw. Schubmodul, ist festzustellen, dass G' und G'' dadurch nicht unabhängig voneinander sein können. Dies wiederum impliziert, dass die vertikalen Verschiebungsfaktoren im linearen Bereich für beide Modulen äquivalent sein müssen. Daraus folgt, dass der Verlusttangens $\tan(\delta)$ sich im Betrag unter äquivalenter vertikaler Verschiebung des Speicher- und des Verlustmoduls nicht ändert. Dementsprechend können die horizontalen Verschiebungsfaktoren aus einer horizontalen Verschiebung des $\tan(\delta)$ bei ausreichend kleiner Belastungsdeformation bestimmt werden.

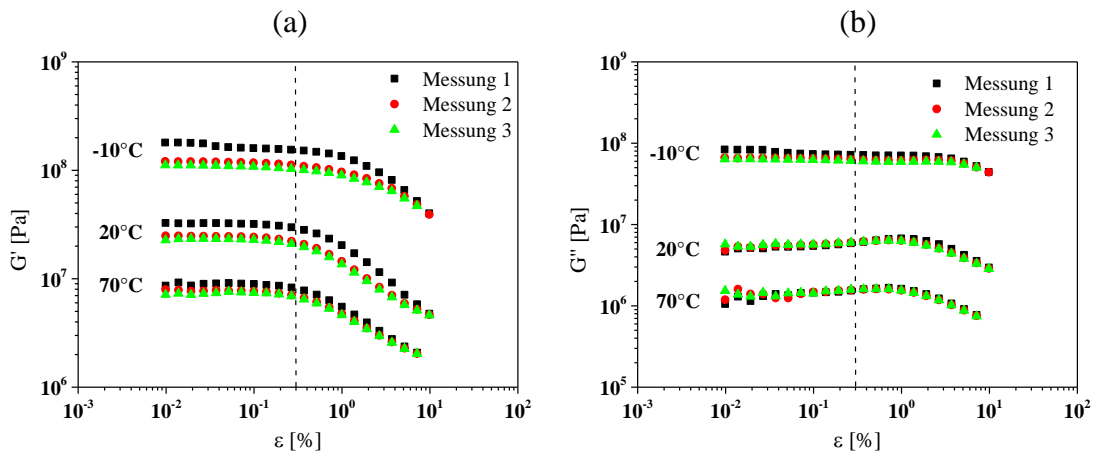


Abbildung 40: Darstellung des Speicher- (a) und des Verlustmoduls (b) einer gefüllten SBR-Mischung in Abhängigkeit der Deformationsamplitude ε bei verschiedenen Temperaturen und drei Wiederholungen. Die Anregungsfrequenz lag bei $f = 1\text{Hz}$. Gut erkennbar sind näherungsweise konstante Werte bis zu einer Deformation von ca. $\varepsilon < 0,3\%$ für alle Temperaturen.

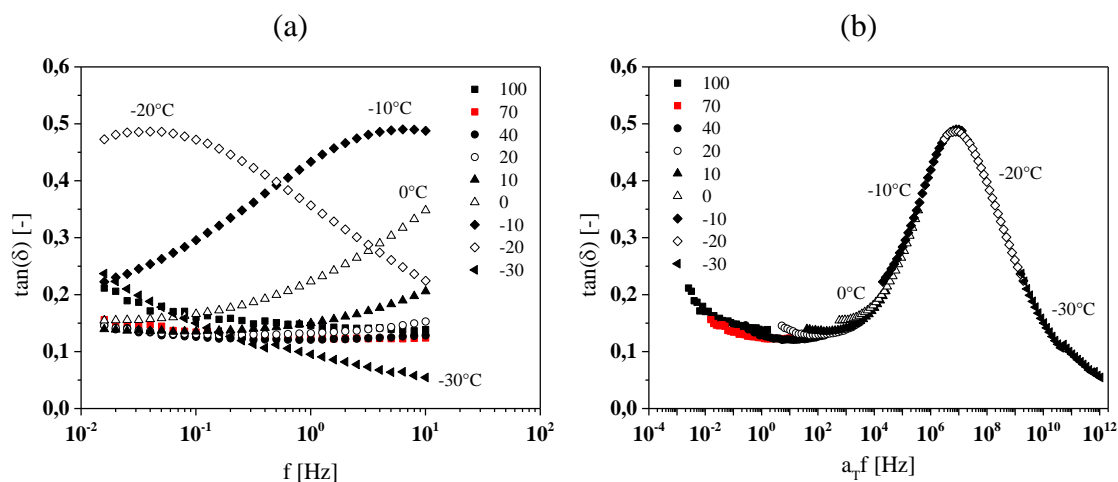


Abbildung 41: Darstellung des frequenzabhängigen Verlusttangens für unterschiedliche Temperaturen vor (a) und nach (b) der horizontalen Verschiebung bei einer Amplitude von $\varepsilon = 0,2\%$. Als Referenztemperatur ist hier $T_{Ref.} = 70^\circ C$ gewählt worden.

Dies ist bei Gummimaterialien in guter Näherung für kleine Amplituden bis $\varepsilon \approx 0,3\%$ erfüllt. In Abbildung 40 ist gut zu erkennen, dass sich für eine mit Ruß gefüllte SBR-Mischung durch die Variation der Amplitude weder der Speicher- noch der Verlustmodul bis ca. $\varepsilon \approx 0,3\%$ ändern. Die Grenze, bei der der *Payne*-Effekt einsetzt, ist dabei von verschiedenen Parametern wie der Temperatur oder Anregungsfrequenz sowie der Mischungsrezeptur und der Belastungshistorie abhängig. Dieses macht die genauere Bestimmung der horizontalen Verschiebungsfaktoren umso schwieriger. Die Verschiebung nach *Williams et al* des Verlusttangenstan(δ) ist in Abbildung 41 dargestellt und zeigt gute Überlappung der einzelnen Messkurven.

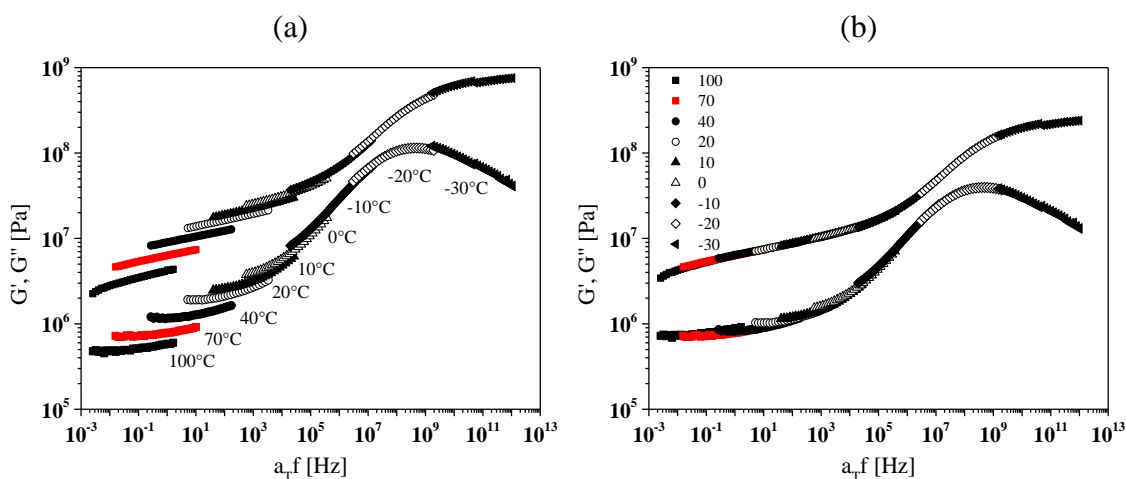


Abbildung 42: Anwendung der horizontalen Verschiebungsfaktoren auf die Messdaten vom Speicher- und Verlustmodul (a) mit zusätzlicher vertikaler Verschiebung (b).

Sind horizontale Verschiebungsfaktoren a_T bekannt, so können diese auf G' und G'' des gefüllten Materials angewandt werden. Wie man anhand von Abbildung 42 (a) sehen kann, wird der polymerdominiert Glasübergang durch die Horizontalverschiebung sehr gut abgebildet. Der gummielastische Bereich bei kleineren Frequenzen dagegen weist eine Auffächerung der einzelnen Messkurven für unterschiedliche Temperaturen auf. In diesem Bereich dominiert das Füllstoffnetzwerk gegenüber der weicheren Polymermatrix und beeinflusst entscheidend die dynamische Steifigkeit des Materials. Nach Abbildung 42 (a) kann die *WLF*-Beschreibung die thermische Aktivierung des Füllstoffnetzwerks, die aus den immobilisierten Polymerbrücken zwischen benachbarten Füllstoffpartikeln resultiert, nicht hinreichend abbilden [97, 108]. Um dennoch eine kontinuierlich verlaufende Kurve zu erhalten, muss eine zusätzliche vertikale Verschiebung b_T der Daten durchgeführt werden.

Für die Moduln folgt sofort:

$$\begin{aligned} G'(f, T) &\rightarrow b_{T,G'} \cdot G'_T(a_T f) \\ G''(f, T) &\rightarrow b_{T,G''} \cdot G''_T(a_T f) \end{aligned} \quad (43)$$

Eine zusätzliche Vertikalverschiebung ist in Abbildung 42 (b) durchgeführt worden. Gut erkennbar ist, dass die Verschiebungsfaktoren *Arrhenius*-aktivierten Verlauf einnehmen. Daraus folgt für die Verschiebungsfaktoren mit der Gaskonstanten R folgende Abhängigkeit:

$$b_T \sim e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (44)$$

Ein Beispiel ist in Abbildung 43 dargestellt. Für kleine Amplituden ist die scheinbare Aktivierungsenergie sowohl für den Speicher- als auch für den Verlustmodul identisch und die vertikalen Verschiebungsfaktoren sind gleich (Abbildung 43 (a)). Damit ist die *Kramers-Kronig*-Beziehung für den komplexen Modul erfüllt [109, 110]. Für höhere Deformationsamplituden hingegen unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für Speicher- und Verlustmodul, wobei für G'' diese immer höher liegen als für G' . Zudem wird dieser Unterschied mit zunehmendem Füllstoffgehalt größer [106, 108]. Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur wird ein näherungsweise konstanter Wert gefunden. Der Füllstoffeinfluss auf die viskoelastische Masterkurve wird also durch die Einführung einer temperaturabhängigen vertikalen Verschiebung berücksichtigt, die physikalisch als eine scheinbare Aktivierungsenergie der glasartigen Polymerbrücken in den nanoskopischen Zwischenräumen zwischen benachbarten Füllstoffpartikeln interpretiert wird.

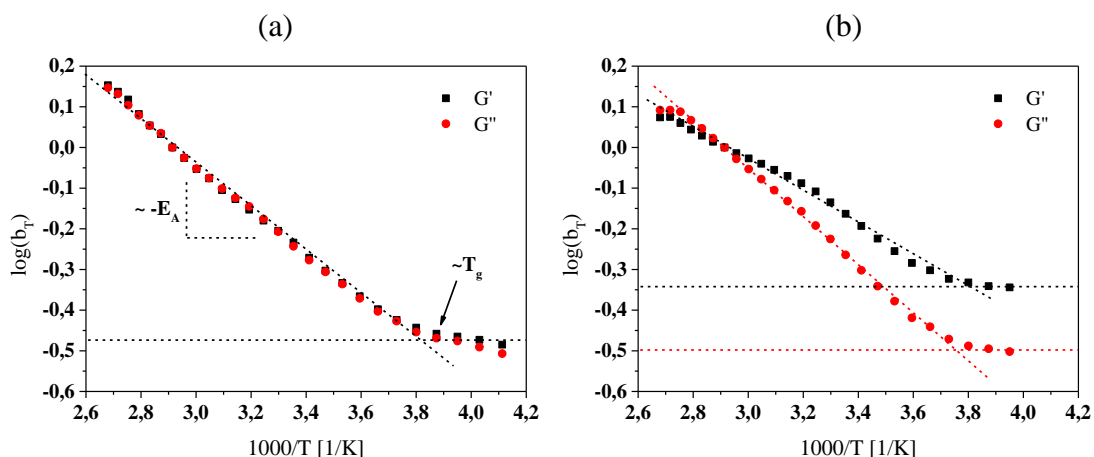


Abbildung 43: Darstellung der vertikalen Verschiebungsfaktoren nach Arrhenius mit der scheinbaren Aktivierungsenergie E_A für eine Amplitude von 0,2% (a) und 3,0% (b). Die scheinbaren Aktivierungsenergien liegen bei 10,19 kJ/mol (0,2%) und 7,68 kJ/mol für G' sowie 11,36 kJ/mol für G'' (3,0%).

3.3. Theorie der dielektrischen Relaxationsspektroskopie

Zur Charakterisierung der Polymerdynamik, insbesondere der Kettendynamik, kann die dielektrische Spektroskopie eingesetzt werden. Analog zur dynamisch mechanischen Analyse, die den direkten Zugang zur mechanischen Eigenschaften eines Materials bietet, kann die dielektrische Relaxationsspektroskopie hauptsächlich Informationen über die Beweglichkeit der Moleküle bzw. Polymerketten sowie Kettensegmenten liefern. Diese Methode nutzt dabei den Effekt aus, dass die Polarisation des untersuchten Mediums durch ein alternierendes elektrisches Feld induziert werden kann. Durch eine zeitliche Veränderung des elektrischen Feldes werden die mehr oder weniger ausgeprägten elektrischen Dipolmomente entlang der Polymerketten, die aus dem atomaren Aufbau resultieren, zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Im Allgemeinen zeichnen sich Polymere durch ein Spektrum verschiedener Relaxationsprozesse aus. Kleine Ladungssegmente, die z.B. kleineren Molekülen oder Kettenverzweigungen entsprechen, können noch bei hohen Frequenzen der äußeren Anregung folgen, wohingegen große Kettensegmente keinen Beitrag zur Polarisation liefern. Damit lassen sich sowohl Langzeitrelaxationen, wie z. B. die Kriechrelaxation hochpolymerer Schmelzen, als auch das Hochfrequenzverhalten von Elastomeren, wie der Glasprozess, mit einer einzigen Messmethode erfassen.

Das Prinzip der Messmethode entspricht dem eines Plattenkondensators. Zwischen zwei Elektroden wird eine Probe mit bekannter Geometrie möglichst kräftefrei eingebracht und durch ein sinusoidales Spannungssignal angeregt. Messgrößen sind der Betrag des elektrischen Widerstandes und die Phase zwischen Strom und Spannung. Daraus lassen sich die komplexe Leitfähigkeit sowie komplexe Permittivität bzw. dielektrische Funktion des Gummimaterials berechnen.

Theoretisch lässt sich die frequenzabhängige Polarisierung $\vec{P}(\omega)$ aus der elektrischen Feldstärke $\vec{E}(\omega)$ bzw. der elektrischen Flussdichte $\vec{D}(\omega)$ bestimmen, wenn das elektrische Feld sich periodisch mit $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 \cdot \exp(-i\omega t)$ ändert. Allgemein gilt für die Flussdichte:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_r^* \varepsilon_0 \vec{E} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}\end{aligned}\tag{45}$$

ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante fürs Vakuum und ε_r^* ist die komplexe dielektrische Permittivität des untersuchten Mediums. Entscheidend für die Materialfunktion ε_r^* ist die Polarisierbarkeit eines Festkörpers. Aus (45) folgt sofort Gleichung (46).

$$\vec{P} = (\varepsilon_r^* - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}\tag{46}$$

Dabei ist χ_e die elektrische Suszeptibilität. Die dielektrische Funktion ε_r^* der Probe ist komplex, berücksichtigt also eine Phasenverschiebung zwischen Polarisierung sowie elektrischem Feld, und setzt sich aus dem Realteil $\varepsilon'(\omega)$, der die in Bewegung der Ladungsträger gespeicherte Energie angibt, und dem Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$, der die dissipierte Energie im betrachteten System erfasst, zusammen. Gleichung (47) stellt die komplexe Permittivität dar.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)\tag{47}$$

In Abbildung 44 sind die beiden Anteile der komplexen Permittivität beispielhaft anhand einer SBR-Probe gefüllt mit einer gefällten Kieselsäure abgebildet.

Gut zu erkennen ist die Polymerdynamik im Glasübergang anhand der lokalen Maxima der Verlustpermittivität ε'' im Temperaturbereich um 0°C . Die beobachtete Glasstufe verschiebt sich von ca. -20°C bei 10^{-1}Hz auf ca. $+35^\circ\text{C}$ bei 10^6Hz . Der Verlauf und Auswertung der Glasstufe ist in Abbildung 45 zu sehen und kennzeichnet das Zeit-Temperatur-Superpositionsverhalten von Elastomeren. Damit erlaubt es eine direkte Überprüfung theoretischer Konzepte der Verglasungsdynamik wie z. B. das oben beschriebene *WLF*-Superpositionsverfahren. Der starke Anstieg der Permittivität im Bereich kleiner Frequenzen und hoher Temperaturen ist auf Elektrodipolpolarisation durch Ionenleitung zurückzuführen und gestattet Aussagen zum Ladungstransport in den Proben.

Darüber hinaus sind Aussagen über Ladungstransportmechanismen in Elastomermaterialien möglich und es können Rückschlüsse auf die Struktur des Füllstoffnetzwerks für ge-

füllte Komposite gemacht werden [31, 103, 108]. In dieser Arbeit werden diese aber nicht näher betrachtet.

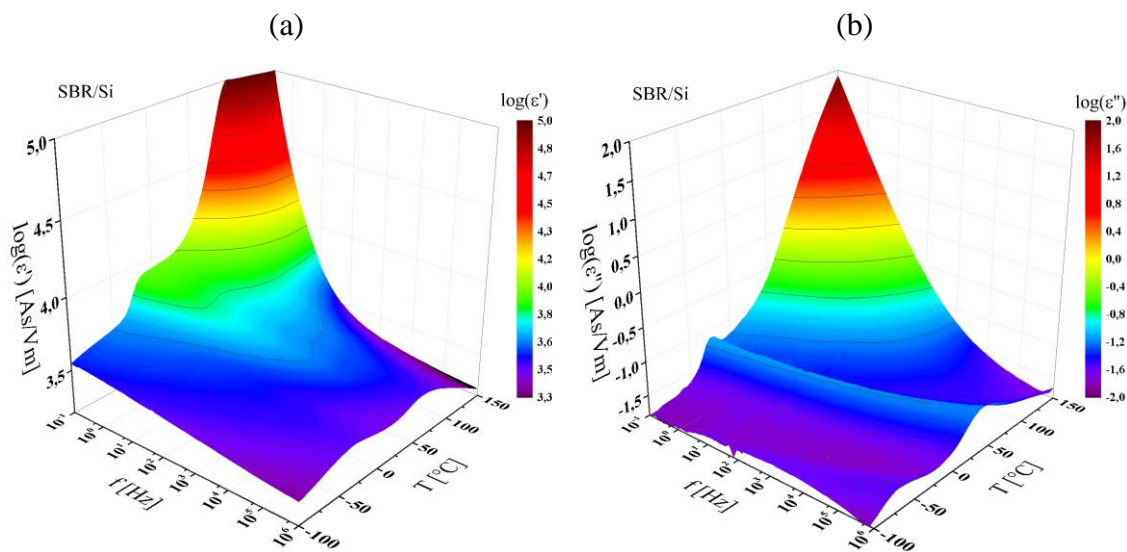


Abbildung 44: Darstellung der Speicher- (a) und Verlustpermittivität (b) einer Silica-Probe in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur. Bei der Verlustpermittivität ist der Verlauf der lokalen Maxima für Temperaturen um 0°C gut zu erkennen, der die Beweglichkeit der Dipolmomente entlang der Polymerketten temperatur- und frequenzabhängig abbildet.

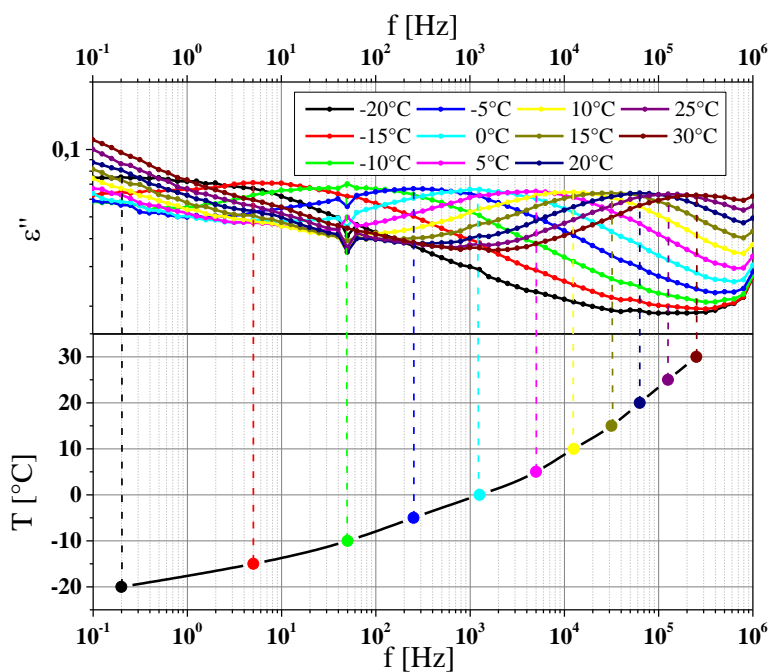


Abbildung 45: Auswertungsverfahren der Zeit-Temperatur-Relation aus dielektrischen Messdaten durch Bestimmung des Maximums der Verlustpermittivität ϵ'' anhand einer SBR-Probe gefüllt mit silanisierter Kieselsäure.

4. Theorie der Gummireibung auf rauen Oberflächen

4.1. Grundlagen der Reibung

Bewegen sich zwei im Kontakt stehende Körper relativ zueinander, so entstehen Kräfte – so genannten Reibkräfte –, die entgegen der Bewegungsrichtung wirken. Diese müssen aufgebracht werden, um diese Bewegung aufrecht zu erhalten (Abbildung 46). Diese Art der Reibung wird auch als äußere Reibung oder Festkörperreibung bezeichnet, da sie im Gegensatz zur inneren Reibung im Kontakt zwischen zwei Festkörpern auftritt. Man unterscheidet dabei zwischen Haftreibung, der minimal notwendigen Kraft, um einen Festkörper in eine Bewegung zu versetzen, und der kinetischen Reibung bzw. Gleitreibung, bei der eine gleitende Bewegung forciert wird [111]. Nach Untersuchungen von *Coulomb* gilt allgemein, dass die Haftreibung größer ist als die Gleitreibung. Dabei wird die Haftreibung hauptsächlich von der Oberflächenenergie beider Reibpartner, der aufgebrachten Last, der Haftzeit, der Topographie sowie der Ziehgeschwindigkeit beeinflusst. Die Kräfte, die für die Gleitreibung verantwortlich sind, können dabei je nach verwendeten Materialien unterschiedlichen Ursprungs sein. Im Wesentlichen wird unter vier Reibbeiträgen unterschieden. Zum einen ist es die Deformationsreibung, die durch elastische, plastische, viskose Formänderungen hervorgerufen wird. Ein zweiter Beitrag kann durch intermolekulare Wechselwirkungen erzeugt werden. Diese Art von Reibung wird auch als Adhäsionsreibung bezeichnet und beschreibt die Trennung solcher Bindungen im Kontakt zwischen den beiden Reibpartnern. Daneben gibt es auch die kohäsive Reibung, die bei hohen Lasten und/oder scharfen Kanten auftritt und dazu führt, dass eine Umstrukturierung der Oberfläche stattfindet oder gar einzelne Teile der involvierten Reibpartner herausgetrennt werden und als Abrieb zum Masseabbau beitragen. Als vierter möglicher Anteil wird eine spezielle Form von Reibung angeführt, die durch innere Reibung in einem Schmierfilm erzeugt und als Fluidreibung bzw. hydrodynamische Reibung bezeichnet wird. Sie tritt nur bei Anwesenheit von Schmiermittel bzw. Fluiden auf, beschreibt dabei die Scherung des sich im Kontakt aufbauenden Schmierfilms und ist stark von der Viskosität des Schmierstoffs abhängig.

Grundsätzlich können Haftreibung und Gleitreibung sowohl getrennt als auch abwechselnd auftreten. Im letztgenannten Fall spricht man von einem instabilen Haft-Gleit-Prozess, der auch Stick-Slip genannt wird [112].

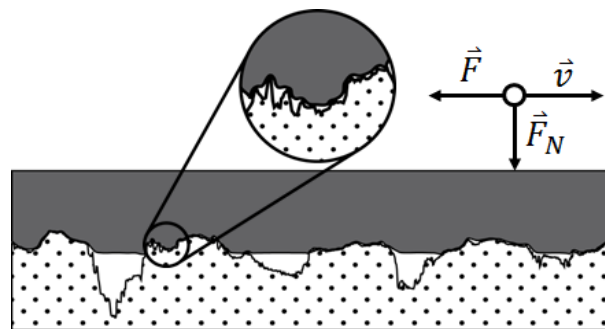


Abbildung 46: Darstellung eines Reibvorgangs zwischen einer Gummiprobe und rauem Granit mit der Bewegungsrichtung nach rechts und der entgegengesetzten Reibkraft F_R bei einer Belastung F_N .

Um die auftretenden Reibkräfte für verschiedene Materialien und Umgebungszustände miteinander vergleichen und damit den Reibprozess beschreiben zu können, wurde ein Reibkoeffizient μ – im Weiteren manchmal auch als Reibwert bezeichnet – von *Euler* eingeführt, der ein Maß für die Reibkraft F_R im Verhältnis zur senkrecht zur Probe wirkenden Anpresskraft F_N (Normalkraft) darstellt.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (48)$$

Der Reibkoeffizient ist im Allgemeinen unabhängig von der nominellen Kontaktfläche der beiden Festkörper und unabhängig von der Relativgeschwindigkeit zwischen diesen. Betrachtet man Gleichung (48), so stellt man fest, dass eine Lastabhängigkeit ebenfalls nicht gegeben ist, da μ in diesem Fall eine Konstante ist. Dieses auch als *Amonton'sche* Gesetz bekannte Prinzip ist, wie man heute weiß, nur für bestimmte Materialien in bestimmten Lastzuständen erfüllt [113]. Das Reibverhalten von Elastomermaterialien ist wesentlich komplexer und wird im Folgenden näher erläutert.

4.2. Theorie der Gummireibung

Wie im Vorfeld gezeigt, handelt es sich bei Gummimaterialien um viskoelastische Festkörper, die sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten aufweisen. Dies führt dazu, dass die allgemeingültige Festkörperreibung nur bedingt und nur in äußersten Fällen anwendbar ist. Dennoch ist es möglich einen Reibkoeffizienten zu definieren, der den Zusammenhang zwischen der Normallast und der Reibkraft darstellt. Der μ -Wert ist nicht mehr eine Konstante, sondern eine Funktion der Temperatur, der Geschwindigkeit und weiterer extensiver sowie intensiver Zustandsgrößen und zeigt starke Abhängigkeit von den Kontaktbedingungen wie der Topographie der Reibpartner. Wie man im Weiteren sehen wird, können die beiden erstgenannten Größen für elastomere Werkstoffe durch die

Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips ineinander umgerechnet werden (siehe Kapitel 3.2).

Analog zu den elastischen Festkörpern kann der Reibvorgang in Einzelkomponente aufgeteilt werden. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 47 gezeigt. Es sind die vier oben erwähnten Beiträge zu berücksichtigen, die die Gummireibung ausmachen. Diese sind die Hysterese, die Adhäsion, die Kohäsion sowie der hydrodynamische Reibanteil [114].

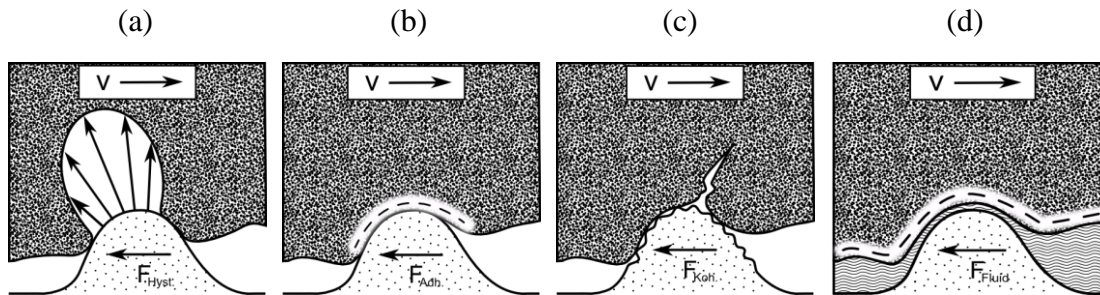


Abbildung 47: Schematische Darstellung einzelner Reibbeiträge, die bei einem Reibvorgang zwischen Gummi und rauer Substratoberfläche auftreten können. Hysteresereibung (a) wird durch die innere Reibung im Elastomer material dominiert. Die Adhäsion (b) wird durch die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Reibpartnern hervorgerufen. Die Kohäsionsreibung (c) wird durch innere Materialbindungen bestimmt und die Fluidreibung (d) hängt vom Zwischenmedium ab.

Es ist bekannt, dass die einzelnen Reibbeiträge separat betrachtet und additiv behandelt werden können [115, 116]. Gleichung (49) zeigt die einzelnen Beiträge.

$$\mu_{tot} = \mu_{hys} + \mu_{adh} + \mu_{coh} + \mu_{fluid} \quad (49)$$

Dabei sind μ_{hys} der Hystereseanteil, μ_{adh} der Adhäsionsanteil, μ_{coh} Kohäsionsanteil und μ_{fluid} entspricht der Fluidreibung. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Reibphänomene stellt man fest, dass für viele Anwendungen und insbesondere für Reifen-Fahrbahn-Kontakte im Wesentlichen nur die beiden ersten Beiträge (Hysterese-, Adhäsionsreibung) den gesamten Reibprozess dominieren. Die beiden Letztgenannten treten nur in besonderen Fällen auf und haben teilweise nur einen geringen Anteil. Wie *H.W. Kummer* Mitte des 20. Jhd. zeigte, liegt der Anteil, der zum Abrieb beiträgt, unter 1% des Gesamtreibbeitrags [117]. Deshalb werden im Weiteren nur Hysteresereibung und Adhäsionsreibung näher betrachtet.

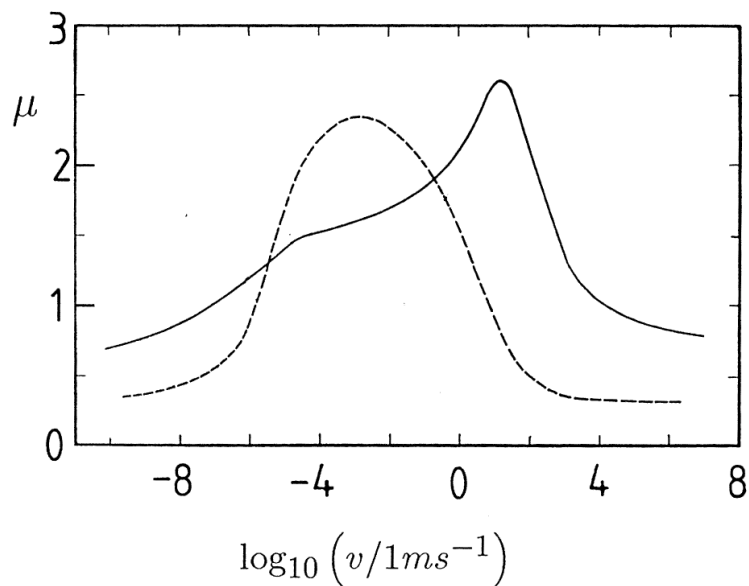


Abbildung 48: Reibkoeffizient einer NBR-Probe auf einem Siliciumcarbidgepapier (durchgezogene Linie) und einer glatten Glasoberfläche (gestrichelte Linie) [118].

Schon in den späten 50er und 60er Jahren des letzten Jhd. wurden fundamentale Ergebnisse zu besserem Verständnis von Gummireibung und der Existenz der beiden Reibanteile, Adhäsion und Hysterese, von *J. A. Greenwood* und *D. Tabor* erarbeitet und durch *K. A. Grosch* experimentell bestätigt [119, 118]. Es zeigte sich, dass die beiden Beiträge auf unterschiedlichen Längenskalen auftreten und so voneinander getrennt betrachtet werden können; d.h. die Topographie der eingesetzten Oberfläche spielt eine große Rolle. Schaut man sich die Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Beschaffenheit der Oberfläche an, so können unterschiedliche Abhängigkeiten gefunden werden. Messungen einer NBR-Mischung auf zwei Oberflächen unterschiedlicher Rauheit von *K.A. Grosch* sind in Abbildung 48 dargestellt. Das Siliciumcarbidgepapier hatte eine Körnung von ca. $100\ \mu\text{m}$ und die Glasoberfläche war mit Aluminiumoxidpulver der Partikelgröße von ca. $100\ \text{\AA}$ poliert worden. Man erkennt, dass beide Oberflächen starke Unterschiede aufzeigen. Bei niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten dominiert die polierte Glasoberfläche, wohingegen bei höheren Geschwindigkeiten das Siliciumcarbidgepapier höhere Werte aufweist. Auf dem Glas überwiegt hauptsächlich der adhäsive Anteil, der kleineren Geschwindigkeiten zugeordnet wird, und bei der raueren Oberfläche die Hysterese. Im niedrigeren Geschwindigkeitsbereich ist zudem bei der Siliciumcarbidgeoberfläche ein adhäsiver Anteil zu erkennen.

Beide Phänomene sind viskoelastischen Ursprungs und hängen von den dynamisch mechanischen Eigenschaften des Gummimaterials ab. *K.A. Grosch* zeigte auch, dass die Reibeigenschaften charakteristische Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit aufweisen, so dass das aus den viskoelastischen Eigenschaften bekannte Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip auch auf die Reibeigenschaften angewendet werden kann.

Auf theoretischer Ebene gab es ebenfalls unterschiedliche Ansätze, das Reibverhalten von Gummimaterialien auf harten Unterlagen zu beschreiben [116, 120, 121, 122]. Seit der

Jahrtausendwende existieren aber zwei Theorien zur Beschreibung der Gummireibung, die immer mehr Zuspruch bekommen [1, 123]. Beide theoretische Konzepte, die von *B.N.J. Persson* angewandte Methode und der Ansatz von *M. Klüppel* und *G. Heinrich*, berücksichtigen das lineare viskoelastische Verhalten des Kautschuks auf die Anregung, die durch die fraktale Natur vieler rauer Substratoberflächen verursacht wird.

In dieser Arbeit findet eine erweiterte Theorie nach *M. Klüppel* und *G. Heinrich* ihre Anwendung und wird in einigen Details in folgenden Abschnitten besprochen.

4.3. Erweiterte Theorie der Elastomerreibung nach Klüppel und Heinrich

Die mathematische Beschreibung des Reibvorgangs zwischen einem Gummiblock und einem unendlich harten, meist rauen Substrat wird durch die erweiterte Theorie von *M. Klüppel* und *G. Heinrich* für viele Fälle bestätigt [2, 3, 124, 105, 112, 125, 126]. Die Theorie in ihrer erweiterten Form berücksichtigt sowohl die Hysterese- als auch Adhäsionsreibbeiträge bei einem Gleitvorgang für Rauheitsskalen im Mikro- und Makrobereich. Weiterhin fließen die viskoelastischen Eigenschaften des involvierten Elastomermaterials in die Berechnung des Reibkoeffizienten mit ein. Im Weiteren werden einige Teilaspekte dieser Theorie näher erläutert.

4.3.1. Charakterisierung der Oberflächenrauheit

Die Beschreibung der Oberflächenrauheit ist für die Berechnung der Kontaktbedingungen zwischen zwei Körper essentiell. Die Annahmen für die Berechnung der oberflächenspezifischen Parameter, mit denen man die Oberflächenbeschaffenheit auf verschiedenen Längenskalen beschreiben kann, müssen deshalb sorgfältig getroffen werden und möglichst realitätsnah sein. Dass die Topographie nicht exakt abgebildet werden kann, liegt vor allem an dem fraktalen Charakter solcher Oberflächen, die nur statistische Ähnlichkeit bei einer Vergrößerung vorweisen. Damit können reale Oberflächen nur durch Mittelung über viele Messungen hinweg beschrieben werden.

Räumliche Betrachtung der Oberflächenrauheit

Im Allgemeinen ist bekannt, dass Oberflächen wie z.B. Asphalt oder aufgeraute Granitoberflächen stochastisch selbstaffine bzw. selbstähnliche Strukturen aufweisen [127]. Ein Beispiel anhand eines zweidimensionalen Profils ist in Abbildung 49 dargestellt. Man erkennt, dass bei einer Vergrößerung das Profil ähnliche Rauheitsstrukturen ausweist wie bei der Vergrößerungsstufe zuvor, dabei aber statistisch invariant bleibt, d.h. die statistischen Eigenschaften der Oberfläche wie die Höhenverteilung oder die Varianz sich nicht verändern. Mathematisch ausgedrückt, resultiert für eine 3D-Oberfläche bei einer Vergrößerung α in lateraler Richtung (x -, y -Richtung) eine Vergrößerung α^H in die vertikale (z -) Richtung. Der *Hurst*-Exponent H ist dabei mit der fraktalen Dimension D_f über die

Gleichung $D_f = \delta - H$ verknüpft, wobei δ die Dimension des betrachteten Einbettungsraumes ist und $0 < H < 1$ gilt. Im Weiteren entspricht δ der Dimension 3.

Für kleinere Werte des Hurst-Exponenten erhält man demnach eine höhere fraktale Dimension, die wiederum auf höhere Schwankungen in den Höhen bzw. auf steilere Flanken der Oberflächenmorphologie hindeutet. Typische Werte für die fraktale Dimension D_f bei Asphalt- oder aufgerauten Granitoberflächen liegen zwischen 2,2 und 2,5 [123], können aber – wie man später sehen wird – im Makrobereich näher zur maximalen Längenskala auch höhere Werte annehmen.

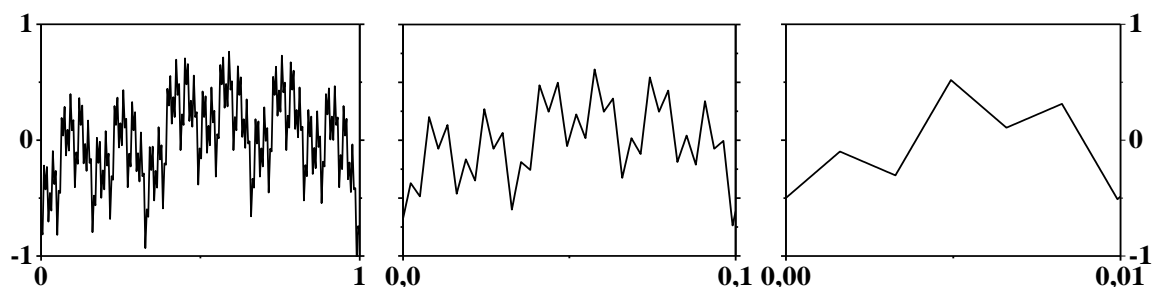


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Rauheitserhöhungen bei unterschiedlichen Längenskalen. Durch die Vergrößerung ändert sich die Statistik des Rauheitsprofils nicht.

Die fraktale Natur der Oberfläche impliziert, dass die Topographie auf allen Längenskalen noch feinere Strukturen aufweist [127, 128]. Für reale Oberflächen gibt es aber Grenzen, in denen man von Selbstähnlichkeit sprechen kann. Anders gesagt, es gibt keine Oberfläche, die sich über unendlich viele Wellenlängenbereiche hinweg selbstähnlich verhält und damit endliche Wellenlängen besitzt [129]. Zu kleineren Längen hin liegt die Grenze auf atomarer Skala, wohingegen zu größeren Längenskalen die Selbstähnlichkeit durch zwei für jede Oberfläche charakteristische Längen begrenzt ist. In lateraler Richtung wird diese durch ξ_{\parallel} festgelegt und in vertikale Richtung durch ξ_{\perp} beschränkt. Man kann sich vorstellen, dass ab der so genannten „cut-off“-Länge ξ_{\parallel} in lateraler Richtung die Struktur sich statistisch wiederholt und im statistischen Sinne keine zusätzlichen Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit mehr liefert, wohingegen ξ_{\perp} mit der Varianz der Höhenverteilung durch den Ausdruck $\tilde{\sigma} = \xi_{\perp}/\sqrt{2}$ verknüpft ist [1]. Eine Möglichkeit die fraktalen Parameter in zwei Dimensionen zu bestimmen, ist die Anwendung der Höhendifferenzkorrelation (HDK) auf die Profile einer Oberfläche. Folgender Ausdruck gibt die HDK an:

$$C_z(\lambda) = \langle (z(x + \lambda) - z(x))^2 \rangle \quad (50)$$

Die Gleichung beschreibt die mittleren quadratischen Höhenunterschiede $\langle(\Delta z)^2\rangle = \langle(z(x+\lambda) - z(x))^2\rangle$ für alle Punkte der Substratoberfläche in Abhängigkeit des lateralen Abstandes $\lambda = \Delta x$ zueinander. Ein Beispiel für eine Auswertung der Höhendifferenzkorrelation einer rauen Oberfläche ist in Abbildung 50 dargestellt.

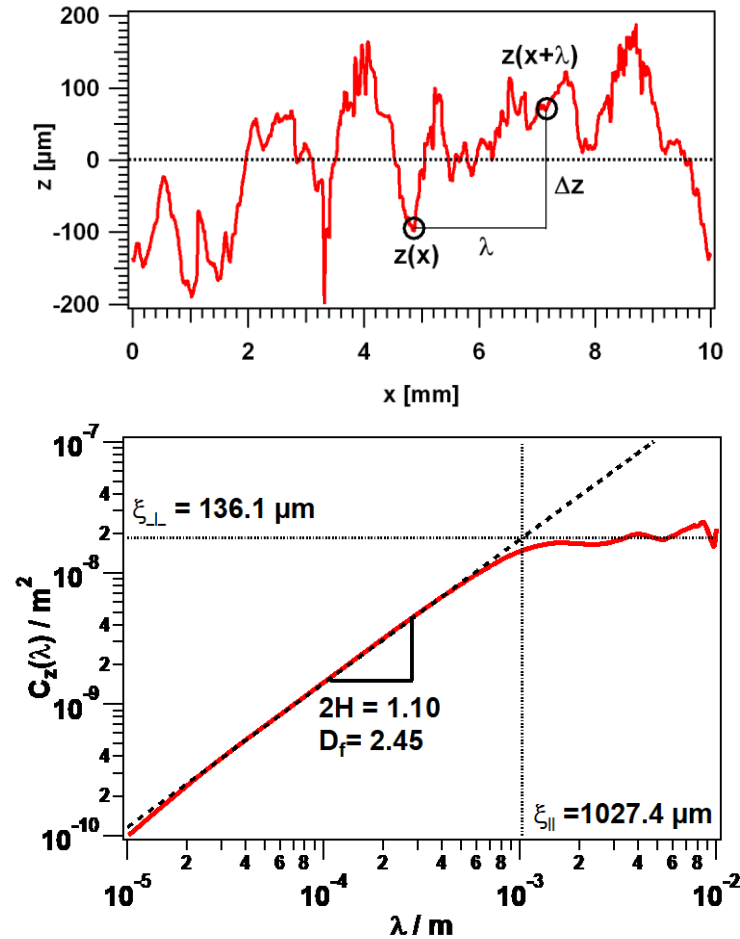


Abbildung 50: Profil (oben) einer aufgerauten Granitoberfläche und die resultierende Höhendifferenzkorrelation (unten) mit den Deskriptoren ξ_{\parallel} , ξ_{\perp} und D_f .

Unterhalb der beiden Korrelationslängen ξ_{\parallel} und ξ_{\perp} zeigt die HDK typischerweise die Steigung $2H$ (2 ergibt sich aus der quadratischen Definition der HDK). In diesem Bereich kann der Zusammenhang zwischen $C_z(\lambda)$ und den Deskriptoren (ξ_{\parallel} , ξ_{\perp} und D_f) auf folgende Weise mathematisch hergestellt werden:

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \left(\frac{\lambda}{\xi_{\parallel}} \right)^{2H} \quad \text{für } \lambda < \xi_{\parallel} \quad (51)$$

Damit erhält man zur Beschreibung der Oberflächenrauheit nur drei Parameter, die die komplette Information über die Oberflächentopographie in erster Näherung beinhalten.

Wir erinnern uns, dass dieses nur gilt, wenn wir eine selbstaffine Oberflächenstruktur vorliegen haben. Dabei ist es egal, wie viele Bereiche durch lineare Zusammenhänge zwischen der lateralen und vertikalen Richtung beschrieben werden sollen. Der Ausdruck kann multifraktal erweitert werden [124, 126]. In dieser Arbeit wird eine bi-fraktale Auswertung der Oberflächen durchgeführt, die entsprechend der Gleichung (51) folgende Form annimmt:

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \left(\frac{\lambda}{\xi_{\parallel}} \right)^{2H_M} \quad , \text{für } \lambda_x < \lambda < \xi_{\parallel} \quad (52)$$

$$C_z(\lambda) = \xi_{\perp}^2 \left(\frac{\lambda_x}{\xi_{\parallel}} \right)^{2H_M} \left(\frac{\lambda}{\lambda_x} \right)^{2H_m} \quad , \text{für } \lambda < \lambda_x \quad (53)$$

Dadurch ergeben sich an Stelle von drei nun fünf Parameter, die die Oberflächenrauheit detaillierter beschreiben können. λ_x entspricht dabei dem Übergangspunkt zwischen den beiden Bereichen, die im Weiteren als Mikro- (m) und Makrobereich (M) gekennzeichnet werden. Die resultierenden fraktalen Dimensionen (D_m, D_M) für die jeweiligen Bereiche lassen sich durch die Hurst-Exponenten (H_m, H_M) berechnen.

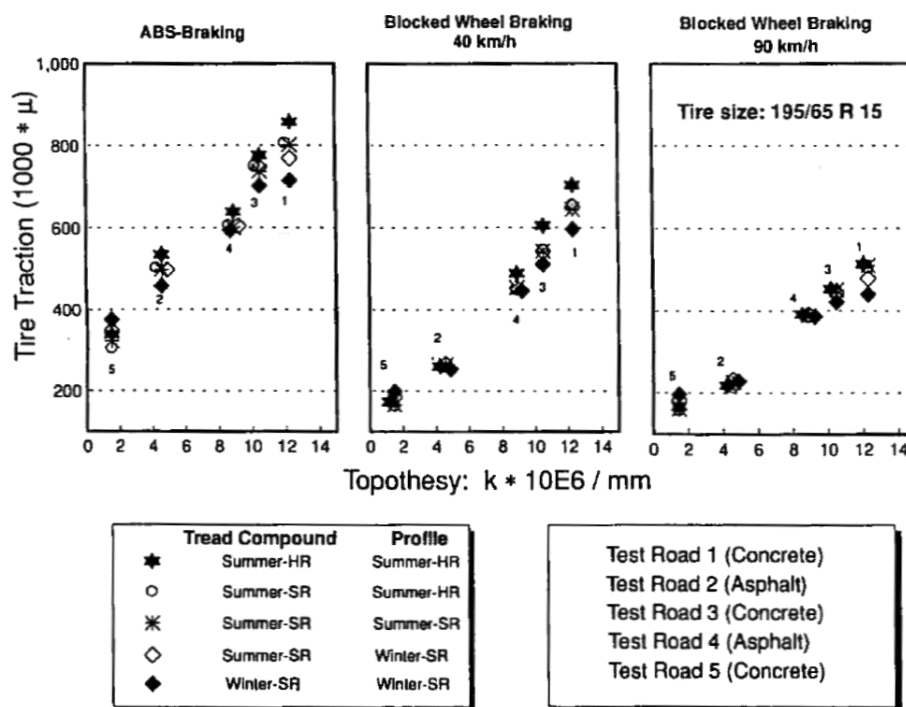


Abbildung 51: Vergleich zwischen skalierten Werten für Reifentraction bei nassen Bedingungen (y-Achse) und der Topothesy, die sich aus fraktalen Parametern berechnen lässt. Die Diagramme zeigen gute Korrelation der beiden Größen [122].

Im Fall von normalverteilten Höhenunterschieden, wie es näherungsweise bei den verwendeten Substratoberflächen der Fall ist, lassen sich so Abhängigkeiten finden, die mit tribotechnischen Größen korreliert werden können, um so den Reibprozess besser zu verstehen und einen schnelleren Zugriff für einen Prädiktor zu bekommen [122]. Ein Beispiel ist in Abbildung 51 dargestellt. Gezeigt sind experimentelle Ergebnisse auf unterschiedlichen, mit Wasser benetzten Fahrbahnen für unterschiedliche Reifenmischungen, die mit einer topologischen Größe verglichen werden. So lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Topothese $K = H\xi_{\perp}^2\xi_{\parallel}^{1-\beta}$ mit $\beta = 2H + 1$ und der Bremswirkung auf nasser Fahrbahn unter unterschiedlichen Bedingungen für eine große Anzahl an Gummibereifungen und Teststrecken herstellen.

Betrachtung der Rauheitsstruktur im Frequenzraum

Neben der räumlichen Betrachtung der Oberflächenstruktur können die Höhenunterschiede einer Fläche im Frequenzraum charakterisiert werden. Betrachtet man ein Rauheitsprofil genau, so stellt man fest, dass es durch eine Kombination aus sinusoidalen Wellen unterschiedlicher Frequenz und Amplitude erzeugt bzw. auch beschrieben werden kann. Mathematisch werden endlich viele (n) Sinus-Funktionen durch eine Superposition kombiniert, die die Höhenunterschiede $z(x)$ in Abhängigkeit von der lateralen Länge x abbilden:

$$z(x) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot \sin(f_i x) \quad (54)$$

Dabei sind a_i die jeweiligen Amplituden und f_i die entsprechenden räumlichen Frequenzen.

Ein Beispiel für fünf Sinuswellen und deren Kombination ist in Abbildung 52 dargestellt. Eine raue Oberfläche weist im Gegensatz zur mathematisch modellierten Flächen aber scheinbar unendlich viele Frequenzen auf. Dieses Verhalten wird durch das Spektrum der Oberflächenrauheit und die daraus resultierende spektrale Leistungsdichte $S(\omega)$ (PSD, power spectral density), die eine Frequenzabhängigkeit aufweist, beschrieben. Die spektrale Leistungsdichte gibt dabei an, mit welcher Intensität (Leistung) die jeweilige Frequenz im „Signal“ – hier ist damit das Rauheitsprofil gemeint – vorkommt.

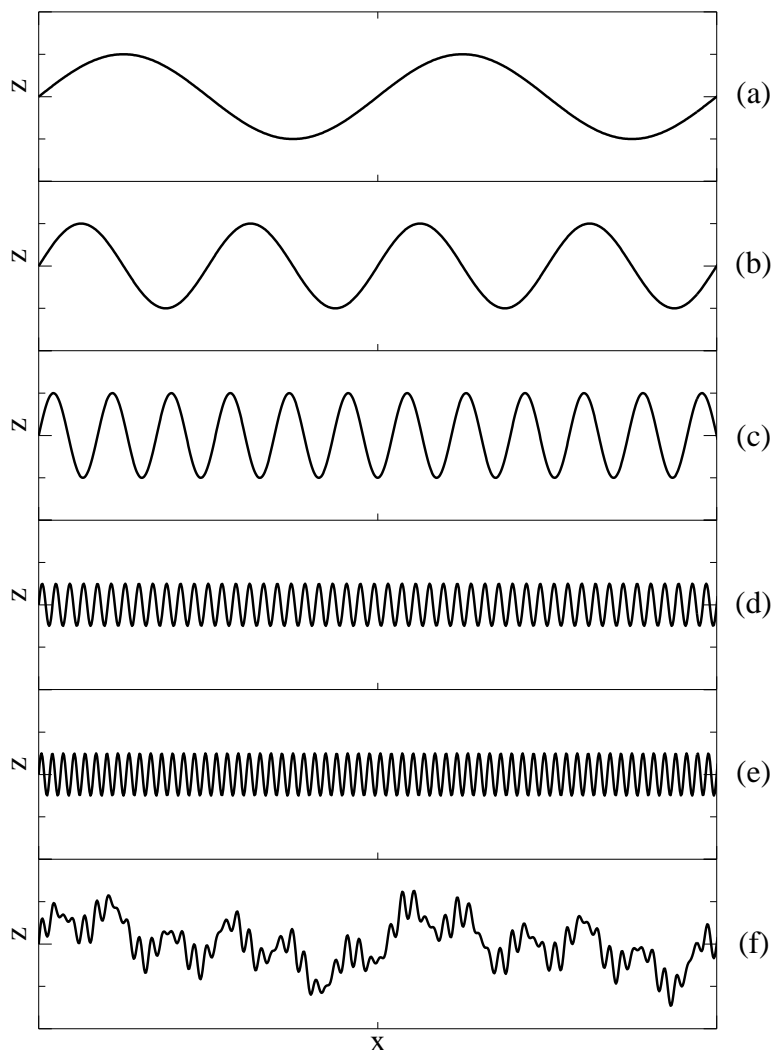


Abbildung 52: Darstellung eines Rauheitsprofils (f) durch eine Superposition von fünf (a...e) sinusoidaler Wellen mit unterschiedlicher Wellenlänge und Amplitude.

Eine Möglichkeit die PSD zu bestimmen, ist eine numerische bzw. diskrete Fourier – Transformation (DFT) an den zur Verfügung stehenden Messdaten der Rauheitsprofile durchzuführen. Dadurch wird der Zusammenhang zwischen der räumlichen Betrachtung und der Darstellung im Frequenzraum hergestellt. Dazu muss die Autokorrelationsfunktion der Höhen bestimmt werden:

$$\Gamma_z(\lambda) = \langle z(x + \lambda) z(x) \rangle - \langle z(x) \rangle^2 \quad (55)$$

Diese Funktion charakterisiert die Korrelation der Höheninformationen eines Profils untereinander. Sowohl die Höhendifferenz-Korrelationsfunktion als auch die Autokorrelationsfunktion sind miteinander durch die Varianz $\tilde{\sigma}$ der Verteilung mittels Gleichung (56) verknüpft [1].

$$C_z(\lambda) = 2(\tilde{\sigma}^2 - \Gamma_z(\lambda)) \quad (56)$$

Zudem hängt die Autokorrelationsfunktion mit der spektralen Leistungsdichte durch die Fourier-Transformation zusammen und wird durch Gleichung (57) beschrieben.

$$\Gamma_z(\lambda) = \int_{\omega_{min}}^{\infty} S(\omega) \cdot e^{i\omega\lambda} d\omega \quad (57)$$

ω ist die Kreisfrequenz. ω_{min} entspricht der minimale Anregungsfrequenz und wird durch die längste laterale Längenskala ξ_{\parallel} des Rauheitsspektrums bestimmt, die die Grenze angibt, unter der die Selbstähnlichkeit erfüllt ist. $\tilde{f}_{min} = \xi_{\parallel}^{-1}$ ist die entsprechende Ortsfrequenz und ergibt mit der Geschwindigkeit v :

$$\omega_{min} = 2\pi v \cdot \tilde{f}_{min} = 2\pi v \cdot \xi_{\parallel}^{-1} \quad (58)$$

Für selbst-affine Oberflächen kann die spektrale Leistungsdichte auch durch die aus der HDK erhaltenen Deskriptoren beschrieben werden [1]. Mit der Topothese $k = K \cdot \tilde{f}_{min}^{-\beta} = H\xi_{\perp}^2\xi_{\parallel}$ und dem Exponent $\beta = 2H + 1 = 7 - 2D_f$ lässt sich die PSD wie folgt schreiben:

$$S(\omega) = k \cdot \left(\frac{\omega}{\omega_{min}}\right)^{-\beta} \quad \text{für } \omega > \omega_{min} \quad (59)$$

Analog zu der HDK lässt sich auch die PSD multifraktal darstellen und wird in dieser Arbeit auch für den bi-fraktal Fall dargestellt. Für den Makrobereich ist die PSD wie folgt bestimmt:

$$S_M(\omega) = S_{M,0} \left(\frac{\omega}{\omega_{min}}\right)^{-\beta_M} \quad \text{für } \omega_{min} < \omega < \omega_x \quad (60)$$

$$S_{M,0} = \frac{(3 - D_M)\xi_{\perp}^2}{2\pi v \xi_{\parallel}}$$

Hier entspricht v der Geschwindigkeit, ω der Frequenz und $\beta_M = 2H_M + 1 = 7 - 2D_M$ der Steigung der PSD für kleine Anregungsfrequenzen, die durch größere Asperitäten

hervorgerufen werden. $\omega_x = 2\pi\nu / \lambda_x$ ist die Grenzfrequenz zwischen der Makro- und Mikrotextrur der Oberflächenrauheit. Für den Mikrobereich erhält man demnach:

$$S_m(\omega) = S_{m,0} \left(\frac{\omega}{\omega_x} \right)^{-\beta_m} \quad \text{für } \omega_x < \omega$$

$$S_{m,0} = \frac{(3 - D_M) \xi_{\perp}^2}{2\pi\nu \xi_{\parallel}} \left(\frac{\omega_x}{\omega_{min}} \right)^{-\beta_M} \quad (61)$$

mit $\beta_m = 2H_m + 1 = 7 - 2D_m$ als Exponent für die Mikrorauheit. Ein Beispiel für die bi-fraktale Darstellung der Höhendifferenzkorrelationsfunktion $C_z(\lambda)$ und die daraus resultierende spektrale Leistungsdichte $S(\omega)$ ist in Abbildung 53 dargestellt. Auch eine multi-fraktale Beschreibung sowohl der HDK als auch der PDS ist möglich [1, 124, 125, 126, 112].

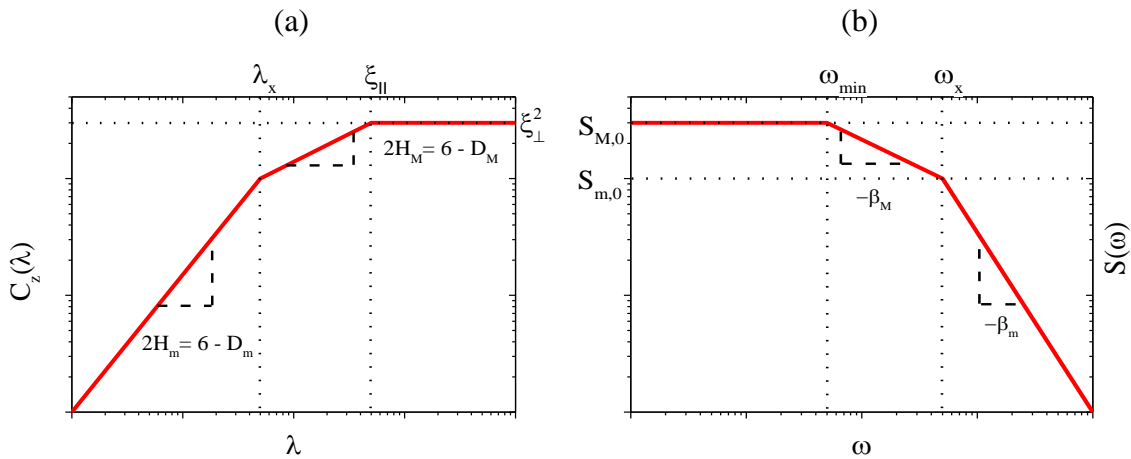


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Höhendifferenzkorrelation $C_z(\lambda)$ (a) mit der entsprechenden Deskriptoren und der resultierenden spektralen Leistungsdichte $S(\omega)$ (b) für Mikro- (m) und Makrotextrur (M).

4.3.2. Kontakte nach Hertz sowie Greenwood und Williamson

Ein Reibvorgang zwischen zwei Materialien ist vor allem durch die Kontaktbedingungen zwischen diesen bestimmt. Dazu gibt es unterschiedliche Ansätze, den Kontakt zwischen zwei Körpern mathematisch zu modellieren. Die erste für viele elastische Körper und Geometrien anwendbare Theorie wurde von *Hertz* 1881 vorgestellt [130]. Mit der Annahme, dass die beiden Körper homogen isotrop und sich reibungsfrei über eine elliptische Kontaktfläche berühren, wobei alle Kraftbeiträge im Kontakt parallel zur Gesamtkraft F_N wirken, lassen sich viele Kontakte auf makroskopischer Skala gut beschreiben. Ein Beispiel für einen *Hertz*'schen Kontakt zwischen einem elastischen Halbraum mit dem Elastizitätsmodul E_1 sowie einer Kugel mit dem Radius R und einem Modul E_2 ist in Abbildung 54 dargestellt.

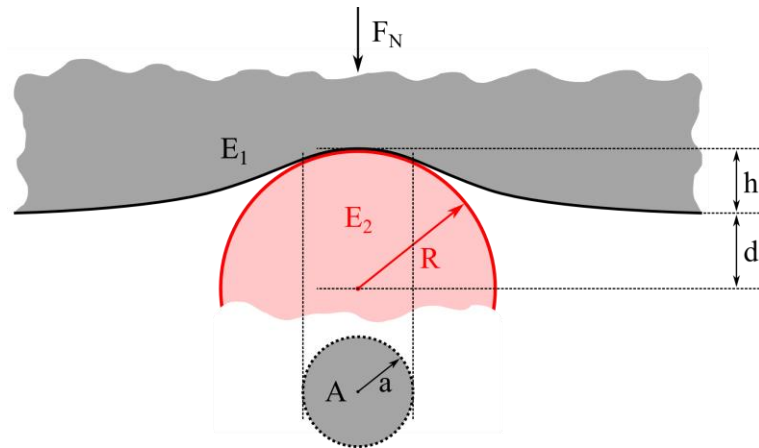


Abbildung 54: Darstellung eines *Hertz*'schen Kontaktes zwischen einer Kugel mit dem Radius R und einer Platte mit der resultierenden Kontaktfläche A .

Mit dem reduzierten Elastizitätsmodul der beiden in Kontakt stehenden Körper

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}, \quad (62)$$

wobei ν_1 und ν_2 die jeweiligen *Poisson*-Zahlen sind, lässt sich der Kontaktradius

$$a = \left(\frac{3}{4} \cdot \frac{F_N R}{E_r} \right)^{1/3} \quad (63)$$

in Abhängigkeit der Normalkraft F_N bestimmen.

Für Kontakte zwischen Gummi und Stahl oder Asphalt lässt sich auch $E_r = E_1 / (1 - \nu_1^2)$ schreiben, da solche starren Oberflächen einen *Young*-Modul aufweisen, der wesentlich größer als der des Elastomers ist; es gilt $E_2 \gg E_1$. Zudem können Gummimaterialien als inkompressibel betrachtet werden, d.h. $\nu_1 = 0,5$. Mit der Eindringtiefe h

$$h = R^{-1/3} \left(\frac{9}{16} \cdot \frac{F_N}{E_1} \right)^{2/3} \quad (64)$$

und $a^2 = R \cdot h$ folgt für die Normalkraft eine Abhängigkeit von der Eindringtiefe h mit der Potenz $3/2$:

$$F_N = \frac{16}{9} \cdot E_1 R^{1/2} h^{3/2} \quad (65)$$

Für die resultierende reale Kontaktfläche A_c erhält man folgenden Ausdruck:

$$A_c = \pi \cdot a^2 = \pi \cdot R \cdot h \quad (66)$$

Die Kontaktfläche zeigt demnach keine lineare, sondern eine $F_N^{2/3}$ -Lastabhängigkeit. Mit der Annahme, dass sich die Reibkraft proportional zur Kontaktfläche verhält $F_R \sim A_c$, folgt für den Reibkoeffizienten $\mu \sim F_N^{-1/3}$, d.h. mit ansteigender Last sinkt der Reibwert [125].

Damit lassen sich die wichtigsten Parameter auch für andere einfache Kontakte wie Kugel-Kugel-Kontakt bestimmen. Eine *Hertz'sche* Fläche würde dementsprechend aus vielen solchen Kugeln, die äquidistant auf einer Ebene verteilt sind, bestehen. Die benachbarten Kontakte müssen dabei hinreichend weit voneinander entfernt sein, um sich nicht zu beeinflussen, da solche Wechselwirkungen zwischen zwei Kontaktpaaren nicht berücksichtigt werden.

Betrachtet man eine reale Oberfläche genauer, so wird man feststellen, dass diese eine gewisse Rauheit aufweist. Eine weiterführende Theorie wurde von *Greenwood & Williamson* im Jahre 1966 präsentiert [131]. Diese erweitert die *Hertz*-Theorie, indem sie nicht nur Kontakte auf einer Ebene berücksichtigt, sondern viele *Hertz*-Kontakte miteinberechnet, die entsprechend einer normierten Verteilungsfunktion $\Phi(z)$ verteilt sind. z entspricht der Höhenschwankung. Anders gesagt, die Asperitäten der Rauheit werden in erster Näherung durch Kugeln mit dem Radius R approximiert und in der Höhe zufällig verteilt. Die Randbedingungen für die Einzelkontakte bleiben dabei gleich. Ein 2D-Ausschnitt ist in Abbildung 55 gezeigt.

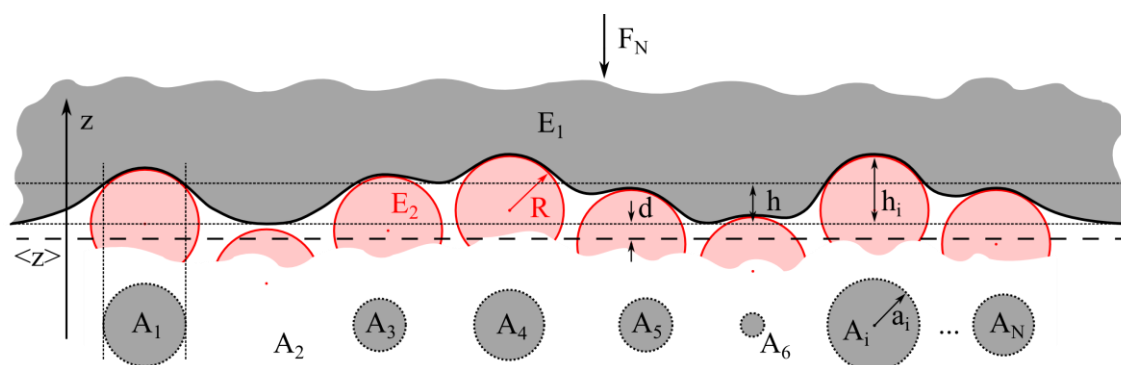


Abbildung 55: Darstellung elastischer Kontakte nach *Greenwood & Williamson* mit dem Kugelradius R und den jeweiligen Kontaktflächen A_i .

Äquivalent zum *Hertz*-Kontakt lässt sich die Berührungsfläche A_c als Summe der Flächen einzelner Kontakte A_i angeben:

$$A_c = \sum_{i=1}^N A_i = \pi \sum_{i=1}^N a_i^2 = \pi R \cdot \sum_{i=1}^N h_i \quad (67)$$

Hier ist N die Gesamtanzahl der Kugeln, die die Höhen repräsentieren. h_i ist die Eindringtiefe zur jeweiligen Kugel. Die Einzelkontaktflächen sind nicht mehr gleich, sondern unterscheiden sich voneinander und können auch „keinen“ Beitrag zur Gesamtfläche beisteuern (siehe Abbildung 55 $A_2 = 0 \text{ m}^2$).

In der integralen Form lässt sich die Kontaktfläche auch mit der erwähnten Verteilungsfunktion $\Phi(z)$ wie folgt ausdrücken

$$A_c = \pi R \cdot N \int_d^{\infty} (z - d) \cdot \Phi(z) dz, \quad (68)$$

wobei d dem Abstand zwischen der mittleren Höhenschwankung und der Gummioberfläche entspricht und $h_i = z - d$ gilt. Die zu erwartende Anzahl der Kontakte lässt sich ebenfalls angeben:

$$n = N \cdot \int_d^{\infty} \Phi(z) dz \quad (69)$$

Diese wird für $d \leq z_{min}$ durch die Anzahl der Kugeln N begrenzt. Die Normalkraft F_N kann durch Summation aller Einzelkräfte mit dem Ansatz von *Greenwood & Williamson* berechnet werden.

$$F_N = \sum_{i=1}^N F_{N,i} = \frac{16}{9} \cdot E_1 R^{1/2} \cdot N \int_d^{\infty} (z - d)^{3/2} \cdot \Phi(z) dz \quad (70)$$

Betrachtet man nun die drei Ausdrücke (68), (69) sowie (70), so kann eine allgemeine Form der Kontaktintegrale mit dem normierten Abstand $t = d/\tilde{\sigma}$ ($\tilde{\sigma}$ ist hier die Standardabweichung der Höhenverteilung $\Phi(z)$) abgeleitet werden, die als *Greenwood & Williamson*-Funktion F_n bekannt ist [131].

$$F_n(t) = \int_t^{\infty} (z - t)^n \cdot \Phi(z) dz \quad (71)$$

n steht für 0, 1 und 3/2. So lassen sich die Gleichungen (68)- (70) vereinfacht darstellen.

$$\begin{aligned} n &= N \cdot F_0(t) \\ A_c &= \pi RN \cdot F_1(t) \\ F_N &= \frac{16}{9} \cdot |E^*(\omega)| R^{1/2} \cdot N \cdot F_{3/2}(t) \end{aligned} \quad (72)$$

Im Falle, dass sich die Reibkraft proportional zur realen Kontaktfläche verändert, wird die Lastabhängigkeit durch das Verhältnis der beiden *Greenwood & Williamson*-Funktionen beschrieben $\mu \sim A_c / F_N \sim F_1 / F_{3/2}$ [126]. μ ist demnach antiproportional zum realen mittleren Druck im Kontakt $\sigma = F_N / A_c$. Die Gesamtzahl N der Einzelkontakte spielt dann keine Rolle mehr, σ hängt aber vom mittleren Radius R und der dynamischen Steifigkeit $|E^*(\omega)|$ des Elastomers ab, die an Stelle des statischen *Young*-Moduls E_1 die viskoelastischen Eigenschaften des Gummis in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz ω beschreibt. Beide *GW*-Funktionen sind von der für die untersuchte Oberfläche charakteristische Höhenverteilung abhängig. Damit ist die Lastabhängigkeit der Reibkraft primär durch die Topographie der eingesetzten Oberfläche bestimmt.

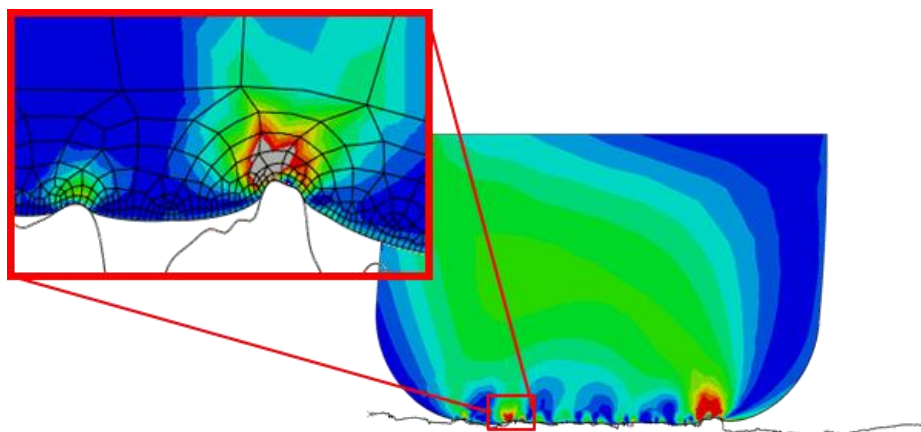


Abbildung 56: Numerische Simulation zur Beschreibung des Reibkontaktes zwischen Gummimaterialien und rauen, starren Oberflächen (aus [132]).

4.3.3. Beschreibung der Kontaktbedingungen auf rauen Oberflächen

Zu berücksichtigen ist, dass die *GW*-Beschreibung für kleine Lasten sehr gut erfüllt ist, da die Kontakte weit genug voneinander entfernt sind und sich gegenseitig nicht beeinflus-

sen. Für höhere Lasten hingegen und insbesondere bei rauen Oberflächen ist diese Bedingung nicht eindeutig erfüllt. Das hat zur Folge, dass sich die lokalen Deformationsfelder überlappen können. Damit können die Parameter wie die reale Kontaktfläche A_c oder die mittlere Eindringtiefe $\langle z_p \rangle$ der Asperitäten in das Gummimaterial nicht eindeutig durch die Theorie von *Greenwood & Williamson* in ihrer ursprünglichen Form bestimmt werden. Deshalb ist es nötig, eine Modifikation der *GW*-Theorie vorzunehmen.

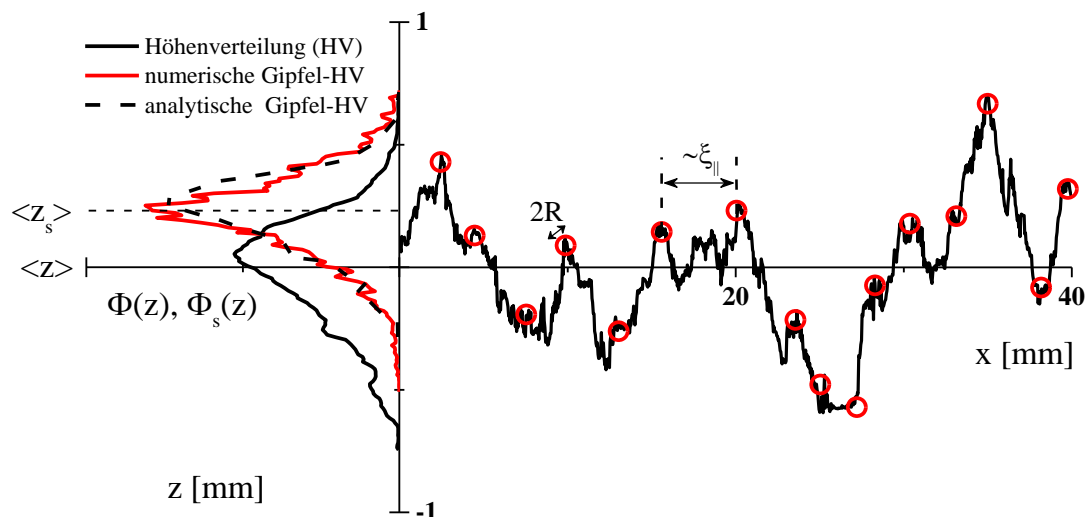


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Prozedur zur Bestimmung der Gipfelhöhenverteilung $\phi_s(z)$ einer rauen Granitoberfläche. Die lokalen Maxima in Intervallen der Länge ξ_{\parallel} sind durch rote Kugeln mit dem Radius R gekennzeichnet. Die affine Transformation der ursprünglichen Höhenverteilung $\Phi(z)$ (gestrichelte Linie) ist an die numerisch bestimmte Gipfelhöhenverteilung (rote Linie) mit dem affinen Parameter $s = 1,44$ angepasst. Zu beachten ist, dass das Profil in lateraler Richtung gestaucht ist.

Während eines Gleitvorgangs steht hauptsächlich der obere Teil der Substratoberfläche mit dem Gummi im Kontakt und deformiert das Elastomermaterial. Wie numerische Berechnungen zeigen (siehe Abbildung 56), ist dies für Makroasperitäten erfüllt, die zudem unabhängig voneinander betrachtet werden können. Folglich kann der Kontakt auf dieser Längenskala durch die *GW*-Theorie in guter Näherung abgebildet werden. Dazu wird die Rauheit der Substratoberfläche durch Kugeln mit dem Radius $R = \xi_{\parallel}^2 / (4\pi^2 \xi_{\perp})$ approximiert [1]. Zudem werden diese Kugeln äquidistant mit einem Abstand ξ_{\parallel} und einer Gipfelhöhenverteilung $\Phi_s(z)$ verteilt. Diese Gipfelhöhenverteilung beschreibt den Anteil der Höhen, die in Kontakt mit dem Gummi stehen. Ein Beispiel anhand eines repräsentativen Rauheitsprofils einer rauen Granitoberfläche ist in Abbildung 57 gezeigt. Die Höhenverteilungen wurden für alle Messpunkte bestimmt. Wie zu sehen ist, zeigt die so erzeugte Gipfelhöhenverteilung $\Phi_s(z)$ eine verengte Form und ist zu höheren z -Werten verschoben. Sie lässt sich durch Einführung eines Parameters s und durch eine affine Transformation der ursprünglichen Höhenverteilung $\Phi(z)$ bestimmen. Mit festgehaltener

oberer Grenze z_{max} lässt sich die affine Transformation wie folgt mathematisch ausdrücken [124]:

$$z_s = z_{max} + \frac{z - z_{max}}{s} \quad (73)$$

Durch diese affine Transformation lässt sich so zu jeder Höhe z der untersuchten Oberfläche mit der Höhenverteilung $\Phi(z)$ eine entsprechende Höhe z_s mit der Gipfelhöhenverteilung $\Phi_s(z)$ angeben. Ein Beispiel wie sich $\Phi_s(z)$ mit Änderung des s -Parameter für eine *Gauß*-Verteilung verhält, ist in Abbildung 58 gezeigt.

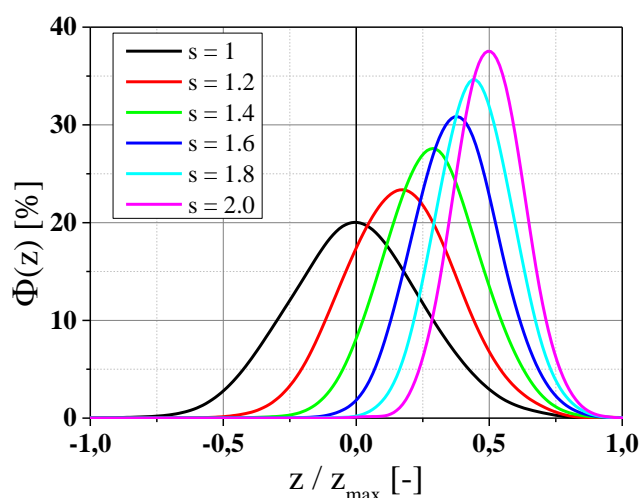


Abbildung 58: Änderung der Höhenverteilung $\Phi(z)$ durch die affine Transformation für unterschiedliche s -Parameter. Typische Werte für s liegen zwischen 1,2 und 1,6.

Unter der Berücksichtigung, dass der Mittelwert $\langle z \rangle$ der Höhenverteilung $\Phi(z)$ null ist, lautet der Mittelwert der Gipfelhöhenverteilung, wie folgt:

$$\langle z_s \rangle = z_{max} \left(1 - \frac{1}{s} \right) \quad (74)$$

Zudem lässt sich die Standardabweichung der Verteilung $\Phi_s(z)$ durch die Standardabweichung der ursprünglichen Verteilung $\Phi(z)$ und den affinen Parameter s ausdrücken.

$$\tilde{\sigma}_s = \frac{\tilde{\sigma}}{s} \quad (75)$$

Da s typischerweise Werte zwischen 1,2 und 1,6 einnimmt, ist $\tilde{\sigma}_s$ immer kleiner als $\tilde{\sigma}$ und bewirkt, dass die Verteilung schmaler wird (Abbildung 58).

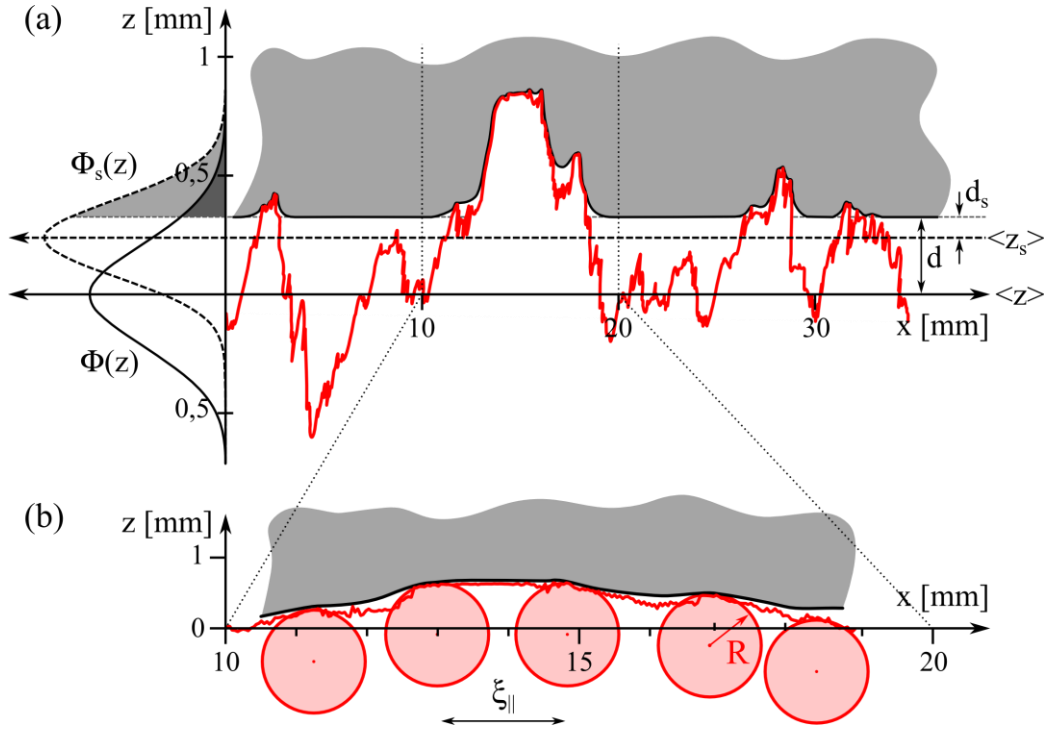


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Kontaktes zwischen Gummi und Substrat mit den jeweiligen Parametern (a) und eine detailliertere Ansicht eines Ausschnitts mit 1 zu 1 Skalierung (b). Die Makroasperitäten mit Höhenverteilung $\Phi_s(z)$ sind durch Kugeln mit dem Radius $R = \xi_{||}^2 / (4\pi^2 \xi_{\perp})$ und mittlerem Abstand $\xi_{||}$ approximiert.

Durch die Einführung des normierten Abstandes $t_s = d_s / \tilde{\sigma}_s$ mit dem Abstand zwischen der Gummioberfläche und der mittleren Höhengschwankung der Gipfelhöhenverteilung d_s lässt sich aus dem normierten Abstand t auch t_s bestimmen. In Abbildung 59 sind die Parameter anhand einer schematischen Zeichnung erklärt. Die Gleichung (76) zeigt den Zusammenhang.

$$t_s = t \cdot s - \frac{\langle z_s \rangle}{\tilde{\sigma}_s} = \frac{d - \langle z_s \rangle}{\tilde{\sigma}_s} \quad (76)$$

Die Eindringtiefe des Elastomers in die Kavitäten der Substratoberfläche und damit auch der Abstand zwischen Gummi und Reiboberfläche wird durch die Makroasperitäten mit Höhenverteilung $\Phi_s(z)$ bestimmt, die als Kugeln mit dem Radius R in die Kontakte projiziert werden (siehe Abbildung 59 (b)). Diese Kugeln mit der Höhenverteilung $\Phi_s(z)$ induzieren räumlich separierte *Hertz*-Kontakte, die im Rahmen der *GW*-Theorie aufintegriert werden. In der Praxis wird eine numerische Prozedur angewandt um $\Phi_s(z)$ zu berechnen. Dabei werden die lokalen Maxima entlang des gemessenen Profils im Abstand $\xi_{||}$ bestimmt.

Experimentell ist der Zugang zu den Werten d , d_s bzw. t , t_s nicht einfach möglich. Diese können aber im Rahmen der Theorie unter Berücksichtigung der Gipfelhöhenverteilung $\Phi_s(z)$ in Abhängigkeit der Normallast σ_0 und der dynamischen Steifigkeit $|E^*(\omega_{min})|$ des Materials berechnet werden [1].

$$\sigma_0 \equiv \frac{F_N}{A_0} \approx \frac{0.53 \xi_{\perp} |E^*(\omega_{min})|}{\pi \xi_{\parallel}} F_{3/2}(t_s) \quad (77)$$

F_N ist die Normalkraft, die auf die nominelle Kontaktfläche A_0 wirkt und ω_{min} entspricht der Gleichung (58). Es ist festzustellen, dass die normierte Eindringtiefe t_s und damit auch t durch das dynamische Verhalten des Materials ($|E^*(\omega_{min})|$) und durch die Oberflächenrauheit (ξ_{\perp} , ξ_{\parallel}) beschreibbar ist. Wie die Eindringtiefen t bzw. t_s mit der normierten Last $\sigma_0/|E^*(\omega_{min})|$ skalieren, ist in Abbildung 60 gezeigt.

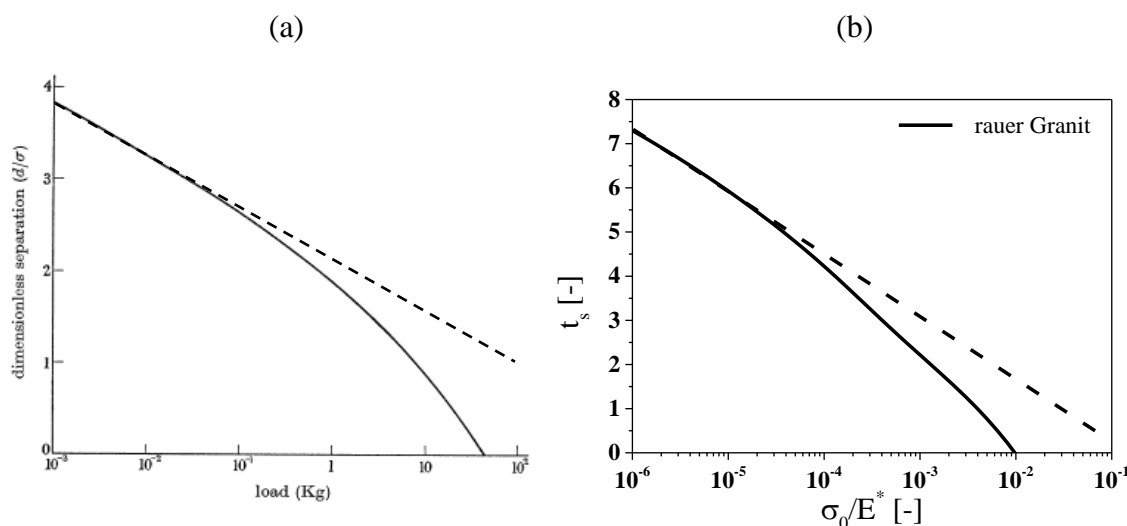


Abbildung 60: Verlauf der Lastabhängigkeit des normierten Abstands $t = d/\sigma$ aus [131] (a) bzw. t_s , berechnet mit Gleichung (77) für eine raue Granitoberfläche (b). Für kleine Lasten $\sigma_0/|E^*(\omega_{min})|$ ist ein linearer Verlauf in einfach-logarithmischer Darstellung zu erkennen (gestrichelte Linie). Die Steigung hängt von den Oberflächenbeschaffenheit ab.

Für kleine Lasten skaliert der Abstand entsprechend einer Exponentialfunktion. Dies ist im linearen Kurvenverlauf in einer einfach-logarithmischen Darstellung zu erkennen. Der Verlauf ist auch von der Höhenverteilung und damit von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. In Abbildung 60 (a) ist der Verlauf für eine *Gauß*-artige Höhenverteilung dargestellt [131]. In Abbildung 60 (b) wird die gemessene Höhenverteilung einer Granitoberfläche verwendet.

4.3.4. Reale Kontaktfläche und kleinste Kontaktlänge

Beim Gleiten einer Gummiprobe über eine harte raue Oberfläche ist eine der wichtigsten Größen die reale Kontaktfläche A_c zwischen den beiden Materialien. Diese beeinflusst nicht nur die Kontaktbedingungen, sondern auch die Reibkräfte und damit auch den Reibkoeffizienten.

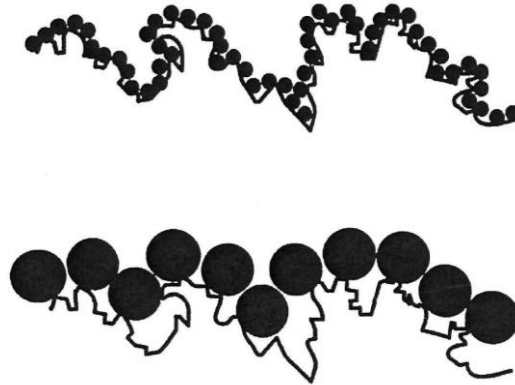


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Kontaktfläche in Abhängigkeit der verwendeten Größe der Kugeln. Kleine Kugeln können tiefer in die Kavitäten eindringen, wodurch eine größere reale Kontaktfläche resultiert [32, 1].

Die fraktale Natur der Substratoberfläche impliziert, dass die reale Kontaktfläche eine starke Abhängigkeit von der betrachteten Längenskala λ zeigt. Eine der Möglichkeiten, die Fläche abschätzen zu können, ist die Yardstick-Methode [32, 127, 1]. Bei dieser Methode wird die untersuchte Oberfläche mit Kugeln verschiedener Größen bedeckt, bis sich eine Einzelschicht („monolayer“) ausgebildet. Anschließend wird die Anzahl der Kugeln in Abhängigkeit der betrachteten Längenskala bzw. Größe der Kugeln gezählt. Abbildung 61 zeigt die Yardstick-Methode für ein Profil und zwei unterschiedlich große Kugelscharen. Mit Abnahme der Kugelgröße können diese tiefer in die Kavitäten eindringen, wodurch eine größere Kontaktfläche resultiert. Das macht deutlich, dass fraktale Objekte stark von der Längenskala abhängen, auf der sie gemessen werden. Für selbstähnliche Oberflächen ist die Anzahl der Kugeln $N(\lambda)$ für hinreichend kleine Längenskala $\lambda < \xi_{\parallel}$ direkt über die fraktale Dimension D_f durch ein Potenzgesetz verknüpft, d.h. $N(\lambda) \sim \lambda^{-D_f}$. Daraus folgt für die reale Kontaktfläche [1]:

$$A_c(\lambda) = A_0 \left(\frac{\lambda}{\xi_{\parallel}} \right)^{2-D_f} \quad \text{für } \lambda < \xi_{\parallel} \quad (78)$$

Hier ist A_0 die nominelle Kontaktfläche. Für eine *Brown'sche* Oberfläche mit der fraktalen Dimension von 2,5 ergibt sich zum Beispiel bei einer Längenskala von $\lambda \sim \xi_{\parallel} \cdot 10^{-4}$ eine reale Kontaktfläche, die hundertfach größer ist als die nominelle Fläche, d.h.

$A_c = 100 \cdot A_0$. Die Beziehung (78) lässt sich äquivalent auf den elastischen Kontakt zwischen Elastomer und Substrat anwenden. Für Kontakte auf Längenskala $\lambda > \lambda_{min}$ mit λ_{min} als die kleinste laterale Längenskala, auf der ein Kontakt zwischen den beiden Reibpartnern noch stattfindet, lässt sich die reale Kontaktfläche wie folgt darstellen:

$$A_c(\lambda_{min}) = A_{c,0} \left(\frac{\lambda_{min}}{\xi_{\parallel}} \right)^{2-D_f} \quad (79)$$

Für die Erweiterung auf zwei Skalenbereiche (Mikro m und Makro M) muss die Formulierung entsprechend Kapitel 4.3.1 angepasst werden [125]:

$$A_c(\lambda) = A_{c,0} \left(\frac{\lambda_x}{\xi_{\parallel}} \right)^{2-D_M} \left(\frac{\lambda_{min}}{\lambda_x} \right)^{2-D_m}, \quad \text{mit } A_{c,0} = \frac{\pi}{2} \lambda_c^2 F_0(t) \cdot n_s A_0 \quad (80)$$

Die Außenkontaktfläche $A_{c,0}$ ist vor allem durch die gewichtete Kontaktfläche der Höhen und die Gesamtzahl der Nanoasperitäten $n_s A_0$ gegeben. Dabei stellt die Größe $(\pi/2)\lambda_c^2$ die mittlere Kontaktfläche einer einzelnen, sphärischen Nanoasperität dar. Hierbei ist $\lambda_c \sim 10^{-10} m$ die kleinstmögliche Längenskala, die den Übergang zwischen der ungeordneten fraktalen zur geordneten atomaren Struktur von Oberflächen darstellt. $F_0(t)$ ist mit $t = d/\tilde{\sigma}$ die GW-Funktion nach (71) und entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass eine Asperität in Kontakt mit dem Gummi ist. Das Produkt von der nominellen Kontaktfläche A_0 und der Asperitätendichte $n_s = m_4/(6\pi\sqrt{3}m_2)$ ergibt die Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Nanokontakte. m_2 und m_4 sind das zweite bzw. vierte Moment der Verteilung, die mit Hilfe der spektralen Leistungsdichte berechnet werden können. Für die bi-fraktalen Darstellung ergibt sich folgender Ausdruck [125]:

$$m_n = \int_{\tilde{f}_{min}}^{\tilde{f}_x} d\tilde{f} \cdot \tilde{f}^n S_M(\tilde{f}) + \int_{\tilde{f}_x}^{\tilde{f}_{max}} d\tilde{f} \cdot \tilde{f}^n S_m(\tilde{f}) \quad (81)$$

Die Ortsfrequenzen \tilde{f} werden mit den spektralen Leistungsdichten S_M und S_m gewichtet und über den jeweiligen Bereich zwischen der minimalen $\tilde{f}_{min} = 1/\xi_{\parallel}$ und der maximalen Frequenz $\tilde{f}_{max} = 1/\lambda_{min}$ mit der Übergangsfrequenz $\tilde{f}_x = 1/\lambda_x$ integriert. Durch die Gleichungen (60) und (61) lässt sich die Dichte der Nanokontakte darstellen [125]:

$$n_s = \frac{m_4}{6\pi\sqrt{3}m_2} = \frac{\frac{1}{5-\beta_M} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x}\right)^5 + \frac{1}{5-\beta_m} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x}\right)^{\beta_m}}{\frac{1}{3-\beta_M} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x}\right)^3 + \frac{1}{3-\beta_m} \left(\frac{\lambda_c}{\lambda_x}\right)^{\beta_m}} \quad (82)$$

Die Exponenten β_m und β_M entsprechen den in Kapitel 4.3.1 eingeführten Größen.

Um nun die reale Kontaktfläche bestimmen zu können, ist es erforderlich, das minimale Kontaktintervall λ_{min} zu kennen. Die Abschätzung dieser Größe wird durch den Vergleich der involvierten Energien durchgeführt. Die Summe der elastischen Verformungsarbeit und der Adhäsionsenergie im Kontakt muss größer sein als die im Spannungsfeld des Elastomers gespeicherte Energie [1].

$$\sigma(\lambda) \cdot \lambda^2 \cdot h(\lambda) + \Delta\gamma \cdot \lambda \cdot h(\lambda) \gtrsim E^*(\lambda) \cdot h^3(\lambda) \quad (83)$$

$\sigma(\lambda)$ ist die reale Spannung im Kontakt auf der Längenskala λ und $E^*(\lambda)$ ist der frequenzabhängige, komplexe Elastizitätsmodul des Gummis bei einer Frequenz $\omega = 2\pi v/\lambda$ mit der Gleitgeschwindigkeit v . h ist die mittlere Deformation der Gummioberfläche in vertikale z -Richtung. $\Delta\gamma$ entspricht der Änderung der Oberflächenspannung bezogen auf die Kontaktfläche. Die Erhöhungen der Substratoberfläche werden in Gleichung (83) als zylindrische Körper mit dem Durchmesser λ und der Höhe h angenommen. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 62 gezeigt. Darüber hinaus zeigen die beiden Parameter h und λ für selbst ähnliche Oberflächen nach Gleichung (51) unterschiedliches Skalierverhalten mit $h = \xi_{\perp} \left(\lambda/\xi_{\parallel}\right)^{3-D_f}$ für $\lambda < \xi_{\parallel}$. Dies führt dazu, dass für kleinere Längenskalen mehr Energie pro Volumeneinheit benötigt wird, um die Kavitäten zu füllen und einen Kontakt zu erzeugen [1]. Damit finden Kontakte nur in einem Längenskalenbereich zwischen λ_{min} – der minimalen Längenskala, bei der die Kavität durch die aufgewendete Energie noch ausgefüllt wird – und der maximalen Längenskala ξ_{\parallel} , die das Spektrum begrenzt, statt.

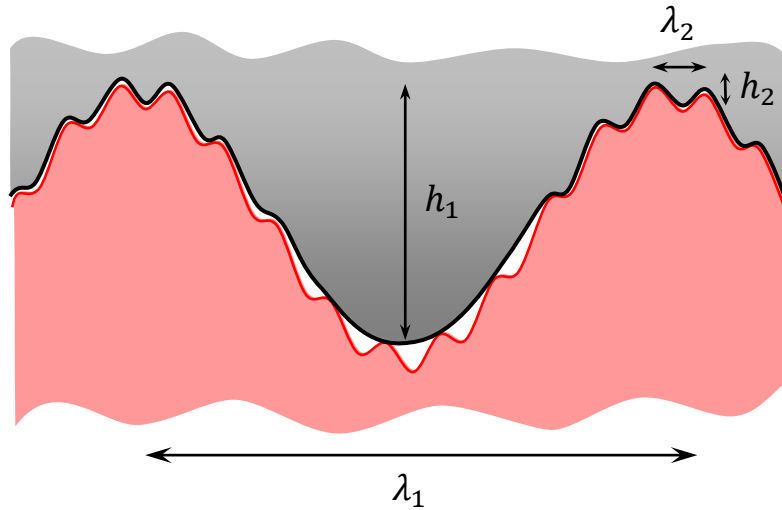


Abbildung 62: Schematische Darstellung des Kontaktes zwischen Gummi und einer Oberfläche mit zwei Längenskalen λ_1 und λ_2 mit $\lambda_1 > \lambda_2$.

Mit der Annahme, dass die Verformungsarbeit wesentlich größer ist als die Adhäsionsenergie, d.h. $\sigma(\lambda) \gg \Delta\gamma$, muss die Verformungsarbeit mindestens der elastisch gespeicherten Energie entsprechen, um die Kavitäten auf der Längenskala λ_{min} zu füllen. Es gilt demnach folgender Ausdruck:

$$\sigma(\lambda_{min}) \cdot \lambda_{min}^2 \gtrsim E^*(\lambda_{min}) \cdot h^2(\lambda_{min}) \quad (84)$$

Die reale Kontaktspannung $\sigma(\lambda_{min}) = F_N/A_c(\lambda_{min})$ resultiert aus der Normalkraft F_N und der realen Kontaktfläche $A_c(\lambda_{min})$ mit Kontakten auf Längenskalen $\lambda \geq \lambda_{min}$. Die minimale Längenskala für eine monofraktale Oberfläche ist gegeben durch [1]:

$$\frac{\lambda_{min}}{\xi_{\parallel}} \approx \left(\frac{0.09\pi s^{3/2} \xi_{\perp} (2D_f - 4) \left| E^* \left(\frac{2\pi\nu}{\lambda_{min}} \right) \right| F_0(t)}{\xi_{\parallel} (2D_f - 2) \left| E^* \left(\frac{2\pi\nu}{\xi_{\parallel}} \right) \right| F_{3/2}(t_s)} \right)^{\frac{1}{3D_f - 6}} \quad (85)$$

Hier sind $F_0(t)$ und $F_{3/2}(t_s)$ die GW-Funktionen mit den entsprechenden normierten Abständen $t = d/\tilde{\sigma}$ und $t_s = d_s/\tilde{\sigma}_s$. s ist der oben eingeführte Parameter zur affinen Transformation der Höhenverteilung. Auch für eine Oberfläche mit zwei Skalenbereichen lässt sich λ_{min} angeben [126, 125]:

$$\frac{\lambda_{min}}{\xi_{\parallel}} \approx \left(\left(\frac{\lambda_x}{\xi_{\parallel}} \right)^{3(D_m - D_M)} \frac{0.09\pi s^{3/2} \xi_{\perp} \tilde{n}_s \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\lambda_{min}} \right) \right| F_0(t)}{\xi_{\parallel} \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\xi_{\parallel}} \right) \right| F_{\frac{3}{2}}(t_s)} \right)^{\frac{1}{3D_m - 6}} \quad (86)$$

$$\text{mit } \tilde{n}_s = 6\pi\sqrt{3}\lambda_c^2 n_s$$

Durch die Angabe der minimalen Längenskala λ_{min} lässt sich die reale Kontaktfläche bestimmen. Für eine mono-fraktale Oberflächenauswertung ergibt sich mit Gleichungen (79) und (85) folgender Ausdruck:

$$A_c(\lambda_{min}) \approx A_0 \left(\frac{\xi_{\parallel} (2D_f - 4)^2 \cdot F_0^2(t) F_{\frac{3}{2}}(t_s) \cdot \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\xi_{\parallel}} \right) \right|}{808\pi \cdot s^{3/2} \xi_{\perp} (2D_f - 2)^2 \cdot \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\lambda_{min}} \right) \right|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (87)$$

Für eine bi-fraktale Oberflächenbeschreibung und mit den Gleichungen (80) und (86) ergibt sich für die reale Kontaktfläche folgende Beziehung:

$$A_c(\lambda_{min}) \approx A_0 \left(\frac{\xi_{\parallel} \cdot F_0^2(t) \cdot F_{3/2}(t_s) \cdot \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\xi_{\parallel}} \right) \right| \cdot \tilde{n}_s^2}{808\pi \cdot s^{3/2} \xi_{\perp} \cdot \left| E^* \left(\frac{2\pi v}{\lambda_{min}} \right) \right|} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (88)$$

Durch die bi-fraktale Betrachtung der Oberflächentopographie ist somit eine Korrektur nötig. Diese Korrektur in Form von $\tilde{n}_s \sim (2D_m - 4)/(2D_m - 2)$ mit $D_f \sim D_m$ wird hauptsächlich durch die Mikrostruktur der Oberfläche bestimmt. Allgemein hängt die reale Kontaktfläche zwischen einem Gummiblock und einer harten Substratoberfläche von der Oberflächenbeschaffenheit des verwendeten Substrats, von den viskoelastischen Eigenschaften des Elastomermaterials E^* und damit auch von der Anregungsfrequenz ω bzw. von der relativen Gleitgeschwindigkeit v ab.

Eine detailliertere Herleitung und Erweiterung auf eine multi-fraktale Beschreibung ist in den Arbeiten von Klüppel *et al.* nachzulesen [1, 124, 112, 125, 126].

4.3.5. Modellierung der Hysteresereibung

Der Hystereseebeitrag wird durch die Energiedissipation bestimmt. Die Ursache für die Energiedissipation ist in den lokalen Spannungsfeldern im Elastomermaterial nahe dem Kontakt zwischen Elastomer und Substrat zu finden, die infolge der Deformationen durch die Substratoberfläche hervorgerufen werden. Es ist also notwendig, die dissipierte Energie zu bestimmen, die sowohl von der Dehnung ε sowie dem daraus resultierenden Spannungsfeld σ als auch vom dynamisch deformierten Volumen V abhängt. Für eine uniaxiale Deformation gilt:

$$\Delta \tilde{E}_{diss} = \int_0^V \int_0^{\tilde{T}} \sigma \cdot \dot{\varepsilon} dt d^3x \quad (89)$$

\tilde{T} entspricht der Gleitperiode bzw. Gleitzeit. Durch die Fourier-Transformierten der Dehnung und der Spannung

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int \hat{\sigma}(\omega) e^{i\omega t} d\omega \\ \varepsilon(t) &= \int \hat{\varepsilon}^*(\omega) e^{i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (90)$$

und die *Dirac's* δ -Funktions

$$\delta(\omega - \omega') = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\omega - \omega')t} dt \quad (91)$$

sowie den komplexen Elastizitätsmodul $E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \sigma^*(\omega)/\varepsilon^*(\omega)$ lässt sich die dissipierte Energie wie folgt beschreiben [1]:

$$\Delta E_{diss} \equiv \langle \Delta \tilde{E}_{diss} \rangle = \frac{V}{2} \tilde{T} \int \omega \cdot E''(\omega) \cdot S(\omega) d\omega \quad (92)$$

$\langle \dots \rangle$ bedeutet die Mittelung über alle Möglichkeiten, die durch die Oberflächenrauheit realisiert werden. Die Erhöhungen der Substratoberfläche bestimmen dabei die lokalen Deformationen des Elastomerkörpers im Umfeld des Kontaktes. Es gilt das *Wiener-Khintchine* Theorem [133]:

$$\langle \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon^*(\omega) \rangle = \frac{1}{2} S(\omega) \delta(\omega - \omega') \quad (93)$$

So kann die spektrale Leistungsdichte $S(\omega)$ (siehe Gleichungen (59)-(61)) durch die Fourier-Transformierte der korrespondierenden Autokorrelationsfunktion der lokalen Dehnungen $\langle \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon^*(\omega) \rangle$ berücksichtigt werden.

Die Reibkraft wird durch die dissipierte Energie ΔE_{diss} und durch den Gleitweg $v \cdot \tilde{T}$ bestimmt:

$$F_{hys} = \frac{\Delta E_{diss}}{v \cdot \tilde{T}} \quad (94)$$

Mit der Definition der Normallast $F_N = \sigma_0 \cdot A_0$ (siehe auch (77)) und Gleichung (92) lässt sich der Reibkoeffizient für den Hysteresebeitrag angeben [1]:

$$\mu_{hys}(v) \equiv \frac{F_{hys}}{F_N} = \frac{\langle \delta \rangle}{2\sigma_0 v} \int_{\omega_{min}}^{\omega_{max}} \omega \cdot E''(\omega) \cdot S(\omega) d\omega \quad (95)$$

Der Hystereseanteil zeigt offensichtlich eine Abhängigkeit von einem Anregungsspektrum, der durch die minimale Frequenz $\omega_{min} = 2\pi\xi_{\parallel}^{-1}$ (58) und maximale Frequenz $\omega_{max} = 2\pi\lambda_{min}^{-1}$ (siehe auch (85) bzw. (86)) sowie deren Amplituden $S(\omega)$ gegeben ist. Diese Anregungsfrequenzen werden den Rauheitserhöhungen zugeordnet und wirken so auf das Material, das interne Verluste aufweist $E''(\omega)$. $\langle \delta \rangle = b \cdot \langle z_p \rangle$ entspricht der mittlere Schichtdicke des angeregten Volumens und ist mit der mittleren Eindringtiefe $\langle z_p \rangle$ der Asperitäten in das Gummimaterial durch einen Proportionalitätsfaktor b verknüpft. Dieser muss experimentell ermittelt werden. Eine äquivalente Darstellung lässt sich auch für eine bi-fraktale Beschreibung angeben [125]:

$$\mu_{hys}(v) = \frac{\langle \delta \rangle}{2\sigma_0 v} \left(\int_{\omega_{min}}^{\omega_x} \omega \cdot E''(\omega) \cdot S_M(\omega) d\omega + \int_{\omega_x}^{\omega_{max}} \omega \cdot E''(\omega) \cdot S_m(\omega) d\omega \right) \quad (96)$$

S_M und S_m entsprechen den Leistungsdichtespektren im Makro- bzw. Mikrobereich und $\omega_x = 2\pi\lambda_x^{-1}$ ist durch die Übergangslänge λ_x gegeben. Siehe dazu auch Abbildung 53.

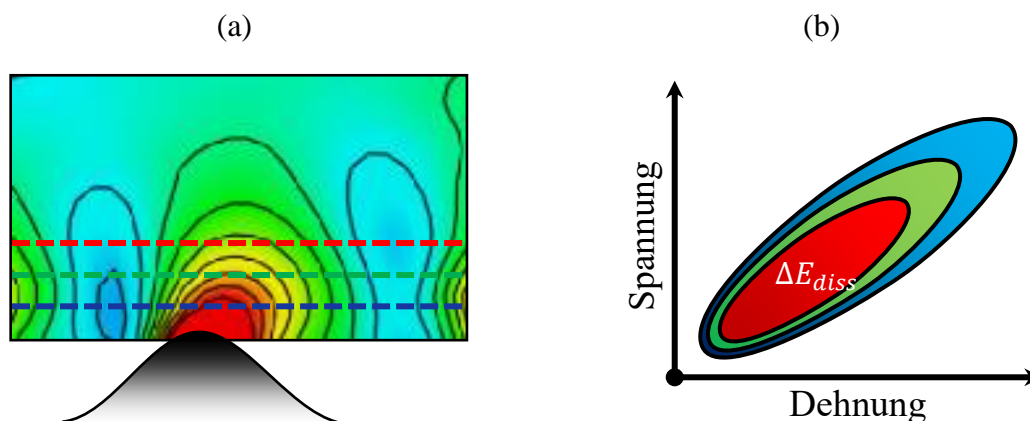


Abbildung 63: Darstellung des Deformationsfeldes (a) und der daraus resultierenden Hystereseschleifen (b) entlang der drei Ebenen (blau, grün und rot) mit unterschiedlichem Abstand zum Kontakt.

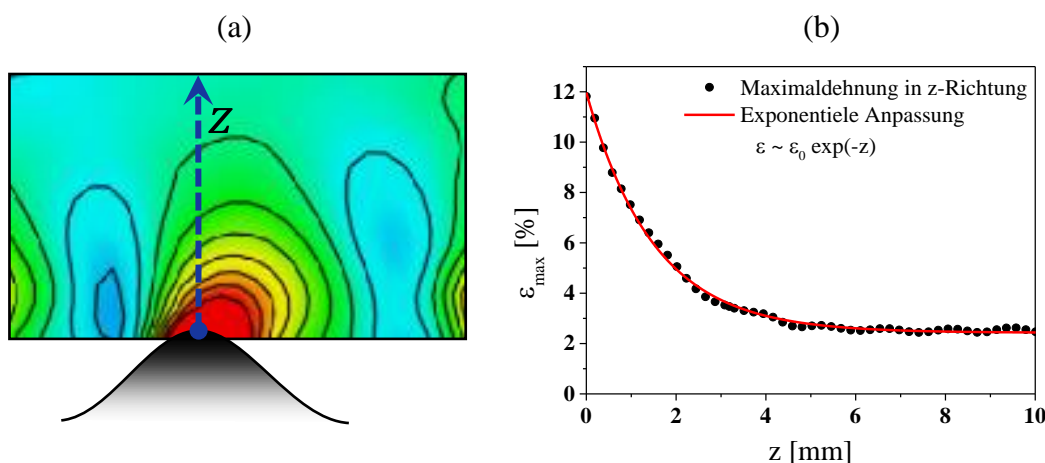


Abbildung 64: Darstellung der maximalen Dehnung ε in Abhängigkeit des Abstandes vom Kontakt (b) entlang der z-Achse der Probe (a). Die Dehnung nimmt exponentiell mit dem Abstand z ab.

Ein Beispiel anhand einer Asperität, die eine Elastomerprobe deformiert und relativ dazu bewegt wird, ist in Abbildung 63 gezeigt. In der Nähe des Kontaktes ist eine höhere Deformation zu erwarten, die zu höheren Energieverlusten führt (siehe Abbildung 63 (b) blaue Hysterese), wohingegen weiter weg vom Kontakt die Deformation stark abnimmt (Abbildung 63 (b) rote Hysterese). Die Abnahme folgt näherungsweise einer Exponentialfunktion; siehe dazu Abbildung 64. Das deformierte Volumen ist dabei für Bereiche hoher Deformationen klein und für kleine Deformationen groß. Damit spielen die Eindringtiefe sowie die viskoelastischen Kontaktbedingungen eine wichtige Rolle.

Mit steigender Reibgeschwindigkeit und damit einhergehender steigender Anregungsfrequenz ist zu erwarten, dass das Elastomer material infolge der Modulerhöhung sich dynamisch steifer verhält und sich so sowohl die Eindringtiefe als auch die reale Kontaktfläche verringern. Der dissipative Anteil nimmt dabei aufgrund der Zunahme des Verlustmoduls zu, bis ein Maximum erreicht ist.

4.3.6. Modellierung der Adhäsionsreibung

Während die Hysteresereibung vor allem auf nassen Oberflächen überwiegt, tragen bei trockenen Bedingungen zusätzlich adhäsive Kontakte zur Gesamtreibkraft bei, die zunehmend bei kleineren Geschwindigkeiten dominanter werden. Diese können je nach Viskosität des Fluides und der Anpresskraft auch bei nassen Bedingungen in Form von trockenen Kontakten auftreten. Der Ursprung der Adhäsionskraft ist in den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Medien zu finden. Bringt man zwei Oberflächen dicht genug aneinander, so wechselwirken die Moleküle der beiden Materialien miteinander und bilden attraktive Wechselwirkungen aus. Auch abstoßende Kräfte zwischen den Materialien können so realisiert werden. Diese senkrecht zur Kontaktfläche gerichteten, anziehenden Kräfte führen dazu, dass beim Abschälen eine Adhäsionskraft parallel zur Oberfläche wirkt. Die Adhäsionskraft hängt dabei stark von der zur Verfügung stehenden, realen Kontaktfläche A_c und der sich im Kontakt ausbildenden Scherspannung τ_s ab [126, 124, 2].

$$F_{adh} = \tau_s \cdot A_c \quad (97)$$

Mit der Definition der Normalkraft $F_N \equiv \sigma_0 \cdot A_0$ lässt sich der Reibkoeffizient für den adhäsiven Beitrag wie folgt beschreiben.

$$\mu_{adh} \equiv \frac{F_{adh}}{F_N} = \frac{\tau_s(v, T)}{\sigma_0} \cdot \frac{A_c(v, T, \sigma_0)}{A_0} \quad (98)$$

σ_0 ist die Normalspannung und A_0 ist die nominelle Kontaktfläche zwischen den beiden Festkörpern. Die einzigen unbekanntenen Parameter sind die reale Kontaktfläche A_c und die sich im Kontakt ausbildende Scherspannung τ_s .

Die reale Kontaktfläche A_c lässt sich experimentell nur schwer erfassen und wird im Rahmen der *Klippel & Heinrich* Theorie durch die Erweiterung des *Greenwood & Williamson*-Ansatzes berechnet (siehe Kapitel 4.3.4). Sie entspricht den Gleichungen (87) bzw. (88) und wird durch die Parameter der Substratoberfläche sowie durch die viskoelastischen Eigenschaften des verwendeten Elastomers bestimmt. Die Scherspannung hingegen muss für Elastomermaterialien gesondert modelliert werden.

Um den Ursprung der Scherspannung τ_s besser zu verstehen, betrachten wir dazu nur eine sich im Reibkontakt befindliche Asperität, über die eine Elastomerprobe hinweg bewegt wird. Äquivalent zu einem rollenden Zylinder kann die Berührfläche als ein adhäsiver Kontakt umgeben von zwei Spalten, die sich mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Elastomer bewegen, betrachtet werden [134]. Dabei wird zwischen dem einlaufenden Spalt und dem auslaufenden Spalt unterschieden.

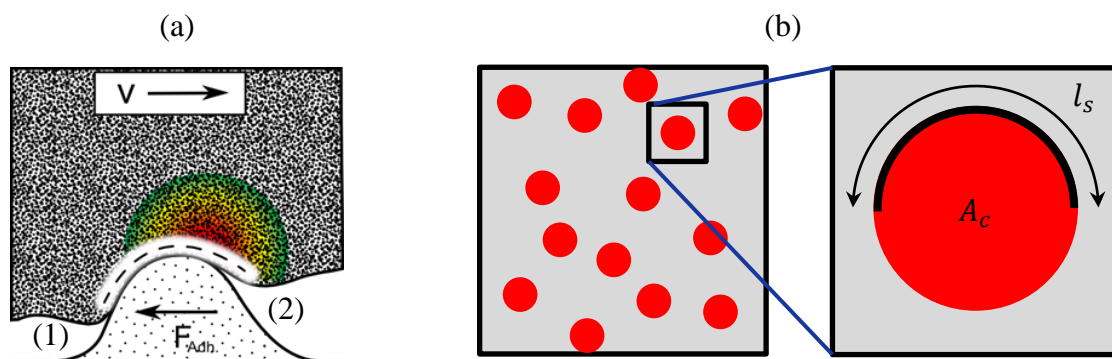


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Energiedissipation verursacht durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen einer Substratasperität und dem Elastomermaterial (a) mit dem einlaufenden Spalt (1) und auslaufenden Spalt (2). Die reale Kontaktfläche A_c (rote Kreise in (b)) ist kleiner als die nominelle Fläche (grau) und hat nur Kontakt zu den höchsten Punkten der Substratrauheit. Die Peelinglänge l_s entspricht der Hälfte des Umfangs eines Kontaktes (b).

Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 65 (a) gezeigt. Beim einlaufenden Spalt (Abbildung 65 (a) (1)) tritt ein Haftprozess aufgrund von attraktiven Wechselwirkungen auf und führt zu einer Deformation des Gummis mit resultierender Hysterese. Am auslaufenden Spalt (Abbildung 65 (a) (2)) tritt ein Abschälprozess auf, der zur lokalen Energiedissipation in Bereichen hoher Dehnraten führt. Diese Dissipation wird durch die Geschwindigkeit und durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomermaterials während des KontaktlöSENS bestimmt [135, 136, 137]. Einfachheitshalber lässt sich die Scherspannung durch eine semi-empirische Funktion ausdrücken [124, 3]:

$$\tau_s(v, T) = \tau_{s,0} \cdot \left(1 + \frac{E_\infty/E_0}{(1 + v_c/v)^n} \right) \quad (99)$$

Hier sind $\tau_{s,0}$ die statische Scherspannung für unendlich langsame Geschwindigkeiten und v_c eine kritische Geschwindigkeit, die den Übergang der Scherspannung in einen Plateauwert für höhere Geschwindigkeiten bestimmt. E_∞/E_0 ist das Verhältnis des dynamischen Moduls im Glaszustand zum Modul im gummielastischen Plateau. Der Exponent n wird aus dem Potenzverhalten des Relaxationszeitspektrums bestimmt und ist mit der Steigung m im Bereich des Glasübergangs wie folgt verknüpft (siehe auch Kapitel 3.1.3) [137]:

$$n = \frac{1 - m}{2 - m} \quad (100)$$

Der Verlauf ist in Abbildung 66 dargestellt. Wie man sehen kann, nimmt die Scherspannung für kleinere Geschwindigkeiten den statischen Wert ein. Für Geschwindigkeiten

oberhalb der kritischen Geschwindigkeit v_c geht τ_s in einen Plateauwert über, der um den Faktor E_∞/E_0 oberhalb der statischen Scherspannung $\tau_{s,0}$ liegt. Dazwischen hat der Verlauf in doppellogarithmischer Darstellung die Steigung n . Die Lage der kritischen Geschwindigkeit v_c ist dabei durch die Glasübergangsfrequenz bzw. Glasübergangstemperatur bestimmt und verschiebt sich für tiefe T_g des Polymers aufgrund der Zeit-Temperatur-Superposition (siehe auch Kapitel 3.2) zu höheren Geschwindigkeiten.

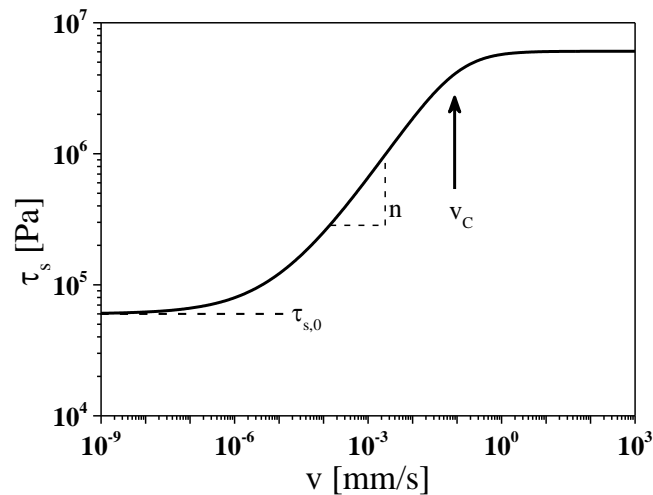


Abbildung 66: Änderung der Scherspannung im Kontakt in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit nach Gleichung (99).

Die statische Scherspannung hängt im Allgemeinen von der effektiven Oberflächenenergie $\gamma_{rs,eff}$ der beiden involvierten Reibpartner und von der sogenannten Peeling-Länge l_s ab.

$$\tau_{s,0} = \frac{\gamma_{rs,eff}}{l_s} \quad (101)$$

Die letztgenannte ist schematisch in Abbildung 65 (b) dargestellt. Sie entspricht in etwa der Hälfte des Umfangs eines mittleren Kontaktes. Die effektive Grenzflächenenergie $\gamma_{rs,eff}$ zwischen Gummi (r: rubber) und Substratoberfläche (s: substrate) lässt sich mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmen und liegt typischerweise für SBR und Granit bzw. Asphalt bei $70 - 80 \text{ mN/m}$ [2].

Anhand eines Beispiels werden Adhäsions- und Hysteresereibung in Abbildung 67 gezeigt. Gut erkennbar ist, dass die Adhäsion, die durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen wird, auf kleineren Längenskalen (Nano- bis Mikrobereich) stattfindet. Die Anregungsfrequenzen sind dementsprechend höher und das dissipative Maximum tritt bei kleinen Geschwindigkeiten auf. Die Hysterese dagegen wird durch den Makrobereich bei

Längenskalen zwischen Mikrometer und Millimeter bestimmt, wodurch das Maximum bei höheren Geschwindigkeiten erscheint.

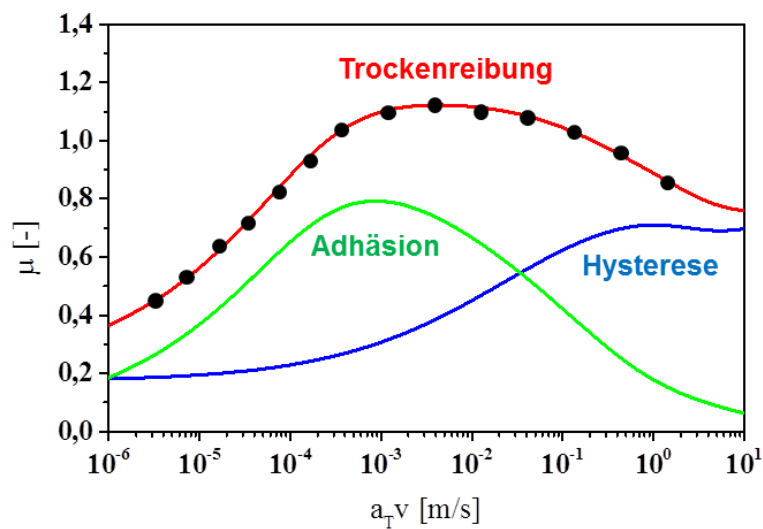


Abbildung 67: Beispielhafte Darstellung der beiden Reibbeiträge, die aus der Adhäsion und Hysterese kommen, mit der resultierenden Reibkurve bei trockenen Bedingungen auf einer rauen Granitoberfläche.

Damit kann das gezeigte theoretische Modell beide Beiträge in guter Übereinstimmung mit dem Experiment abbilden [3, 105, 124, 125, 138, 139].

5. Experimentelle Methoden und Materialien

5.1. Eingesetzte Substrate

Für die Reibuntersuchungen wurden diverse Substrate unterschiedlicher Rauheit eingesetzt. Für die Untersuchungen an Elastomersystemen mit unterschiedlichen Polymertypen und Variationen des Füllstoffgehalts wurden eine Stahl- und eine Granitoberfläche (Granit A) eingesetzt. Die beiden Oberflächen sind in Abbildung 68 gezeigt. Die Stahlplatte wurde durch einen ballistischen Prozess mit Stahlkugeln behandelt, wodurch eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche erzielt wurde. Die Granitoberfläche wurde fein gestockt und zeigt eine homogene Verteilung der Vertiefungen.

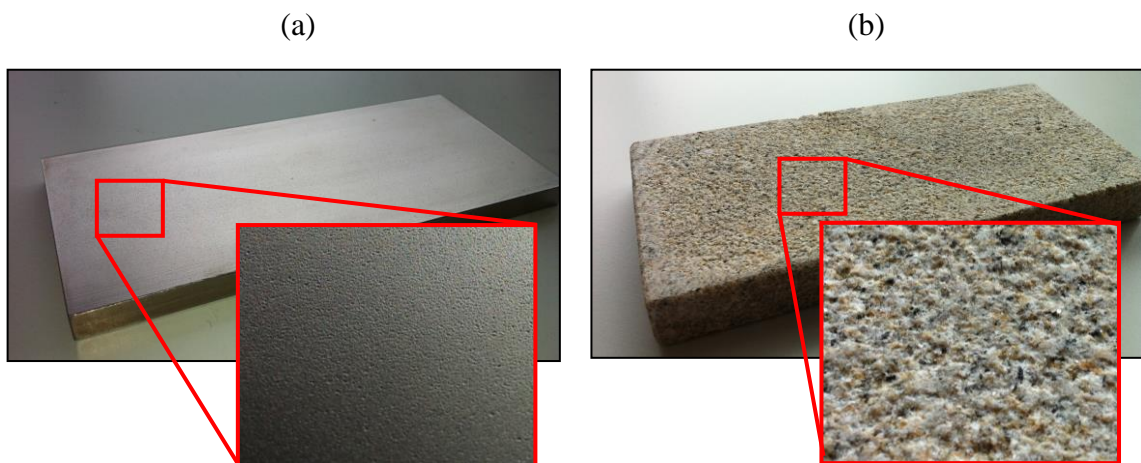


Abbildung 68: Optische Bilder der Stahl- (a) und der Granitoberfläche A (b) für die Untersuchungen von Reibeigenschaften an unterschiedlichen Polymertypen mit verschiedenen Rußtypen.

Zwei unterschiedlich raue Granitoberflächen (Granit B und Granit C) kamen für die Reibmessungen an Laufflächenmischungen und Reifenteilen zum Einsatz. Die Oberfläche von Granit B wurde fein gespitzt und die Fläche von Granit C grob handgemeißelt. Dadurch konnte ein deutlicher Unterschied in der Rauigkeit erzeugt werden. Die beiden Substrate sind in Abbildung 69 dargestellt.



Abbildung 69: Gezeigt sind zwei Granitoberflächen, die für Reibversuche mit Laufflächenmischungen eingesetzt wurden. Der Granit B (a) weist eine feinere Oberfläche im Vergleich zu Granit C (b) auf.

5.2. Rauheitsmessungen

Um eine repräsentative Aussage über die Rauheit und Struktur der verwendeten Substratoberflächen machen zu können und damit die Geometrie des Kontaktes zwischen den beiden Reibpartner theoretisch zu beschreiben, wurden die eingesetzten Oberflächen mittels Weißlichtinterferometers vermessen und durch eine eigens entwickelte Software analysiert. Die verwendete Apparatur der Firma Fries Research & Technology GmbH (FRT) ist in Abbildung 70 dargestellt.

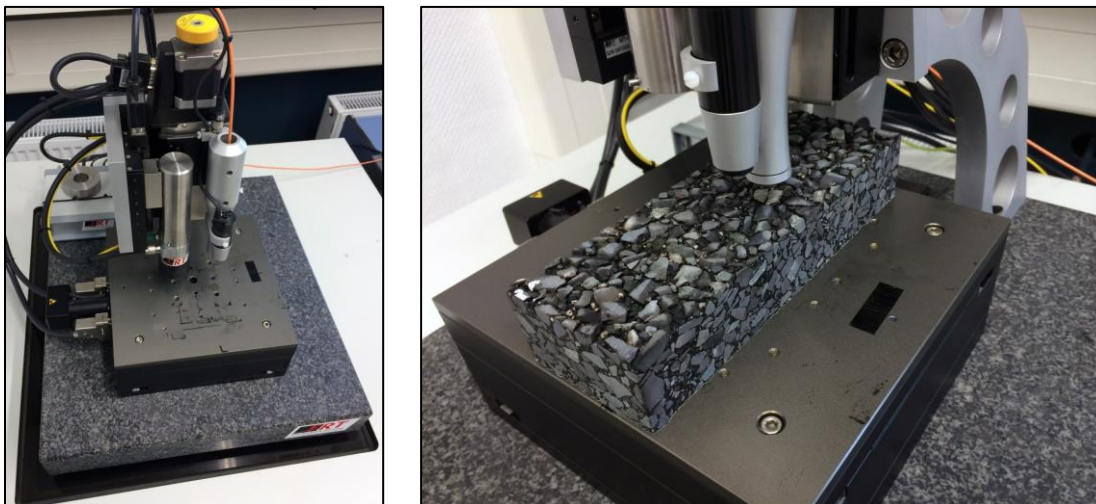


Abbildung 70: Darstellung des verwendeten Weißlichtinterferometers der Firma FRT GmbH mit einer Asphaltoberfläche.

Für die Rauheitsmessungen wurde der Standardmesskopf mit einem Messbereich von $300\ \mu\text{m}$ und einer Messgenauigkeit von $0,1\ \mu\text{m}$ in z-Richtung eingesetzt. Dadurch, dass die typische Höhenschwankung von Asphalt- oder Granitoberflächen bei einigen Milli-

metern liegt, wurden mehrere Ebenen (eine Ebene entsprach einem Messbereich von $\sim 230 \mu\text{m}$) aufgenommen und mittels mitgelieferter FRT-Software zusammengefügt. Dadurch ist es möglich, große Höhenunterschiede mit hoher Genauigkeit abzutasten. Die laterale Auflösung des Weißlichtinterferometers wurde durch den effektiven Messpunktdurchmesser von $1 \mu\text{m}$ begrenzt und variierte je nach Messlänge des abgetasteten Oberflächenbereichs. Typische Anzahl der Datenpunkte betrug jeweils 1000 Pkt. in x- und y-Richtung.

5.3. Gummimaterialien

Für die Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Gummimaterialien eingesetzt. Es wurden sowohl unterschiedliche Polymertypen als auch unterschiedliche Arten von verstärkenden Füllstoffen verwendet. Auch so genannte Blends – Verschnitte mindestens zweier unterschiedlicher Polymertypen – wurden auf ihre physikalischen Eigenschaften und Reibverhalten hin untersucht. In Tabelle 2 bis Tabelle 6 sind die verwendeten Gummimischungen mit ihren einzelnen chemischen Bestandteilen aufgeführt.

Tabelle 2: Rezeptur der EPDM-Mischungen mit unterschiedlichen Ruß-Typen N550 und ES247.

Bestandteile	EPDM-N550 [phr]	EPDM-ES247 [phr]
EPDM Buna® EP G 3440	100	
Ruß N550	30...70	-
Ruß Ecorax® S247	-	20...70
Zinkoxid	5,0	
Stearinsäure	2,0	
PEG 4000	2,0	
MBT	1,0	
TBzTD	1,2	
Rhenocure® TP/S	2,0	
Schwefel	0,75	

Die Angabe in phr gibt den Gewichtsanteil der jeweiligen Substanz bezogen auf das Gewicht des in dieser Rezeptur eingesetzten Gesamtpolymers an. Der in der Tabelle 5 verwendete SBR Buna® VSL 5025-2 hat einen Öl-Anteil von 37,5 phr, weshalb dieser bei der Bestimmung der Polymermenge mitberücksichtigt werden muss.

Tabelle 3: Rezeptur der HNBR-Mischungen mit den Rußen N550 und ES247.

Bestandteile	HNBR-N550 [phr]	HNBR-ES247 [phr]
HNBR Therban [®] 3446	100	
Ruß N550	20...70	-
Ruß Ecorax [®] S247	-	20...70
Zinkoxid	2,0	
Magnesiumoxid	2,0	
DDA Vulkanox [®] DDA	1,0	
ZMMBI Vulkanox [®] ZMB2	0,4	
TAIC Perkalink 301	2,5	
Bisperoxid Perkadox 1440	7,0	

Tabelle 4: Rezeptur des Blend-Systems NR/BR mit Variation des Rußgehalts.

Bestandteile	NR/BR-N550 [phr]	NR/BR-ES247 [phr]
NR SMR 10	75	
BR Buna [®] CB 24	25	
Ruß N550	30...70	-
Ruß Ecorax [®] S247	-	30...70
Öl Shell Catenex [®] SNR	7,0	
Zinkoxid	3,5	
Stearinsäure	2,0	
Zinkseife Struktol [®] A60	2,0	
6PPD	1,0	
TMQ	1,0	
CBS	1,0	
DPG	0,15	
Santogard PVI	0,1	
Schwefel	1,8	

Tabelle 5: Rezepturen der Labormischungen angelehnt an Laufflächenmischung eines Reifens für Personenkraftwagen.

Bestandteile	SBR/CB [phr]	SBR/Si [phr]	SBR/BR/NR/CB [phr]	SBR/BR/NR/Si [phr]
SBR Buna [®] VSL 5025-2	137,5	137,5	96,25	96,25
BR Buna [®] CB 24	-	-	20	20
NR SMR 10	-	-	10	10
Ruß N234	80	-	80	-
Silica Evonik U7000 GR	-	80	-	80
Silan Evonik Si-69		6,4		6,4
Zinkoxid	2,5			
Stearinsäure	2,0			
6PPD	1,9			
DPG	-	1,5	-	1,5
CBS	1,6	2,0	1,6	2,0
TBzTD	0,2			
Schwefel	1,1			

Tabelle 6: Vereinfachte Laufflächenmischungen eines Lastkraftwagenreifens.

Bestandteile	NR/CB [phr]	NR/BR/CB [phr]	NR/SBR/CB [phr]
NR SMR 10	100	85	85
BR Buna [®] CB 24	-	15	-
SBR Buna [®] VSL 4526-0	-	-	15
Ruß N234	60		
Öl Shell Vivatec 500	5,0		
Zinkoxid	4,0		
Stearinsäure	2,0		
TMQ	2,0		
6PPD	2,0		
CBS	1,75		
Schwefel	1,75		

Als verstärkende Füllstoffe kamen unterschiedliche Standardruße und gefällte Kieselsäure (Silica) zum Einsatz. Darüber hinaus wurde ein modifizierter Ruß Ecorax[®] S247 (ES247) von Orion Engineered Carbons S.A. verwendet und mit N550 verglichen. Die verwendete Kieselsäure Ultrasil 7000GR von Evonik ist eine gefällte Kieselsäure, die vorwiegend für PKW-Reifenlaufflächen genutzt wird, um sowohl den Rollwiderstand als auch das Nassrutschverhalten bei nur geringer Verschlechterung der Abriebstabilität zu verbessern [140, 141]. Um die Kieselsäure an das Polymer zu koppeln und damit die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung zu erhöhen, wurde ein Organosilan Si-69 mit einem Schwefelgehalt von 22,5% eingesetzt (siehe auch Kapitel 2.4.1). Das entspricht etwa 3,7 Schwefelatome pro Silanmolekül.

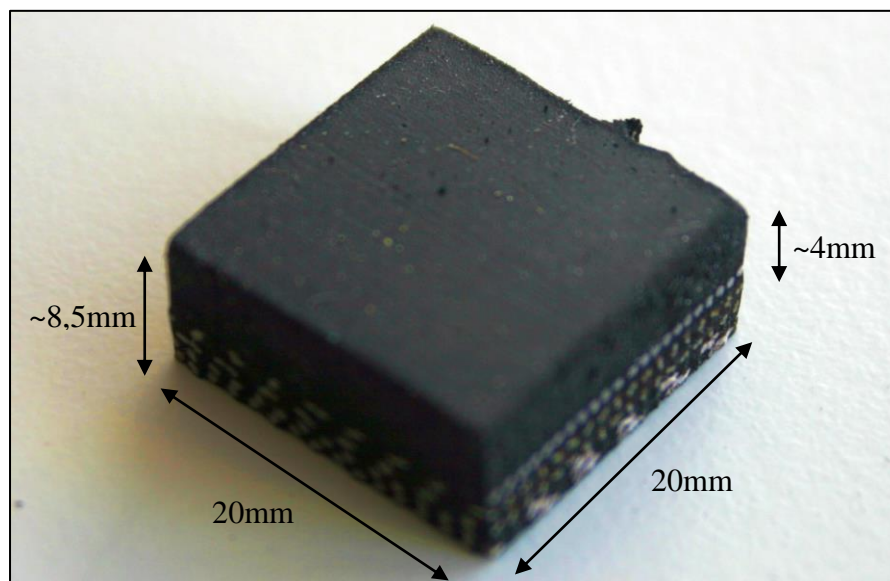


Abbildung 71: Präparierter Prüfkörper aus einer Reifenlauffläche mit den Maßen 20 x 20 x 8,5 mm³ (BxTxH). Die Dicke der Elastomerschicht ohne Karkasse betrug ca. 4 mm.

Zusätzlich zu den Modelmischungen für unterschiedliche Reifenlaufflächen wurden Reifenteile aus einem Rennreifen herauspräpariert. Abbildung 71 zeigt eine Probe mit den Abmessungen. Die Hauptkomponenten der Mischung waren Lösungs-SBR und ein hochaktiver Ruß. Darüber hinaus wurden in der Mischung Harze eingesetzt. Diese können bei höheren Temperaturen aufschmelzen und die Oberfläche der Lauffläche benetzen, um die Haftung (engl.: tack) des Reifens an die Asphaltoberfläche für bessere Performance bei trockenen Bedingungen zu erhöhen.

5.4. Mischen, Vulkanisieren und Probenvorbereitung

Die selbst hergestellten Mischungen wurden in einem Innenmischer der Firma Werner & Pfleiderer (GK 1,5E) gemischt. Dieser ist in Abbildung 72 gezeigt. Der Mischerfüllgrad betrug 75%, um möglichst hohe Scherkräfte zu realisieren und damit die Dispersion zu verbessern. Die Starttemperatur betrug ca. 70°C und die Anfangsdrehzahl der Rotoren

wurde auf 40 U/min eingestellt. Im weiteren Mischverlauf wurde die Drehzahl an die maximal vorgegebene Temperatur angepasst. Diese lag je nach Mischung zwischen 100°C und 140°C. Die Inhaltstoffe der Mischungen wurden in mehreren Schritten in den Innenmischer zugegeben, um möglichst gute Dispersion der Füllstoffe in der Polymermatrix zu gewährleisten. Bei Systemen mit mehreren Polymertypen wurde zuerst das Polymer, das den Hauptanteil bildet, separat für ca. 2min vorgemischt und danach mit anderen Polymeren verschnitten. Beispiel einer Mischkurve für eine Laufflächenmischung eines PKWs mit drei Polymertypen ist in Abbildung 73 dargestellt.

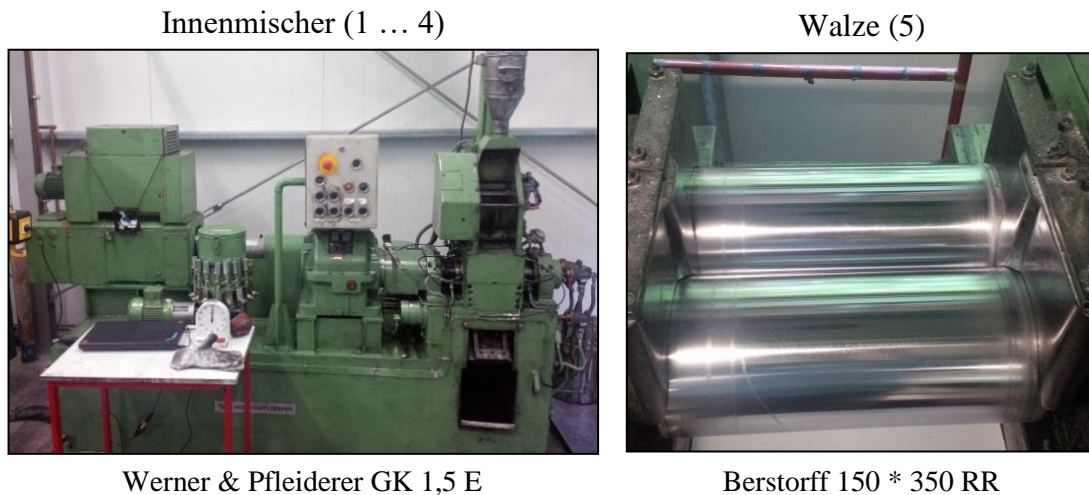


Abbildung 72: Darstellung des Innenmischers (links) und des Walzwerkes (rechts) für die Herstellung der Mischungen mit den jeweiligen Schritten.

Das Vernetzungssystem, Schwefel bzw. Peroxid beim HNBR-System und die Beschleunigungschemikalien wurden zusätzlich auf ein Walzwerk nach dem Abkühlen der Grundmischung hinzugegeben. Bei den Mischungen gefüllt mit Kieselsäure (PKW-Mischungen) wurde zudem eine in situ-Silanisierung durchgeführt. Dabei wurde beim Mischen das Silan (Si69) in die Kieselsäuremischung zugegeben und eine Reaktion zwischen dem Silan und der Kieselsäure durch eine verhältnismäßig hohe Mischtemperatur von 140°C forciert; darüber hinaus wurde dadurch eine bessere Verteilung des Silans auf der Oberfläche der Kieselsäure erreicht. In Abbildung 74 ist eine Mischkurve für eine mit Silica gefüllte Elastomerschmelze abgebildet. Es ist erkennbar, dass man einen zusätzlichen Schritt (3) für die Silanisierung benötigt. Weitere Schritte wurden für alle Mischungen in gleicher Weise durchgeführt.

Grundmischung

SBR/BR/NR/ CB	Füllgrad [phr]
SBR 5025-2	96,25
BR CB24	20
NR SMR 10	10
Ruß N234	81
Zinkoxid	2,5
Stearinsäure	2,0
6PPD	1,9

1.Schritt

2.Schritt

3.Schritt

4.Schritt

Vernetzungssystem

CBS	1,6
TBzTD	0,2
Schwefel	1,1

5.Schritt

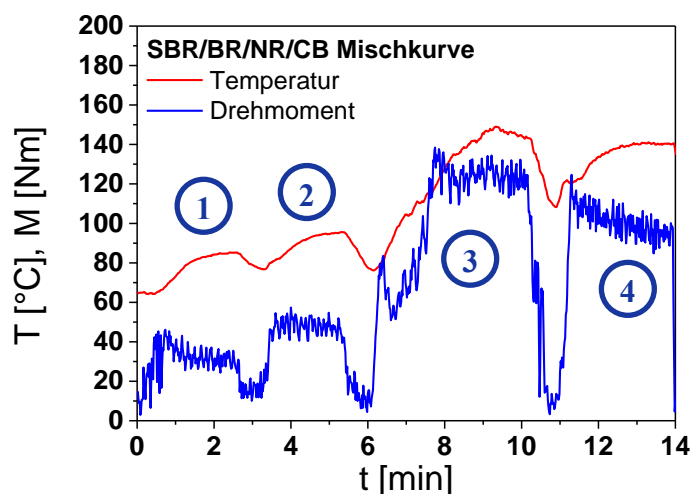


Abbildung 73: Darstellung einer Mischkurve für einen Verschnitt zwischen SBR, BR und NR. Gut zu erkennen sind die einzelnen Mischschritte 1-4, bei denen sich das Drehmoment ändert. Das Vernetzungssystem wurde auf einem Walzwerk zu der Mischung hinzugegeben.

Grundmischung

SBR/Si	Füllgrad [phr]
SBR 5025-2	137,5
U7000 GR	80
Si 69	6,4
Zinkoxid	2,5
Stearinsäure	2,0
6PPD	1,9

1.Schritt

2.Schritt

3.Schritt

4.Schritt

Vernetzungssystem

DPG	1,5
CBS	2,0
TBzTD	0,2
Schwefel	1,1

5.Schritt

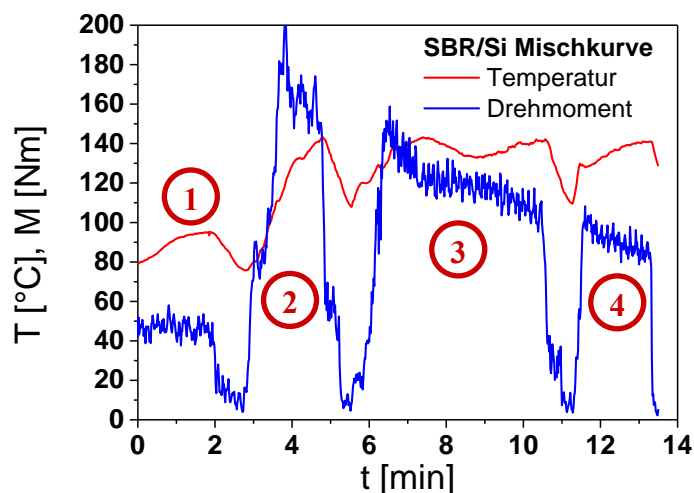


Abbildung 74: Mischschritte zur Erzeugung einer mit Kieselsäure gefüllten Mischung. Zum Einmischen des verstärkenden Füllstoffes sind zwei Schritte (2 und 3) notwendig.

Für die Vulkanisation der Elastormischungen muss die jeweilige Vulkanisationszeit festgelegt werden. Dazu wurden Vulkameterkurven mittels Monsanto Rheometers MDR 2000E aufgenommen. Dieser ist in Abbildung 75 (a) gezeigt. Das resultierende Drehmo-

ment für die Laufflächenmischungen, dargestellt gegenüber der Zeit, ist beispielhaft in Abbildung 75 (b) zu finden.

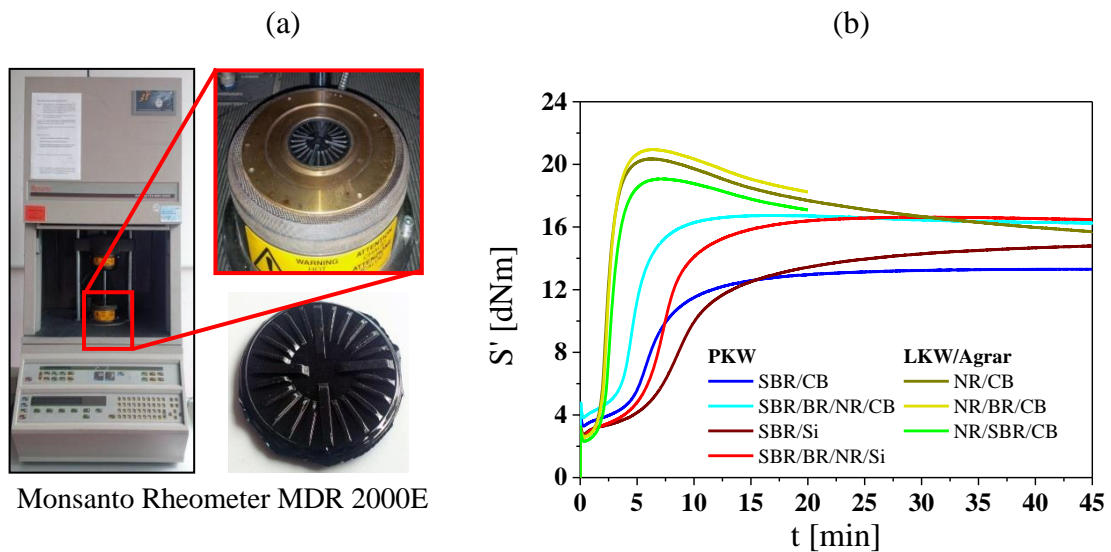


Abbildung 75. Darstellung des Vulkameters (a) und der gemessenen Vulkanometerkurven der verwendeten Laufflächenmischungen (b).

Tabelle 7: Vulkanisationsparameter für die Herstellung der Prüfkörper.

Mischung	Vulkanisationszeit	$t_{90\%}/t_{95\%}$ [min]	$T_{\text{Vulk.}}$ [°C]
HNBR	$t_{95\%} + 5 \text{ min}$	7:40 – 10:00*	180
EPDM	$t_{90\%} + 1 \text{ min pro}$ 1mm Probendicke	2:00 – 2:20*	
NR/BR		5:07 – 6:45*	160
SBR/CB		13:07	
SBR/BR/NR/CB		7:42	
SBR/Si		21:09	
SBR/BR/NR/Si		12:24	150
NR/CB		7:24	
NR/BR/CB		7:06	
NR/SBR/CB		7:48	

* mit steigendem Füllstoffanteil sinkt typischerweise die Vulkanisationszeit

Vor allem an den SBR-Mischungen ist gut zu erkennen, dass das Drehmoment am Anfang aufgrund der Füllstoffflockulation leicht ansteigt. Dabei sorgen Verarmungskräfte, die entropischen Ursprungs sind, dafür, dass die Füllstoffcluster sich zu einem Füllstoffnetzwerk zusammenaggregieren. Nach einer Inkubationszeit wird dann die Vernetzung der Polymermatrix dominant und das Drehmoment nimmt stark zu, bis ein Maximum oder ein Plateauwert erreicht wird. Für die unterschiedlichen Polymere bzw. Mischungen

wurden verschiedene Referenzzeiten ($t_{90\%}$ bzw. $t_{95\%}$) für die Vulkanisation herangezogen. Die Vulkanisationsparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Die Probekörper unterschiedlicher Geometrie wurden mittels einer Heizpresse bei 280 bar hergestellt. Die Presse ist in Abbildung 76 gezeigt.



Rucks Maschinenbau KV 207.00

Abbildung 76: Gezeigt ist die für die Vulkanisation eingesetzte Heizpresse.

5.5. Materialprüfung nach DIN

Die verwendeten Materialien wurden mit unterschiedlichen physikalischen Prüfmethode n auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Dadurch sollte ein besseres Gesamtbild der Materialbeschreibung bzw. -charakterisierung sichergestellt werden. Folgende Prüfmethode n wurden eingesetzt:

Härtemessung

Die Härteprüfung erfolgte mittels „digitest“ (Abbildung 77 (a)) der Firma Zwick GmbH & Co. KG nach der DIN-Norm 53505 und wird in Shore A-Einheiten angegeben. Dabei wird das zu prüfende Material durch einen Metallstift mit einer festgelegten Spitzengeometrie sowie definierter Kraft (12,5 N) in die Probe indentiert und die resultierende Eindringtiefe nach 3 Sekunden ermittelt. Eine Eindringtiefe von 0 mm entspricht dabei einer Shore A-Härte von 100; 2,5 mm entsprechend einer Härte von 0 Shore A.

Messung der Rückprallelastizität

Für Rückprallmessungen nach DIN 53512 wurde die Apparatur 5109.01 (Abbildung 77 (b)) von Zwick GmbH & Co. KG eingesetzt. Bei dieser Prüfmethode prallt ein Schwenkhammer aus einem 90° Winkel auf die Probe und wird dabei zurückgeworfen. Der Rückprallwinkel liefert dann Informationen über die elastisch zurückgewonnene Energie und die durch Dissipation verlorene Energie. Je höher der Rückprallwinkel, umso weniger

Energie wurde bei dem Aufprall in der Probe in Form von Wärme dissipiert. Die Werte werden in Prozent angegeben.



Abbildung 77: Härteprüfgerät „digitest“ der Firma Zwick GmbH & Co. KG (a) und Messapparatur (Zwick 5109.01) für die Rückprallelastizität (b).

Zugversuch



Abbildung 78: Darstellung der Zugapparatur Zwick Z010 (a) und ein Zugversuch mit einem eingespannten Probekörper (b), dessen Länge durch ein optisches System registriert wird.

Die Zugfestigkeit der verwendeten Materialien wurde an der Universal-Zugprüfmaschine Zwick Z010 nach DIN 53504 ermittelt. Dabei wurden die Messungen bei einer kleinen Vorkraft von 0,5 N gestartet und mit einer Zuggeschwindigkeit von 200 mm/min gezogen. Die Apparatur ist in Abbildung 78 dargestellt. Der Vorteil der Anlage ist, dass die Probendehnung nicht durch den Traversenweg registriert wird, sondern durch ein optisches System anhand von zwei an der Probe angebrachter Markierungen ermittelt wird. Dies führt zur exakteren Bestimmung der Längenänderung der zu untersuchenden Prüfkörper und damit der Dehnung.

Bestimmung des Abriebs

Des Weiteren wurden Abriebmessungen nach DIN 53516 an der Anlage der Firma Frank durchgeführt. Diese ist in Abbildung 79 zu sehen.

Diese Methode dient einer groben Darstellung der Abriebeigenschaften, da die verwendete Reibunterlage – eine Sandpapierbahn – einen sehr starken Abrieb in einer wesentlich kürzeren Zeit verursacht.



Abbildung 79: Die Abriebeigenschaften der Gummiprüfproben wurden mittels der Abriebapparatur von Frank bestimmt.

5.6. Dynamisch mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), manchmal auch dynamisch-mechanische Thermoanalyse (DMTA) genannt, ist eine essentielle Prüfmethode, um das Materialverhalten unter dynamischen Deformationsbedingungen zu messen und zu charakterisieren. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass die Messwerte gut reproduzierbar sind und kleinste Abweichungen in den frequenz- oder temperaturabhängigen Kurvenverläufen registriert werden können. In dieser Arbeit wurde die Apparatur ARES der Firma Rheometric ScientificTM eingesetzt. Sie ist in Abbildung 80 gezeigt.

Als Prüfkörper kamen Streifenproben mit der Größe 30mm x 10mm x 2mm (HxBxT) zum Einsatz. Die Proben wurden aus einer vulkanisierten 2mm-Platte herauspräpariert und auf die vorgesehene Größe ausgestanzt.

Eine harmonische Torsionsanregung mit einer definierten Auslenkamplitude wurde auf die untersuchten Prüfkörper ausgeübt und die resultierenden Kräfte registriert. Diese Art der Messung wird auch als „deformationsgesteuert“ bezeichnet. Anders sieht es bei einer kraftgesteuerten Messung aus. Dabei wirkt eine eingestellte Kraft auf den Probekörper und die resultierende Deformationsänderung wird aufgezeichnet. Um aussagekräftige Messergebnisse der geprüften Komposite zu erlangen, wurden die Testbedingungen möglichst konstant gehalten. Für Messungen bei fester Frequenz und Variation der Temperatur (sogenannten Temperatur-Sweeps) wurde eine Anregungsfrequenz von 1Hz und eine Deformationsamplitude von 0,5% an der ARES gewählt. Eine infinitesimal kleine Vor-

spannung von ca. 1N wurde eingestellt, um ein „Ausbauchen“ der Proben beim Erwärmen bzw. Abkühlen zu vermeiden. Die Temperatur wurde von -80°C auf 80°C sukzessive mit einer Rampe von $2\text{K}/\text{min}$ erhöht und die Daten in 1K -Schritten aufgenommen. Des Weiteren wurden temperatur- und frequenzabhängige Messungen durchgeführt, um viskoelastische Masterkurven zu erzeugen und damit das messbare Eigenschaftsspektrum zu erweitern. Dazu wurde die Frequenz von $0,01\text{ Hz}$ bis 10 Hz variiert, pro Dekade wurden 9 Punkte aufgenommen. Die Temperatur wurde von 100°C bis -70°C variiert. Die Temperaturschritte wurden je nach Temperaturbereich von 20K - bis 5 K -Schritten gewählt, um die Datenmenge zu optimieren. Die so erzeugten dynamisch-mechanischen Daten wurden durch die Anwendung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips zu einer Masterkurve zusammengesetzt. Dazu kam eine eigenentwickelte Software zum Einsatz.

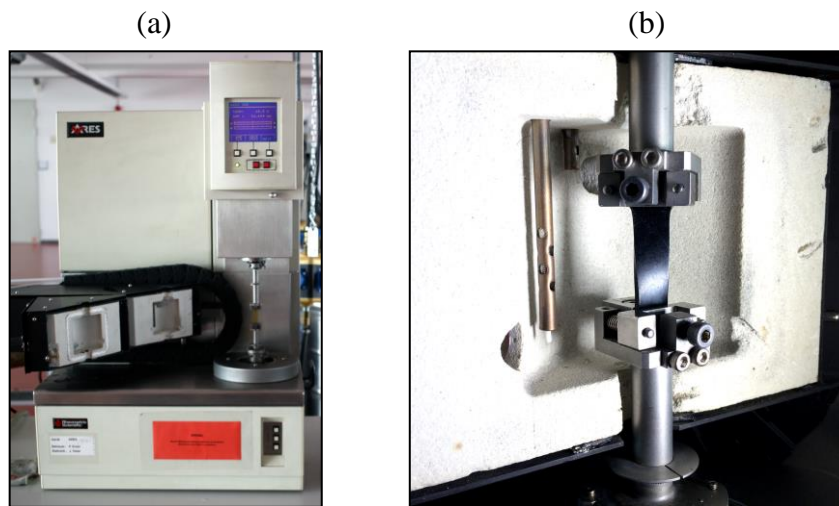


Abbildung 80: Gezeigt ist die ARES Apparatur der Firma Rheometric ScientificTM (a) und die geöffnete Thermokammer mit einer eingespannten Gummiprobe (b).

5.7. Dielektrische Spektroskopie

Für nicht leitfähige Systeme – im Allgemeinen Composite gefüllt mit gefällter Kieselsäure – wurde die dielektrische Spektroskopie eingesetzt, um die horizontalen Verschiebungsfaktoren zu bestimmen und die Ergebnisse aus den DMA-Daten zu überprüfen. Die Messungen wurden anhand zylindrischer Prüfkörper mit der Größe $20\text{mm} \times 2\text{mm}$ (RxH) durchgeführt. Die Frequenz wurde von $0,1\text{ Hz}$ bis 1 MHz mittels eines Breitbandspektrometers BDS 40 der Firma Novocontrol GmbH variiert und die Temperatur zwischen -100°C und 150°C in 5K -Schritten eingestellt. Die Spannung zwischen den beiden Kondensatorplatten wurde auf 1 V festgelegt. Der Betrag des elektrischen Widerstandes und die Phase zwischen Strom und Spannung wurden ermittelt, woraus die komplexe Leitfähigkeit sowie die komplexe Permittivität bestimmt werden konnten.

5.8. Messung der Reibeigenschaften

Für die durchgeführten Reibuntersuchungen standen zwei unterschiedliche Apparaturen zur Verfügung. Die wesentlichen Messungen wurden dabei an dem Lineartribometer (LFT, linear friction tester) bestimmt. Da diese Maschine ein Prototyp ist, musste sichergestellt werden, dass die Reibkräfte richtig erfasst werden. Die Kalibrierung wurde mit Hilfe der Zwick Universalprüfmaschine durchgeführt. Im Folgenden werden beide Apparaturen vorgestellt.

5.8.1. Zwick Universalprüfmaschine

Die Universalprüfmaschine der Firma Zwick wird hauptsächlich dafür genutzt, Zugprüfungen an Gummiprüfproben verschiedenster Geometrie durchzuführen. Diese kann in eine unidirektionale Reibmaschine umgebaut werden. Der schematische Aufbau der Zugprüfmaschine ist in Abbildung 81 dargestellt.

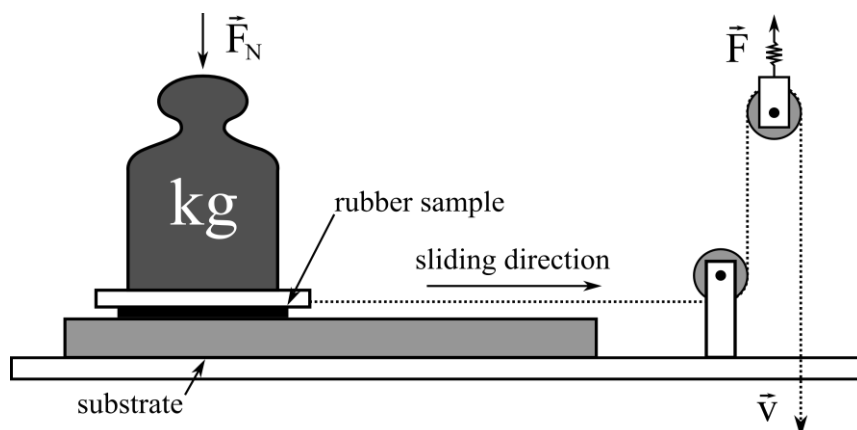


Abbildung 81: Schematische Darstellung der umgebauten Universalprüfmaschine zur Untersuchung des Reibverhaltens zwischen Gummi und einem beliebigen Substrat ohne Lubrikanten.

Wie man gut erkennen kann, wird die Probe auf einem Metallplättchen – in diesem Fall aus Aluminium – mit Hilfe eines geeigneten Klebers verklebt und mit einem tarierten Gewicht belastet. Die Last kann hierbei in diskreten Stufen von ca. 1N bis hin zu 100N variiert werden. Zum Vergleich der beiden Maschinen wurde eine Last von 59,8N eingestellt. Diese Last entspricht in etwa der Last des LFT ohne zusätzliche Gewichte. Die Probe wird durch die Traverse der Prüfapparatur, über zwei Rollen umgelenkt, mit einer definierten Geschwindigkeit gezogen. Die Geschwindigkeit kann zwischen 0,1 mm/s und 30 mm/s eingestellt werden. Die resultierende Kraft wird durch den Kraftaufnehmer an der oberen Seite der Maschine registriert und vom Computer gespeichert. Die Reibkraft, die zwischen den Umlenkrollen mitgemessen wird, wird im Vorfeld bestimmt und beim Auswerten berücksichtigt.

5.8.2. DIK-Reibapparat

Die DIK-Reibapparat ist ein Lineartribometer (linear friction tester – LFT), der an der Universität Hannover am Institut für Maschinenkonstruktion und Tribologie entwickelt und konstruiert wurde. Eine schematische Darstellung der Maschine ist in Abbildung 82 gezeigt.

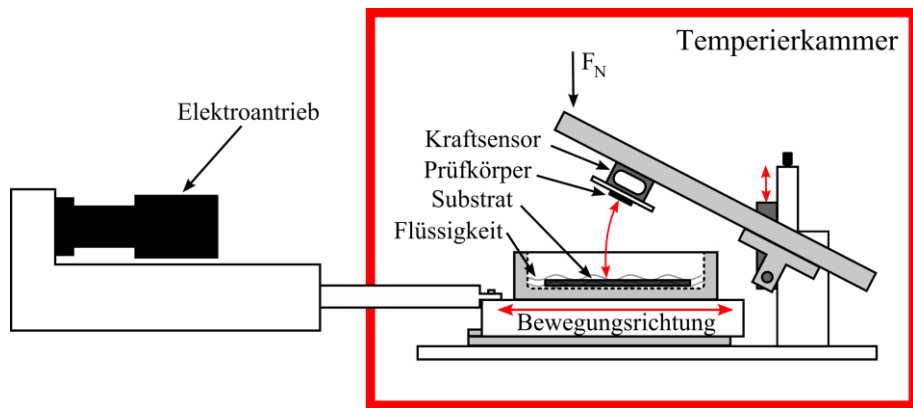


Abbildung 82: Schematische Darstellung der DIK Reibapparat.

Das DIK-Tribometer ermöglicht Experimente in weiten Temperaturbereichen zwischen -40°C und 100°C , bei hoher Last (bis zu 10 bar bei $0,0005\text{ m}^2$ nomineller Probenoberfläche) und Geschwindigkeiten zwischen $0,005\text{ mm/s}$ und 300 mm/s . Die Aufnahme der Reibgegenfläche kann verschiedene Geometrien fassen, so dass sowohl Experimente auf rauen Asphaltoberflächen als auch auf Stahlrohren durchgeführt werden können.

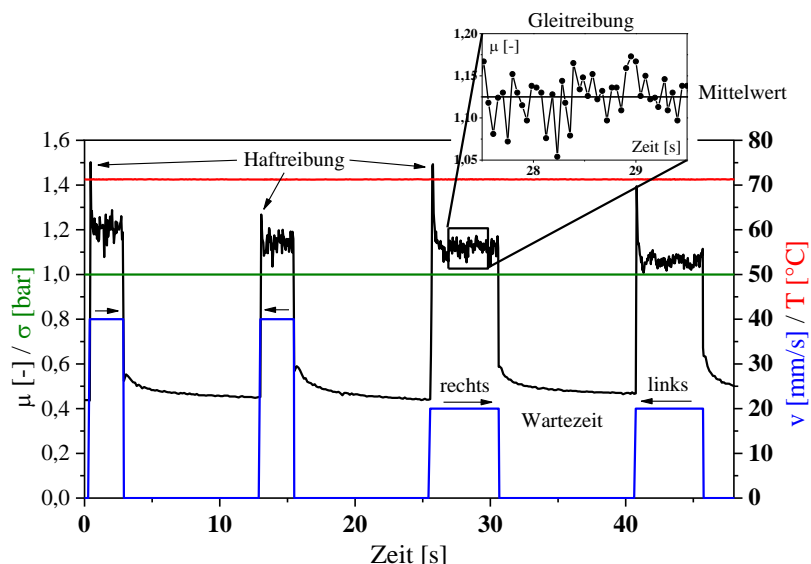


Abbildung 83: Ausschnitt einer Messung der Reifenprobe bei einer Temperatur von ca. 70°C und einer Last von 1 bar. Dargestellt sind zwei Zyklen mit 20 mm/s und 40 mm/s . Bestimmt wird der Mittelwert der Gleitreibung. Zwischen den Messungen wird eine Pause von 10 s eingehalten, um die auftretende Erwärmung bei hohen Geschwindigkeiten zu minimieren.

Über die Zeit wurde die Reibkraft zwischen der Probe und der Oberfläche gemessen. Ein Beispiel ist in Abbildung 83 dargestellt. Im Gegensatz zur Messung bei herkömmlichen Messmethoden wird beim LFT die Probe festgehalten und die Reibfläche unter der Probe hinweg bewegt. Die Probe kann durch das Anbringen von Gewichten oder durch einen Schrittmotor über den Hebelarm mit einer definierten Normalkraft F_N belastet werden.

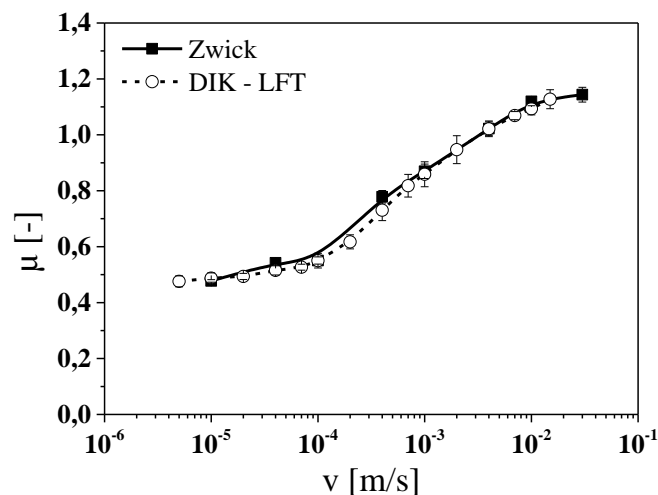


Abbildung 84: Vergleich der beiden Reibapparaturen zur Kalibrierung des DIK-LFTs für eine gefüllte EPDM-Probe auf rauem Granit bei 23°C unter trockenen Bedingungen.

Da es sich um einen Prototypen handelt, musste sichergestellt werden, dass dieser die richtigen Kräfte während der Messprozedur registriert. Dazu wurde die Kraftmessdose mit Hilfe von geeichten Gewichten kalibriert und mit den Ergebnissen der Zwick Universalprüfmaschine verglichen. In Abbildung 84 ist der Vergleich dargestellt. Gezeigt ist die Messung einer Probe auf rauem Granit bei Raumtemperatur von 23°C. Wie zu erkennen ist, sind die Messungen der beiden Apparaturen vergleichbar und weichen nur im Rahmen der Messungenauigkeit voneinander ab. Damit ist sichergestellt, dass die DIK Reibapparatur zuverlässige Ergebnisse liefert.

Vor jeder Messung wurden die Proben vorkonditioniert, um einen stabilen Reibvorgang zu gewährleisten. Die Geschwindigkeit betrug 10 mm/s und der gefahrene Weg entsprach ca. 2 m. Beispiele bei unterschiedlichen Temperaturen anhand der Rennreifenmischung sind in Abbildung 85 für eine Last von 4 bar gezeigt. Es ist gut erkennbar, dass sich bei tieferen Temperaturen erst nach ca. sieben bis acht Zyklen (ein Zyklus entspricht 200 mm) ein stabiler Gleitreibwert einstellt, wohingegen bei höheren Temperaturen (70°C und 100°C) keine große Änderung zu beobachten ist.

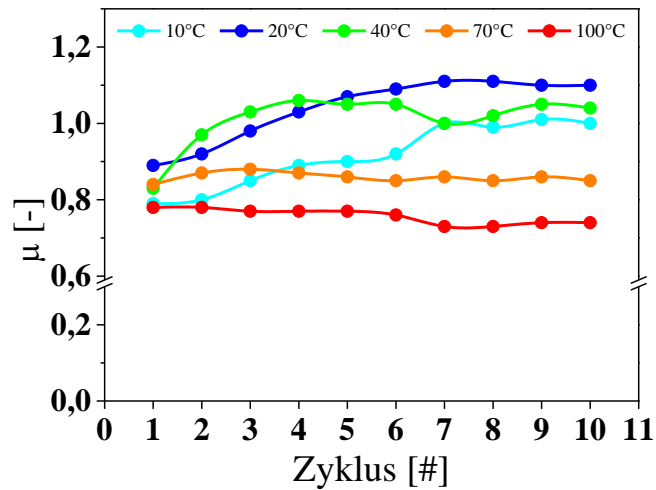


Abbildung 85: Darstellung des Einreibvorgangs für eine Reifenmischung bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Last von 4 bar auf rauem Granit.

Man beachte, dass bei tieferen Temperaturen im Allgemeinen die Reibwerte höher sind als bei höheren Temperaturen. Dies resultiert in höheren Reibkräften und dadurch auch stärkerer Oberflächenabtragung der Elastomerproben. Durch die Vorkonditionierung lässt sich ein stabiler Zustand erreichen, bei dem der Beitrag durch abrasive Kräfte nur gering ausfällt. Die Substratoberfläche wurde danach gereinigt.

6. Ergebnisse und Diskussionen

6.1. Charakterisierung der verwendeten Substratoberflächen

Die Kontaktbedingungen zwischen zwei Materialien, die eine Relativbewegung zueinander ausführen und damit in einem Reibkontakt stehen, werden in erster Linie durch die Beschaffenheit der Kontaktoberflächen beider Reibpartner bestimmt. Um die Einflussfaktoren der Topographie zu erfassen, wurden Messungen der Oberflächenrauheit mittels Weißlichtinterferometrie durchgeführt. Die Oberfläche der Gummiprobe wurde als ideal glatt angenommen und im Weiteren vernachlässigt. Dies ist möglich, da die hier verwendeten Substrate wesentlich größere Höhenschwankungen gegenüber der Probenoberfläche aufweisen (vergleiche Abbildung 86 und Abbildung 87). Zusätzlich besitzen die Gummiprüflinge im Allgemeinen einen niedrigeren Elastizitätsmodul im Vergleich zu den in dieser Arbeit eingesetzten Substratoberflächen (Stahl, Asphalt und Granit), wodurch sich die Gummioberfläche durch die aufgebrachte Last stärker verformt und in die Kavitäten der Substratoberfläche eindringt. Dadurch spielt die Rauheit der Gummioberfläche keine signifikante Rolle mehr. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass sich die Oberflächen der Elastomerproben im Verlauf der Messungen durch abrasive und lokal auftretenden thermischen Effekte verändern. Durch die Vorkonditionierung der Gummiprobe werden solche Einflüsse weitestgehend vorgebeugt (siehe auch Kapitel 5.8.2).

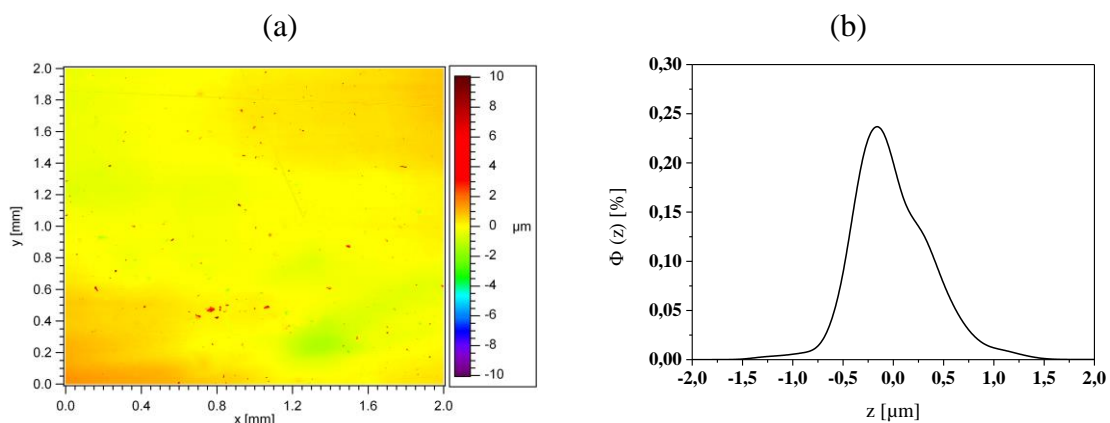


Abbildung 86: Topographie der Oberfläche einer SBR-Probe vulkanisiert mit einer Standardvulkanisationsplatte (a) und die zugehörige Höhenverteilung (b).

Als Beispiel werden hier die topographischen Aufnahmen zweier Granitoberflächen dargestellt und miteinander verglichen. Die in derselben Weise bestimmten Rauheitsparameter für weitere Oberflächen werden tabellarisch aufgeführt und diskutiert.

In Abbildung 87 sind 3D-Daten einer feinen und einer rauen Granitoberfläche dargestellt. Auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass sich die Höenschwankungen der beiden Oberflächen stark unterscheiden. Die normierte Höhenverteilung – gezeigt in Abbildung 88 – bestätigt den visuellen Eindruck durch die Breite der Kurve. Zudem weist die rauere Granitoberfläche einen erhöhten z_{max} -Wert auf. So ist davon auszugehen, dass bei gleichbleibender Last die maximale Deformation für die rauere Granitoberfläche höher ausfällt [142].

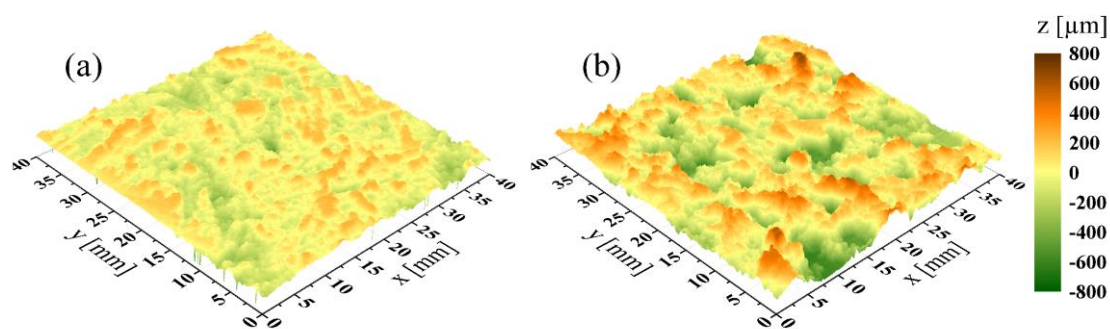


Abbildung 87: 3D-Darstellung der Rauheitsmessungen einer feinen (a) und einer rauen (b) Granitoberfläche. Es ist gut zu erkennen, dass die Schwankungen der Höhen bei der rauen Granitoberfläche stärker ausgeprägt sind. Die charakteristische laterale Längenskala $\xi_{||}$ ist dabei nahezu identisch.

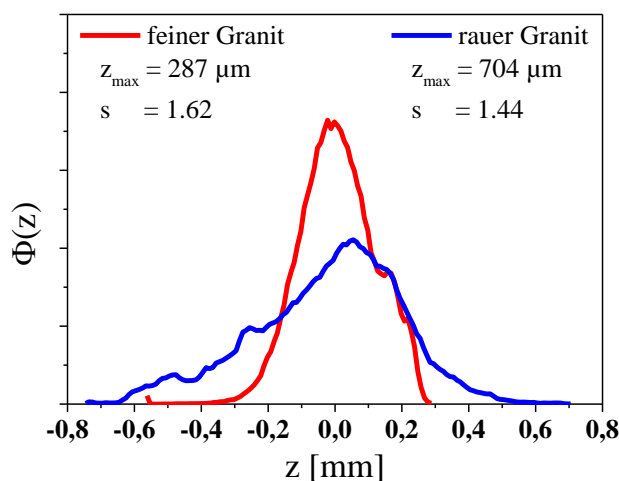


Abbildung 88: Höhenverteilung der beiden verwendeten Granitoberflächen im Vergleich zueinander.

Betrachtet man die ermittelte Höhendifferenzkorrelationsfunktion, die in Abbildung 89 für beide Oberflächen dargestellt und ausgewertet ist, so ist zunächst festzustellen, dass

sich die breitere Höhenverteilung in einem höheren Plateauwert der HDK widerspiegelt. Beide Größen, die Varianz und ξ_{\perp} , sind miteinander verknüpft (siehe auch Kapitel 4.3.1). Eine weitere wichtige Information gibt die HDK über die fraktale Natur der beiden Flächen an. Beide Granitoberflächen wurden aus demselben Granittyp mit gleicher Gesteinszusammensetzung und mit einem ähnlichen Produktionsverfahren hergestellt. Deshalb weisen beide Oberflächen für laterale Längenskalen im Mikrobereich ($\lambda \lesssim 1 \text{ mm}$) eine fraktale Dimension von ca. 2,4 auf. Auch im Makrobereich ist die Skalierung nahe identisch mit $D_M \sim 2,7$. Die laterale „cut-off“-Länge ξ_{\parallel} und damit die minimale Anregungsfrequenz ω_{min} liegen nach (58) für beide Substrate im selben Bereich.

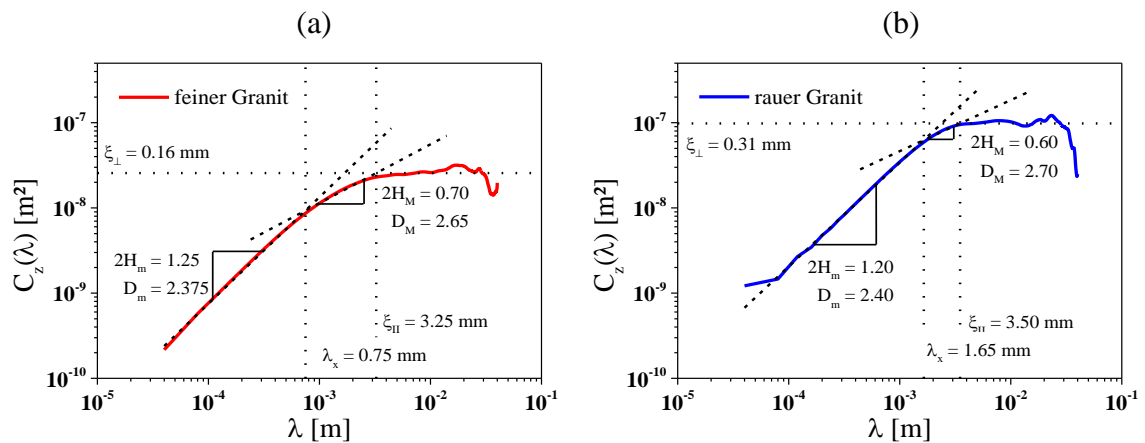


Abbildung 89: Höhendifferenzkorrelation (HDK) der feinen (a) und der rauen (b) Granitoberfläche mit unterschiedlicher Rauheit erkennbar an dem Parameter ξ_{\perp} , der die maximalen Höhenschwankungen beschreibt.

Zusätzlich zu den Labormessungen an der Stahloberfläche und den aufgerauten Granitoberflächen kamen Rauheitsergebnisse von drei unterschiedlichen Rennstrecken hinzu, die hier mit Asphalt A-C bezeichnet werden. Im Weiteren sollen diese Daten dazu eingesetzt werden, um Vorhersagen über die Traktion der Rennreifenmischung auf den unterschiedlichen Asphalttypen zu erarbeiten. Zwischen den Rennstrecken sind nur feine Unterschiede sichtbar, die unter realen Bedingungen jedoch eine große Rolle spielen. Sowohl die vertikale „cut-off“-Länge ξ_{\perp} als auch ξ_{\parallel} unterscheiden sich hier um ca. 10%. Zum Vergleich wurde eine Sandpapierbahn vermessen. Diese hat eine schmalere Höhenverteilung und demnach auch einen kleinen ξ_{\perp} -Wert. Die maximale laterale Längenskala ist demzufolge ebenfalls reduziert. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass solche feinen und zusätzlich rauen Oberflächen sehr hohe Hysteresebeiträge erzeugen (siehe auch Abbildung 48) [118, 143, 144, 145]. Es ist deshalb auch für die Sandpapierbahn zu erwarten, dass hohe Reibwerte mit der Dominanz der Hysterese bei trockenen Bedingungen auftreten. Wie wir in Kapitel 6.4.2 sehen werden, bestätigen die Vorhersagen durch das theoretische Modell qualitativ solch ein Reibverhalten.

Tabelle 8: Charakteristische Oberflächenparameter zur Beschreibung der Rauheit.

<i>Oberfläche</i>	D_m [-]	D_M [-]	λ_x [mm]	ξ_{\parallel} [mm]	ξ_{\perp} [μm]	s [-]	z_{max} [μm]	K_m^* [$1000 \cdot \text{mm}^\alpha$]*	K_M^* [$1000 \cdot \text{mm}^\alpha$]*
Stahl** (glasgeperlt)	2,34	-	-	0,134	5,65	1,28	11	0,30	-
Granit (Granit A)	2,45	2,66	0,55	1,35	136	1,24	254	7,31	5,13
feiner Granit (Granit B)	2,375	2,65	0,75	3,25	160	1,62	287	3,67	3,93
rauer Granit (Granit C)	2,40	2,70	1,65	3,50	310	1,44	704	12,82	13,60
Asphalt A	2,27	2,6	1,36	4,90	750	1,35	1770	40,34	63,10
Asphalt B	2,30	2,65	0,97	4,42	770	1,37	1710	51,82	73,33
Asphalt C	2,31	2,60	1,22	5,44	630	1,33	1670	26,45	40,95
Asphalt D	2,33	2,68	0,90	3,53	437	1,39	875	23,61	27,26
Sandpapier (grob)	2,30	2,56	1,16	1,79	202	1,12	1030	12,59	10,72
Sandpapier P120	2,26	2,66	0,076	0,28	60	1,53	131	17,53	2,91
rauer Granit***	2,14	2,37	0,093	2,49	310	1,27	550	17,21	19,18
Asphalt***	2,08	2,44	0,28	1,55	380	1,24	800	59,31	49,50
glatter Stahl***	2,53	2,64	0,0027	0,043	0,035	1,31	0,05	10^{-5}	$4 \cdot 10^{-6}$
feiner Stahl***	2,45	2,39	0,001	0,013	0,172	1,54	0,3	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
rauer Stahl***	2,17	2,53	0,014	0,035	1,76	1,26	2	0,67	0,03

* Berechnung der Topothese nach $K = H \xi_{\perp}^2 \xi_{\parallel}^{1-\beta}$ für Mikro- (m) und Makrobereich (M)
 $\alpha = 2 + 1 - \beta$ entspricht der Dimension der Einheit, diese liegt typischerweise zwischen
 0,2 und 1 für Mikro- und 0,7 und 1,4 für Makrobereich

** monofraktale Auswertung

*** Oberflächenparameter aus Literatur [125, 112]

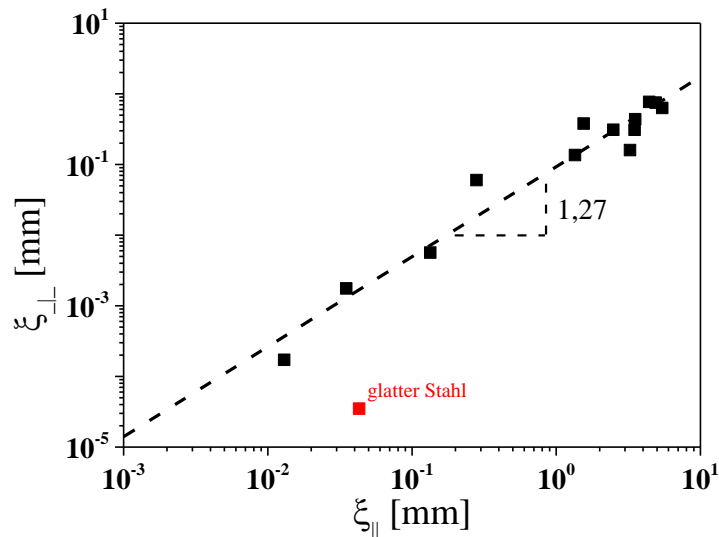


Abbildung 90: Darstellung der Abhängigkeit der beiden „cut-off“ Längen voneinander. Experimentell wird ein Potenzgesetz mit dem Exponent 1,27 gefunden.

Die oberflächenspezifischen Parameter für alle in dieser Arbeit eingesetzten Oberflächen sind in Tabelle 8 aufgeführt und wurden mit Werten unterschiedlicher Oberflächen aus der Literatur verglichen. Es ist zu erkennen, dass die fraktalen Dimensionen der Oberflächen typische Werte sowohl im Mikrobereich ($D_m = 2,1 - 2,5$) als auch im Makrobereich ($D_M = 2,4 - 2,7$) annehmen, wobei D_M immer größer als D_m ist. Zudem ist eine Abhängigkeit zwischen der vertikalen „cut-off“-Länge ξ_{\perp} und der lateralen „cut-off“-Länge ξ_{\parallel} zu sehen. Experimentell wird für die hier aufgeführten Substratoberflächen ein Potenzgesetz mit einem Exponent von 1,27 gefunden: Es gilt $\xi_{\perp} \sim \xi_{\parallel}^{1,27}$. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 90 gezeigt. Für sehr glatte Oberflächen wie die polierte Stahloberfläche gilt diese Skalierung nicht, weshalb diese nicht mitberücksichtigt wurde [112]. Das bedeutet, dass die mittlere Höhenschwankung nicht linear mit der Zunahme der maximalen lateralen Längenskala zunimmt, wodurch es keine strikte Selbstähnlichkeit für diese Oberflächen gibt, sondern diese nur eine anisotrope Selbstähnlichkeit, d.h. Selbstaffinität, aufweist.

Reibbeträge, die durch Hysterese hervorgerufen werden, sind bei nassen Bedingungen wichtig, um z.B. bessere Traktion des Reifens zu gewährleisten. Wie in Abbildung 51 gezeigt ist, skaliert die Topothese mit dem Bremsverhalten von unterschiedlichen Reifen auf verschiedenen bewässerten Fahrbahnen. Für die in dieser Arbeit gezeigten Oberflächen sind die Topothese-Werte für Mikro- und Makrobereich in Abbildung 91 dargestellt. Mit der Annahme von *G. Heinrich* müsste ein Bremsvorgang auf Granit B zur schlechtesten und auf Asphalt B zur besten Traktion führen [122]. Für die Rennstrecken und die Asphaltoberfläche D wird demnach ein aufsteigendes Ranking D / C / A / B und für Granit B / A / C gefunden. Dies gilt sowohl für den Mikro- als auch für den Makrobereich, wobei der Makroanteil meist über dem Mikroanteil liegt. Die grobe Sandpapieroberfläche weist hier eine starke Ähnlichkeit zu Granit C auf. Das feine Sandpapier hin-

gegen zeigt hier ein anderes Bild. Der Makroanteil ist sehr klein, der Mikrobereich übertrifft die der Granitoberflächen. Dies liegt vor allem an der kleinen Körnung des Papiers, woraus eine kleine laterale „cut-off“-Länge resultiert.

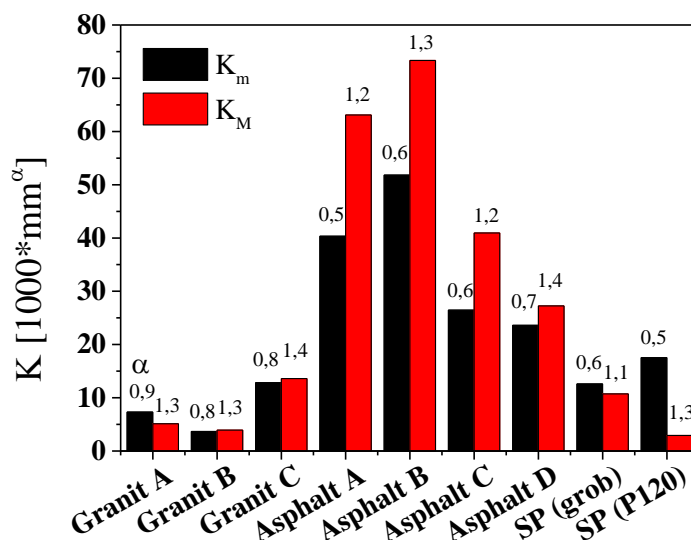


Abbildung 91: Darstellung der Topothese $K = H \xi_{\perp}^2 \xi_{\parallel}^{1-\beta}$ für verschiedene Oberflächen. Die α -Werte sind in der Grafik aufgeführt.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Oberflächen sich nicht nur aufgrund ihrer Topographie unterscheiden, sondern bedingt durch die unterschiedlichen Materialzusammensetzungen auch die Oberflächenenergie variiert. Diese wiederum hat einen starken Einfluss auf die Wechselwirkung mit der Gummiprobe und bestimmt den adhäsiven Reibbeitrag. Zur Vereinfachung wird dennoch für die Vorhersagen der Traktion der Rennreifenmischung auf den Rennstrecken von einem konstanten Wert ausgegangen.

6.2. Reibuntersuchungen mit Wasser und Seifenwasserlösung

Die Gleitreibung zwischen Gummi und einer harten rauen Oberfläche wurde unter verschiedenen Parametern wie Temperatur, Last oder Geschwindigkeit bestimmt. Neben Messungen unter trockenen Bedingungen wurden Messungen mit reinem Wasser und Seifenwasserlösung als Zwischenmedium durchgeführt. Die Seife sollte dabei sicherstellen, dass die adhäsiven Kontakte zwischen den beiden Reibpartnern, die auch beim Einsatz von Wasser auftreten, minimiert bis vollständig aufgehoben werden. Dazu wurde die Seifenkonzentration zwischen 5 *Vol. %* und 100 *Vol. %* variiert (siehe Abbildung 92), um die optimale Seifenmenge abzuschätzen.

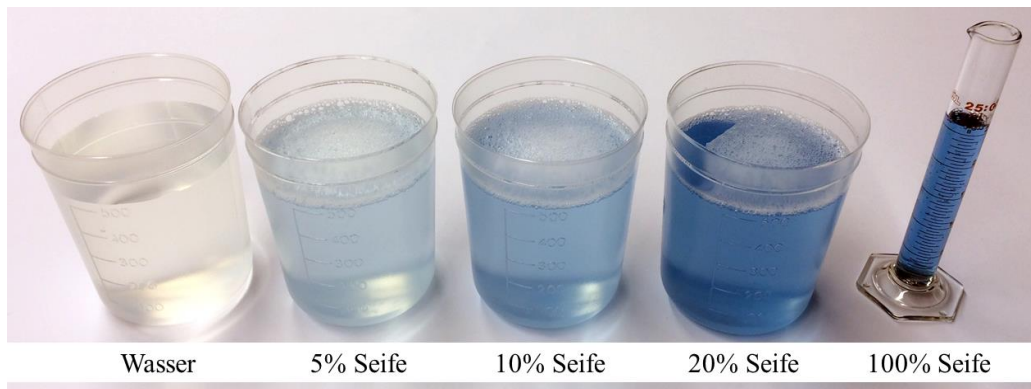


Abbildung 92: Unterschiedliche Konzentrationen der Seifenwasserlösungen, die eingesetzt wurden.

Damit ist es möglich den reinen Hystereseanteil messtechnisch zu erfassen und mit den theoretischen Vorhersagen zu vergleichen. Beispiele der Proben SBR/CB bzw. SBR/Si bei zwei Lastzuständen für unterschiedliche Seifenkonzentrationen sind in Abbildung 93 gezeigt. Gut zu erkennen ist, dass das aus den adhäsiven Mikrokontakten resultierende lokale Maximum bei niedrigen Geschwindigkeiten mit zunehmendem Seifenanteil bis ca. 5 – 10 *Vol. %* vollständig verschwindet. Bei weiterer Seifenzugabe nimmt die Reibkurve im gesamten Geschwindigkeitsbereich ab. Dies deutet darauf hin, dass die Seifenwasserlösung mit höherem Seifenanteil zu stark die Oberfläche benetzt und der Hystereseanteil reduziert wird. Die Wirkung entspricht einem Tiefpass-Filter, bei dem die hochfrequenten Anteile, die kleinen Längenskalen bzw. Kavitäten zugeordnet werden, durch die Seife überdeckt werden, so dass der gesamte Hysteresebeitrag erniedrigt wird. Für weiteres Vorgehen ist demnach notwendig die Seifenkonzentration so niedrig wie nötig zu halten, um alle dissipativen Beiträge messtechnisch zu erfassen. Dazu wurden Simulationen auf rauem Granit C für drei Lasten zwischen 1 *bar* und 3 *bar* angefertigt und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Ergebnisse für die Proben SBR/CB und SBR/Si sind in Abbildung 94 aufgeführt. Zum Vergleich wurde jeweils ein konstanter Anpassungsparameter b benutzt. Bei der Mischung gefüllt mit gefällter Kieselsäure (Abbildung 94 (b)) ist eine klare Tendenz festzustellen. Die 5%-Seifenwasserlösung ist ausreichend, um die Hysterese experimentell vollständig zu erfassen. Alle drei Laststufen können durch die

Simulation mit $b = 12,5$ in einer guten Übereinstimmung mit den Experimenten abgebildet werden. Zu beachten sind die Abweichungen bei höheren Geschwindigkeiten ab ca. 40 mm/s , die auf lokale Erwärmungen in der Kontaktoberfläche der Gummiprobe zurückzuführen sind. Die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation nehmen in diesem Bereich wie erwartet mit der Last zu und zeigt die größten Abweichungen bei 3 bar .

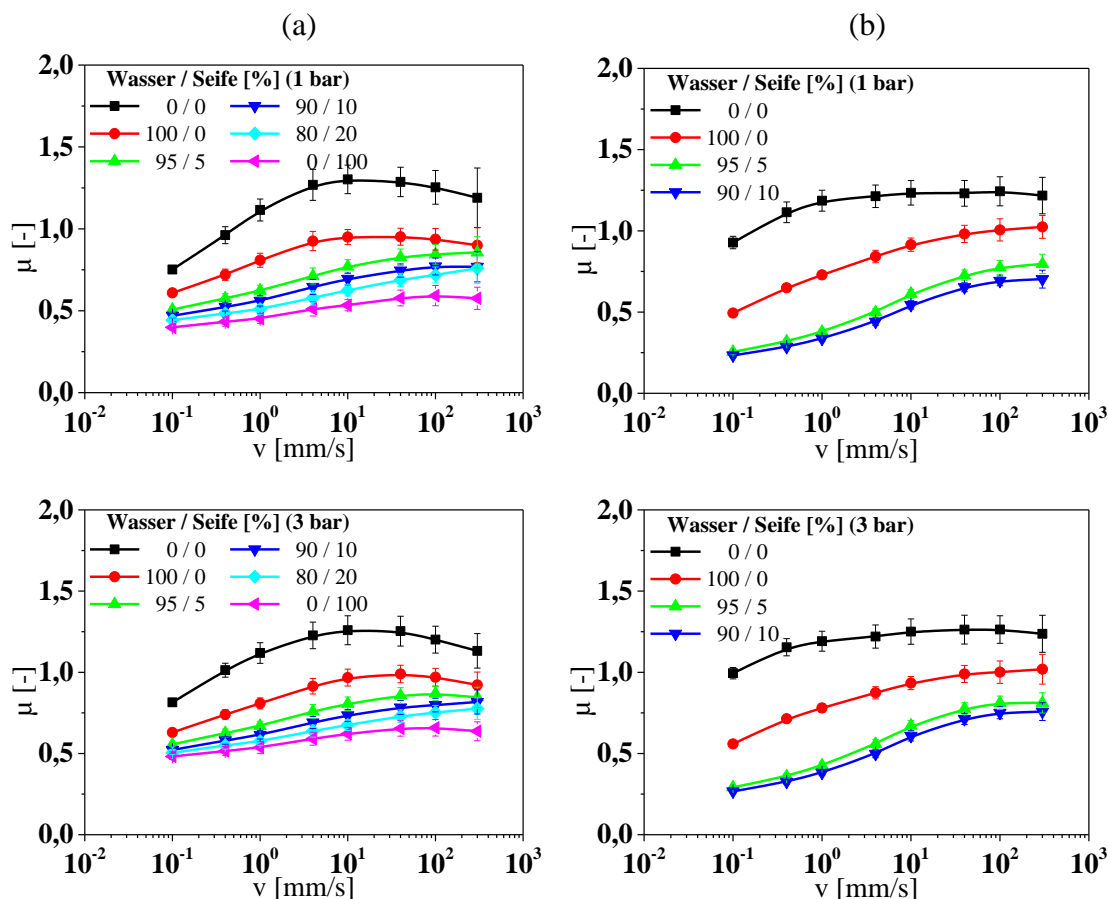


Abbildung 93: Reibmessungen der SBR/CB- (a) und SBR/Si-Proben (b) auf einer rauhen Granitoberfläche mit unterschiedlicher Benetzung bei 1 bar bzw. 3 bar Last sowie einer Temperatur von 20°C .

Für die rußgefüllte SBR-Mischung reicht dagegen die 5%-Seifenwasserlösung nicht aus, um die adhäsiven Beiträge vollständig zu vermeiden. Dazu ist eine Lösung mit 10% bis 20% Seife notwendig. Eine plausible Erklärung dafür liefert die Betrachtung der lokalen Pressung $\sigma_c = \sigma_0 \cdot A_0/A_c$, die den mittleren Druck bezogen auf die reale Kontaktfläche beschreibt. Da die reale Kontaktfläche wesentlich kleiner ist als die nominelle, ist die entsprechende mittlere lokale Pressung um ein vielfaches höher als die nominelle Last, hier 1 bis 3 bar .

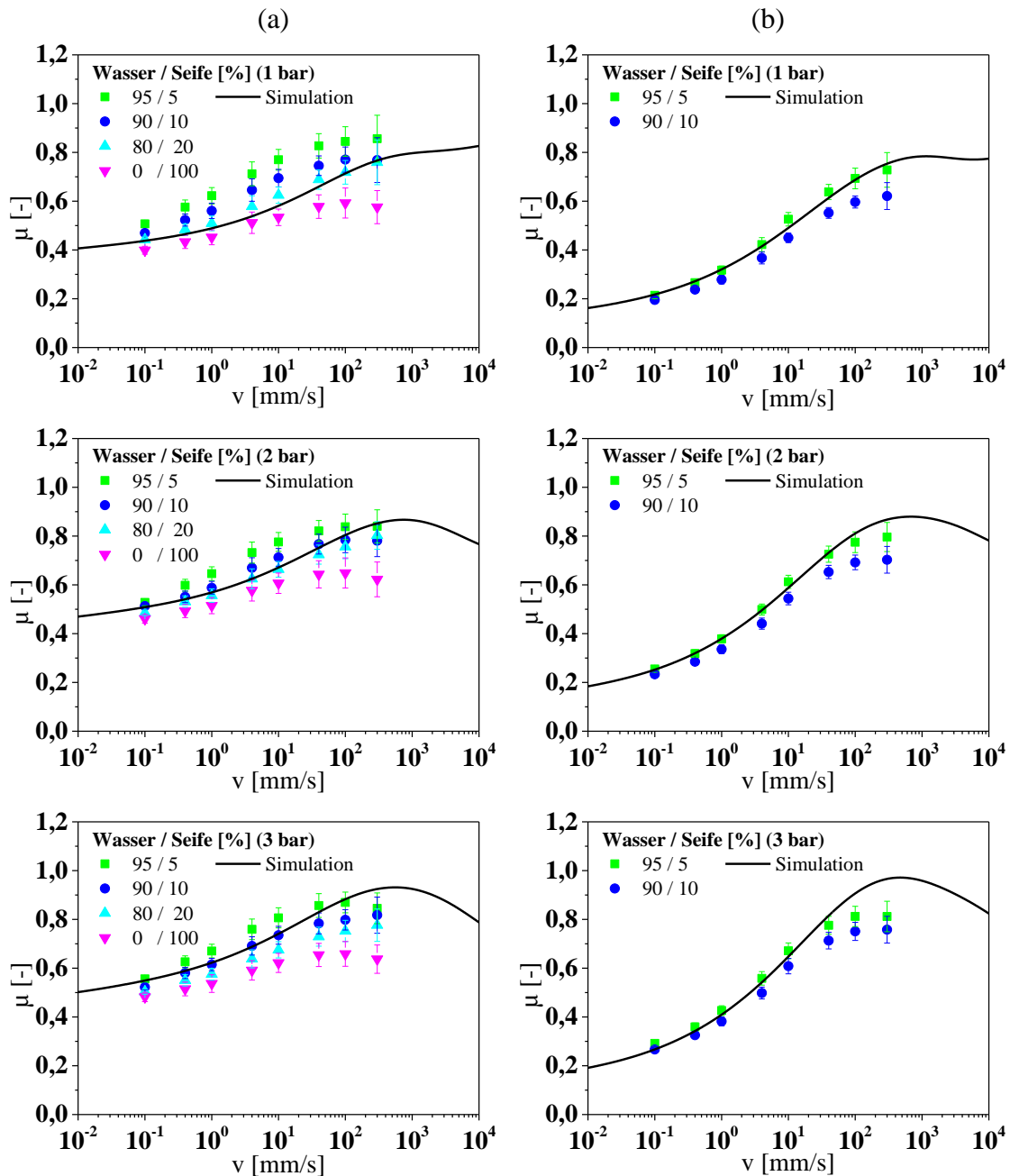


Abbildung 94: Vergleich zwischen den experimentellen Reibdaten bei verschiedenen Seifenkonzentrationen und Simulation für SBR/CB- (a) und SBR/Si-Mischungen (b). Ein konstanter Anpassungsparameter b wurde für die Simulationen verwendet (15,5 bei SBR/CB und 12,5 bei SBR/Si).

Im Rahmen der hier präsentierten Kontakttheorie lässt sich diese berechnen. Abbildung 95 zeigt die mittlere lokale Pressung für die beiden SBR-Proben. Die steiferen Rußproben offenbaren eine deutlich erhöhte mittlere Pressung in den Kontakten zwischen dem Gummi und der Granitoberfläche, da die reale Oberfläche kleiner ist als bei den Silica-Proben. Dies führt dazu, dass sich aufgrund der höheren lokalen Pressung bei der SBR/CB-Mischung mehr Trockenkontakte ausbilden und die Oberflächenspannung der 5%-Seifenwasserlösung nicht ausreicht, die beiden Reibpartner vollständig zu trennen.

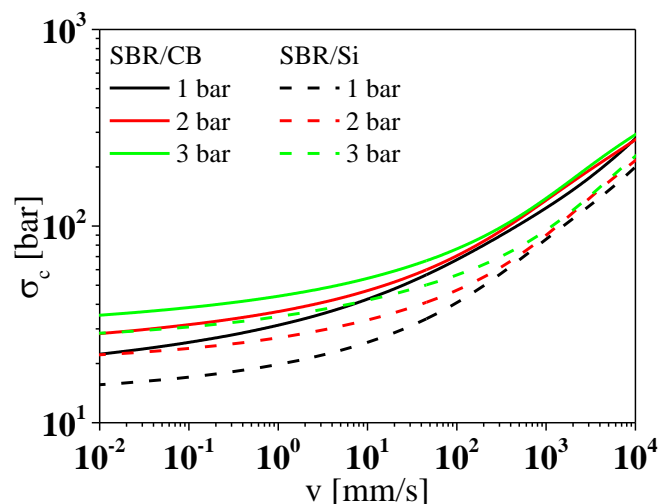


Abbildung 95: Darstellung der mittleren realen Pressung berechnet im Rahmen der Kontakttheorie für die SBR-Proben in Abhängigkeit der Geschwindigkeit.

Um möglichst keine Hysteresebeiträge in einem experimentellen Versuch außer Acht zu lassen, wurde eine Seifenkonzentration von 5% für alle weiteren Reibversuche mit Seifenwasserlösung gewählt. Das bedeutet, dass es durchaus dazu kommen kann, dass adhäsive Beiträge im Experiment selbst auftreten können.

6.3. Polymer- und Füllstoffeinfluss auf die Material- und Reibeigenschaften

In diesem Abschnitt sollen neben den physikalischen Eigenschaften auch das Reibverhalten von unterschiedlichen Polymertypen gepaart mit zwei aktiven Rußen in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration untersucht werden. Das Ziel dieser Studie ist es, durch eine Modifizierung des Rußes ein energieeffizientes Materialverhalten zu erzielen. Es soll erreicht werden, dass entweder die Einsatzmenge des Rußes reduziert wird, um gleiche Eigenschaften zu erreichen, oder dass bei gleichbleibender Menge weniger Energie in Form von Wärme dissipiert wird, wenn das Material dynamisch beansprucht wird. Dazu wurden zwei leicht unterschiedliche Ruße eingesetzt und mit einander verglichen. Der Unterschied der beiden Ruße vom Typ N550 (Referenz) und Ecorax[®] S247 (ES247) besteht darin, dass die Rußagglomerate durch einen zusätzlichen Bearbeitungsschritt so modifiziert wurden, dass die Struktur - wird durch eine höhere OAN (1,78 ml/g bei ES247 zu 1,21 ml/g bei N550) wiedergegeben - erhöht wurde. Die spezifische Oberfläche hingegen ist mit 42 m²/g für beide Ruße gleichgeblieben (siehe auch Tabelle 1). Zu erwähnen ist, dass die spezifische Oberfläche mittels Stickstoffadsorptionsmessungen bestimmt wurde. Die Stickstoffmoleküle sind aber wesentlich kleiner gegenüber einer typischen Polymerkette und können auch von kleineren Kavitäten eines Rußes adsorbiert werden. Die Folge ist, dass die effektive Oberfläche, die für die Adsorption von Polymer zur Verfügung steht, für hochstrukturierte Ruße höher liegen kann. Dieser Effekt soll ausgenutzt werden, um das Eigenschaftsspektrum energieeffizienter zu gestalten.

Für die Untersuchungen wurden typische Polymere verwendet, die mit dieser Art des Füllstoffs in der Praxis eingesetzt werden. Das sind EPDM, HNBR und ein Blendsystem bestehend aus NR und BR.

6.3.1. Messungen an EPDM-Prüfkörpern

Viele Dichtungen in unterschiedlichen Bereichen wie Haushalt, Automobil oder industrielle Maschinen werden auf Basis von EPDM hergestellt. Diese sind teilweise enormen Belastungen wie Temperatur, Druck und dynamischen Belastungen ausgesetzt. Die physikalischen Eigenschaften müssen demzufolge den Voraussetzungen angepasst werden. Eine Möglichkeit ist es den Füllstoffgehalt zu variieren, um z.B. die Härte oder die Rückprallelastizität gezielt einzustellen. In Abbildung 96 sind die beiden genannten Größen in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration dargestellt.

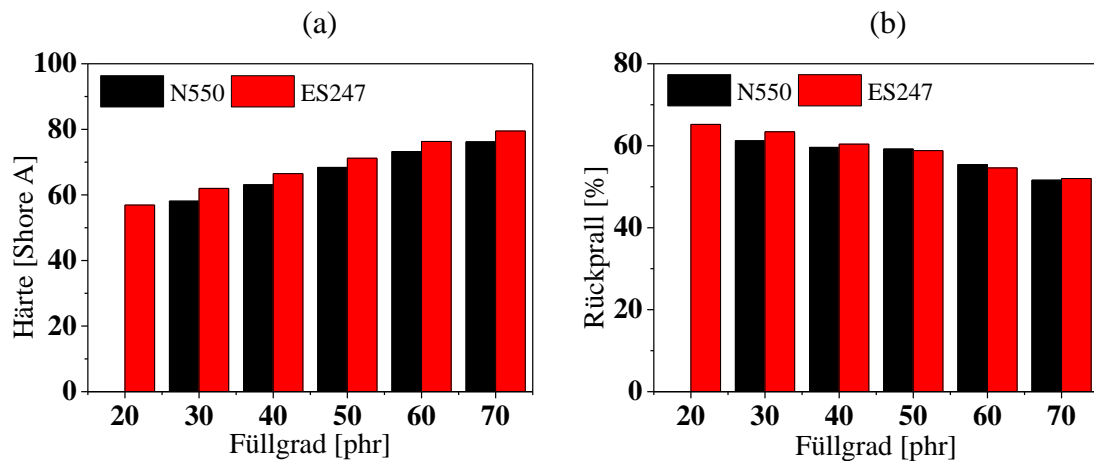


Abbildung 96: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von EPDM gefüllt mit N550 (schwarz) und ES247 (rot). Gezeigt sind die Härte (a) und die Rückprallelastizität (b) in Abhängigkeit des Rußgehalts in der Elastomermischung.

Man beobachtet eine Zunahme der Härte mit steigendem Rußgehalt (siehe auch Kapitel 2.4). Die Rückprallelastizität hingegen nimmt ab. Dies ist auf die höheren inneren Verluste im Elastomerkompositen aufgrund des Brechens und der Reaggregation des Füllstoffnetzwerkes zurückzuführen. Vergleicht man nun beide Rußtypen (N550 und ES247) miteinander, so ist ein klarer Unterschied zu erkennen. Der ES247 zeigt eine deutlich effektivere Verstärkung des EPDM-Systems. Um dieselbe Härte zu erzielen, benötigt man ca. 10 phr weniger vom ES247 gegenüber dem N550. Die höhere Struktur des ES247 führt dazu, dass mehr Polymerketten an der Oberfläche eines Rußagglomerats adsorbiert werden, wodurch effektiv weniger Polymer für eine elastische Verformung zur Verfügung steht. Das Material verhält sich steifer. Der N550 hingegen hat Oberflächenbereiche, die durch Polymerketten nicht bedeckt werden, da die Poren für die großen Polymerelemente zu klein sind.

Tabelle 9: Eingesetzten Proben mit den zugehörigen Härten und Rückprallwerten. Verglichen wurden Proben mit gleicher Härte.

EPDM	N550			ES247		
	Füllgrad [phr]	Härte [Shore A]	Rückprall [%]	Füllgrad [phr]	Härte [Shore A]	Rückprall [%]
	30	58	61,2	20	57	65,2
	40	63	59,6	30	62	63,4
	50	68	59,2	40	67	60,4
	60	73	55,4	50	71	58,8
	70	76	51,6	60	76	54,6
				70	80	52,0

Unter Berücksichtigung der höheren Härte und höheren Rückprallelastizität des ES247-Rußes gegenüber N550 kann davon ausgegangen werden, dass bei gleichem Härtegrad die Dissipation der ES247-Proben bei Raumtemperatur deutlich erniedrigt ist. In Tabelle 9 und Abbildung 97 sind die Messwerte aufgeführt und gegenübergestellt. Die Modifikation der Rußstruktur bewirkt, dass die Eigenschaften in der EPDM-Matrix im Hinblick auf die Energieeffizienz verbessert werden können. Dabei können sowohl die dissipativen Verluste bei gleichbleibender Härte als auch die Menge des eingesetzten Rußes verringert werden. Beides steigert die Energieeffizienz.

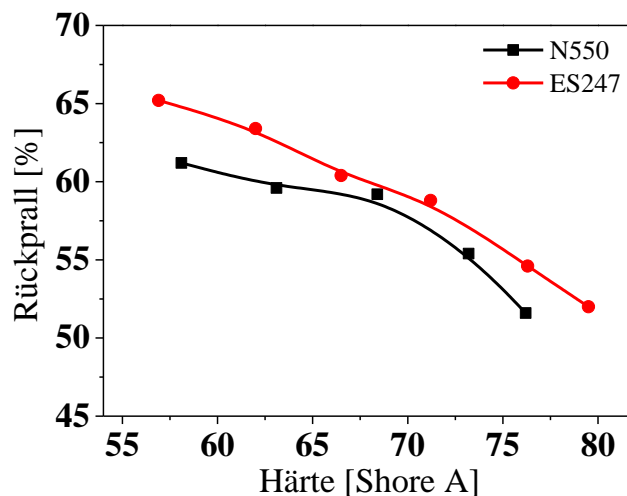


Abbildung 97: Darstellung der Rückprallelastizität gegenüber der Härte von EPDM-Mischungen für N550 im Vergleich zu ES247.

Im Hinblick auf einen Reibvorgang muss hier erwähnt werden, dass die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und die Anregungsfrequenz bei der Rückprallmessung etwa 100 Hz entspricht. Ein Reibvorgang hingegen erzeugt ein ganzes Spektrum von Anregungsfrequenzen und findet auch bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Dazu ist es notwendig, die dynamisch mechanischen Eigenschaften näher anzuschauen. Diese sind für beide Systeme in Abbildung 98 dargestellt.

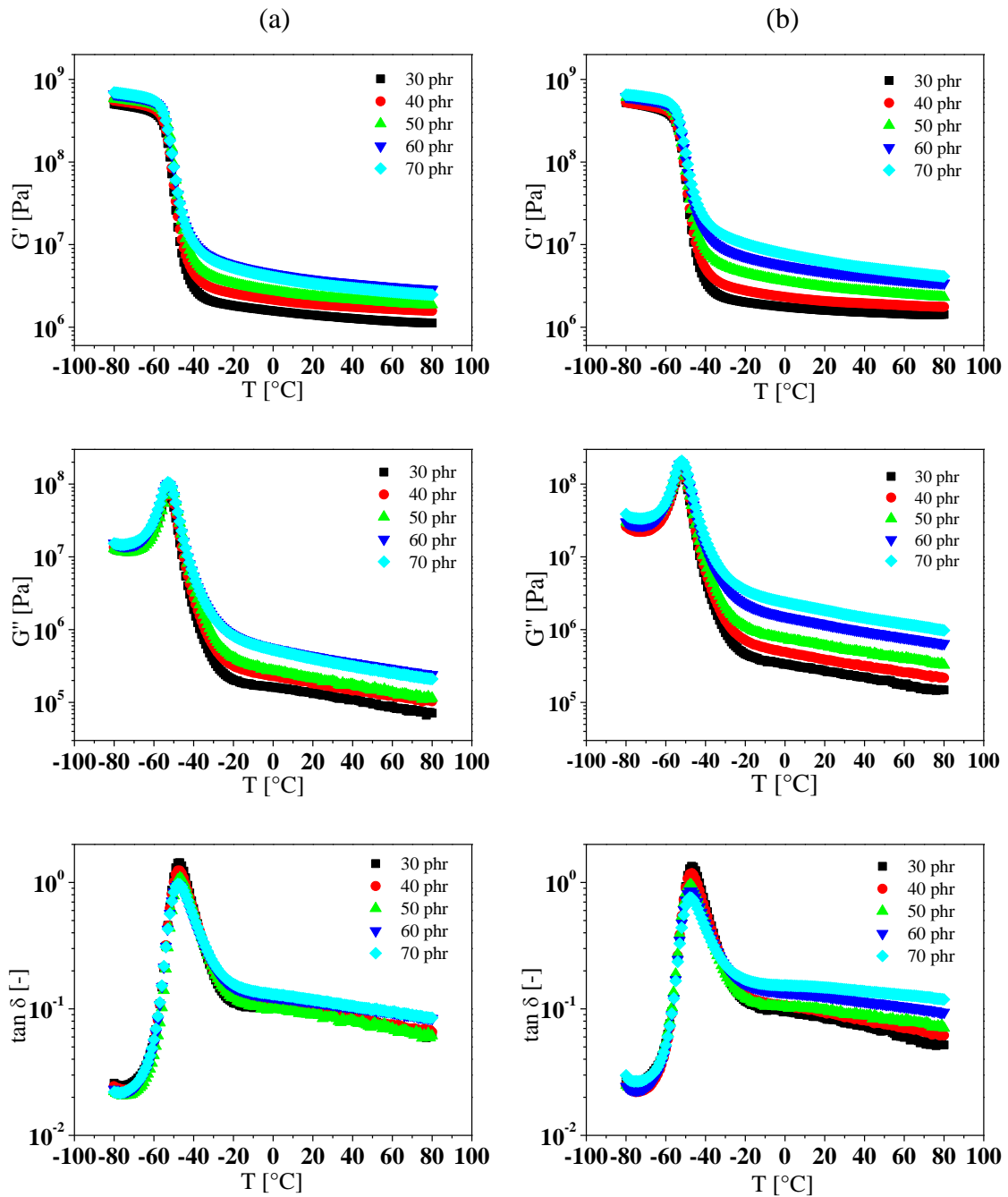


Abbildung 98: Viskoelastische Eigenschaften im Vergleich zwischen N550 (a) und ES247 (b). Oben sind die Speichermoduln, mittig die Verlustmoduln und unten der Verlustwinkel $\tan(\delta)$ dargestellt.

Sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul nehmen mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Die Zunahme ist für das System mit ES247 stärker ausgeprägt, was auf bessere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung aufgrund der Strukturhöhung hinweist. Auch ein typisches Indiz dafür, dass der Füllstoff in Folge der Konzentrationserhöhung besser mit der Polymermatrix wechselwirkt, ist der stärkere Abfall des Maximums von $\tan(\delta)$. Im viskoelastischen Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur zwischen -20°C und 80°C zeigen die Mischungen gefüllt mit N550 nur geringe Zunahme beim Verlusttan-

gens, wohingegen die ES247-Proben mit steigendem Füllstoffanteil eine stetige Zunahme aufweisen. Dies deutet auf eine stärkere Zunahme der internen Verluste im Vergleich zur dynamischen Steifigkeit der Mischungen mit steigendem ES247-Anteil hin. Das Füllstoffnetzwerk interagiert effektiver mit der Polymermatrix. Wie erwartet ändert sich die Glasübergangstemperatur nicht mit der Variation der Füllstoffkonzentration [138]. Die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung hat also keinen Einfluss auf den Glasübergang, der nur durch das eingesetzte Polymer bestimmt wird.

Die Verstärkung, die durch Zugversuche überprüft wurde, zeigt keine signifikanten Änderungen und dennoch ein leicht verbessertes Verhalten der EPDM-Elastomermatrix durch ES247. Die Messungen sind in Abbildung 99 gezeigt. Zwar fällt die Reißdehnung für kleinere Füllgrade niedriger aus als beim N550, bleibt aber ab einem Füllstoffgehalt von ca. 50 phr auf gleichem Niveau. Die Reißfestigkeit bzw. Reißspannung hingegen nimmt leicht zu. Die Perkolationschwelle ist für ES247 zu niedrigeren Füllgraden verschoben und unterstreicht nochmals die erhöhte Struktur der Rußagglomerate des ES247. Dies ist vor allem an Messungen mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr (grüne Kurve) zu erkennen, bei dem eine stärkere Zunahme der Reißfestigkeit gegenüber 40 phr (rote Kurve) erkennbar ist. Beim N550 müssen 60 phr (blaue Kurve) eingesetzt werden, um denselben Effekt erreichen zu können.

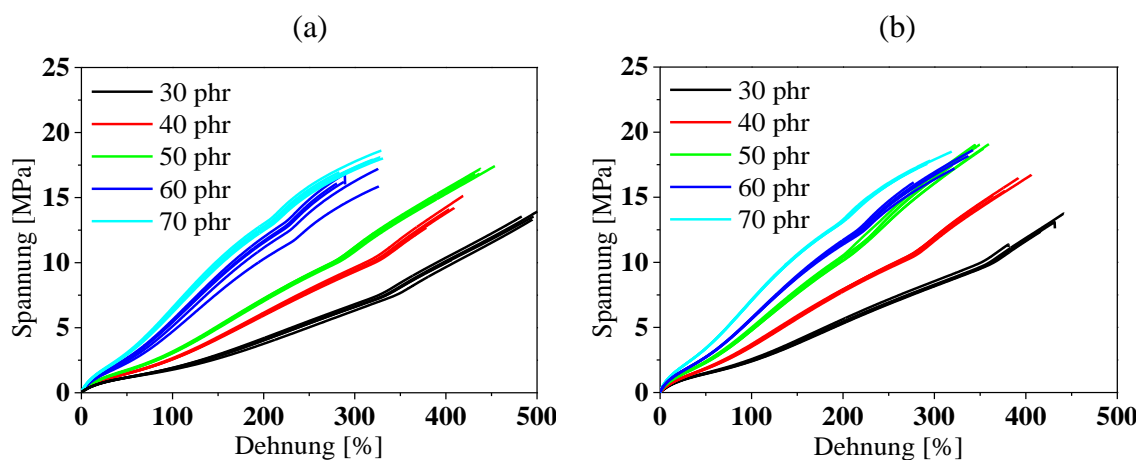


Abbildung 99: Zug-Dehnung-Messungen der EPDM-Mischungen mit N550 (a) und ES247 (b).

Anhand der physikalischen Untersuchungen haben wir nun gesehen, dass der Einsatz von Rußen mit hoher Struktur in einem EPDM-Kautschuk zur Reduzierung der Füllstoffkonzentration bei gleichbleibenden Eigenschaften führt. Der Unterschied liegt in diesem Fall bei 20%. Als nächstes schauen wir uns das Reibverhalten dieser EPDM-Systeme an.

Reibeigenschaften

Die Reibeigenschaften werden in erster Linie für Proben gleicher Härte miteinander verglichen (siehe Tabelle 9), um den Einfluss der modifizierten Struktur des Rußes auf das Reibverhalten zu überprüfen. Die Untersuchungen wurden auf einer Stahloberfläche

durchgeführt, da solche Reibkombinationen häufig in der Praxis zu finden sind. Die Versuche fanden unter trockenen Bedingungen bei 20°C und einer Last von 24 kPa statt. Die Geschwindigkeit wurde zwischen $5\text{ }\mu\text{m/s}$ und 15 mm/s variiert, um die durch Reibung induzierten thermischen Effekte minimal zu halten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 100 aufgeführt.

Für alle Füllstoffkonzentrationen nimmt der Reibkoeffizient im gemessenen Bereich mit der Geschwindigkeit zu. Dieses Verhalten ist auf die viskoelastischen Eigenschaften des Gummis zurückzuführen. Die Scherspannung im Kontakt zwischen Elastomer und Stahloberfläche zeigt entsprechend der Abbildung 66 eine Zunahme unter trockenen Bedingungen. Die Reibwerte variieren dabei zwischen 0,4 bei niedrigen Geschwindigkeiten für hochgefüllte Elastomerproben und ca. 2 bei hohen Geschwindigkeiten für Proben mit weniger Ruß.

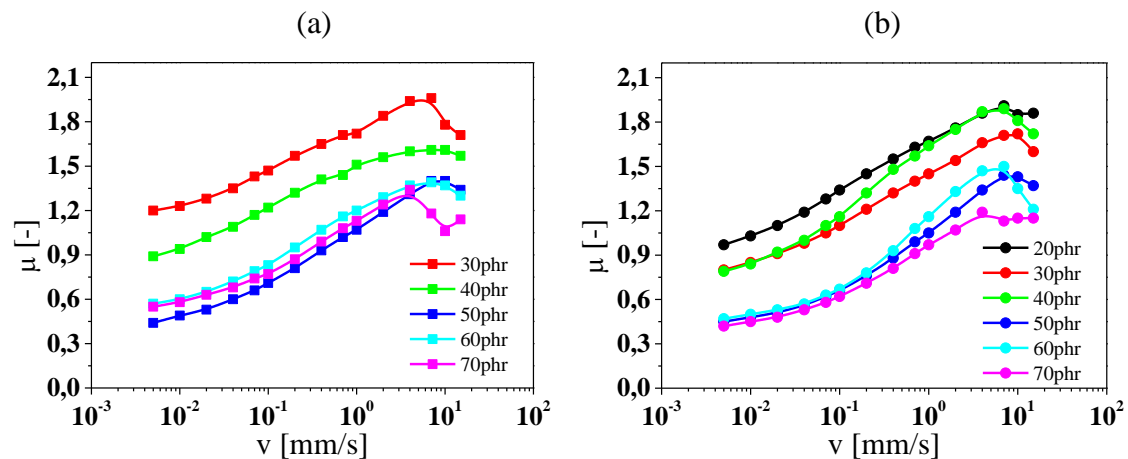


Abbildung 100: Ergebnisse der Reibuntersuchung an EPDM-Proben gefüllt mit N550 (a) und ES247 (b) mit unterschiedlichen Füllgraden auf trockener Stahloberfläche bei 20°C und einer Last von 24 kPa bzw. $0,24\text{ bar}$.

Des Weiteren ist festzustellen, dass der Reibkoeffizient für höhere Füllstoffkonzentrationen niedrigere Werte erreicht. Beide Füllstofftypen verhalten sich hierbei nahezu identisch. Die Werte sinken z.B. für kleine Geschwindigkeiten von 1,2 bei kleinen Füllgraden (30 phr N550) auf 0,4 bei hochgefüllten EPDM-Proben (70 phr N550). In erster Linie dominiert die Adhäsion bei trockenen Verhältnissen und niedrigen Geschwindigkeiten. Die Adhäsion ist wiederum stark von der realen Kontaktfläche zwischen Gummi und Substrat abhängig (siehe auch Gleichung (98)), welche infolge der Füllstoffzunahme abnimmt. Der Speichermodul (Abbildung 98) nimmt mit dem Füllstoffgehalt zu und resultiert in einem dynamisch steiferen Verhalten während eines Gleitvorgangs. Dies hat zur Folge, dass der Gummi nicht so tief in die Kavitäten der Substratoberfläche eindringen kann und diese weniger ausgefüllt werden. Die reale Kontaktfläche nimmt also ab. Daraus lässt sich ableiten, dass das Reibverhalten auf Stahl bei trockenen Bedingungen durch die Füllstoffkonzentration in der Elastomermischung signifikant beeinflusst wird. Die Messungen für die jeweilige Geschwindigkeit zeigen zudem einen minimalen Reibwert,

der sich ab einer bestimmten Steifigkeit der Probe einstellt. Obwohl die Steifigkeit der Elastomermaterialien zunimmt, gut an den Proben mit ES247 zu sehen, nimmt der Reibwert nicht mehr ab. In Abbildung 101 sind Reibwerte für 1 mm/s gegenüber dem Schubmodul bei 20°C dargestellt. Ab einer Steifigkeit von ca. $2,5 \cdot 10^6\text{ Pa}$ wird ein nahezu konstanter μ -Wert beobachtet. Die lokalen Anregungsfrequenzen im Kontakt sind dabei wesentlich höher als 1 Hz (DMA-Messfrequenz) und liegen typischerweise im Megahertzbereich [146]. Es ist davon auszugehen, dass dieses Verhalten sowohl von der Temperatur als auch von der aufgebrachten Last abhängt. Die Topographie der Substratoberfläche dürfte zudem auch einen starken Einfluss darauf haben.

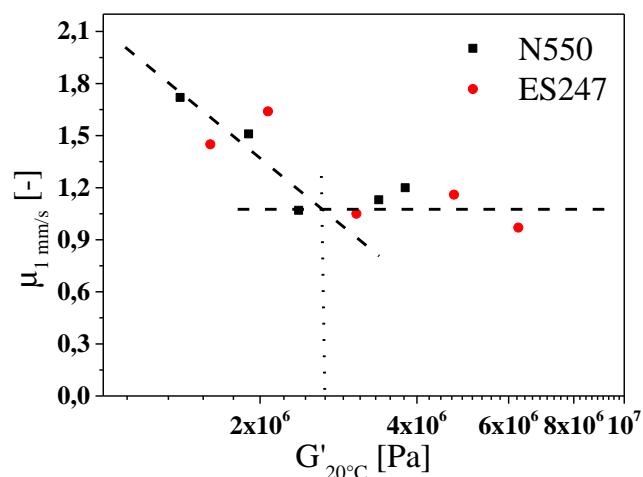


Abbildung 101: Darstellung der Reibwerte bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/s gegenüber dem Schubmodul bei 20°C . Für beide Füllstoffe (N550 und ES247) nimmt der Reibwert erst ab und bleibt nahezu konstant ab einem Modul von ca. $2,5 \cdot 10^6\text{ Pa}$.

Vergleicht man nun die beiden Rußsysteme gleicher Härte (10 phr weniger von ES247) miteinander, so stellt man fest, dass die Reibwerte bei ES247-Mischungen für Geschwindigkeiten bis ca. 2 mm/s niedriger als beim N550 sind, was auf eine niedrigere Scherspannung im Reibkontakt hindeutet; d.h. die adhäsionsinduzierte Energiedissipation während des Gleitvorgangs ist verringert. Dies ist auch im Einklang mit den gemessenen Rückprallwerten, die erniedrigte Verluste bei gleichbleibender Härte zeigen (Abbildung 97). Ab ca. 4 mm/s nimmt aber die Scherspannung zwischen den ES247-gefüllten Mischungen und der Stahloberfläche mit Geschwindigkeitszunahme stärker zu und resultiert in höheren Reibwerten im Vergleich zu den N550-Proben. Für höhere Geschwindigkeiten und damit höhere Anregungsfrequenzen scheint die Strukturmodifikation des Füllstoffes die Energieverluste zu erhöhen.

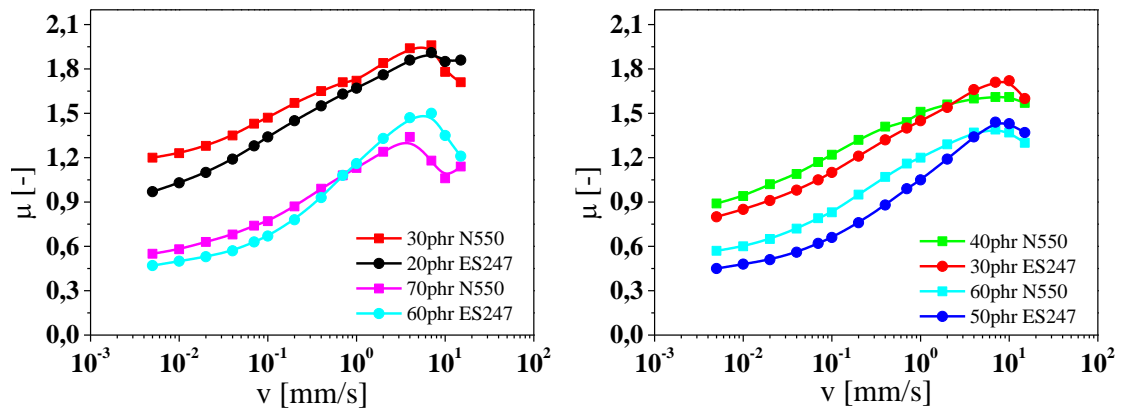


Abbildung 102: Darstellung des geschwindigkeitsabhängigen Reibkoeffizienten für EPDM auf trockenem Stahl; verglichen werden Proben gleicher Härte.

Eine weitere positive Eigenschaft des ES247 ist die Verbesserung des Abriebverhaltens. Das abgeriebene Volumen nach DIN-Norm ist in Abbildung 103 zu sehen und zeigt eine stetige Abnahme mit der ES247-Konzentration bis ca. 60 phr. Bei N550 hingegen bleibt der Abrieb unabhängig von der Konzentration und verhält sich wie ein inaktiver Füllstoff (siehe auch Abbildung 15). Dies resultiert aus der höheren Struktur sowie der damit verbundenen erhöhten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung des ES247 mit EPDM und ist im Einklang mit den Zug-Dehnung-Ergebnissen. Eine Korrelation zu ermittelten Reibwerten konnte nicht hergestellt werden.

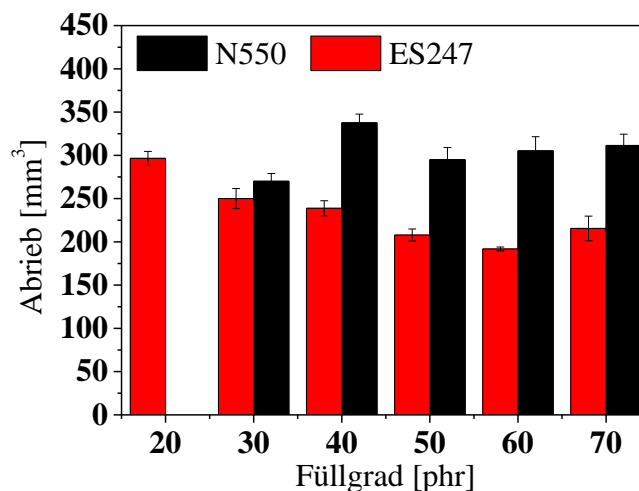


Abbildung 103: Der ES247 eingemischt in eine EPDM-Matrix zeigt bessere Abriebstabilität im Vergleich zum N550-Ruß.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch den Einsatz von hochstrukturierten Rußen in einer EPDM-Matrix das Reibverhalten in Hinblick auf die Energieeffizienz für niedrigere Relativgeschwindigkeiten verbessert werden kann. Durch die stärkere Strukturierung der Ruße wird die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erhöht, wodurch eine erniedrigte Menge bei gleichbleibender Härte eingesetzt werden kann. Dies führt zur Verminderung

der inneren Energiedissipation, die durch einen Rückpralltest sehr gut wiedergegeben und durch die DMA-Daten bestätigt wird. Als Folge sinken die Reibbeiträge. Für höhere Anregungszustände bei höheren Geschwindigkeiten hingegen sind keine Vorteile messbar, da in diesem Bereich das Polymer mehr dominiert. Es wurde sogar eine leichte Verschlechterung registriert.

6.3.2. Messungen an HNBR-Proben

Auch HNBR-Kautschuk wird für O-Ringe zur Abdichtung ruhender oder sich bewegend der Maschinen- und Anlagenteile gegenüber flüssigen und gasförmigen Medien eingesetzt. Im Kontakt kommt es bei statischen Anlagen zu Relativbewegungen mit sehr kleinen Geschwindigkeiten, wohingegen bei dynamischen Prozessen höhere Relativgeschwindigkeiten erzielt werden. Aber auch Walzenbeschichtungen aus HNBR stehen mit rauen Oberflächen (Keramiken) in Kontakt und unterliegen unterschiedlichen Schlupfgeschwindigkeiten beim Einlauf und Auslauf der beiden Rollen.

Betrachten wir die physikalischen Eigenschaften der verwendeten HNBR-Mischungen. Die Härte und die Werte für Rückprall sind in Abbildung 104 dargestellt. Wir stellen fest, dass die Härte, wie schon beim EPDM beobachtet, bei gleicher Füllstoffkonzentration für die ES247-Proben erhöht ist. Würde man die Härteerhöhung ausgleichen wollen, so müsste man ca. 5 bis 10 phr an N550 mehr in die Mischung hineingeben, um dieselben Shore A-Werte zu erhalten. Bei Rückprallelastizität hingegen sieht man kaum bis keine Unterschiede zwischen den verwendeten Rußtypen. In Anbetracht der Härteerhöhung ist eine Verminderung der Energiedissipation beim ES247 zu erwarten.

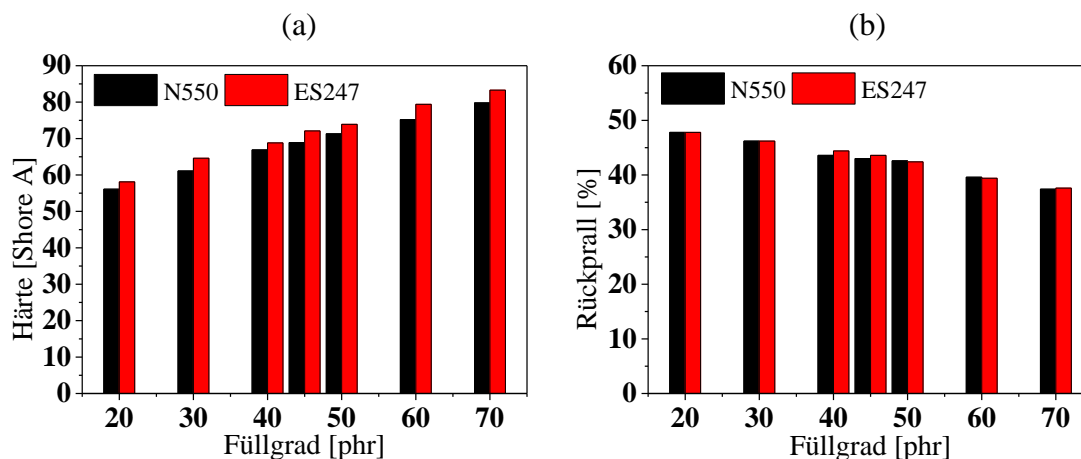


Abbildung 104: Härte- (a) und Rückprallwerte (b) für HNBR gefüllt mit verschiedenen Konzentrationen von N550 (schwarze Balken) und ES247 (rote Balken) im Vergleich.

In Abbildung 105 sind die Rückprallwerte gegenüber der Härte dargestellt. Durch den Einsatz gleicher Füllmenge von ES247 in einer HNBR-Mischung werden entweder höhere Rückprallwerte bei gleicher Härte oder härteres Material bei gleichem Rückprallverhal-

ten erzielt. Die Verbesserung ist qualitativ mit den EPDM-Proben vergleichbar, der Unterschied zwischen ES247 und N550 ist jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt. Damit ist der Einfluss der Strukturhöhung und damit der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung des EPDM gegenüber HNBR erhöht und kann effektiver dazu ausgenutzt werden die Energieeffizienz von Endprodukten zu steigern. Nichtsdestotrotz ist die Steigerung der Energieeffizienz bei H-NBR-Mischungen deutlich ausgeprägt.

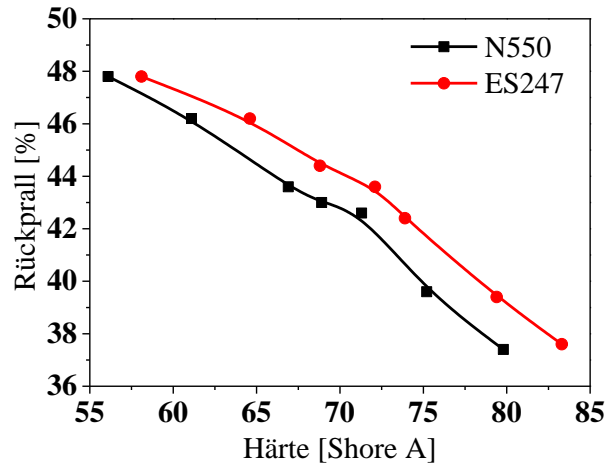


Abbildung 105: Gegenüberstellung der Härte und der Rückprallelastizität für N550 (schwarz) und EB247 (rot) gefüllte HNBR-Proben. Der ES247 zeigt höhere Rückprallwerte bei gleichbleibender Härte.

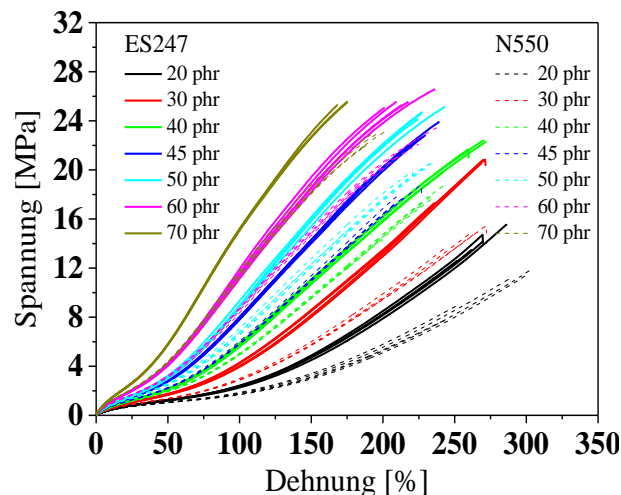


Abbildung 106: Spannung – Dehnungskurven für HNBR gefüllt mit unterschiedlichem Füllgrad an N550 (gestrichelte Linien) und ES247 (durchgezogene Linien). Im Vergleich reagieren die ES247-Proben steifer im Vergleich zu den N550-Proben.

Beim quasistatischen Zugversuch – gezeigt in Abbildung 106 – ist gut zu erkennen, dass die Proben gefüllt mit ES247 höhere Spannungen bei gleicher Dehnung und gleicher Füllstoffkonzentration erreichen. Selbst beim Vergleich zwischen Proben gleicher Härte liefern die ES247-Mischungen höhere Spannungswerte. Der Unterschied nimmt mit der

Füllstoffkonzentration zu, so dass bei höher gefüllten Proben der Unterschied für größere Dehnungen mehr als 10 phr beträgt (vergleiche 60 phr ES247 vs. 70 phr N550).

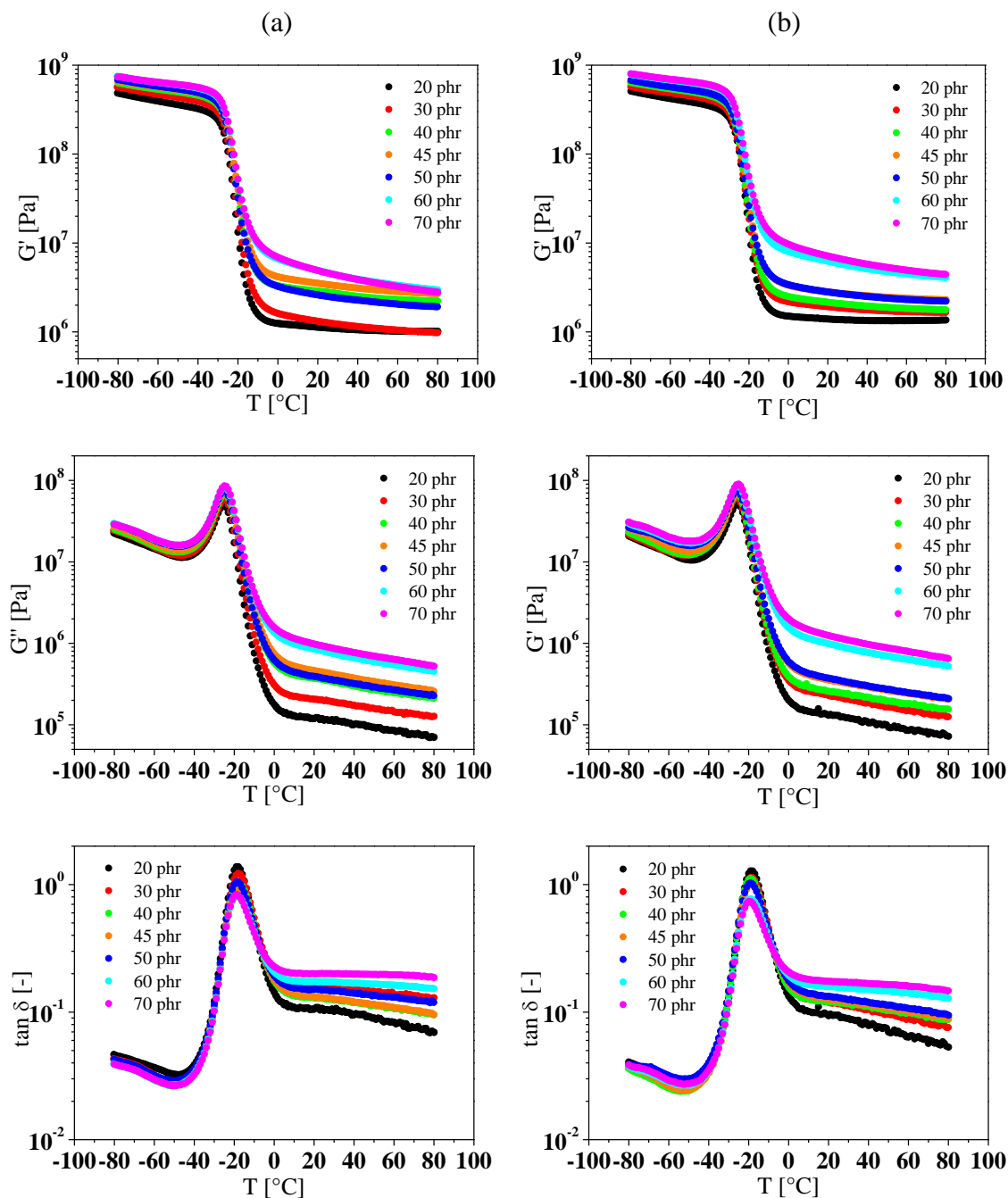


Abbildung 107: Gezeigt sind Speicher- und Verlustmodul sowie Verlustwinkel ($\tan(\delta)$) der HNBR-Mischungen gefüllt mit N550 (a) und EB247 (b).

Die dynamisch-mechanische Analyse zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den beiden verwendeten Rußen. Sowohl für N550 als auch für ES247 nehmen Speicher- und Verlustmodul im viskoelastischen Bereich (-10°C bis 80°C) mit der Füllstoffkonzentration zu. Auch der Abfall des Speichermoduls mit der Temperatur ist stärker für höher gefüllte Systeme ausgeprägt. Die Mischungen gefüllt mit ES247 verhalten sich vergleichbar

mit den EPDM-Proben. Der Speichermodul nimmt etwas schneller mit dem Füllgrad zu und das Maximum des Verlustwinkels hat einen stärkeren Abfall.

Wie wir anhand des HNBR-Systems sehen, sind die Effekte kommend aus der Strukturierung des Rußes auch vom eingesetzten Polymertyp abhängig. Zwar zeigt das HNBR-System eine Verbesserung durch ES247, diese fällt aber nicht ganz so stark wie beim EPDM aus. Wie sich das Reibverhalten ändert, ist im Folgenden gezeigt.

Reibeigenschaften

Reibexperimente anhand von HNBR-Prüfkörper wurden auf der Granitoberfläche A durchgeführt, um Kontakte mit rauen Keramiken nachzustellen. Der Unterschied zwischen den Rußen und der Füllstoffkonzentration wurden unter trockenen und nassen (5%-Seifenwasserlösung) Bedingungen ermittelt, um den Einfluss auf die Adhäsions- sowie auf die Hysteresereibung abzubilden. Auch hier wurden niedrige Geschwindigkeiten gewählt, um Reiberwärmung minimal zu halten.

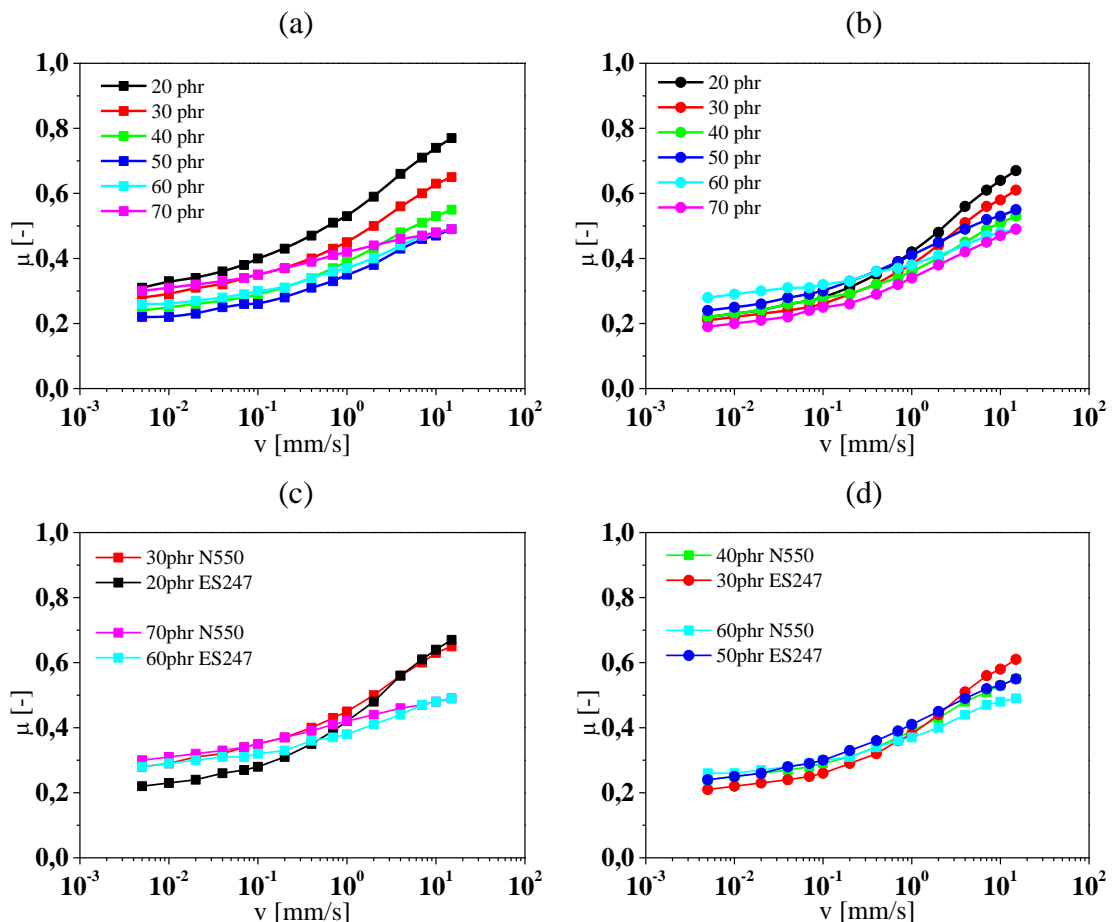


Abbildung 108: Darstellung der Reibkoeffizienten für HNBR-Proben in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration auf einer Granitoberfläche mit 5%-Seifenwasser; gezeigt sind Proben mit N550 (a), ES247 (b) sowie Proben gleicher Härte im Vergleich (c), (d).

Reibergebnisse mit einer 5%-Seifenwasserlösung sind in Abbildung 108 dargestellt. Mit zunehmender Füllstoffkonzentration nimmt der Reibkoeffizient im Bereich hoher Geschwindigkeiten ab und für niedrigere Geschwindigkeiten wird tendenziell eine Zunahme beobachtet. Qualitativ wird für beide Ruße dieses Verhalten gefunden. Eine stärkere Variation mit der Füllstoffkonzentration vor allem bei höheren Geschwindigkeiten ist für die N550-Systeme erkennbar. Eine gute Übereinstimmung lässt sich beim Vergleich zwischen Reibkoeffizient und dem Verlustfaktor $\tan(\delta)$ finden. Für beide Rußsysteme sind die Ergebnisse in Abbildung 109 gezeigt. Die Korrelation ist nur für höhere Füllgrade gegeben. Für niedrigere Füllstoffkonzentrationen ist ein gegenläufiger Trend zu sehen, der vor allem bei höheren Temperaturen für den N550 zu beobachten ist (Abbildung 109 (a)). Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Reibkoeffizienten und dem Verlustfaktor finden. Die Skalierung für beide Rußtypen ist dabei gleich. Eine Verschiebung zwischen N550 und ES247 tritt aber auf, die für den hochstrukturierten Ruß zu niedrigeren $\tan(\delta)$ -Werten bei hohen Temperaturen und zu höheren $\tan(\delta)$ bei niedrigeren Temperaturen führt. Es ist davon auszugehen, dass bei moderaten Temperaturen und entsprechender Geschwindigkeit beide Rußtypen auf der gleichen Kurve verlaufen.

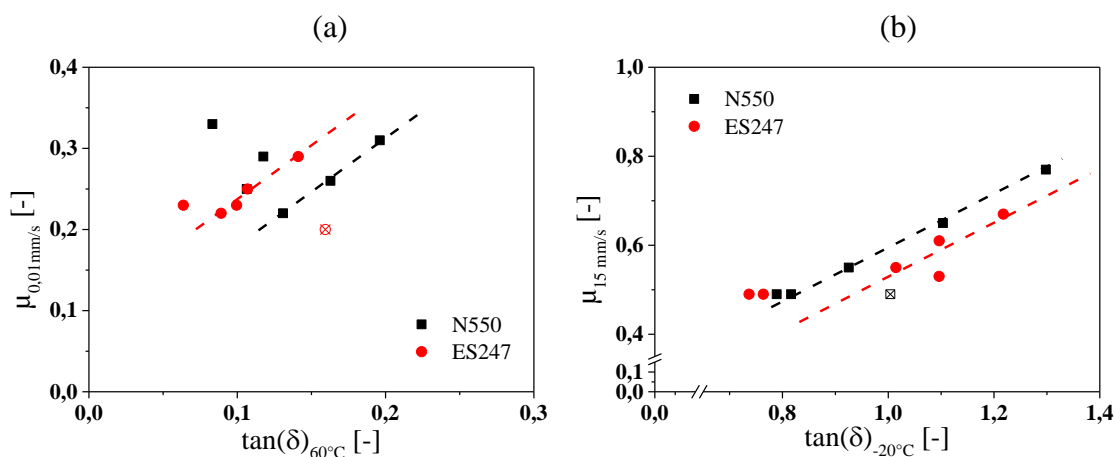


Abbildung 109: Korrelation zwischen dem Reibkoeffizienten bei verschiedenen Geschwindigkeiten und $\tan(\delta)$ bei unterschiedlichen Temperaturen. In (a) wird μ bei kleiner Geschwindigkeit von $0,01 \text{ mm/s}$ mit $\tan(\delta)$ bei hoher Temperatur von 60°C verglichen. (b) zeigt eine gute Korrelation zwischen μ bei 15 mm/s und $\tan(\delta)$ am Glasübergangspunkt $T \sim -20^\circ\text{C}$. Messpunkte mit einem Kreuz wurden nicht berücksichtigt.

Aus der Sicht der Energieeffizienz bedeutet das, dass bei höheren Temperaturen bzw. langsamere Relativbewegungen der ES247 weniger Reibenergie in Wärme umsetzt. Bei niedrigeren Temperaturen bzw. schnelleren Geschwindigkeiten dagegen agieren die ES247-HNBR-Mischungen energetisch ineffizienter, d.h. die Kurve verschiebt sich zu höheren $\tan(\delta)$ -Werten. Auch der Vergleich von Proben gleicher Härte bestätigt die Vermutung, dass der modifizierte Ruß ES247 nur bis zu einer Geschwindigkeit von ca.

3 mm/s ein energieeffizientes Reibverhalten zeigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 108 (c) und (d) gegenübergestellt.

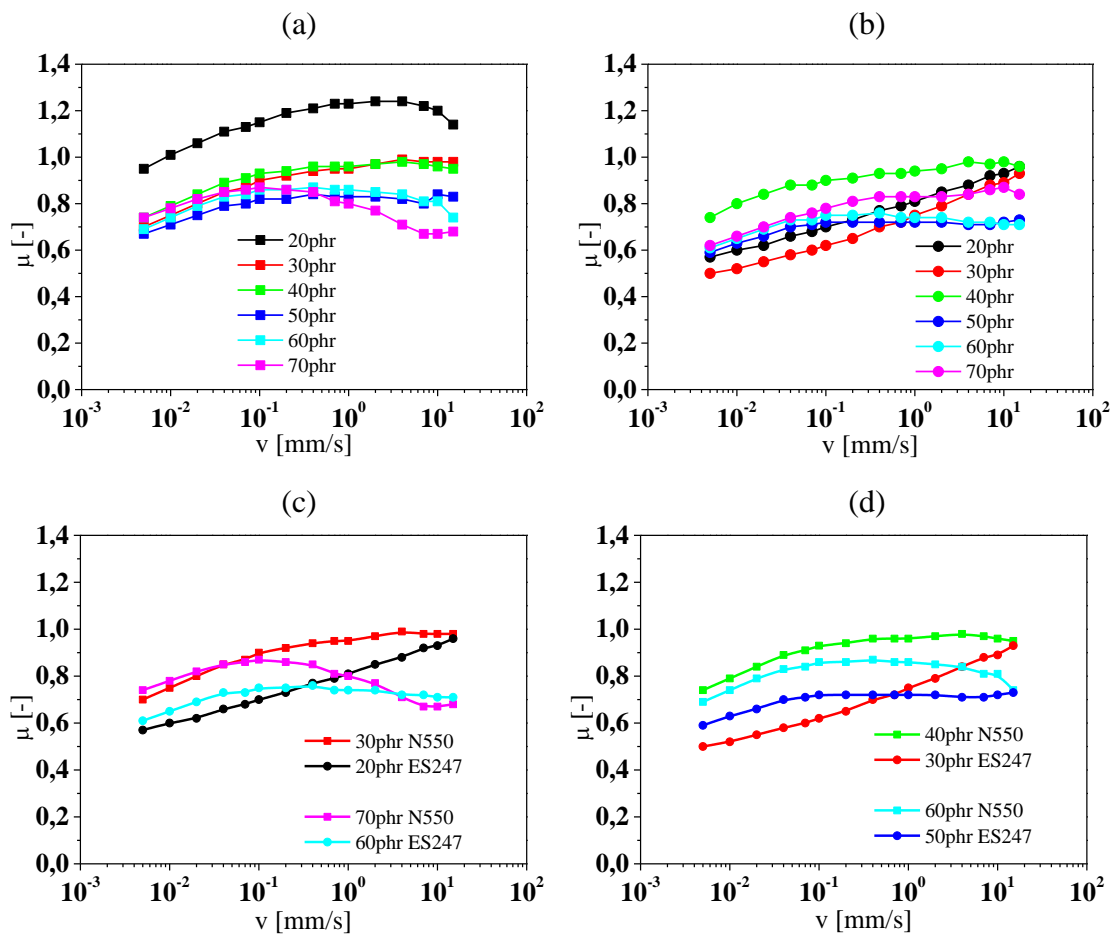


Abbildung 110: Reibergebnisse der HNBR-Proben mit N550 (a) und ES247 (b) auf trockenem Granit A und 20°C und Vergleich Proben ähnlicher Härte (c) und (d).

Unter trockenen Bedingungen zeigt die Variation der Füllstoffkonzentration ein differenziertes Reibverhalten (siehe Abbildung 110). Äquivalent zu den Ergebnissen für EPDM ist bei N550-HNBR-Proben mit Füllstoffzunahme teilweise starke Abnahme der Reibwerte festzustellen. Dies kann im gesamten gemessenen Geschwindigkeitsbereich beobachtet werden. Da der adhäsive Reibbeitrag hier dominiert, liegt es nahe, dass mit zunehmender Füllstoffkonzentration die effektive Oberfläche, die noch in Kontakt mit dem Substrat steht, abnimmt. Dadurch nimmt auch der ermittelte Reibkoeffizient ab. Die ES247-Mischungen zeigen hingegen keine klare Tendenz. Für kleine Geschwindigkeiten nehmen die Reibwerte erst zu und schließlich wieder ab, wohingegen bei höheren Geschwindigkeiten die Reibkoeffizienten mit dem Füllgrad abnehmen (Abbildung 110 (b)). Die Vermutung liegt nahe, dass nicht nur die Kontaktfläche sich ändert, sondern auch die Oberflächenspannung durch die Zugabe von ES247 modifiziert wird. Es gilt jedoch für alle Konzentrationen, dass die Reibwerte für N550 höher sind oder auf demselben Niveau liegen im Vergleich zu den Werten für ES247. Auch der Vergleich zwischen Proben ähn-

licher Härte zeigt einen deutlichen Vorteil für ES247. Die Ergebnisse sind in Abbildung 110 (c) und (d) aufgeführt. Auch die extrahierten adhäsiven Beiträge, die der Differenz zwischen Trockenreibung und Reibwerten mit 5%-Seifenlösung entsprechen, deuten darauf hin. Die Ergebnisse sind in Abbildung 111 (a), (b) gezeigt und wurden für Proben gleicher Härte miteinander verglichen (c), (d).

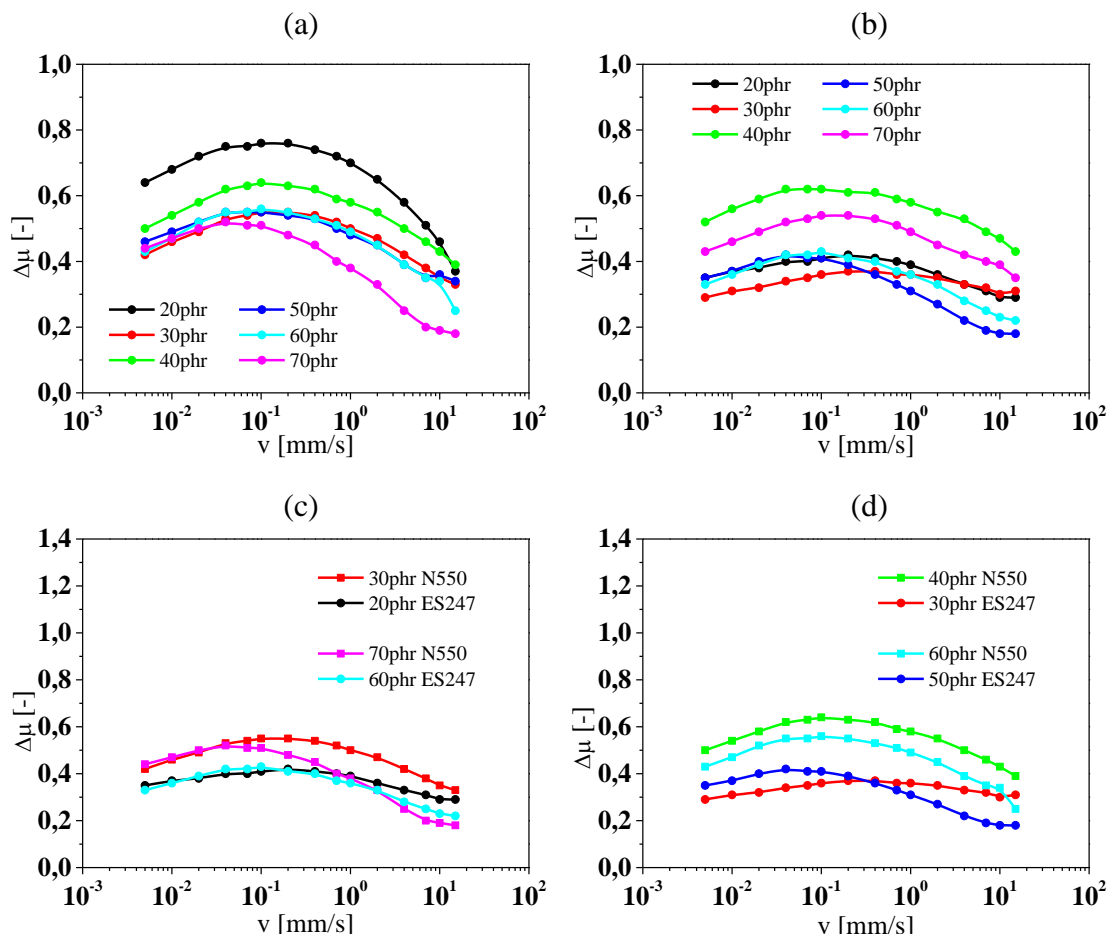


Abbildung 111: Differenz $\Delta\mu$ zwischen Trockenmessungen und Ergebnissen bei 5%-Seifenwasser bestimmt für N550-Proben (a) und ES247 (b) auf Granit A bei 20°C belastet mit 24kPa . Vergleich zwischen Proben gleicher Härte (c) und (d).

Aus der Sicht der Trockenreibung, sehen wir also für HNBR eine deutliche Absenkung der Reibwerte für kleinere Füllstoffkonzentrationen und damit eine Reduzierung der nötigen Energie, um einen Reibprozess aufrecht zu erhalten. D.h. bei gleicher Füllstoffmenge ist ES247 bei niedrigen Konzentrationen energieeffizienter. Bei Betrachtung von Proben gleicher Härte sind die Vorteile für ES247 im mittleren Konzentrationsbereich zu finden. Hier dominiert die Adhäsionsreibung, die bis ca. 40% niedriger bei ES247 ausfällt; Vergleiche dazu Ergebnisse für 40phr N550 und 30phr ES247 in Abbildung 111 (d).

Die bessere Abriebstabilität der ES247 gefüllten Mischungen, die bei den EPDM-Proben gefunden wurde, ist auch für die HNBR-Proben festzustellen. Die Messungen sind in Ab-

bildung 112 gezeigt. Der Unterschied für Systeme mit hohem Rußanteil ist am stärksten ausgeprägt. Bei 20 phr ist sogar die N550-Probe leicht im Vorteil und bei 30 phr ist kein Unterschied gegeben. Für höhere Konzentrationen erzeugen die ES247-Proben weniger Abrieb.

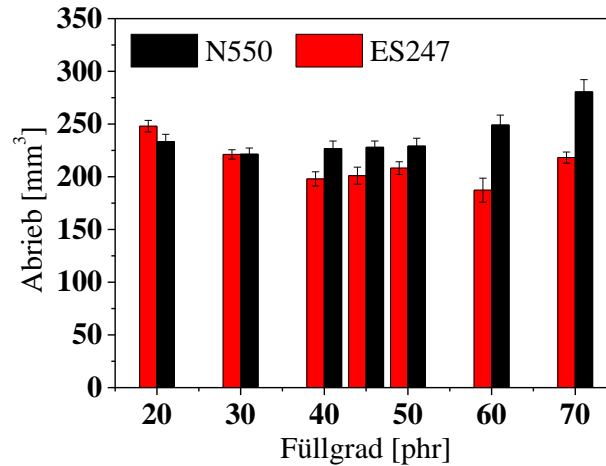


Abbildung 112: Bestimmung des Abriebs nach DIN 53516 von HNBR-Prüfkörpern mit N550 und ES247.

Auch für das HNBR-Polymersystem lässt sich daraus folgern, dass die Modifizierung der Rußstruktur sich positiv auf die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung auswirkt. Sowohl die Stabilität als auch die Energieeffizienz kann so verbessert werden. Oder aber es können kleineren Mengen vom ES247 eingesetzt werden, um äquivalente physikalische Eigenschaften zu erzielen. Darüber hinaus zeigen die ES247-Proben eine Erniedrigung der Hysteresereibung (5%-Seifenwasserlösung) bei kleineren Geschwindigkeiten bis 3 mm/s und eine Erniedrigung der Trockenreibung, wenn man Proben gleicher Härte miteinander vergleicht. Bei höheren Geschwindigkeiten sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Unter dem Aspekt der Energieeffizienz arbeiten die ES247-Mischungen deutlich effektiver, da auch der Abrieb teilweise um 25% gesenkt werden kann.

6.3.3. Messungen an NR/BR - Blends

Als drittes Polymersystem wird ein NR/BR-Blend untersucht. NR/BR-Blends werden vorzugsweise für Transportbänder eingesetzt, die über lange Strecken schwere Lasten wie Erdabbauprodukte transportieren. Dabei ist es sehr wichtig, dass die dissipativen Verluste, die durch Reibung hervorgerufen werden, möglichst klein gehalten werden, um Energie zu sparen. Wie für EPDM- und HNBR-Mischungen soll dieses durch den Einsatz von strukturmodifizierten Rußen optimiert werden.

Anhand von Härtemessungen und Bestimmung der Rückprallelastizität wurden die Mischungen unterschiedlicher Rußkonzentration zunächst grundcharakterisiert. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 113 zusammengefasst.

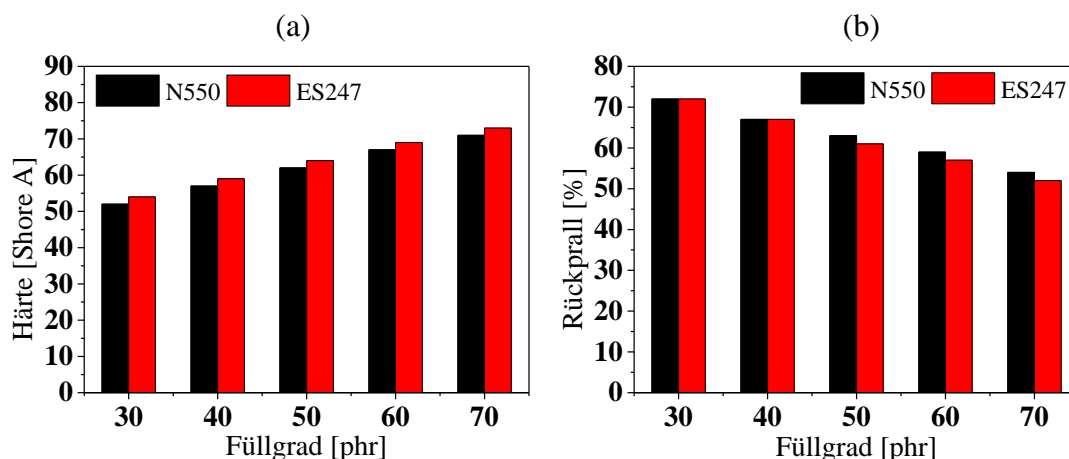


Abbildung 113: Gezeigt ist die Härte nach Shore A (a) und die Rückprallelastizität (b) von NR/BR-Blends gefüllt mit N550 und ES247.

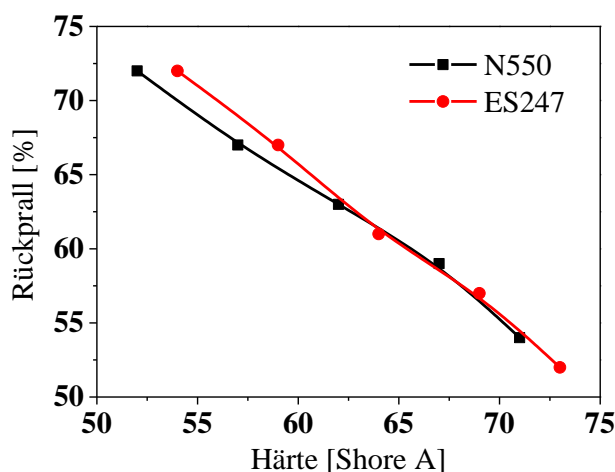


Abbildung 114: Vergleich der Rückprallwerte von N550 (schwarz) und ES247 (rot) eingemischt in ein NR/BR-Blend in Abhängigkeit der Härte. Es sind nur leichte Unterschiede mit einem kleinen Vorteil für den ES247 bei niedergefüllten Proben zu erkennen.

Die Härte fällt für die ES247-Proben bei gleicher Füllstoffkonzentration etwas höher aus und die Rückprallwerte sind niedriger im Vergleich zu N550. Im Rückprall-Härte-Diagramm Abbildung 114 ist dies verdeutlicht dargestellt. Beide Ruße verlaufen näherungsweise auf einer Kurve. Es gibt also keine Veränderung des Rückprallverhaltens bei gleichbleibender Härte zwischen den beiden Rußen. Es ist zu vermuten, dass aufgrund von hohen Scherkräften, die typischerweise bei NR-Mischungen während des Mischens in einem Innenmischer auftreten, die Struktur des ES247 weitestgehend abgebaut wird, so dass keine signifikante Materialveränderung auftritt. Ein zusätzliches Indiz dafür ist die Tatsache, dass dieser Effekt vor allem für höhere ES247-Konzentrationen auftritt. Für Konzentrationen unterhalb von 50 phr ist eine leichte Verbesserung sichtbar. Es kann aber eine geringe Menge von ES247 eingesetzt werden kann, um das gleiche Eigenschaftsspektrum zu erreichen. Der Vorteil liegt hier bei ca. 5phr. Eine zusätzliche Redu-

zierung der Dissipation wird aber nicht erreicht. Es ist zu erwarten, dass auch andere Materialeigenschaften ähnliche Ergebnisse liefern.

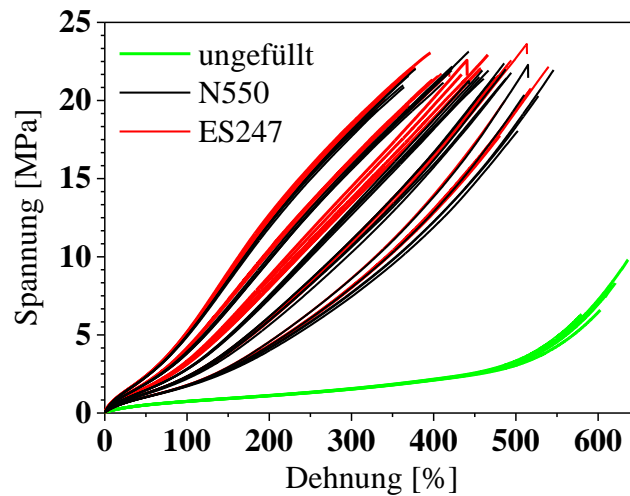


Abbildung 115: Spannung-Dehnungskurven der NR/BR-Blends verstärkt durch N550 und ES247 mit systematisch steigendem Füllstoffgehalt. Gezeigt ist auch die ungefüllte Probe (grün).

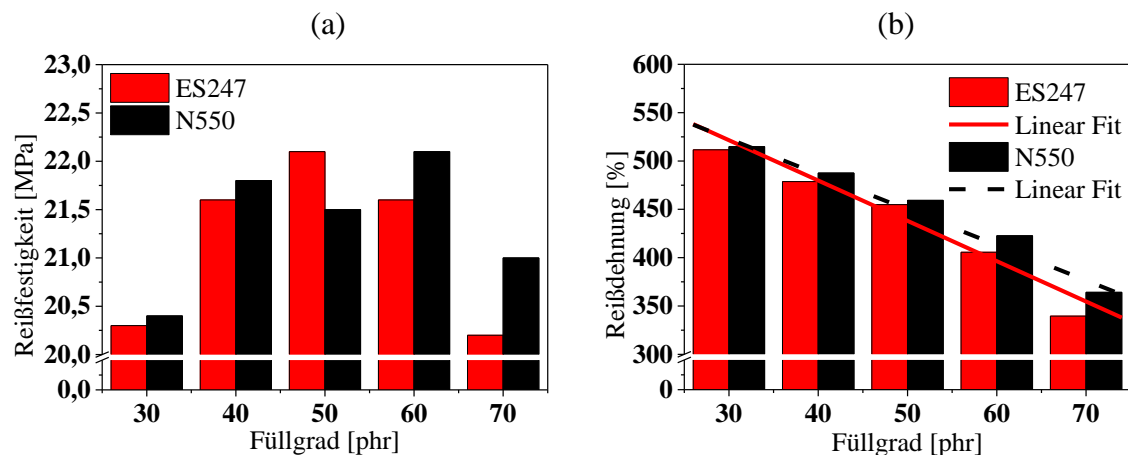


Abbildung 116: Vergleich der Reißfestigkeit und -dehnung zwischen N550 und ES247 gefüllten NR/BR-Proben. N550 Proben zeigen besseres Zugverhalten.

Die Ergebnisse der Zugversuche – abgebildet in Abbildung 115 – untermauern die Resultate aus den Härte- und Rückprallmessungen. Bei gleicher Füllstoffkonzentration weisen die ES247-Proben nur eine leichte Erhöhung der Spannungswerte auf. Dabei verringert sich jedoch sowohl die Reißdehnung als auch die Reißfestigkeit im Vergleich zu den N550-Proben (Abbildung 116). Eine Ausnahme stellt die 50 phr N550-Probe dar. Diese zeigt zwar eine erhöhte Reißdehnung, aber eine geringe Reißfestigkeit gegenüber der ES247-Mischung gefüllt ebenfalls mit 50 phr. Eine Probenschwankung ist hier nicht auszuschließen. Unabhängig vom eingesetzten Füllstoff verhalten sich beide Rußtypen aktiv verstärkend (siehe dazu auch Abbildung 15). Mit Zunahme der Füllstoffkonzentration

wird eine optimale Reißfestigkeit bei ca. 50 phr gefunden. Die Reißdehnung hingegen nimmt sukzessive mit dem Rußgehalt ab. Auch in den Zugversuchen kann die Strukturmodifizierung keine Vorteile für den ES247-Ruß liefern. Eine Verschlechterung der Reißdehnung und der Reißfestigkeit von ca. 3% kann für alle Konzentrationen (ausgenommen 50 phr) beobachtet werden.

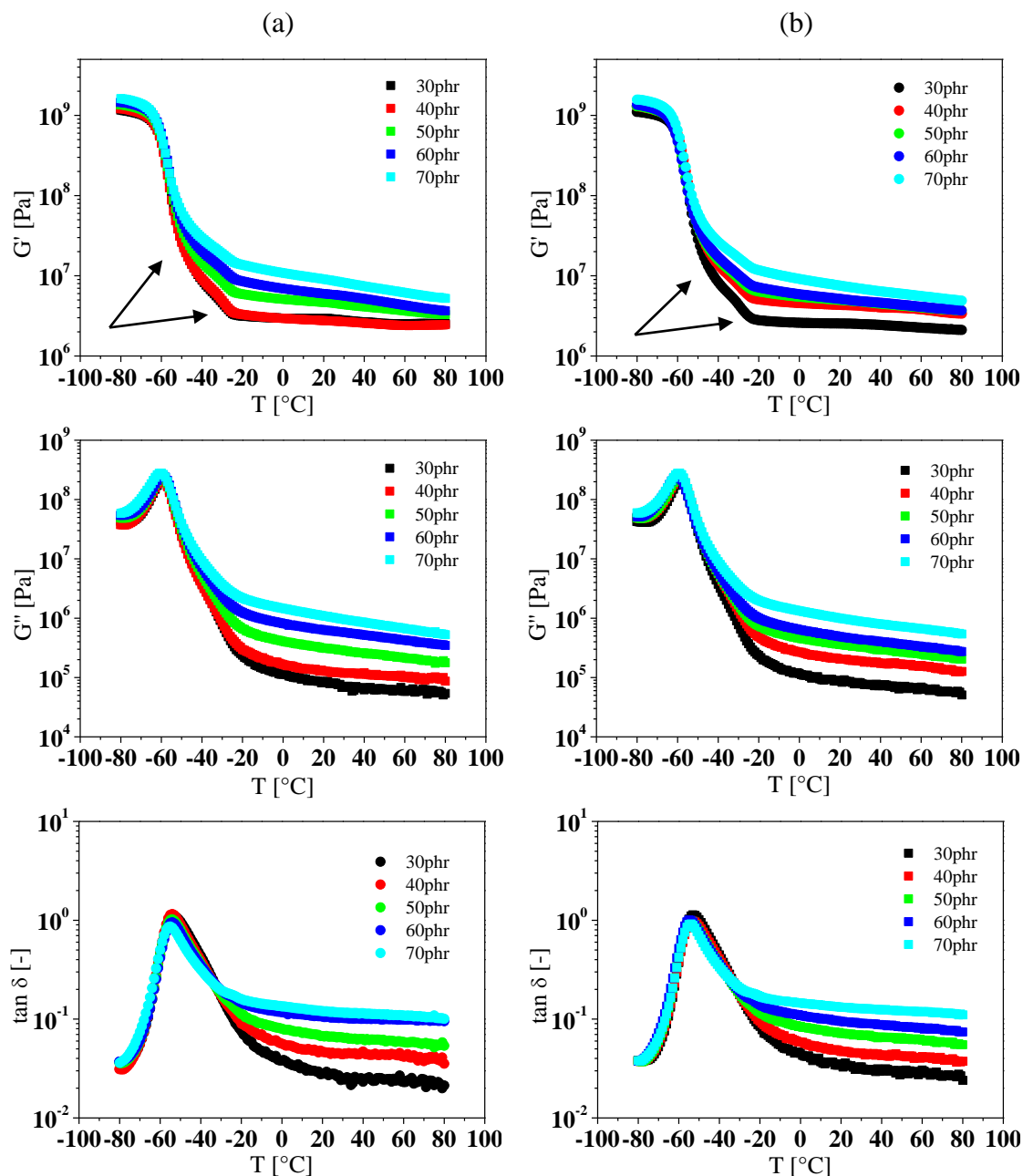


Abbildung 117: Darstellung der Moduln und des Verlustfaktors für das Blendsystem NR/BR gefüllt mit N550 (a) und ES247 (b). Die starken Änderungen im Glasübergangsbereich, die durch Pfeile gekennzeichnet sind, sind auf die Kristallisation bzw. Kristallaufschmelzung des BRs zurückzuführen.

Die Messungen der temperaturabhängigen Moduln und des Verlustfaktors sind in Abbildung 117 dargestellt. Durch die Verwendung eines hoch-cis BR, der bei Temperaturen unterhalb von -20°C kristallisiert, wird eine stärkere Erhöhung des Speichermoduls in diesem Temperaturbereich beobachtet. Dies äußert sich in den Messkurven als eine ausgeprägte „Schulter“ neben dem durch den NR dominierten Glasübergang, der für diese Mischungen bei etwa -55°C liegt. Gekennzeichnet ist der Einfluss der kristallinen Phase durch Pfeile in Abbildung 117. Auch der Verlustmodul zeigt in diesem Temperaturbereich erhöhte Werte. Die Kristallisierung verläuft nicht spontan, sondern wird durch lokale Kristallkeime initiiert. Die Kristallite wachsen mit einer Temperaturerniedrigung und wirken wie verstärkende Füllstoffe in der weicheren Polymermatrix. Der Speichermodul steigt und die aus der inneren Reibung der Polymerketten untereinander kommenden Verluste nehmen zu. Bei höheren Temperaturen dominieren dagegen die Ruße. Mit der Konzentrationszunahme von N550 bzw. ES247 ist, wie schon bei EPDM und HNBR, eine Erhöhung des Speicher- und des Verlustmoduls zu beobachten. Die Wirkung beider Ruße ist dabei sehr ähnlich, es sind kaum Unterschiede festzustellen. Im Rahmen der Messgenauigkeit und Probenstreuung sind keine Vorteile des ES247 mit Bezug auf Energieeffizienz zu erkennen. Ein ähnliches Ergebnis ist auch für die Reibuntersuchungen zu erwarten, da Reibphänomene stark durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomermaterials bestimmt sind.

Reibeigenschaften

Anders als bei Reibuntersuchungen für die HNBR- und EPDM-Mischungen wurden die Reibmessungen für das NR-BR-Blend sowohl auf Stahl als auch auf Granit A durchgeführt. Auf beiden Oberflächen wurde nass (5% Seifenwasser) und trocken gemessen. Die Bedingungen wurden zum Vergleich beibehalten. Die Temperatur wurde im Rahmen der Messgenauigkeit auf 25°C gehalten und der Druck auf 24 kPa eingestellt. Die Reibkraft wurde geschwindigkeitsabhängig registriert und so der Reibkoeffizient bestimmt. Ergebnisse auf der Stahloberfläche sind in Abbildung 118 gezeigt.

Bei Messungen mit 5%-Seifenwasser kann im gemessenen Geschwindigkeitsbereich eine stetige Erhöhung des Reibkoeffizienten beobachtet werden. Der Reibwert nimmt von ca. 0,15 bei kleinen bis 0,35 bei hohen Geschwindigkeiten zu. Die Ergebnisse werden der Hysteresereibung zugeordnet und erreichen ein Maximum vermutlich bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten um 80 mm/s . Zwischen den beiden Ruß-Systemen ist dabei kein charakterisierender Unterschied festzustellen. Der Einfluss der Rußzunahme wirkt sich reduzierend auf den Reibkoeffizienten aus. Dies ist auf den ersten Blick kontrovers, da durch die Zugabe von verstärkenden Füllstoffen die inneren Verluste sich erhöhen und zu höheren Reibbeiträgen führen sollten. Auch der Verlustmodul, der mit dem dissipativen Anteil korreliert ist, weist darauf hin. Es sollte aber nicht außer Acht gelassen werden, dass durch die Zugabe von Füllstoffen auch die Steifigkeit des Materials ansteigt. Damit wird das Elastomer bei gleichbleibender Last weniger stark verformt und das deformierte Volumen nimmt ab. Für sinusoidale Oberflächen z.B. skaliert der Reibwert linear mit

dem Verlustmodul E'' sowie deformiertem Volumen V und quadratisch mit der Deformationsamplitude ε ; d.h. $\mu \sim V \cdot E''(\omega, \varepsilon) \cdot \varepsilon^2$. In erster Näherung kann eine antiproportionale Beziehung zwischen dem Speichermodul E' und dem deformiertem Volumen $V \sim 1/E'$ sowie Dehnung $\varepsilon \sim 1/E'$ gefunden werden; $\mu \sim E''/E'^3$. Damit skaliert der Reibkoeffizient stärker antiproportional mit der Steifigkeit der Probe gegenüber der Dissipation und nimmt deshalb ab. Wie später zu sehen sein wird, hängt das Verhalten auch von der eingesetzten Oberfläche ab (siehe Abbildung 119 (a, b)).

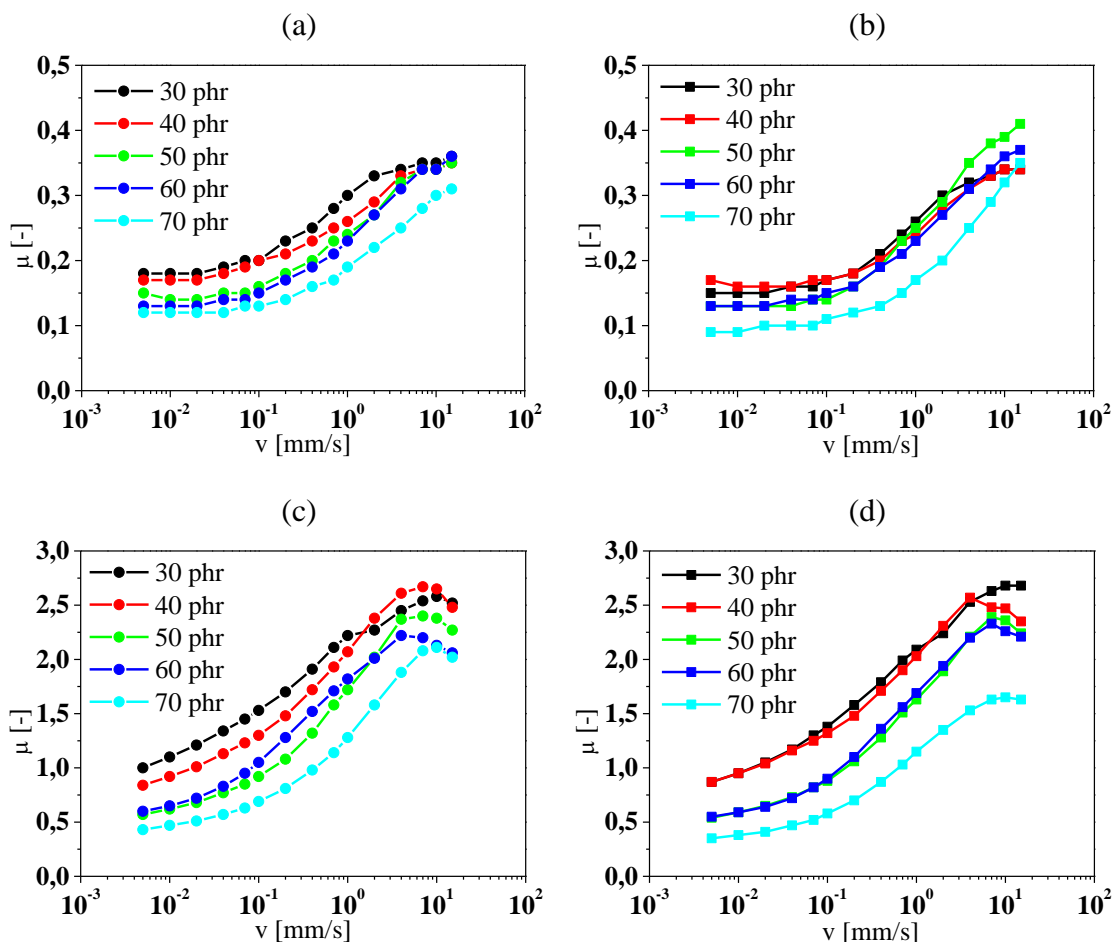


Abbildung 118: Messungen der NR/BR-Proben gefüllt mit N550 (a, c) und ES247 (b, d) auf nassem (5% Seifenwasser) (a, b) und trockenem Stahl (c, d) bei 20°C und einer Last von 24kPa .

Auch unter trockenen Bedingungen kann eine Zunahme des Reibkoeffizienten mit steigender Geschwindigkeit registriert werden. Das Maximum ist jedoch gegenüber den Messungen mit Seifenwasser deutlich erhöht und zeigt eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Geschwindigkeiten. Das Reibmaximum liegt bei etwa 10 mm/s . Die Verschiebung gegenüber Hysteresemaximum ist auf die höheren Anregungsfrequenzen, die bei einem Abschälvorgang auftreten, zurückzuführen. Das Elastomer erreicht schon bei niedrigeren Geschwindigkeiten das Dissipationsmaximum. Im betrachteten Geschwindigkeitsbereich variiert der Reibkoeffizient zwischen 0,5 sowie 2,5 und hängt stark vom

Rußgehalt ab. Das durch Adhäsion dominierte Reibverhalten nimmt mit der Füllstoffkonzentration ab. Dies ist die Folge der Abnahme der realen Kontaktfläche zwischen Elastomer und Substrat aufgrund der Steifigkeitserhöhung durch Füllstoffzugabe. Schon bei den Proben mit EPDM konnte ein äquivalentes Reibverhalten festgestellt werden (siehe Abbildung 100). Im Gegensatz zum EPDM unterscheiden sich die beiden Ruß-Typen im Rahmen der Messungsgenauigkeit jedoch nicht voneinander.

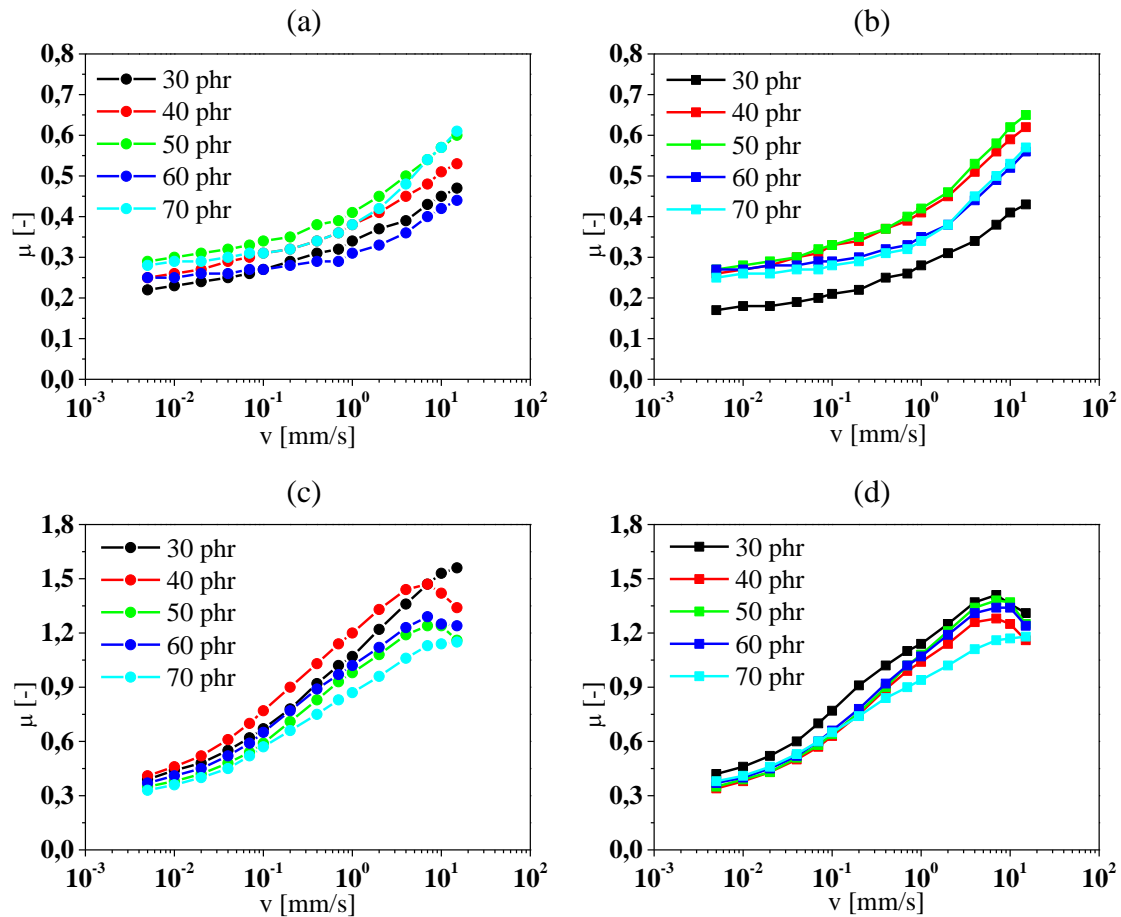


Abbildung 119: Reibmessungen der NR/BR-Proben gefüllt mit N550 (a, c) und ES247 (b, d) auf Granit A mit 5%-Seifenwasserlösung (a, b) und unter trockenen Bedingungen (c, d) bei einer Temperatur von 20°C und 24 kPa Normallast.

Das Reibverhalten der NR/BR-Proben auf einer rauen Oberfläche, wie der Granitoberfläche A, zeigt zwar auch eine Abhängigkeit von der Rußkonzentration, jedoch nimmt die Hysteresereibung mit dem Füllstoffgehalt zu. In Abbildung 119 (a, b) ist eine deutliche Zunahme des Reibkoeffizienten durch den Rußgehalt zu beobachten. Dadurch, dass die rauere Oberfläche wesentlich höhere Deformationsfelder im Material bewirkt, ist der dissipative Hystereseeanteil auch stärker ausgeprägt. Die inneren Verluste werden dominanter und die Reibwerte sind gegenüber der Stahloberfläche erhöht. Bis auf die ES247-Probe mit 30phr ist der Unterschied zwischen den beiden Rußen gering. Die Werte liegen zwischen 0,25 und 0,6. Das Hysteresemaximum kann für diese Reibpaarung und experimen-

telle Einstellung nicht eindeutig bestimmt werden und liegt bei höheren Geschwindigkeiten oberhalb von 15 *mm/s*.

Die erste Betrachtung der Messdaten unter trockenen Bedingungen offenbart zwar keine Verringerung des Reibkoeffizienten um die Hälfte wie beim Stahl, der Unterschied liegt jedoch immer noch bei etwa 20%. Auch sind die Werte deutlich niedriger als auf der Stahloberfläche. Durch die stark aufgeraute Oberfläche verringert sich die reale Kontaktfläche signifikant und führt zu einer Erniedrigung der Adhäsion. Der Reibwert sinkt. Es scheint auch, dass die Füllstoffzunahme und damit zusammenhängende Steifigkeitszunahme keinen großen Einfluss auf den Reibkoeffizienten bei einer rauen Oberfläche haben. Dennoch ist eine Reibwertverringerung mit der Füllstoffkonzentration festzustellen.

Zusammengefasst können wir für NR/BR keine großen Unterschiede zwischen den beiden Rußen feststellen. Weder in den physikalischen Eigenschaften noch im Reibverhalten kann der ES247 punkten. Der einzige Vorteil könnte darin liegen, die Einsatzmenge um einige phr reduzieren zu können, die jedoch im unteren einstelligen Bereich liegt. Demgegenüber steht der etwas höhere Preis des modifizierten Rußes gegenüber.

6.4. Einfluss extrinsischer Größen auf die Reibeigenschaften von Laufflächenmischungen

Unter extrinsischen Größen versteht man Einflussfaktoren, die von außen auf das betrachtete System einwirken. In diesem Kapitel werden die Reibeigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und von der auf die Probe wirkenden Last näher untersucht. Der Fokus liegt hier auf Laufflächenmischungen von Reifen.

Reifen sind alltäglich anzutreffende Produkte, die von außen recht simpel erscheinen, im Inneren aber eine erhebliche Komplexität aufweisen. Neben dem Gummi beinhaltet ein Reifen auch diverse Gewebesorten (Stahl, Textil), um die Steifigkeit des Reifens z.B. bei Abbiegevorgängen zu gewährleisten und auch den Rollwiderstand zu verringern. Dabei besteht der Reifen nicht nur aus einer Sorte Gummi, sondern wird je nach Position des Elastomermaterials im Reifen unterschiedlich zusammengesetzt. Man kann bedenkenlos sagen, dass Reifen Hightechprodukte sind. Abbildung 120 zeigt einen halben Querschnitt durch LKW- und PKW-Reifen mit den einzelnen Bereichen für die Karkasse, Lauffläche, Seitenwand usw.

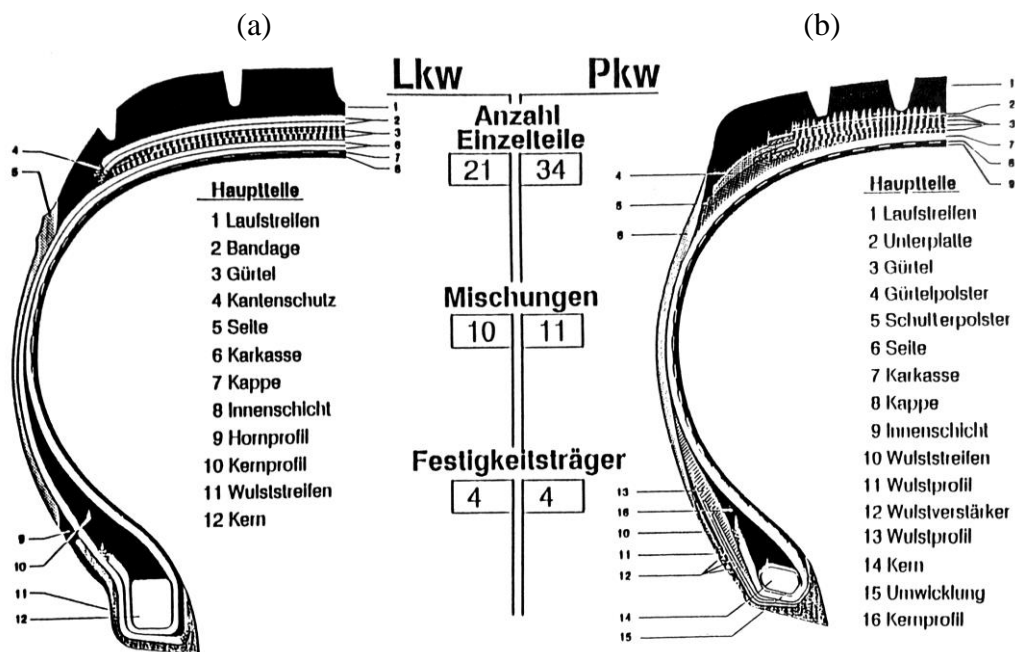


Abbildung 120: Darstellung der Querschnitte von LKW- (a) und PKW-Reifen mit den einzelnen Bereichen und Anzahl der Mischungen [147].

Auf dem Markt befinden sich unterschiedliche Reifentypen. Die Einen werden im Winter, die Anderen im Sommer genutzt. Dieser Art von Reifen sind auf einen bestimmten Temperaturbereich ausgelegt, bei dem diese optimale Eigenschaften besitzen. Daneben gibt es Reifen, die das ganze Jahr eingesetzt werden können, die sogenannten Allwetterreifen. Dabei müssen alle Typen unterschiedlichen Belastungen standhalten und zusätzlich bestimmte Eigenschaften erfüllen. Ein LKW-Reifen z.B. wird ganz anders beansprucht als

ein PKW-Reifen. Die Lastkraftwagen fahren meist nur Autobahn und sind dabei nicht sehr schnell unterwegs. Die Reifen müssen also unter hoher Belastung ausdauernd sein bzw. gute Abriebstabilität aufweisen. PKW-Reifen dagegen werden auch bei hohen Geschwindigkeiten eingesetzt und die nominelle Last ist geringer. Daneben müssen Reifen weitere Kriterien erfüllen. Eine Auswahl ist in Abbildung 121 gezeigt.

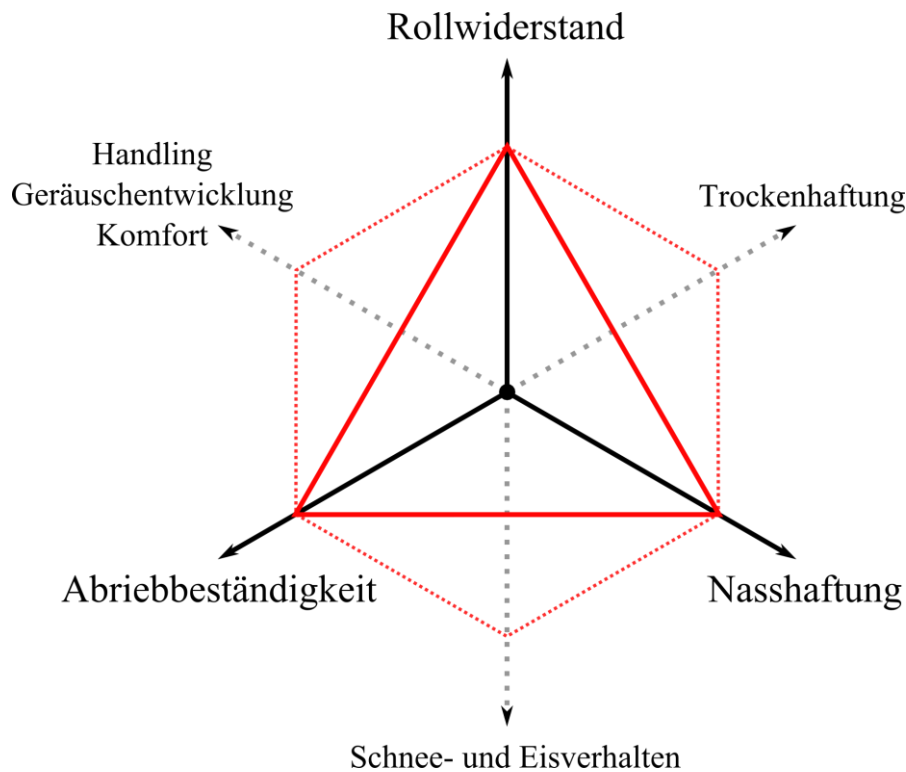


Abbildung 121: Darstellung des magischen Dreiecks mit erweiterten Eigenschaften, die für Reifen wichtig sind.

Die drei wichtigsten Eigenschaften sind Rollwiderstand, Nasshaftung sowie Abriebbeständigkeit. Diese werden auch als magisches Dreieck bezeichnet. Das liegt vor allem daran, dass bei einer Mischungsmodifizierung nur eine, maximal zwei dieser Eigenschaften verbessert werden können, wohingegen die andere(n) sich verschlechtert(n) [142]. Für die Performance des Reifens beim Beschleunigen, Abbiegen oder Bremsen ist hauptsächlich die Lauffläche mit ihrer Profilierung von entscheidender Bedeutung, weshalb in dieser Arbeit nur Laufflächenmischungen vereinfacht ohne Profileinfluss für die Reibuntersuchungen herangezogen werden.

Im ersten Abschnitt werden sieben unterschiedliche Modellsysteme untersucht. Neben vier systematisch gewählten Personenkraftwagenmischungen werden hier auch zwei Mischungen für LKW und ein System für den landwirtschaftlichen Bereich analysiert. Anschließend werden Untersuchungen an einer Rennreifenmischung durchgeführt und Vorhersagen durch das gezeigte theoretische Modell für drei Rennstrecken gezeigt.

6.4.1. Modellsysteme von Laufflächenmischungen

Um möglichst große Bandbreite an Laufflächenmischungen verschiedener Reifentypen abdecken zu können, wurden sieben Elastomere aus den Bereichen PKW, LKW und Landwirtschaft (Agrar) hergestellt. Die Herstellung wurde in einem Innenmischer durchgeführt und das Vulkanisationssystem auf einem Walzwerk dazugegeben. Anschließend wurden die Mischungen in einer Heizpresse vulkanisiert (siehe auch Kapitel 5.4). Abbildung 122 zeigt zusammenfassend den repräsentativen Probenpool mit den jeweiligen Abkürzungen, die im Weiteren benutzt werden.

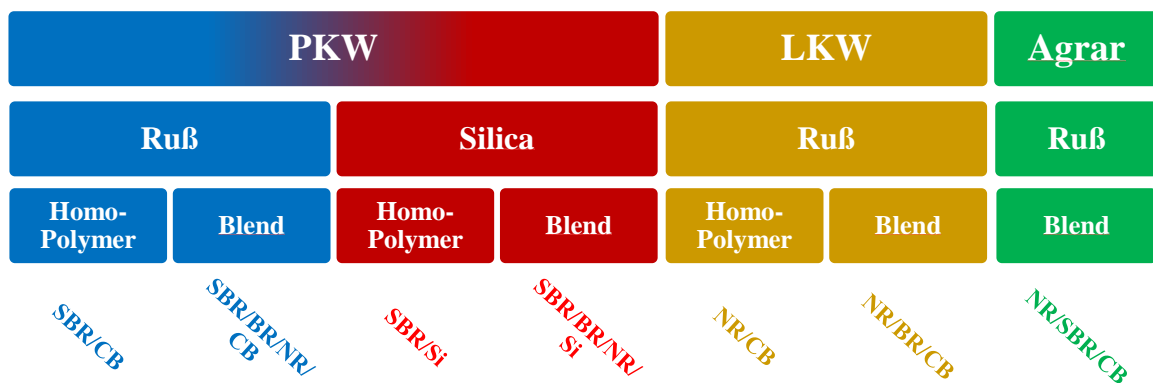


Abbildung 122: Schematische Darstellung der eingesetzten Laufflächenmischungen zur Bestimmung des Reibverhaltens.

Zur groben Eingruppierung der physikalischen Eigenschaften wurden die Elastomermischungen nach verschiedenen DIN-Normen untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

Physikalische Eigenschaften

Die Härte gibt einen Überblick über die Steifigkeit der hergestellten Materialien bei Raumtemperatur. In Abbildung 123 (a) sind die Werte für alle Laufflächenmischungen dargestellt und liegen zwischen 58 und 67 Shore A. Hier zeigen die PKW-Vulkanisate eine systematische Abnahme der Steifigkeit durch den Einsatz von Kieselsäure als Füllstoff. Der Grund liegt vor allem in der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Anbindung der Kieselsäure wird durch die Modifizierung der Silanolgruppe erreicht, indem ein Silan, der vorzugsweise eine Schwefelgruppe besitzt, an die Oberfläche der Kieselsäure geknüpft wird. Die Schwefelgruppe kann dann kovalent an die Position einer C-C-Doppelbindung mit der Polymerkette gebunden werden. D.h. der Füllstoff steht im Allgemeinen nicht direkt mit der Polymerkette in Kontakt, wie es üblicherweise beim Einsatz von Rußen der Fall ist. Die Silane fungieren wie Abstandhalter und können sich bei einer Deformation mitverformen. Der Verbundwerkstoff verhält sich weicher. Durch die Zugabe von BR und NR in die SBR-Matrix steigt die Härte von 63 auf 67 Shore A für das

Rußsystem an. Dieser Unterschied kann einerseits durch die höhere Molmasse vom NR primär aber durch den abweichenden Anteil an Weichmachern erklärt werden (siehe auch Tabelle 5). Ein Unterschied zwischen den Silica-Mischungen ist dagegen nicht festzustellen, obwohl in der Homopolymermischung ein höherer Anteil an Weichmacher von ca. 10 phr zu finden ist. Die LKW-Mischungen und die Agrar-Probe zeigen keine signifikanten Unterschiede in der Härte; sind aber durchweg mit der härtesten PKW-Probe vergleichbar. Obwohl hier weniger Ruß zum Einsatz kommt (60 phr zu 80 phr bei PKW), werden durch die höhere Grundhärte vom NR auch höhere Härtegrade erreicht.

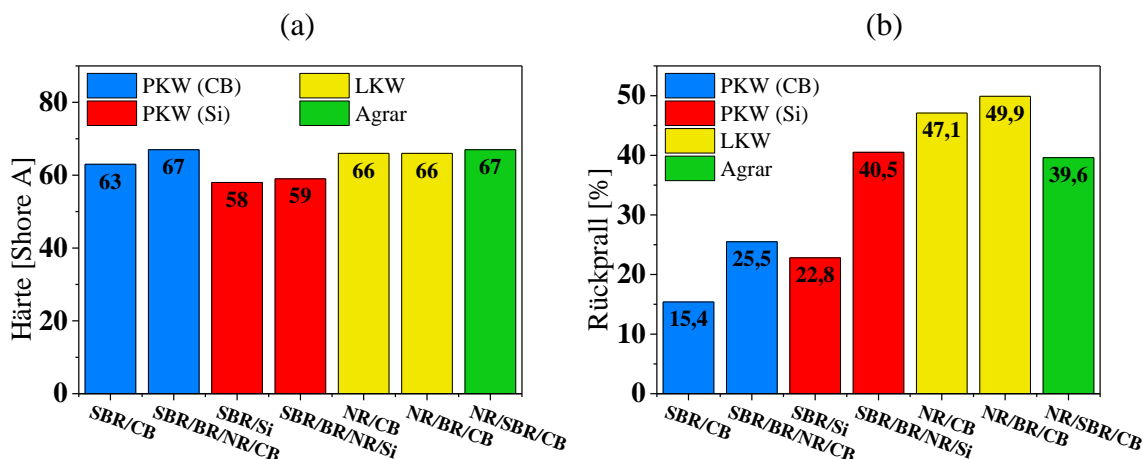


Abbildung 123: Darstellung der Shore A Härte und der Rückprallelastizität für die eingesetzten Laufflächenmischungen

Auch die Rückprallelastizität wurde nach DIN ISO 53512 für alle Mischungen ermittelt. Die PKW-Mischungen zeigen in dieser Disziplin durchweg unterschiedliches Verhalten. So weisen die Homopolymerprüfkörper aufgrund des verwendeten SBR-Polymer mit hohem Styrolanteil eine niedrigere Rückprallelastizität als die Blendsysteme auf, in denen Butadien Rubber (BR) mit 20 phr eingearbeitet ist. Dieser ist dafür bekannt hohe Rückprallwerte bei Raumtemperatur zu erreichen, da die Glasübergangstemperatur, bei der hohe dissipativen Verluste in Form von Wärme zu erwarten sind, bei niedrigen -110°C liegt. Bei Raumtemperatur ist BR sehr elastisch. Auch der NR weist hier deutlich erhöhte Elastizität auf. Die LKW-Proben zeigen durchweg deutlich erhöhte Rückprallwerte. D.h. beide zusätzlichen Polymertypen erhöhen die Rückprallelastizität gegenüber dem SBR. So steigt der Wert von 15% auf 25% beim Rußsystem (PKW) und von 23% auf über 40% beim System mit Kieselsäure an. Auch anhand der Agrarmischung, bei der NR durch SBR substituiert wurde, kann dieses Rückprallverhalten beobachtet werden. Durch den Einsatz von BR im NR dagegen kann die Elastizität erhöht werden (NR/BR/CB). Bei den NR-Mischungen wäre die geringe eingesetzte Rußmenge zu beachten. Der Unterschied zwischen den beiden Füllstoffsystemen ist auf die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung zurückzuführen, die oben schon diskutiert wurde. Diese führt zu einer Steigerung der Rückprallelastizität um 50% bis 60% gegenüber den Rußmischungen. Es ist zu erwarten, dass der Rollwiderstand für die Silica-Proben deutlich niedriger ausfällt.

Durch die Berücksichtigung der Härte können die Unterschiede des Rückprallverhaltens der eingesetzten Mischungen noch besser visualisiert werden. Eine entsprechende Darstellung ist in Abbildung 124 gezeigt. Wie schon erwähnt, ist eine deutliche Zunahme der Rückprallelastizität sowie der Härte zu beobachten, wenn BR und NR zugegeben werden. Die NR-Systeme zeigen härteres Verhalten bei gleichzeitig höherer Rückprallelastizität gegenüber den PKW-Mischungen mit hohem Anteil an SBR.

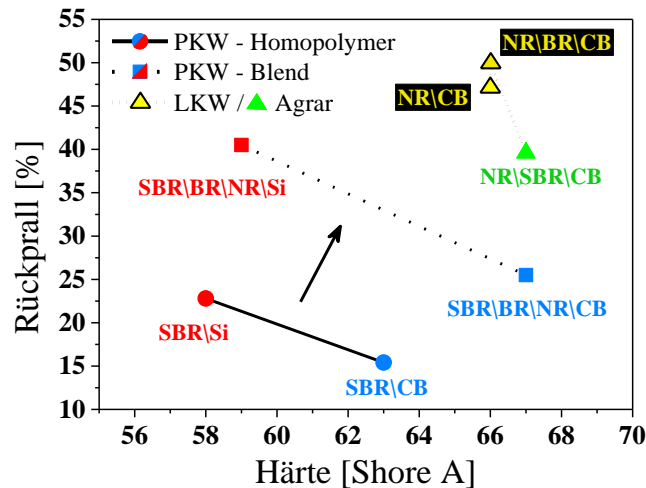


Abbildung 124: Gegenüberstellung der Rückprallelastizität und der Härte für alle Laufflächenmischungen. Durch die Zugabe von NR und BR in eine SBR-Matrix werden höhere Elastizitätswerte erreicht. Polymerbedingt zeigen NR-Systeme im Vergleich zum SBR generell höhere Rückprallelastizität bei hoher Härte.

Um das Verhalten der Zugkraft bei unterschiedlichen Dehnungszuständen zu ermitteln, wurden Zugversuche an den Prüfkörpern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 125 dargestellt. Anders als für Metalle ist eine deutlich höhere Dehnung bei gleichzeitig niedrigerer Spannung sowie nicht linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung festzustellen. Prinzipiell zeigen die Proben beim Zugversuch typisches Verhalten eines Elastomerverbundstoffes. Mit Fortschreiten der Ausdehnung nimmt die Zugkraft bzw. Spannung erst linear zu und flacht im mittleren Dehnungsbereich zwischen 10% und ca. 150% ab, worauf ein steiler, näherungsweise linearer Anstieg der Kraft zu verzeichnen ist, bis das Material versagt und die Probe reißt. Die resultierenden Reißdehnungen und Reißfestigkeiten sind in Abbildung 126 zusammengefasst. Die beiden PKW-Mischungen gefüllt mit der silanisierter Kieselsäure unterscheiden sich weder in der Reißdehnung noch in der Zugspannung voneinander. Es kann im Mittel nur eine leichte Zunahme beider Messgrößen für das Blend-System festgestellt werden. Bei der Gegenüberstellung der beiden Ruß-Mischungen liegt aber eine Zunahme der Zugspannung mit einer Abnahme der Reißdehnung beim Blend vor.

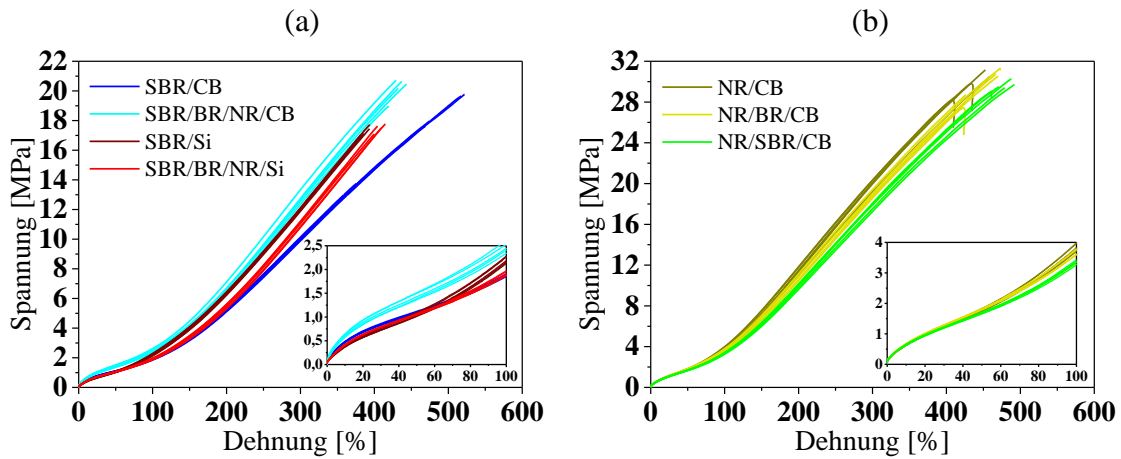


Abbildung 125: Spannung-Dehnungskurven der eingesetzten Mischungen für PKW (a) und LKW / Agrar (b).

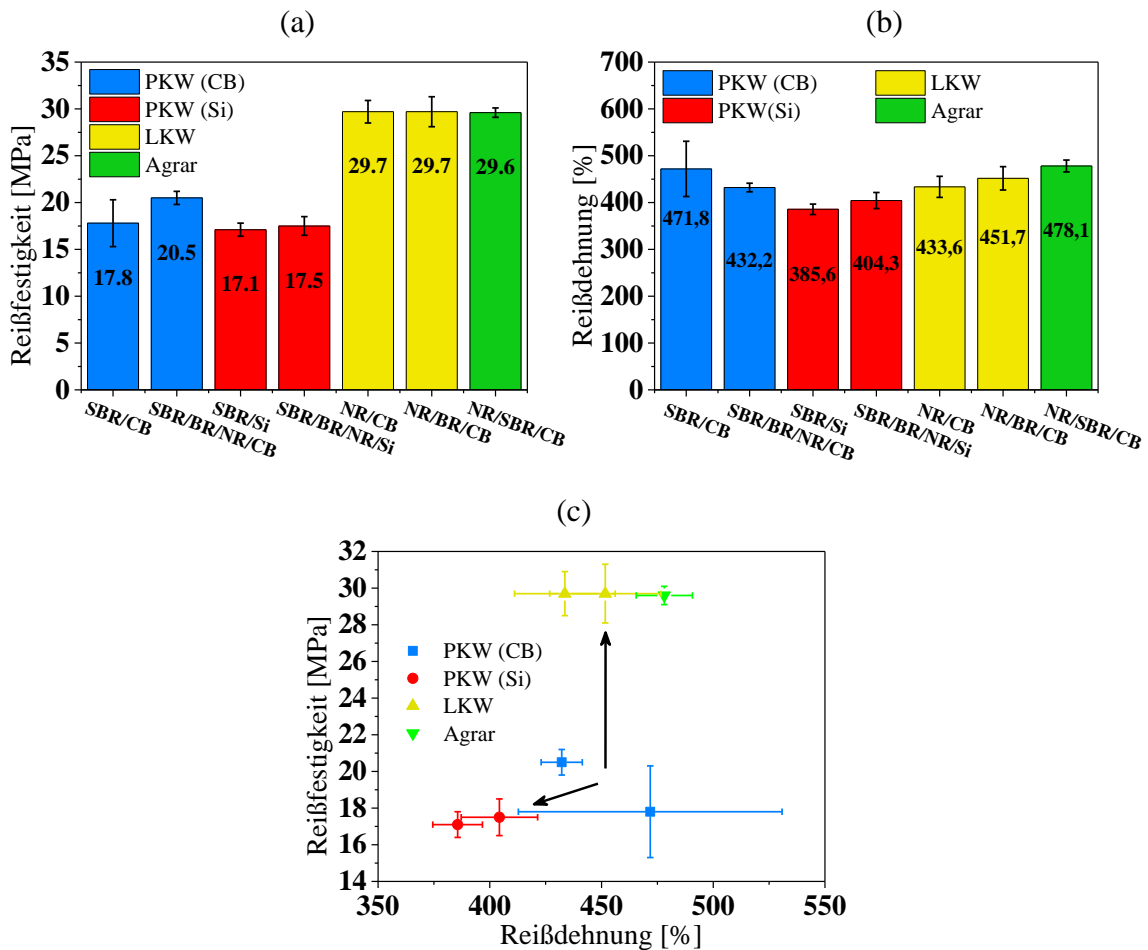


Abbildung 126: Vergleich der Reißfestigkeit (a) und der Reißdehnung (b) aus dem Zugversuch und Gegenüberstellung der beiden Größen (c). NR-Mischungen (LKW, Agrar) zeigen deutlich höhere Reißfestigkeiten bei vergleichbarer Reißdehnung gegenüber SBR.

Durch den NR erreichen die LKW- und Agrarmischungen eine deutlich erhöhte Reißfestigkeit gegenüber den PKW-Mischungen, die untereinander keine Unterschiede ausweisen. Dies ist auch erforderlich, da solche Reifenlaufflächen höheren Belastungen ausgesetzt sind, sei es auf der Autobahn oder im Gelände beim Transport von schweren Lasten. In der Gegenüberstellung (Abbildung 126 (c)) erreichen die NR-Vulkanisate bei näherungsweise gleicher Dehnung von 450% eine Steigerung der Festigkeit um ca. 50% gegenüber den SBR-Proben. Durch die Substitution des NRs mit BR oder SBR kann zudem noch höhere Maximaldehnung erreicht werden. Damit sind Laufflächen auf Basis von NR prädestiniert für Anwendungen, bei denen die Reifen hohen Lasten ausgesetzt sind. Zusätzlich kommt hinzu, dass NR bei hochdynamischen Anwendungen kristalline Phasen ausbildet, die das Wachstum von Rissen im Material stark beeinträchtigen, wodurch eine besser Abriebstabilität erreicht werden kann [9, 148].

Dynamisch mechanischen Eigenschaften

Zu den standardisierten Messungen wie Härte oder Zugversuch wurden auch dynamisch mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz durchgeführt. Aus den experimentell bestimmten Messdaten wurden viskoelastische Masterkurven erstellt, die den Messbereich auf der Frequenzachse deutlich erweitern konnten. Dies ist notwendig, um das Materialverhalten unter dynamischer Belastung für einen weiten Frequenzbereich zu kennen. Die verwendete Methode zur Bestimmung der Masterkurven ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Anhand von den reinen SBR-Mischungen werden an dieser Stelle die Verschiebungsfaktoren diskutiert. Ergebnisse für alle anderen Mischungen sind in Kapitel 8.1 aufgeführt. Abbildung 127 zeigt die horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T der Ruß- und Silica-Mischungen. Die Referenztemperatur beträgt 20°C . Die manuell ermittelten Werte (schwarze Punkte) können zu niedrigen Temperaturen hin bis ca. -30°C durch die *WLF*-Gleichung (40) (rote Linie) vollständig abgebildet werden. Für tiefere Temperaturen ist diese Methode nicht mehr gültig, da die Glasübergangstemperatur für beide Mischungen zwischen -25°C und -30°C liegt. Obwohl beiden Elastomeren dasselbe Polymer zu Grunde liegt, ist die Polymerdynamik nicht gänzlich identisch. Die unterschiedlichen *WLF*-Parameter deuten darauf hin. Es ist nicht zu vernachlässigen, dass die Dynamik nicht nur durch das Polymer selbst, sondern auch durch die Vernetzungsdichte oder Vorhandensein von Weichmachern beeinflusst wird. Die Kieselsäure selbst beeinflusst die Polymerdynamik nicht [112]. Der Einsatz von bifunktionellen Silanen dagegen greift in die Vernetzung ein und verändert diese. Die Folge ist eine Änderung der mittleren Maschengröße im Polymernetzwerk. Wie wir später sehen werden, verändert sich die Glasübergangstemperatur bzw. Glasübergangsfrequenz für die beiden gezeigten Systeme aber nicht (siehe Abbildung 130). Zur Überprüfung der Verschiebungsfaktoren von Silica-Proben wurde zusätzlich die dielektrische Spektroskopie eingesetzt. Die Werte stimmen mit denen aus den mechanischen Messungen gut überein (grüne Punkte in Abbildung 127

(b)). Dadurch können wir sicher sein, dass die Polymerdynamik der gefüllten Proben durch die mechanische Methode richtig bestimmt wurde [31, 108].

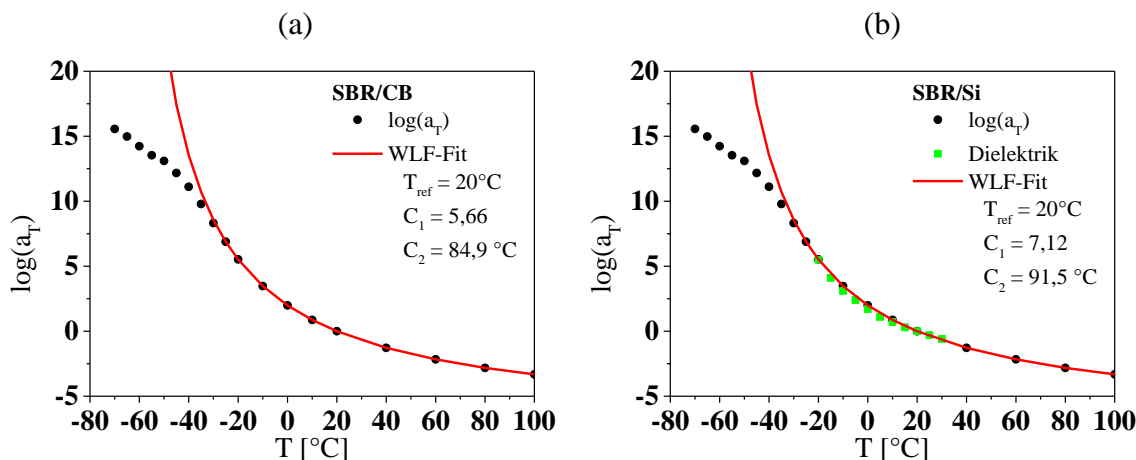


Abbildung 127: Darstellung der horizontalen Verschiebungsfaktoren für die SBR-Systeme gefüllt mit Ruß (a) und gefällter Kieselsäure (b). Bei der Probe mit Kieselsäure (b) sind zusätzlich die horizontalen Verschiebungsfaktoren aus der Dielektrik aufgeführt.

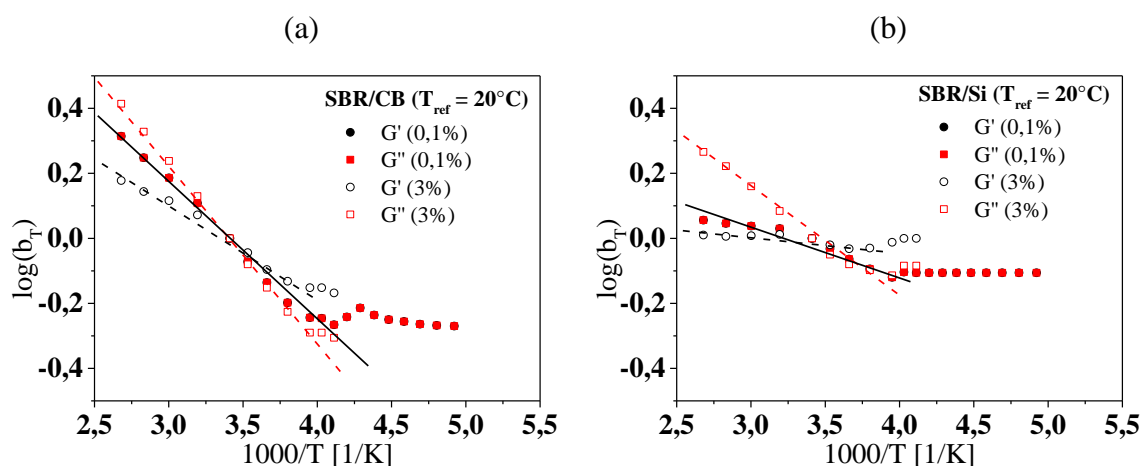


Abbildung 128: Vertikalen Verschiebungsfaktoren b_T in Abhängigkeit der Temperatur für reine SBR-Proben mit Ruß (a) und Kieselsäure (b).

Zusätzlich zur horizontalen Verschiebung müssen vertikale Verschiebungen an den einzelnen Messkurven der beiden Moduln vorgenommen werden, um eine Masterkurve zu erzeugen. Die vertikalen Verschiebungsfaktoren b_T sind in Abbildung 128 gezeigt. Faktoren bei kleiner Deformationsamplitude von 0,1% zeigen eine gute Übereinstimmung bei der Moduln. Damit ist die *Kramers-Kronig*-Relation erfüllt [88, 105]. Dagegen unterscheiden sich die Verschiebungen für Speicher- und Verlustmodul bei höherer Deformation. Für G'' sind die Verschiebungen stärker ausgeprägt. Zum Vergleich betrachten wir dazu die scheinbare Aktivierungsenergie. Die aus der Steigung der Kurven ermittelten

Werte für alle Mischungen außer der Agrarprobe (dazu später mehr) sind in Abbildung 129 gezeigt.

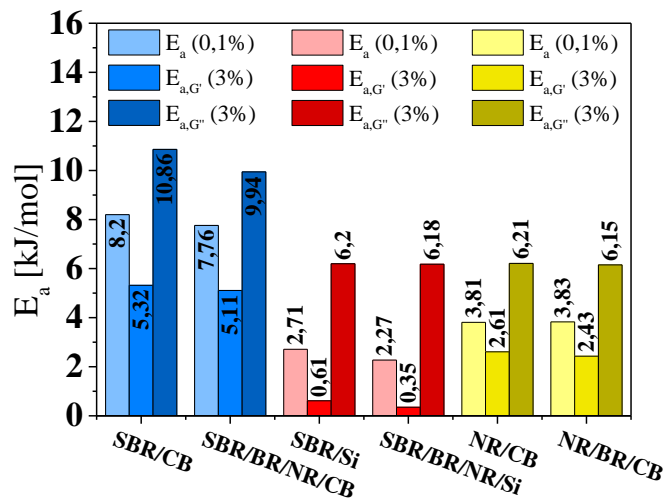


Abbildung 129: Scheinbare Aktivierungsenergie für unterschiedliche Elastomersysteme für zwei Amplituden. Bei der Amplitude von 0,1 % sind die E_a -Werte für Speicher- und Verlustmodul identisch (siehe dazu auch Abschnitt 8.1).

Die scheinbaren Aktivierungsenergien der beiden PKW-Mischungen gefüllt mit Ruß sind nahezu identisch. Bei kleiner Amplitude sind die Werte bei ca. 8 kJ/mol und liegen in der Größenordnung von Van de Walls Wechselwirkungen. Für eine Deformation von 3% können Werte um 5 kJ/mol für den Speichermodul und 10 kJ/mol für den Verlustmodul gefunden werden. Ein ähnliches Verhalten wird auch für PKW-Laufflächenmischungen mit Kieselsäure und NR-Prüfkörper mit Ruß beobachtet. Die Energien liegen für die beiden letztgenannten Systeme teilweise deutlich niedriger. Der größte Unterschied kann bei den Silica-Proben (rot) festgestellt werden. Bei 3%er Deformationsamplitude sind die Verschiebungen für den Speichermodul vernachlässigbar klein und äußern sich in sehr niedrigen Aktivierungsenergien von nur $0,5 \text{ kJ/mol}$. Für den Verlustmodul hingegen steigen diese deutlich von ca. $2,5 \text{ kJ/mol}$ auf bis zu $6,2 \text{ kJ/mol}$ an. Das ist eine Steigerung um mehr als 100%. Wir erinnern uns, dass die Interpretation der temperaturinduzierten vertikalen Verschiebungsfaktoren und daraus resultierenden scheinbaren Aktivierungsenergie auf die Wechselwirkung zwischen den Füllstoffpartikeln infolge der glasartigen Polymerbrücken zurückzuführen ist. Für das Silica-System bedeutet das, dass die Temperaturabhängigkeit der Polymerbrücken niedrig ist. Das liegt vor allem an der Silica-Polymer-Anbindung durch das Silan. Bei den beiden Rußsystemen (SBR und NR) werden die Polymerketten direkt an der Rußoberfläche adsorbiert und sind immobilisiert. Die Schichtdicke der adsorbierten Polymerketten ist dabei stärker thermisch aktiviert. Durch geringe Menge des Füllstoffs in der NR-Matrix sind die Abstände der Füllstoffpartikel größer und damit die Polymerbrücken weicher. Die scheinbaren Aktivierungsenergien sind damit niedriger. Durch die höhere Deformation werden die Polymerbrücken stärker beansprucht. Die Steifigkeit nimmt ab und äußert sich in einer erniedrigten Aktivierungsenergie. Die Dissipation steigt in den nanoskopischen Bereichen dagegen an und

die Temperaturabhängigkeit nimmt stärker zu. Die Folge ist eine Erhöhung der scheinbaren Aktivierungsenergie für den Verlustmodul G'' .

Die Erzeugung der viskoelastischen Masterkurven der Agrarmischung muss hier gesondert behandelt werden. Zwar sind sowohl die Polymerblends NR/BR als auch NR/SBR nicht gut mischbar, was zwangsweise zu einer Bildung von Polymerdomänen führt, die jeweils unterschiedliche Relaxationszeiten aufweisen und dadurch die Zeit-Temperatur-Superposition nicht mehr gültig ist [148]. Jedoch liegt die Glasübergangstemperatur T_g vom verwendeten SBR deutlich höher als vom NR und beeinflusst die viskoelastischen Eigenschaften im gummelelastischen Plateau. Dadurch ist die Bestimmung der horizontalen Verschiebungsfaktoren nicht eindeutig. Zwar lassen sich diese durch die Verschiebung des Verlusttangens bestimmen. Das Ergebnis der zusätzlichen vertikalen Faktoren folgt dann nicht mehr der Standardprozedur. Es werden zwei Bereiche mit verschiedenen Steigungen gefunden. Siehe dazu Abbildung 174 im Appendix. Eine weitere Eigenschaft beeinflusst dieses Resultat. Der Ruß zeigt eine bessere attraktive Wechselwirkung zum SBR und wird auch mit großem Anteil in SBR-Domänen gefunden [148, 149]. Im NR ist demzufolge weniger Ruß zu finden. Das erklärt auch die unterschiedlichen Steigungen in dem Aktivierungsdiagramm zur Bestimmung der vertikalen Verschiebungsfaktoren. Durch die höher verstärkte SBR-Matrix, die zudem bei höheren Temperaturen bzw. niedrigen Frequenzen auftritt, lassen sich die viskoelastischen Masterkurven der NR/SBR/CB-Probe nur approximativ bestimmen. Die erzeugten Masterkurven sind deshalb nur mit Vorsicht zu betrachten, werden im Weiteren aber so wie gezeigt verwendet.

Durch die horizontalen und zusätzlichen vertikalen Verschiebungen der Messkurven kann eine Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften in einem großen Frequenzbereich erreicht werden. Die viskoelastischen Masterkurven der eingesetzten Probekörper für eine Deformation von 0,1 % und eine Referenztemperatur von 20°C sind in Abbildung 130 und Abbildung 131 gezeigt. Die dazugehörigen Masterkurven für $\gamma = 3,0\%$ sind im Abschnitt 8.1 zu finden und gegenübergestellt. Anhand der Messungen bei $\gamma = 0,1\%$ werden an dieser Stelle die Unterschiede zwischen den verwendeten Elastomeren erläutert.

Die SBR-Proben zeigen systematische Änderung der Glasübergangstemperatur T_g bzw. Glasübergangsfrequenz unabhängig vom eingesetzten Füllstoff (Abbildung 130). Durch zusätzliche Verwendung von BR ($T_g \sim -110^\circ\text{C}$) und NR ($T_g \sim -60^\circ\text{C}$) wird erreicht, dass der Glasübergang, der etwa zwischen 10^4 Hz und 10^{12} Hz liegt, breiter wird, was sich besonders durch die Verbreiterung des Verlustmoduls bzw. des Verlustfaktors äußert. In diesem Frequenzbereich dominiert das Polymer und der verstärkende Füllstoff hat keinen Einfluss auf die Dynamik der Probe. Zudem wird das Dissipationsmaximum bei höheren Frequenzen erreicht. Aufgrund des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips entspricht dies einer Verschiebung der T_g zu niedrigeren Temperaturen. Es ist zu erwarten, dass sich das Hysterese maximum zur höheren Geschwindigkeiten hin verschiebt und die Reibkurve auf der Geschwindigkeitsachse verbreitert wird. Durch höhere dissipative Beiträge in diesem Frequenzbereich, der hohen Geschwindigkeiten zugehörig ist, kann die

Traktion von Reifen bei ABS-Nassbremsen erhöht werden. Eine empirische Zuordnung zu Reifeneigenschaften wird durch den $\tan(\delta)$ gegeben [150]. Die jeweiligen Silica-Prüfkörper zeigen gegenüber ihren Rußkontrahenden zwischen 10 Hz und etwa 10^6 Hz eine Erhöhung des Verlustfaktors. Somit ist eine bessere Traktion auf nasser Fahrbahn zu erwarten.

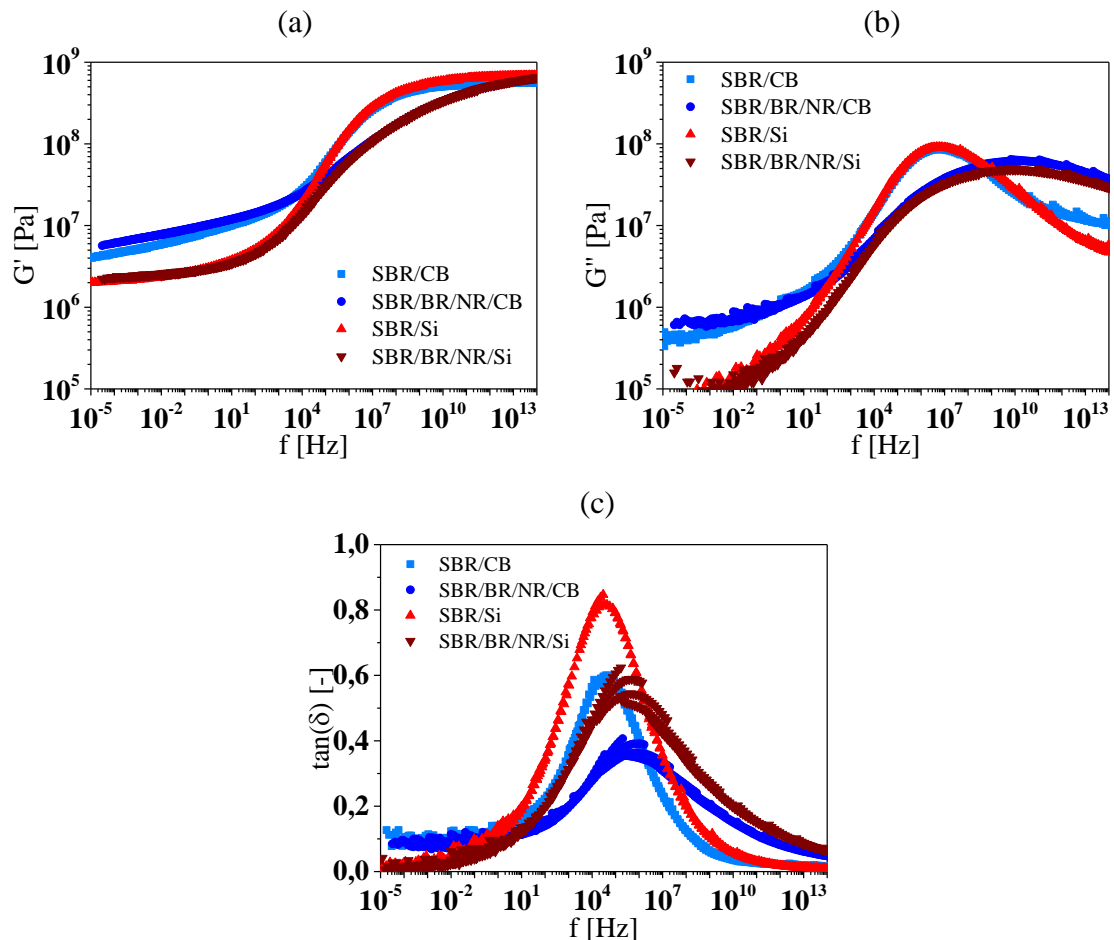


Abbildung 130: Viskoelastische Masterkurven der PKW-Mischungen bei einer Deformationsamplitude von 0,1% und für eine Referenztemperatur von 20°C . Gezeigt sind Speichermodul (a), Verlustmodul (b) und der Verlustfaktor (c).

Bei niedrigeren Frequenzen bis ca. 10^3 Hz werden die dynamischen Eigenschaften durch den Füllstoff beeinflusst. Beide Rußsysteme und beide Silica-Mischungen zeigen hier keine Unterschiede untereinander. Die Substitution durch BR und NR hat keinen signifikanten Einfluss auf das viskoelastische Plateau bei niedrigeren Frequenzen, da deren Glastemperaturen deutlich unter dem SBR liegen. Hier dominiert die SBR-Matrix gepaart mit dem Füllstoff. Eine Absenkung der Verluste in diesem Frequenzbereich entspricht einer Reduzierung des Rollwiderstandes [150, 151, 152]. Die Silica-Mischungen zeigen in diesem Bereich niedrige Werte des Verlusttangens und deuten auf erniedrigten Rollwiderstand hin. Damit ist eine Erniedrigung der Reibwerte bei niedrigen Geschwindigkeiten zu erwarten.

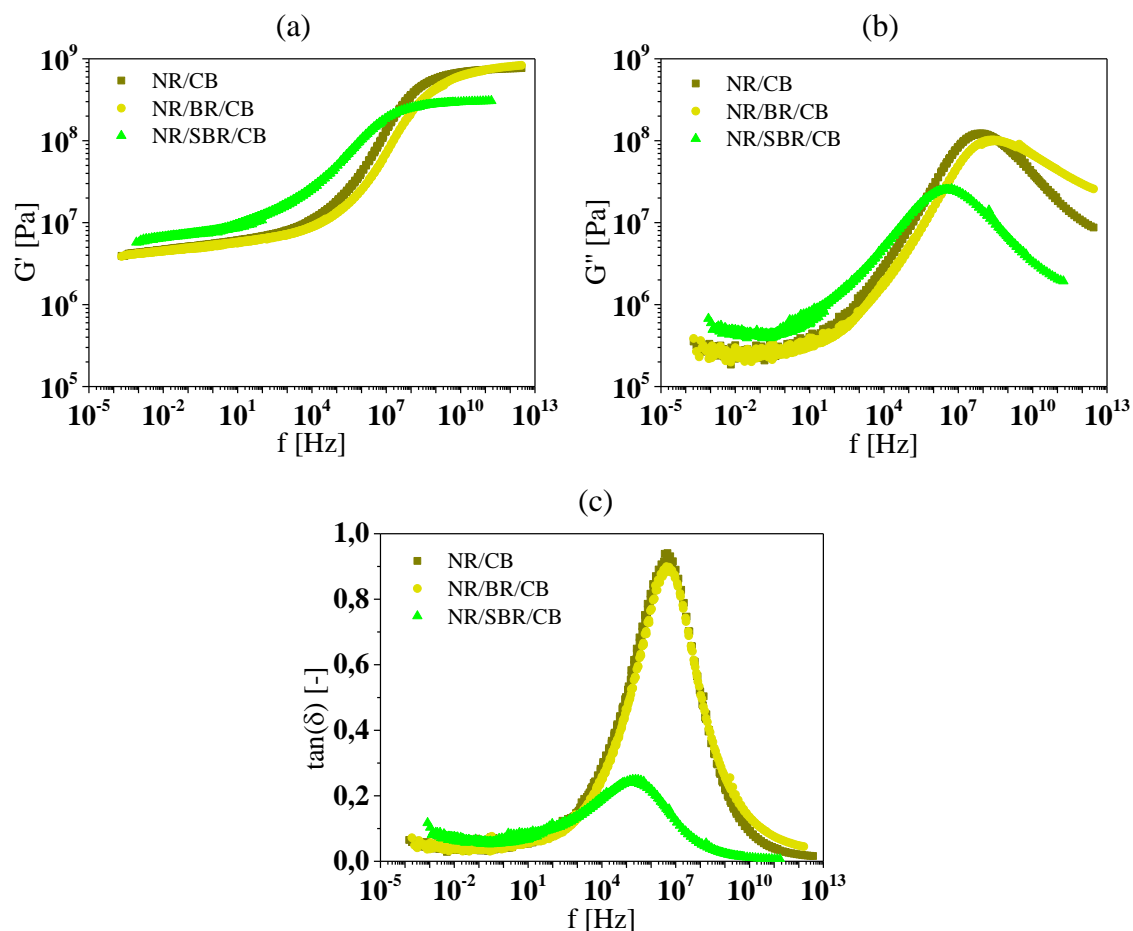


Abbildung 131: Dynamisch-mechanische Masterkurven der Laufflächenmischungen für LKW und Agrarreifen bei einer Deformationsamplitude von 0,1% und für eine Referenztemperatur von 20°C. Gezeigt sind Speichermodul (a), Verlustmodul (b) und der Verlusttangens (c).

Bei den NR-Mischungen werden durch die Zugabe von BR bzw. SBR nachvollziehbare Veränderungen der dynamischen Moduln erreicht. Der BR ist unverträglich zum NR und hat eine Glasübergangstemperatur von ca. -110°C [148]. Dementsprechend hat Polybutadien keinen Einfluss auf die Polymerdynamik bei höheren Temperaturen bzw. niedrigen Anregungsfrequenzen. Nur eine leichte Verschiebung des Glasübergangs zu niedrigeren Temperaturen bzw. höheren Frequenzen hin wird beobachtet. Der BR in LKW-Reifen wird hauptsächlich zur Verbesserung von Elastizität, Wärmeentwicklung, Abriebwiderstand und dynamisches Risswachstum eingesetzt (siehe auch Abriebmessungen in Abbildung 191). Die übrigen Eigenschaften wie Rollwiderstand oder Nassgriff beeinflusst er nicht. Der SBR dagegen hat eine höhere Glasübergangstemperatur bei ca. -23°C und hat einen starken Einfluss auf den komplexen Modul unterhalb der T_g vom NR. Der Glasübergang ist stark verbreitert und zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben. Zudem zeigt NR/SBR/CB eine erhöhte Dissipation im gummielastischen Bereich bis ca. 100kHz . Ein Einsatz in einem LKW-Reifen würde zu einer Verschlechterung des Rollwiderstandes führen, weshalb solche Mischungen eher im landwirtschaftlichen Bereich zu finden sind.

Die viskoelastischen Masterkurven werden zusätzlich als Input in die theoretische Berechnung der Reibkurven miteinbezogen.

Reibeigenschaften auf rauem Granit

Reifen, die im PKW- bzw. LKW-Bereich eingesetzt werden, arbeiten typischerweise bei Temperaturen um 40°C – 60°C . Bei einem Bremsvorgang vor allem unter trockenen Bedingungen können diese deutlich höher werden. Geschwindigkeiten, die etwa bei einem ABS-Bremsvorgang auftreten, betragen im Mittel ca. 1 m/s [142]. Durch die Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition entspricht das Temperaturen von ca. 10°C – 20°C für Geschwindigkeiten zwischen 10 mm/s – 100 mm/s je nach Elastomer. Wir halten also fest, dass für das messbare Geschwindigkeitsspektrum Temperaturen um 20°C einzustellen sind, um die Traktion beim ABS-Bremsen nachzustellen. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse der Reibkräfte gezeigt, die bei 20°C zwischen den Elastomerproben und zwei Granitoberflächen (Granit B und C) ermittelt wurden. Die Last wurde zwischen 1 bar und 3 bar variiert. Eine detailliertere Lastabhängigkeit wurde für die beiden SBR-Proben mit Ruß und Kieselsäure untersucht. Reibmessungen wurden mit Wasser, mit Seifenwasser (5% Seife) und unter trockenen Bedingungen durchgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse auf rauem Granit C für alle Elastomerproben sind in Abbildung 132 gezeigt. Auf den ersten Blick fällt auf, dass durch die moderate Lastvariation keine signifikanten Unterschiede in den Reibwerten zu sehen sind. Tendenziell kann aber eine leichte Abnahme bei SBR-Proben mit Ruß und eine leichte Zunahme bei Kieselsäureproben unter trockenen Bedingungen beobachtet werden. Die Blendsysteme zeigen die stärksten Unterschiede. Hier scheint das dynamisch weichere Verhalten der Si-Proben dazu zu führen, dass das Elastomer stärker mit der Last in die Kavitäten eindringen kann und so zu einer Erhöhung der Adhäsion führt, die bei trockenen Bedingungen dominiert (Abbildung 186). Die Lage der adhäsiven Dissipationsmaxima liegen für alle PKW-Proben im Bereich von ca. 20 mm/s . Eine Ausnahme stellt die SBR/Si-Probe dar. Das Adhäsionsmaximum ist stark zu niedrigen Geschwindigkeiten hin verschoben und befindet sich bei ca. 1 mm/s .

Die NR-Mischungen verhalten sich auf trockenem Granit durchweg identisch und weisen keine Lastabhängigkeit auf. Der Einfluss der NR-Substitution durch BR oder SBR hat demnach keine signifikante Auswirkung auf den Reibkoeffizienten unter trockenen Bedingungen im gemessenen Lastbereich, obwohl die reale Kontaktfläche durchaus unterschiedlich ist (Abbildung 187). Nur eine Verschiebung des Maximums von 40 mm/s bei NR/SBR/SB über 70 mm/s bei NR/CB zu 100 mm/s bei NR/BR/CB kann beobachtet werden: D. h. die Trockenreibung der NR-Mischungen wird durch die viskoelastischen Eigenschaften bzw. durch die Lage der T_g der Elastomere systematisch beeinflusst. Eine Korrelation mit dem Verlustmodulmaximum lässt sich also herstellen.

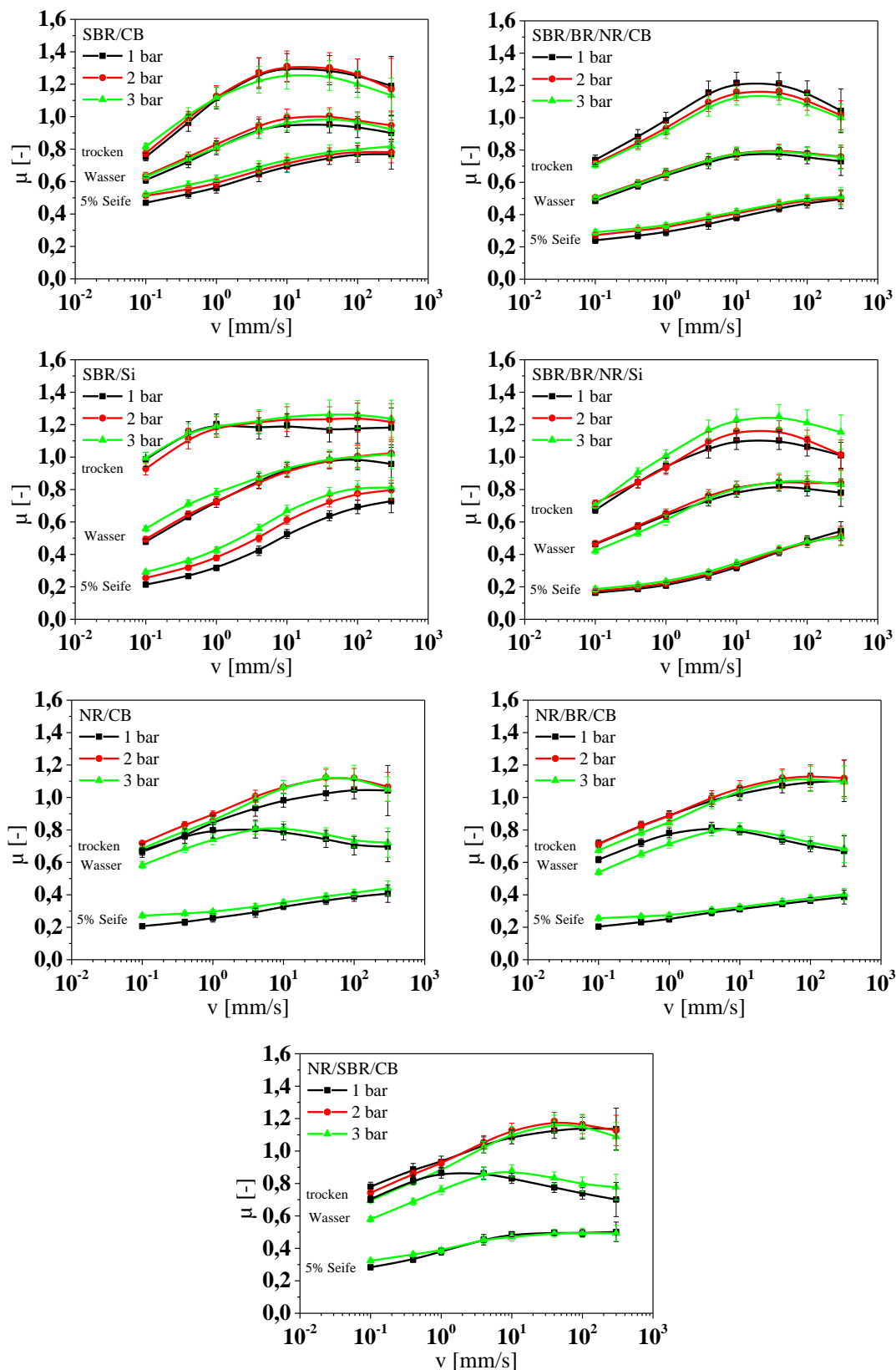


Abbildung 132: Experimentelle Ergebnisse des Reibkoeffizienten auf rauem Granit bei 20°C.

Wir stellen also fest, dass die Kombination aus dem dynamischen Verhalten der Elastomerprobe, der Kontaktbedingungen und der daraus resultierenden realen Kontakt-

fläche das Reibverhalten bei trockenen Bedingungen signifikant beeinflusst. Nicht mitberücksichtigt wurde die effektive Oberflächenenergie der betrachteten Paarungen, die bei Trockenkontakten mitunter mehr als 10% Unterschied ausmachen kann [2].

Bei Verwendung von Wasser als Zwischenmedium im Reibkontakt wird eine charakteristische Erniedrigung des Reibkoeffizienten beobachtet. Dieses Verhalten ist unabhängig vom eingesetzten Elastomer. Interpretiert wird dieses Verhalten durch die Erniedrigung der Adhäsion in Folge der Ausbildung von mit Wasser benetzten Kontakten. D.h. die Anzahl der Trockenkontakte, die zur Adhäsion beitragen, werden durch die Anwesenheit von Wasser stark reduziert. Es liegt Mischreibung vor [153, 154]. Die SBR-Proben zeigen bei diesen Konditionen keine Lastabhängigkeit. Für die NR-Mischungen dagegen verschiebt sich das lokale Maximum um ca. eine Dekade zu höheren Geschwindigkeiten hin. Zudem erreichen die Reibwerte bei kleinen Geschwindigkeiten und kleiner Last die Werte der Trockenreibung. Dies spricht dafür, dass das Wasser bei solchen Bedingungen keinen Einfluss auf die Reibung hat. Das System befindet sich im Bereich der Grenzreibung. Mit zunehmender Geschwindigkeit vermindern sich die Trockenkontakte und die Mischreibung nimmt zu. Bei höheren Lasten tritt die Mischreibung schon bei kleineren Geschwindigkeiten auf. Die Folge ist eine Reduzierung des Reibkoeffizienten und eine Verschiebung des Maximums zu höheren Geschwindigkeiten hin.

Schließlich wurden Experimente mit Seifenwasser durchgeführt, durch die – wie oben schon erwähnt – die Adhäsionsreibung möglichst vollständig vermieden werden soll. Die Hysteresereibung konnte dadurch experimentell bestimmt werden. Wie zu erwarten nimmt der Reibkoeffizient noch stärker ab und liegt zwischen 0,2 und ca. 0,8. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt der Reibwert für alle Proben zu. Das Hysterese maximum wird für kein Elastomer erreicht und liegt bei deutlich höheren Geschwindigkeiten. Für die meisten Proben kann keine Lastabhängigkeit zwischen 1 *bar* und 3 *bar* festgestellt werden. Eine Ausnahme bilden hier die beiden reinen SBR-Proben. Ein leichter Anstieg des Reibkoeffizienten kann für die Rußprobe verzeichnet werden. Die Probe mit Kieselsäure zeigt hier eine deutlich stärkere Lastabhängigkeit mit einer stärkeren Zunahme des Reibwerts. Eine detailliertere Beschreibung der Lastabhängigkeit für beide Proben wird weiter unten gegeben.

Simulationen und Parameterdiskussion

Durch die Anwendung der im Kapitel 4.3 präsentierten Theorie können die Reibergebnisse besser interpretiert werden. Zur Vereinfachung schauen wir uns die Simulationen nur für eine Last an und diskutieren die jeweiligen Fitparameter für die drei unterschiedlichen Messzustände. Es wurden 2 *bar* für die SBR-Proben und 3 *bar* für die NR-Mischungen gewählt. Als erstes schauen wir uns die Messungen mit Seifenwasser an, die in Abbildung 133 dargestellt sind.

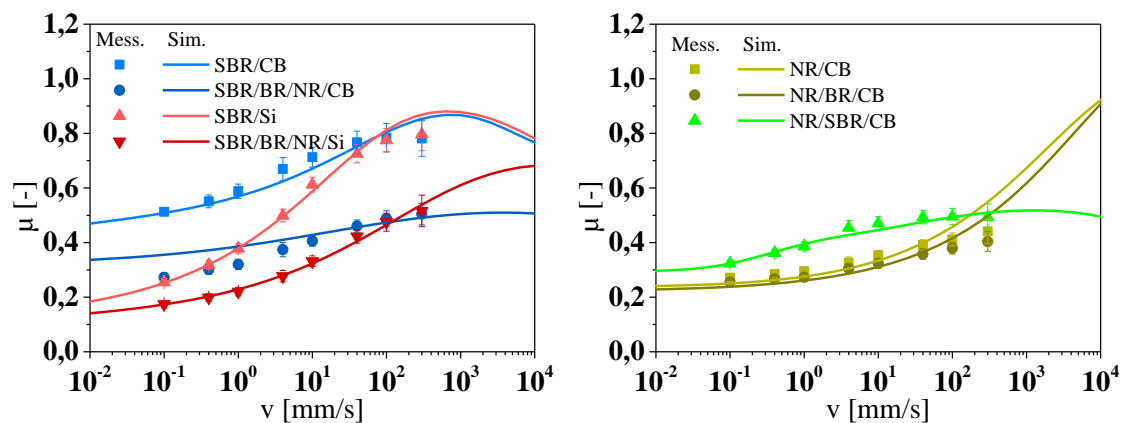


Abbildung 133: Reibmessungen mit Seifenwasser auf rauem Granit bei 20°C (Punkte) und die dazugehörigen Simulationen mit dem erweitertem *Kluppel & Heinrich* Model (Linien).

Die experimentellen Ergebnisse können in guter Übereinstimmung mit der Theorie beschrieben werden. Eine Ausnahme stellt die SBR/BR/NR/CB-Probe dar. Hier werden die Werte bei kleinen Geschwindigkeiten durch das theoretische Konzept überschätzt. Gut zu erkennen ist zudem, dass die Messwerte der SBR/CB-Probe im Bereich um 10 mm/s eine leichte Abweichung aufweisen, die darauf hindeutet, dass die 5%-Seifenwasserlösung die beiden Oberfläche nicht vollständig separieren kann; siehe dazu auch Kapitel 6.2. Das System befindet sich noch im Bereich der Mischreibung mit zusätzlichen Trockenkontakten, die adhäsive Beiträge im Bereich kleiner Geschwindigkeiten liefern. Für die hohen Geschwindigkeiten kann eine systematische Abweichung mit erniedrigten Reibwerten gegenüber der Simulation gefunden werden. Dies ist die Folge der durch innere Energieverluste erzeugten, lokalen Erwärmung der Probe. Durch die Temperaturerhöhung würde sich eine isotherme Reibkurve zu höheren Geschwindigkeiten hin verschieben. Damit entspricht der Reibkoeffizient der gezeigten Messung einem Reibwert bei niedrigeren Geschwindigkeiten und nimmt deshalb ab. Durch die Kenntnis der horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T kann so die mittlere Erwärmung abgeschätzt werden, indem die isotherme Kurve zum experimentell bestimmten Wert horizontal verschoben wird. Dies gilt natürlich nur dann, wenn die Reibwerterniedrigung rein durch die Temperaturerhöhung verursacht wird. Beispiele für die puren SBR-Mischungen sind in Abbildung 134 gezeigt.

Wie man sehen kann, wird eine mittlere Temperaturerhöhung von ca. 10°C bei SBR/CB und 7°C bei SBR/Si für die Geschwindigkeit von 300 mm/s nach dieser Methode festgestellt. Bei den Blend-Systemen und den NR-Mischungen ist die Erwärmung niedriger und liegt unterhalb von 5°C . Die erreichten Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit der Literatur [132].

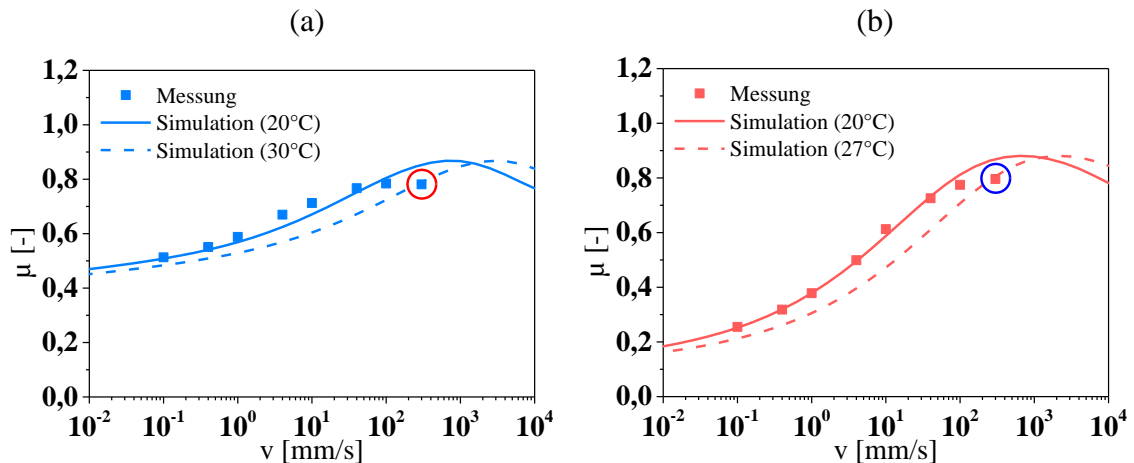


Abbildung 134: Darstellung des Erwärmungseffektes im Kontakt für SBR/CB (a) und SBR/Si (b) für eine Geschwindigkeit von 300 mm/s (umrandet).

Da Messungen mit Seifenwasser hauptsächlich die Auswirkungen der Hysterese wieder spiegeln, lassen sich die Reibmesswerte mit dem Verlustfaktor $\tan(\delta)$ korrelieren [118, 132, 155, 156]. Das Reibmaximum der SBR-Homopolymere ist bei ca. 1 m/s zu finden. Das entspricht einem maximalen $\tan(\delta)$ -Wert bei einer Anregungsfrequenz von ca. 30 kHz. Für die PKW-Blends verschieben sich beide Größen um ca. eine Dekade zu höheren Werten, was bedeutet, dass die Hauptanregung für die SBR-Compounds auf Längenskalen um $\lambda \approx 33\mu\text{m}$ stattfindet. Für die NR-Mischungen ohne SBR treten die Hysterese maxima bei ca. 150 m/s und die $\tan(\delta)$ -Maxima bei 4,5 MHz auf (siehe dazu auch die vollständigen Simulationen in Abbildung 179 und Abbildung 180). In diesem Fall beträgt λ ebenfalls $\sim 33\mu\text{m}$. Bei der NR/SBR/CB-Probe liegt die Längenskala bei $7\mu\text{m}$ ($\mu_{max} \rightarrow 1,6$ m/s und $\tan(\delta) \rightarrow 230$ kHz). Ein Grund dafür könnte sein, dass die Bestimmung der Masterkurve aufgrund der Polymerdomänenbildung schwierig ist. Abgesehen von der NR/SBR/CB-Probe ist die Hauptwellenlänge von $33\mu\text{m}$ für alle Elastomere gleich und wird von der genutzten Granitoberfläche bestimmt. Aus früheren Studien ist bekannt, dass die HDK bei einer Längenskala von $10\mu\text{m}$ mit Reibmessungen für verschiedene Oberflächen starke Korrelationen zeigt [144]. Wir können daraus schließen, dass die im Reibprozess wichtigste aktive Längenskala für raue Oberflächen zwischen $10\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ liegt. Aber auch andere Längenskalen müssen in einem Reibprozess berücksichtigt werden [1, 123, 132]. Zwar kann die relative Lage des $\tan(\delta)$ grob mit der Lage des Reibkoeffizienten verglichen werden, eine absolute Aussage kann hier aber nicht getroffen werden. Dazu ist es notwendig weitere Kontaktparameter zu kennen. Die Simulationen können das Reibverhalten sehr gut beschreiben und erweitern zusätzlich den gemessenen Bereich zu höheren und niedrigeren Geschwindigkeiten hin. Der einzige Anpassungsparameter ist $b = \langle \delta \rangle / \langle z_p \rangle$, der das Verhältnis zwischen der mittleren Schichtdicke $\langle \delta \rangle$ des angeregten Volumens und der mittleren Eindringtiefe $\langle z_p \rangle$ der Asperitäten in das Elastomer beschreibt. Sehen wir uns mal den Fitparameter für die gezeigten Simulationen an. Die Ergebnisse sind in Abbildung 135 gezeigt.

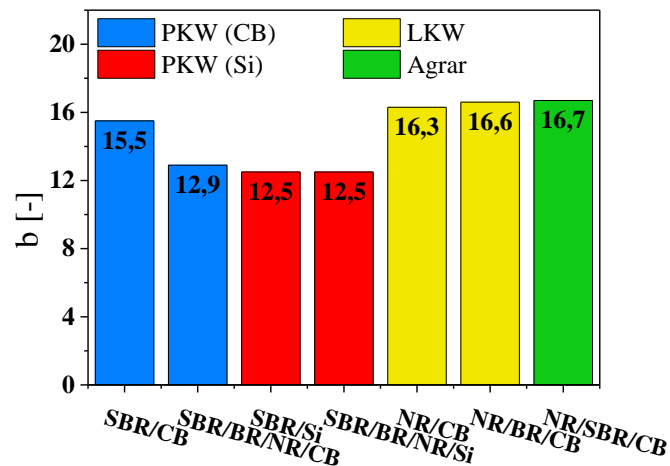


Abbildung 135: Darstellung des b -Parameters zu den Hysteresesimulationen des Reibkoeffizienten.

Für die NR-Proben sind die b -Werte im Rahmen der Messgenauigkeit identisch ($\sim 16,5$). Die Werte für die SBR-Mischungen liegen mit der Ausnahme von SBR/CB (15,5) größtenteils bei ca. 12,5. Es scheint also eine Abhängigkeit zum verwendeten Elastomermaterial zu geben. Eine Korrelation zum Härtegrad der Proben kann identifiziert werden, obwohl die SBR-Ruß-Proben eine Abweichung darstellen. Frühere Arbeiten bestätigen das Ergebnis [2, 112, 124]. Wie wir später sehen werden, hängt dieser Parameter ebenfalls von der Temperatur und von der Oberflächenbeschaffenheit ab; dazu im Kapitel 6.4.2 mehr.

Als nächstes schauen wir uns die Ergebnisse für die Trockenreibung an. Der Vergleich zwischen Messung und Simulation ist in Abbildung 136 gemacht. Durch die beiden Beiträge Adhäsion und Hysterese lässt sich der Reibkoeffizient bei trockenen Bedingungen gut approximieren und bestätigt frühere Ergebnisse (vollständige Simulationen werden im Appendix aufgeführt) [3, 105, 124, 126, 138, 139]. Zusätzlich zu der Hysteresereibung, die – wie wir oben gesehen haben – bei höheren Geschwindigkeiten auftritt, tritt Adhäsionsreibung bei kleineren Geschwindigkeiten auf. Diese dominiert den Reibprozess bei trockener Fahrbahn. Es werden μ -Werte um 1,3 bei SBR-Proben und 1,2 beim NR erreicht. Die NR-Mischungen zeigen nur eine leichte Verschiebung des Maximums in Abhängigkeit der T_g (s.o.). Die Simulationen aber sagen zusätzlich eine starke Abweichung von NR/SBR/CB bei höheren Geschwindigkeiten voraus, die durch die Hysterese hervorgerufen wird. Nach Untersuchungen von Grosch korreliert das Hysterese maximum mit der Lage des Verlustangens $\tan(\delta)$, während der Adhäsionspeak mit der Lage des Verlustmoduls G'' zusammenhängt [118]. Wie wir oben gesehen haben, stimmt es für die Hysterese gut überein. Für die Adhäsionsreibung kann nur eine Korrelation für die NR-Proben gefunden werden. Ein Zusammenhang für SBR-Proben wird nicht gefunden. Die Rauheit der Oberfläche sowie die daraus resultierenden Kontaktbedingungen könnten hierbei eine wesentliche Rolle spielen. Die kritische Geschwindigkeit v_c , die etwa die Lage des Maximums angibt und in Abbildung 137 (b) gezeigt ist, bestätigt das visuelle

Ergebnis. Bei kleinen Geschwindigkeiten dominiert wieder die Hysteresereibung, wodurch vor allem für SBR-Proben eine Übereinstimmung mit dem Verlauf von $\tan(\delta)$ gefunden wird. Dieser Bereich entspricht dem des Rollwiderstandes [126]. Demzufolge besitzen Laufflächen auf Basis von Silica gefülltem SBR einen deutlich verringerten Rollwiderstand.

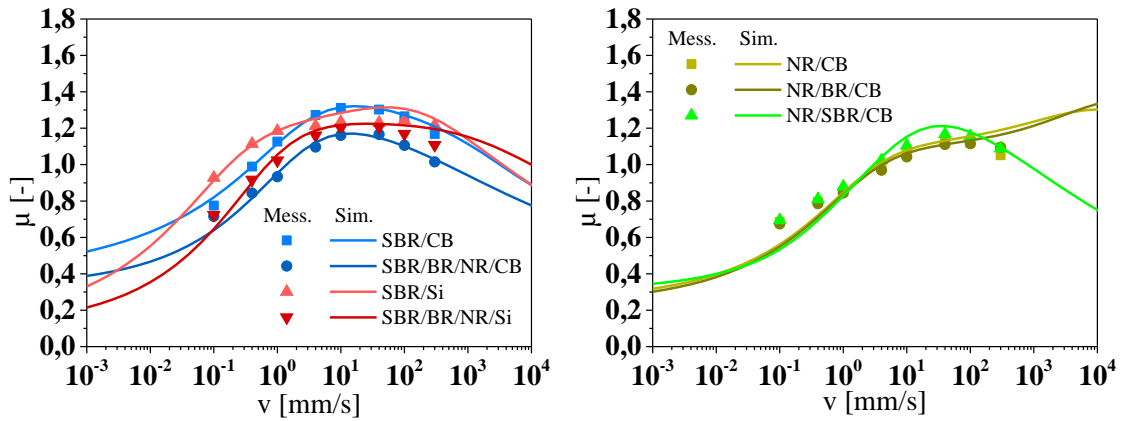


Abbildung 136: Experimentelle Reibergegebnisse auf Granit C unter trockenen Bedingungen bei 20°C (Symbole) und Simulationen (Linien).

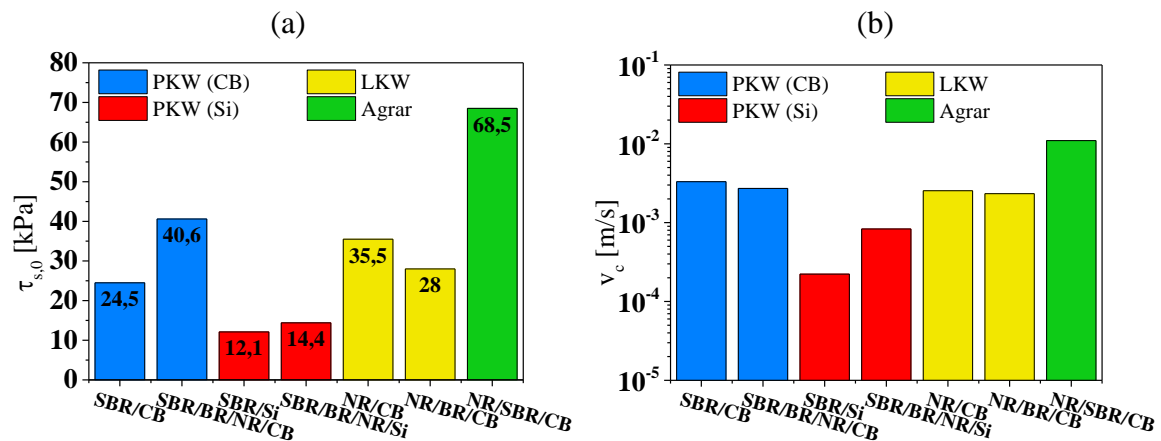


Abbildung 137: Simulationsparameter der Adhäsionsreibung auf rauem Granit. Gezeigt sind die statische Scherspannung $\tau_{s,0}$ (a) und die kritische Geschwindigkeit v_c (b).

Die aus den Simulationen bestimmte statische Scherspannung ist in Abbildung 137 (a) grafisch dargestellt. Durch Verwendung von BR und NR im SBR mit Ruß wird eine Erhöhung der statischen Scherspannung $\tau_{0,s}$ um ca. 60% festgestellt. Bei SBR-Proben gefüllt mit Kieselsäure genauso wie bei NR/CB und NR/BR/CB ist der Unterschied kleiner und liegt unterhalb von 20%. Ganz anders sieht es bei NR/SBR/CB aus. Ein deutlicher Anstieg der Scherspannung um fast das Doppelte im Vergleich zur puren NR-Probe wird beobachtet. Es lässt sich eine Korrelation zwischen der aus der Simulation ermittelten Scherspannung und der Modulstufe bei 3% Deformation für die hier gezeigten Elastomermaterialien finden (Abbildung 138). Die Daten sind in Tabelle 11 (Appendix)

aufgelistet. Ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von $-1,49$ verbindet $\tau_{s,0}$ und E_{∞}/E_0 : D.h. es gilt $\tau_{s,0} \sim (E_{\infty}/E_0)^{-1,49}$.

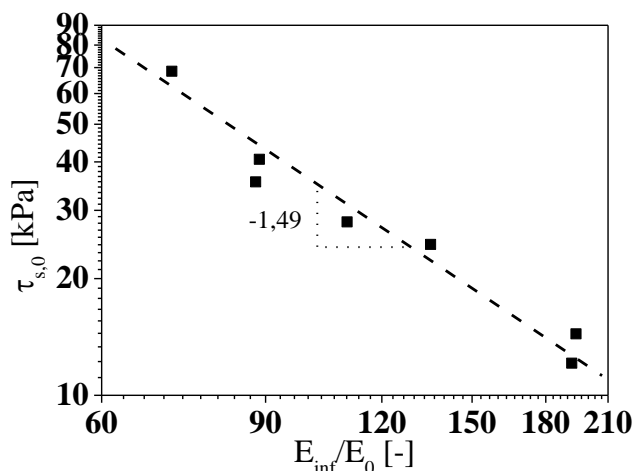


Abbildung 138: Vergleich der statischen Scherspannung $\tau_{s,0}$ bestimmt aus der Simulation mit der Modulstufe E_{∞}/E_0 aus DMA-Messungen mit 3% Deformation. Ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von $-1,49$ kann gefunden werden.

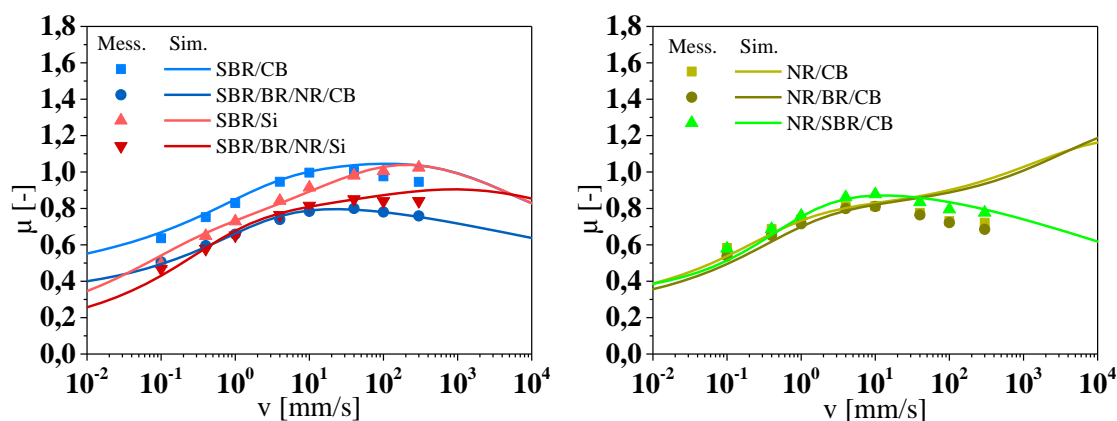


Abbildung 139: Ergebnisse der Simulationen zur Messungen mit purem Wasser auf rauem Granit bei 20°C .

Für die Simulationen der Reibeigenschaften mit Wasser führen wir an dieser Stelle einen Parameter α_{μ} ein, der den adhäsiven Anteil zwischen 0 - hier ist nur Hysterese aktiv - und 1 - entspricht der Trockenreibung - skaliert. In Gleichung (102) ist es mathematisch ausgedrückt.

$$\mu_{Wasser} = \mu_{Hys.} + \alpha_{\mu} \cdot \mu_{Adh.}, \quad \text{mit } 0 < \alpha_{\mu} < 1 \quad (102)$$

$\mu_{Hys.}$ ist der Hysteresebeitrag und entspricht den Simulationen, die in Abbildung 133 gezeigt sind. Damit ist der b -Parameter festgelegt. Die restlichen Simulationsparameter

($\tau_{s,0}$ und ν_c), die die Adhäsionseffekte ($\mu_{Adh.}$) beschreiben, werden aus den Simulationen bei trockenen Bedingungen übernommen und nicht variiert (siehe Abbildung 136 und Abbildung 137). Damit können wir den Anteil der Adhäsion für bewässerte Reibkonditionen abschätzen. Der Vergleich der Messungen mit Simulationen ist in Abbildung 139 gemacht. Wie schon bei Trockenmessungen können die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe des Skalierungsparameters α_μ sehr gut abgebildet werden. Dies zeigt, dass einerseits durch den Einsatz von Wasser der adhäsive Beitrag stark reduziert wird und andererseits die Hysterese durch adhäsive Kontakte nicht beeinflusst wird. Der Anteil α_μ , in Prozent angegeben, ist in Abbildung 140 dargestellt.

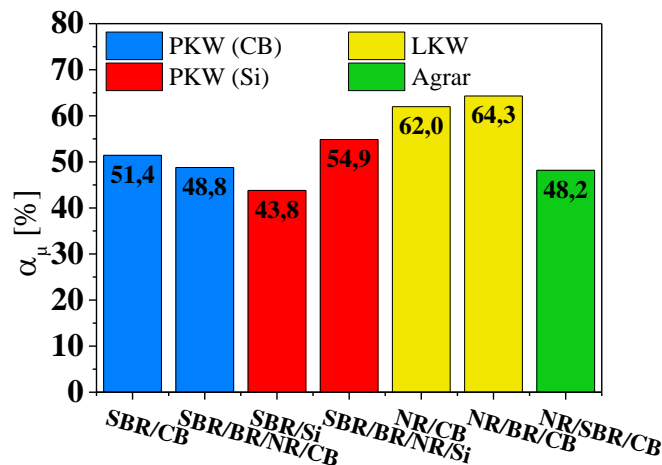


Abbildung 140: Darstellung des adhäsiven Beitrags zur Reibung auf Granit C mit Wasser.

Für PKW-Laufflächenmischungen kann demnach ein Anteil der Adhäsionsreibung bei nassen Bedingungen zwischen 44% und 55% gefunden werden. Die LKW-Laufflächen weisen einen Anteil von mehr als 60% auf und die Agrarmischung hat vermutlich aufgrund von SBR einen Anteil von 48%. Es kann also für die experimentellen Ergebnisse auf rauem Granit eine Minderung der adhäsiven Beiträge zwischen 40% bis 60% in Abhängigkeit von der Materialwahl festgestellt werden. Der Hysteresebeitrag bleibt dabei unverändert.

Vergleich zwischen SBR/CB und SBR/Si auf feinem und rauem Granit

Bisher wurde der Reibkoeffizient von unterschiedlichen Elastomeren auf rauem Granit C in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, der Last und den Lubrikationsbedingungen betrachtet. In diesem Abschnitt gehen wir der Frage nach: Wie sieht das Reibverhalten für zwei unterschiedlich raue Oberflächen aus? Dazu schauen wir uns die beiden Homo-SBR-Systeme mit Ruß und Kieselsäure an und vergleichen diese auf den beiden Graniten B und C miteinander.

Die experimentellen Ergebnisse für zwei Lasten sind in Abbildung 141 und Abbildung 142 zusammengefasst. Detailliertere Ergebnisse auf feinem Granit sind in Abbildung 188 bis Abbildung 190 gezeigt. Wie auch schon bei Messungen auf rauem Granit sind starke

Unterschiede zwischen Ruß- und Silica-Probe festzustellen. Unter trockenen Bedingungen dominiert die Silica-Mischung im kompletten Geschwindigkeitsbereich unabhängig von der Last und weist im Maximum eine Erhöhung des Reibkoeffizienten um ca. 15% auf. Beim raueren Granit konnte man solch eine Differenz nicht feststellen (Abbildung 141 (b) und Abbildung 142 (b)). Beiden Substraten ist aber gemein, dass bei kleinen Geschwindigkeiten unterhalb von 2 mm/s, die das ABS-Bremsen bei trockenen Bedingungen beeinflussen, die SBR/Si-Probe höhere Reibwerte erreicht. Eine bessere Bremsperformance der Si-Mischung ist zu erwarten. Die Lage des Maximums auf feinem Granit liegt bei 1 mm/s und unterscheidet sich nicht für beide Proben. Damit kann eine Korrelation zum Verlustmodul hergestellt werden. Wie oben erwähnt lässt sich hier kein Zusammenhang für die raue Oberfläche feststellen.

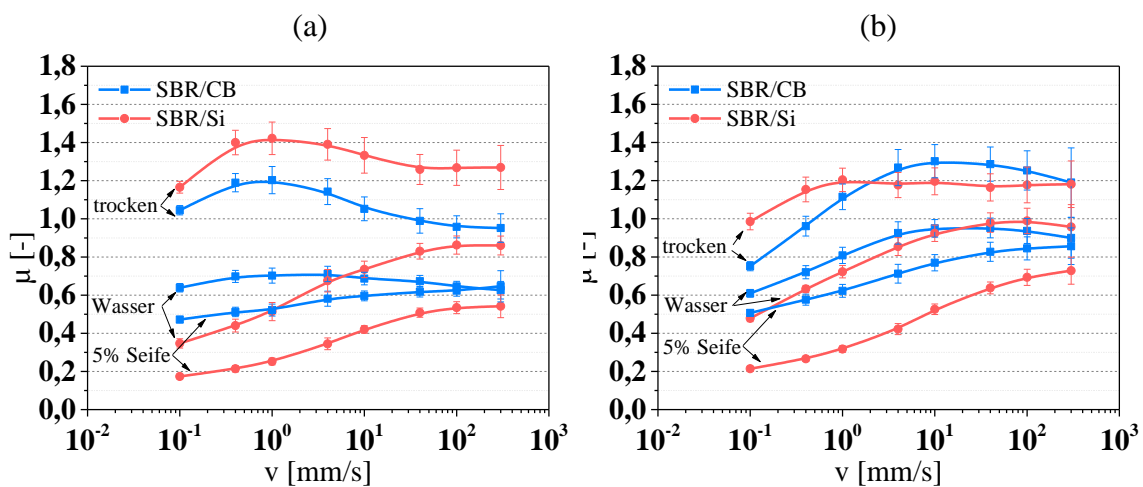


Abbildung 141: Vergleich der SBR-Gummimischungen mit Ruß und Silica auf feinem Granit B (a) und rauem Granit C (b) bei 1 bar und 20°C.

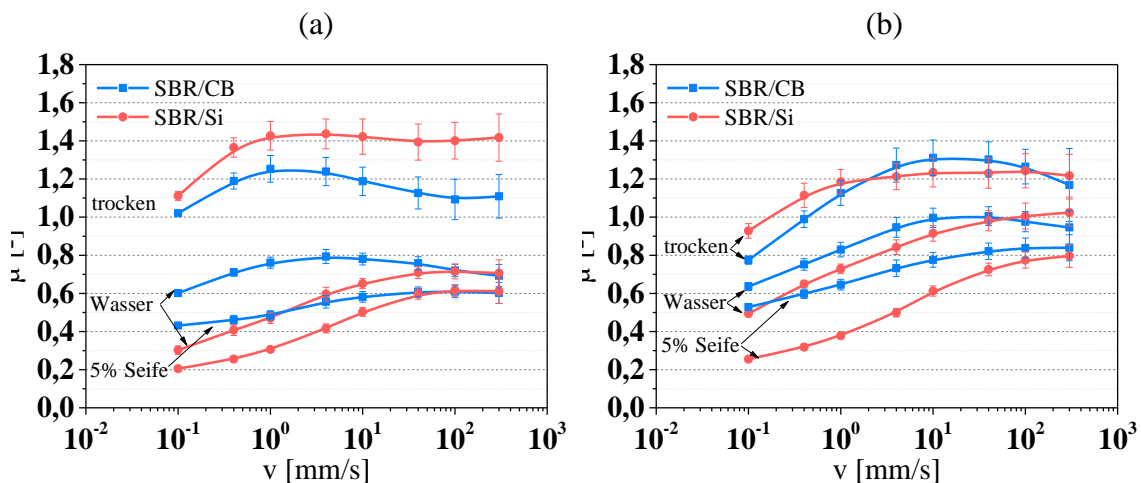


Abbildung 142: Vergleich der Reibung von SBR mit Ruß und Silica auf feinem Granit B (a) und rauem Granit C (b) bei 2 bar und 20°C.

Durch Zugabe von Wasser sinkt der Reibwert über den gesamten Geschwindigkeitsbereich. Der Abfall bei der feineren Oberfläche ist deutlich stärker ausgeprägt. Dies ist die Folge der stärkeren Benetzung der Granitoberfläche B aufgrund kleiner Höhenschwankungen. Die Mischreibung setzt früher ein als beim Granit C. Bei kleinen Geschwindigkeiten sind die Reibwerte der Ruß-Probe zudem höher im Vergleich zur Silica-Probe und unterscheiden sich stärker untereinander als beim Granit C. Ein höherer Adhäsionsbeitrag, wie in Abbildung 140 zu sehen ist, ist der Grund dafür. Die SBR/CB-Probe zeigt ein dynamisch härteres Verhalten und kann nicht so stark in die Kavitäten eindringen. Die Folge ist eine erhöhte reale, lokale Pressung mit höherem Adhäsionsbeitrag (siehe auch Kapitel 6.2). Die Entnetzung ist stark unterdrückt. Für höhere Geschwindigkeiten aber übernimmt die Si-Probe die Dominanz oder ist mindestens auf dem gleichen Niveau wie die CB-Probe.

Durch die charakteristische Hysteresereibung auf der raueren Oberfläche, die näherungsweise durch die Reibmessungen mit 5%-Seifenwasserlösung ermittelt wird, wird im Maximum eine Abweichungen von ca. 25% gegenüber dem feinen Granit gefunden (2 *bar* in Abbildung 142). Damit ist der Reibkoeffizient auf dem Granit B im Mittel stark erniedrigt. In derselben Größenordnung liegt der Unterschied zwischen den beiden Oberflächen bei Messungen mit Wasser. Ein Zusammenhang zwischen dem Reibkoeffizienten und der Topographie kann gefunden werden (siehe Abbildung 91) und lässt den Schluss zu, dass dadurch die Performance bei ABS-Nassbremsen auf der feinen Granitoberfläche gegenüber raueren Oberflächen signifikant reduziert sein kann. Beide Mischungen verhalten sich hierbei identisch. Ein Unterschied zwischen den Proben kann jedoch bei kleinen Geschwindigkeiten festgestellt werden. Der Reibkoeffizient ist für SBR/Si niedriger und nimmt mit der Geschwindigkeit stärker zu. Dies spricht einerseits für eine Verminderung des Rollwiderstandes, der mit Reibwerten bei kleinen Geschwindigkeiten korreliert, und andererseits für einen gleichwertigen Nassgriff, der mit Werten bei hohen Geschwindigkeiten verknüpft wird. Auch der Abrieb, der in Abbildung 191 dargestellt ist, wird nicht verschlechtert.

Durch die hier gezeigten Ergebnisse können wir folgern, dass die Kombination Silica/Silan in Verbindung mit SBR sowohl besseren Rollwiderstand, als auch besseren Nassgriff sowie gleichbleibende Abriebbeständigkeit nach sich zieht und demnach dem Ruß immer vorzuziehen ist. Frühere Untersuchungen zu diesem Thema werden durch diese Schlussfolgerung bestätigt [125, 132]. Zudem führt eine Fahrbahn mit gröberer Oberflächenstruktur zum verbesserten Bremsverhalten auf nasser Straße und schlechter Trockenbremswirkung im Vergleich zu feiner Oberfläche.

Lastabhängigkeit im Detail

Für die beiden reinen SBR-Mischungen mit Ruß und Silica wurde eine detailliertere Lastabhängigkeit auf rauem Granit bestimmt. Es wurden Experimente mit Seifenwasser und unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Die Last wurde zwischen 10 *kPa* und 400 *kPa* variiert. Das entspricht 0,1 *bar* bis 4 *bar*. Die Ergebnisse der Trockenreibung

sind in Abbildung 143 gezeigt. Eine Auswahl der Messwerte ist zur Verdeutlichung im Anhang in Abbildung 192 dargestellt.

Wir haben anhand oben gezeigter Messungen gesehen, dass der Reibkoeffizient für beide Proben eine schwache Abhängigkeit von der Last im Bereich 1 bar bis 3 bar zeigt. Durch die Erweiterung des Lastspektrums wird eine stärkere Lastabhängigkeit gefunden. Vor allem bei nominellen Pressungen unterhalb von 1 bar (100 kPa) sieht man erst einen starken Abfall mit einem darauf folgendem Anstieg des Reibwertes. Das lokale Minimum des Maximalwerts ist für beide Proben unterschiedlich. Bei SBR/CB liegt es bei einer Last von ca. 50 kPa. Für SBR/Si tritt das Minimum bei ca. 30 kPa auf. Zusätzlich ist eine charakteristische Verschiebung des Reibwertmaximums zu höheren Geschwindigkeiten erkennbar und wird in der Abbildung 143 durch die gestrichelte Linie angedeutet. Für kleine Lasten bis ca. 150 kPa ist die Verschiebung am stärksten. Laut den Ergebnissen befindet sich der Bereich für maximale Traktion zwischen 3 mm/s und 70 mm/s sowie zwischen 1 bar und 3 bar für beide Elastomerproben. Zwar liegen die Reibwerte der Si-Probe in diesem Bereich höher gegenüber Ruß, die Lage im Geschwindigkeit-Last- μ -Plot ist aber für beide identisch. Damit bestimmen der SBR und die Oberflächenbeschaffenheit die Lage der besten Haftung auf trockenem Granit. Die beiden Mischungen wären im Hinblick auf Trockenreibung prädestiniert für den Einsatz in PKW-Laufflächen mit dem besseren Bremsverhalten von SBR/Si. Denn die Si-Mischung erreichen neben höheren auch über einen größeren Lastbereich stabilere Trockenreibwerte. Bei weiterer Lastzunahme nimmt der Reibkoeffizient ab. Eine detailliertere Beschreibung der lastabhängigen Trockenreibung auf theoretischer Ebene wird mit Hilfe einer Rennreifenlaufflächenmischung im Kapitel 6.4.2 gegeben.

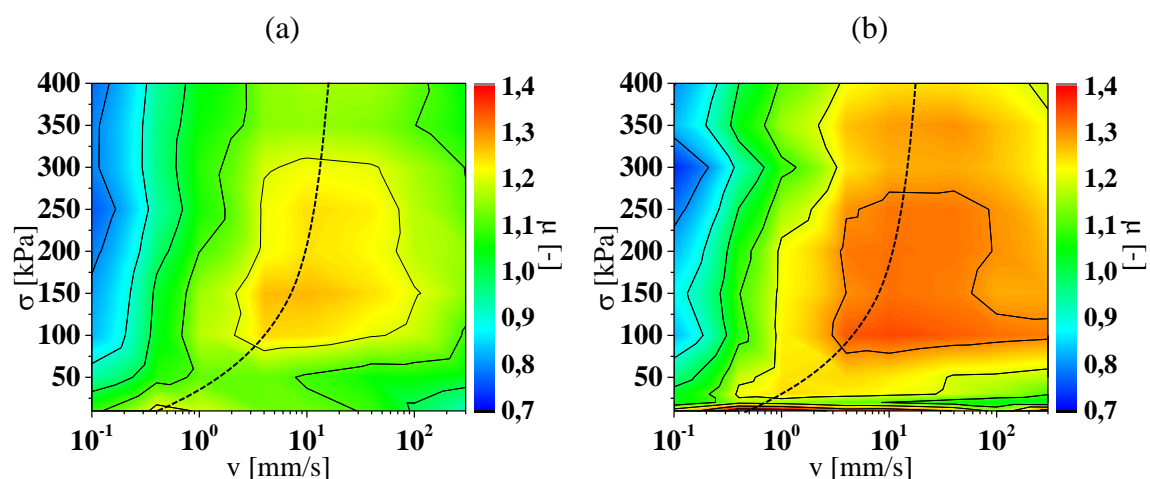


Abbildung 143: Darstellung des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Last bei 20°C für SBR/CB (a) und SBR/Si (b). Messungen wurden unter trockenen Bedingungen auf rauem Granit durchgeführt. Die gestrichelte Linie deutet den Verlauf des lokalen adhäsiven Maximums an.

Schauen wir uns nun die reine Hysteresereibung der beiden SBR-Proben an. Die Ergebnisse sind in Abbildung 144 (Messkurven in Abbildung 193) gezeigt. Bei kleinen Lasten sind die Reibwerte deutlich erniedrigt und werden durch die Ausbildung eines Schmierfilms hervorgerufen. Mit zunehmender Last steigt der Reibkoeffizient bis zu einem Maximum an und nimmt darauf hin ab. Der optimale Bereich, der dem maximalen Reibwert entspricht, tritt bei Lasten um 300 kPa auf. Ebenfalls kann eine Verschiebung der Lage des Reibwertmaximums beobachtet werden. Mit zunehmender Last schiebt sich das Maximum zu kleineren Geschwindigkeiten hin. Dies liegt vor allem daran, dass die Elastomerproben in Folge des stärkeren Eindringens in die Substratvertiefungen durch feinere Oberflächenstrukturen und daraus resultierenden höheren Frequenzen angeregt werden kann. Das führt zu einer Verlagerung des Dissipationsmaximums zu kleineren Geschwindigkeiten hin. Bei SBR/Si ist ab einer Last von 3 bar zudem eine Verschiebung zu höheren Geschwindigkeiten zu erkennen.

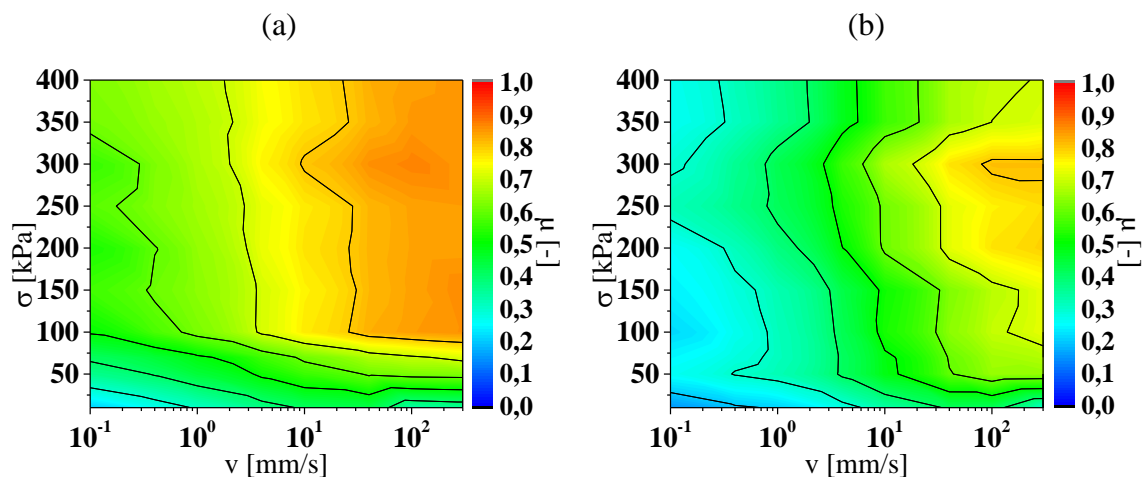


Abbildung 144: Darstellung des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit der Geschwindigkeit und der Last bei 20°C für SBR/CB (a) und SBR/Si (b). Messungen wurden mit 5%-Seifenwasser auf rauem Granit durchgeführt.

Während SBR/Si sich bei trockenen Bedingungen im größeren Belastungsbereich als stabil erweist, zeigt SBR/CB bessere Stabilität bei der Hysterese. Nicht zu vernachlässigen wäre, dass bei Messungen mit SBR/CB durchaus auch adhäsive Beiträge zu finden sind (siehe auch Kapitel 6.2).

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass das Reibverhalten von Reifenauflächmischungen komplexe Abhängigkeiten von der Geschwindigkeit und der Last zeigt. Dieses kann nicht nur durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers, sondern auch durch die Wahl der Oberfläche beeinflusst werden. Im nächsten Kapitel schauen wir uns zusätzlich mit Hilfe der Untersuchungen an einer Rennreifenmischung den Einfluss der Temperatur auf die Elastomerreibung an.

6.4.2. Rennreifenmischung

In diesem Abschnitt werden experimentelle und theoretische Ergebnisse der Last- und Temperaturabhängigkeit der Reibeigenschaften von einer Rennreifenmischung unter trockenen Bedingungen dargestellt und miteinander verglichen. Dazu wird gezeigt, dass das präsentierte theoretische Konzept mit Hilfe eines universellen Parametersatzes die Lastabhängigkeit in einem weiten Geschwindigkeitsbereich gut abbilden kann. Zusätzlich werden unter bestimmten Annahmen Vorhersagen für drei Rennstrecken berechnet.

Ein Rennreifen soll gerade unter trockenen Bedingungen eine hohe Haftung bieten und dabei auch bei hohen Temperaturen funktionieren. Typische Temperaturen liegen dabei um 70°C , können aber auch Werte oberhalb von 100°C erreichen. Dazu wird typischerweise ein S-SBR mit hohem Styrol-Anteil verwendet, wodurch der Glasübergang bei relativ hohen Temperaturen zwischen -20°C und -25°C liegt. Die hier eingesetzte Mischung hat eine Glasübergangstemperatur von ca. -22°C . Verstärkt wird die Elastomermischung durch hoch aktiven Ruß und nicht wie üblich im PKW-Bereich eingesetzte gefällte Kieselsäure angebunden durch einen Kopplungsagens. Neben den üblichen Vulkanisationschemikalien und Alterungsschutzmitteln sind in dieser Mischung auch Harze als Weichmacher zu finden. Diese werden im Rennsport eingesetzt um die Haftung zur Asphaltoberfläche zu erhöhen. Bei höheren Temperaturen werden diese sehr weich, diffundieren an die Gummioberfläche und wirken wie eine klebrige Masse zwischen Lauffläche und Straße.

Experimentelle Reibergebnisse

Für die Reibuntersuchungen kamen hier zwei unterschiedlich raue Granitoberflächen zum Einsatz, da Granit gegenüber Asphaltoberflächen höhere thermische Stabilität aufweist. Diese sind in Abbildung 87 gezeigt (siehe Kapitel 6.1).

Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 2°C und 100°C durchgeführt (Für feinen Granit ab 10°C). Die experimentell ermittelten Reibwerte für verschiedene Geschwindigkeiten, Temperaturen und Lasten auf rauem Granit C sind in Abbildung 145 zu sehen. Für den feinen Granit sind die Messergebnisse in Kapitel 8.1 aufgeführt. Für beide Oberflächen zeigen die Ergebnisse eine deutliche Abhängigkeit von der auf den Prüfkörper wirkende Last. Mit zunehmender Last nimmt der Reibkoeffizient für alle Temperaturen ab, was darauf hindeutet, dass die Reibkraft weniger stark ansteigt als die Normallast; z.B. nimmt der Reibkoeffizient bei 10 mm/s und 40°C von ca. 1,3 (1 bar) bis ca. 0,7 (7 bar) ab. In diesem Fall halbiert sich der Reibkoeffizient, wenn eine siebenfache Last aufgebracht wird. Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die starke Lastabhängigkeit hauptsächlich dem adhäsivem Beitrag zugeordnet ist. Dieses wird durch die Simulationen bestätigt (siehe Abbildung 156 und Abbildung 157).

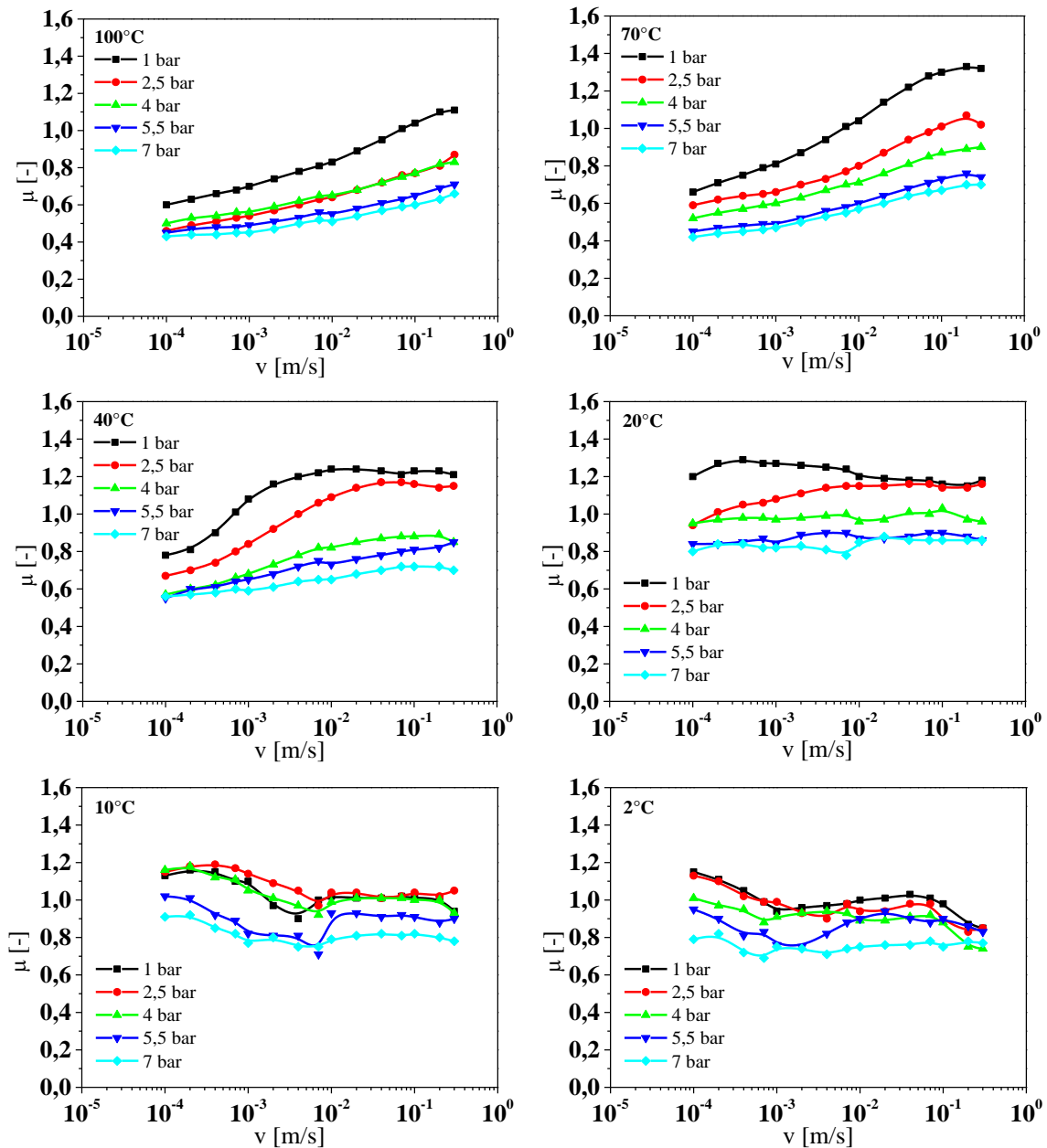


Abbildung 145: Ergebnisse der Trockenreibung auf rauem Granit (Granit C) für verschiedene Geschwindigkeiten und Lasten zwischen 1 bar und 7 bar bei unterschiedlichen Temperaturen.

Zu der ausgeprägten Lastabhängigkeit werden auch eine starke Temperaturabhängigkeit und eine Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit beobachtet. Dies resultiert aus der viskoelastischen Natur der Gummimaterialien und lässt sich durch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip äquivalent zu dynamisch-mechanischen Eigenschaften ineinander überführen. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, hängt das von der Polymerdynamik ab und ist für jedes Gummimaterial unterschiedlich. Grundsätzlich aber nimmt der Reibkoeffizient bei hohen Temperaturen (40°C ... 100°C) mit der Geschwindigkeit zu und erreicht für niedrigere Temperaturen (20°C) ein Plateau. Bei weiterer Temperaturerniedrigung (2°C ... 10°C) nimmt der Reibkoeffizient leicht ab. Bei niedrigeren Temperaturen

– besonders bei Messungen für 2°C gut zu sehen – tritt ein zweites, lokales Maximum bei höheren Geschwindigkeiten auf. Dieses Maximum ist der Hysteresereibung zugeordnet. Dieser zeigt eine nicht weniger starke Lastabhängigkeit wie die Adhäsion (siehe auch Abbildung 163).

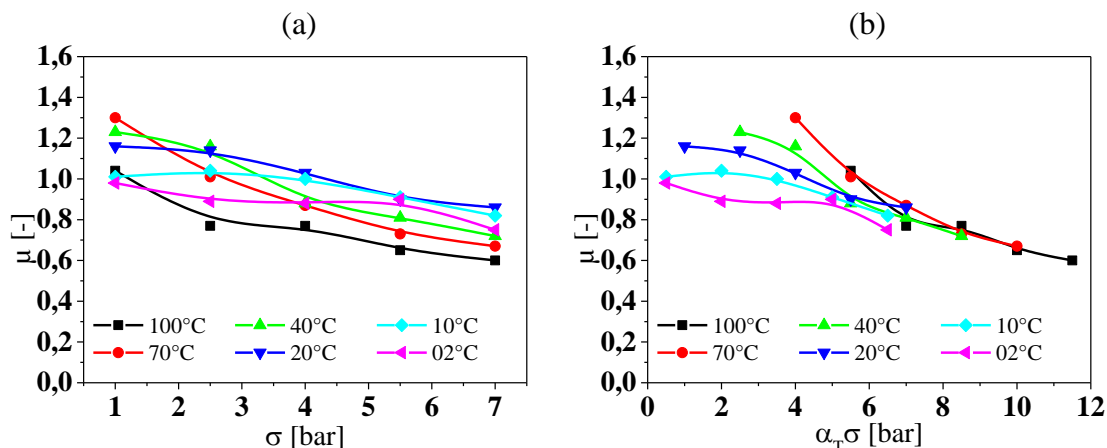


Abbildung 146: Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten auf Granit C für unterschiedliche Temperaturen bei $0,1\text{ m/s}$ (a). Eine deutliche Abnahme bei Erhöhung der Last ist zu sehen. Durch eine Verschiebung auf der Lastachse lässt sich eine Masterkurve für hohe Lasten finden (b). Die Referenztemperatur wurde auf 20°C festgelegt.

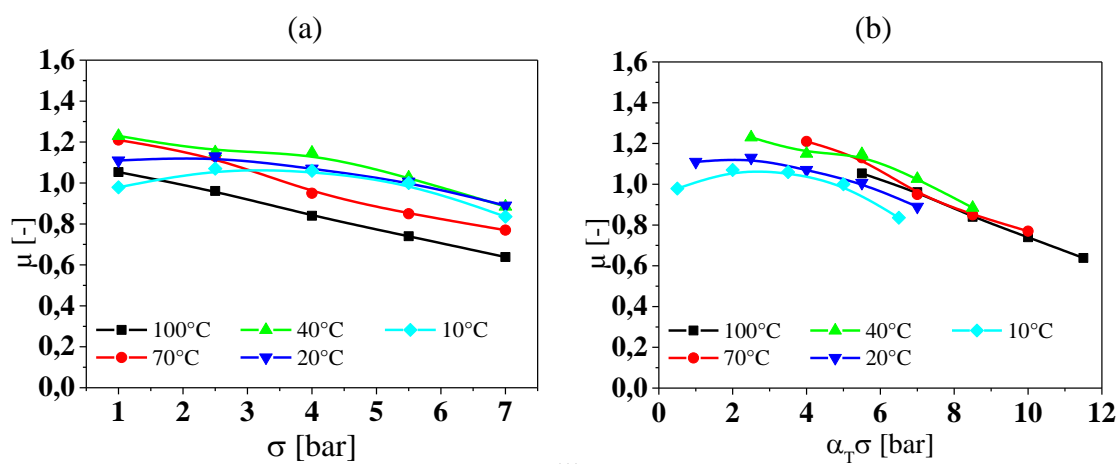


Abbildung 147: Lastabhängigkeit auf feinem Granit B für unterschiedliche Temperaturen und einer Relativgeschwindigkeit von $0,1\text{ m/s}$ (a). (b) zeigt durch die horizontale Verschiebung erzeugte Reibmasterkurve mit 20°C als Referenztemperatur.

Die genaue Betrachtung der Lastabhängigkeit auf Granit C ist für eine Geschwindigkeit von $0,1\text{ m/s}$ in Abbildung 146 (a) gezeigt. Man sieht deutlich eine Veränderung des Reibkoeffizienten bei Erhöhung der auf die Probe wirkenden Last. Es ist zudem festzustellen, dass für höhere Temperaturen der Abfall stärker ausgeprägt ist als bei niedrigeren Temperaturen. Dies hängt mit der Steifigkeit der Probe zusammen. Bei höheren Temperaturen wird die Gummiprobe mit zunehmender Last stärker deformiert und kann tiefer in die Kavitäten eindringen. Bei niedrigeren Temperaturen fällt die Deformation niedriger

aus. Dadurch ist der Abfall weniger markant. Auch für die feine Granitoberfläche ist ein Abfall zu sehen (Abbildung 147 (a)). Dieser ist jedoch schwächer ausgeprägt im Vergleich zur raueren Granitoberfläche und hängt von der Höhenschwankung der Oberflächenrauheit ab: je breiter die Höhenverteilung der Oberfläche, desto stärkere Lastabhängigkeit ist zu erwarten.

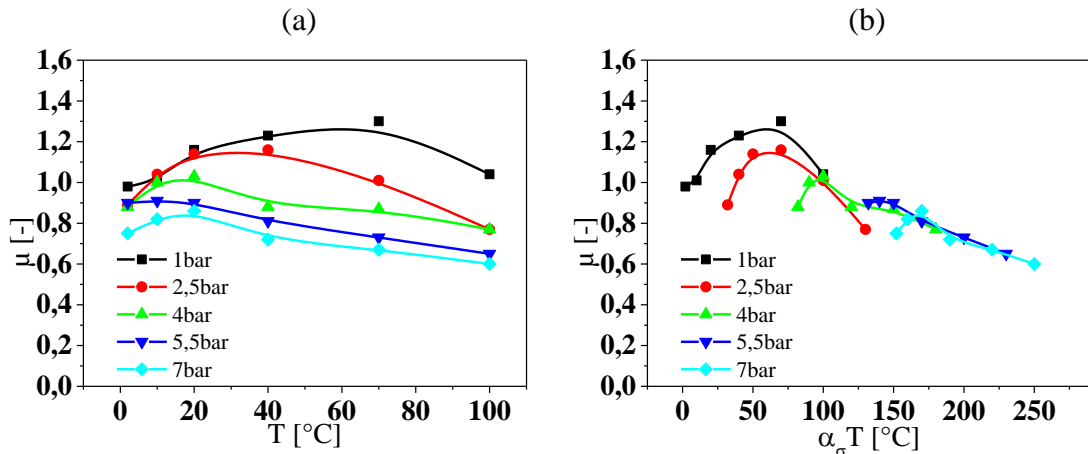


Abbildung 148: Änderung des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Laststufen für eine Geschwindigkeit von $0,1 \text{ m/s}$ (a). Durch eine horizontale Verschiebung auf der Temperaturachse können die einzelnen Messkurven zu einer Reibmasterkurve zusammengesetzt werden (b). Referenzlast ist 1 bar .

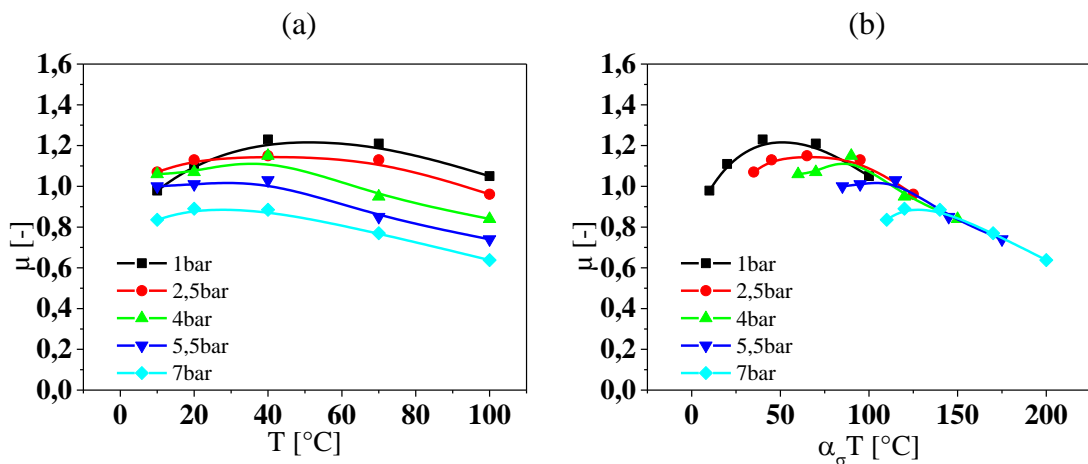


Abbildung 149: Temperaturabhängigkeit des Reibwerts für unterschiedliche Lasten bei $0,1 \text{ m/s}$ auf Granit B (a). Durch horizontale Verschiebung auf der Temperaturachse kann so eine Reibmasterkurve mit der Referenzlast von 1 bar erstellt werden (b).

Durch eine horizontale Verschiebung auf der Lastachse lässt sich eine empirisch gefundene Masterkurve erstellen. Diese ist in Abbildung 146 (b) für Granit C und Abbildung 147 (b) für Granit B aufgeführt. In beiden Fällen wird eine gute Übereinstimmung für höhere Lasten gefunden, wohingegen bei niedrigeren Lasten eine leichte Auffächerung

der einzelnen Messkurven zu sehen ist. Daraus lässt sich folgern, dass es einen Zusammenhang zwischen der Temperatur und Last gibt, der es in erster Näherung erlaubt beide Größen ineinander zu überführen. Durch das Anwenden des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips lassen sich so Geschwindigkeiten und Lasten in Verbindung setzen. Ein Beispiel dafür haben wir schon im Kapitel 6.4.1 gesehen. Das Reibwertmaximum schob sich mit der Last zu höheren Geschwindigkeiten hin.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man temperaturabhängige μ -Kurven für verschiedene Lasten betrachtet. Diese sind für eine Geschwindigkeit von $0,1 \text{ m/s}$ in Abbildung 148 und Abbildung 149 für beide Oberflächentypen dargestellt. Wie erwartet kann auch hier eine Masterkurve durch eine horizontale Verschiebung auf der Temperaturachse erzeugt werden. Die Messdaten zeigen, dass die Ergebnisse für höhere Temperaturen gut übereinstimmen, wohingegen bei niedrigeren Temperaturen eine systematische Abweichung zu erkennen ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Veränderung der Kontaktbedingungen sein. Schon in früheren Studien wurde eine wesentlich stärkere Abweichung bei niedrigeren Temperaturen gefunden [112]. Wie weiter zu sehen sein wird, schwanken die Reibmasterkurven in diesem Bereich auch deutlich stärker (siehe dazu Abbildung 153 (b) und Abbildung 155 (b)).

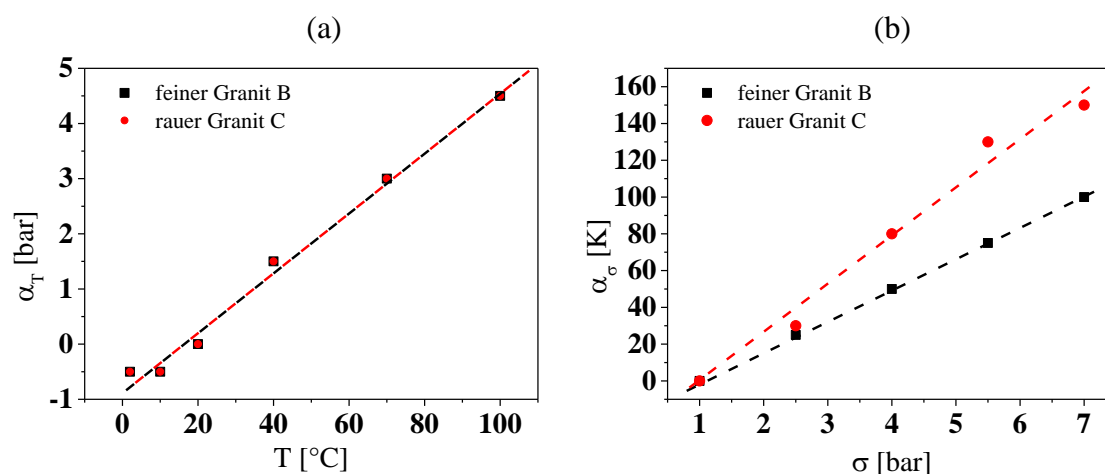


Abbildung 150: Darstellung der Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur α_T (a) und von der Last α_σ (b) für beide Granitoberflächen.

Schauen wir uns die einzelnen Verschiebungen genauer an, so wird ein linearer Zusammenhang zwischen den jeweiligen Parametern α_T (angewendet auf die Last σ) bzw. α_σ (angewendet auf die Temperatur T) und der Temperatur T bzw. Last σ gefunden. Für beide Oberflächen sind diese in Abbildung 150 zusammengefasst. Die Verschiebung entspricht einem horizontalen Versatz um $\alpha_T(T)$ auf der Lastachse für eine definierte Referenztemperatur T_{ref} bzw. einer horizontalen Verschiebung um $\alpha_\sigma(\sigma)$ auf der Temperaturachse zu einer Referenzlast σ_{ref} .

$$\begin{aligned} \mu(T, \sigma) &= \mu(T_{ref}, \sigma + \alpha_T) \\ \mu(T, \sigma) &= \mu(T + \alpha_\sigma, \sigma_{ref}) \end{aligned} \tag{103}$$

Die Temperaturabhängigkeit von α_T ist dabei für beide Oberflächen identisch und deutet darauf hin, dass es von den Eigenschaften des eingesetzten Gummimaterials abhängt (Abbildung 150 (a)). Die Verschiebung α_σ hingegen skaliert für beide Oberflächen unterschiedlich und nimmt für den raueren Granit stärker mit der Last zu und ist somit von der Topographie des Untergrundes abhängig (Abbildung 150 (b)).

Auch eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit ist für die Verschiebungen zu finden. Die Ergebnisse für die raue Granitoberfläche sind in Abbildung 151 gezeigt (siehe auch die dazugehörigen Messergebnisse in Kapitel 8.1). Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt α_T ab und α_σ zu. Eine weitere Interpretation dieser Ergebnisse kann an dieser Stelle nicht gegeben werden und muss durch weitere Studien in diesem Bereich geklärt werden.

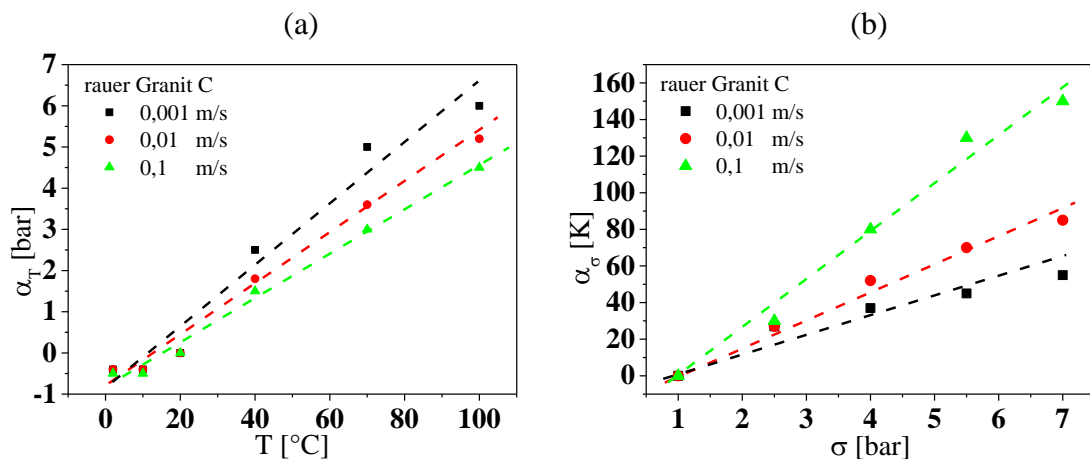


Abbildung 151: Darstellung der Verschiebungen in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und von der Last (b) für unterschiedliche Geschwindigkeiten.

Aus früheren Studien ist bekannt, dass für verschiedene Reibkombinationen zwischen einem Gummimaterial und einer harten Oberfläche die Zeit-Temperatur-Superposition dazu angewendet werden kann, den gemessenen Geschwindigkeitsbereich sowohl zu kleineren als auch zu höheren Geschwindigkeiten hin zu erweitern, indem die Temperatur erhöht bzw. erniedrigt wird [105, 112, 118, 132]. Dazu ist es nur nötig eine Referenztemperatur festzulegen. Diese entspricht in den meisten Fällen der Einsatztemperatur des Bauteils bzw. des Gummimaterials. Auch für die hier präsentierten Ergebnisse lässt sich dieses Prinzip anwenden. Mittels der horizontalen Verschiebungsfaktoren, die durch die dynamisch-mechanischen Messungen bestimmt wurden, können Reibmasterkurven in einem breiten Geschwindigkeitsbereich erstellt werden. Die gefundenen horizontalen Verschiebungsfaktoren und die dazugehörige viskoelastische Masterkurve für die Renn-

reifenlaufflächenmischung bei einer Referenztemperatur von 70°C sind in Abbildung 152 gezeigt. Die Verschiebungsfaktoren a_T wurden nach der Methode, die im Kapitel 3.2.2 beschrieben ist, für eine Scheramplitude von $\gamma = 0,2\%$ bestimmt, indem $\tan(\delta) = G''/G'$ verschoben wurde. Das nichtlineare Verhalten von der durch Ruß verstärkte Rennreifenmischung wurde durch die Wahl der etwas höheren Scheramplitude von $\gamma = 3\%$ mitberücksichtigt, da angenommen wird, dass die mittlere Deformation für höhere Lasten in diesem Bereich liegt (siehe auch Abbildung 64). Die erzeugte viskoelastische Masterkurve wird im Weiteren auch für die Simulationen verwendet.

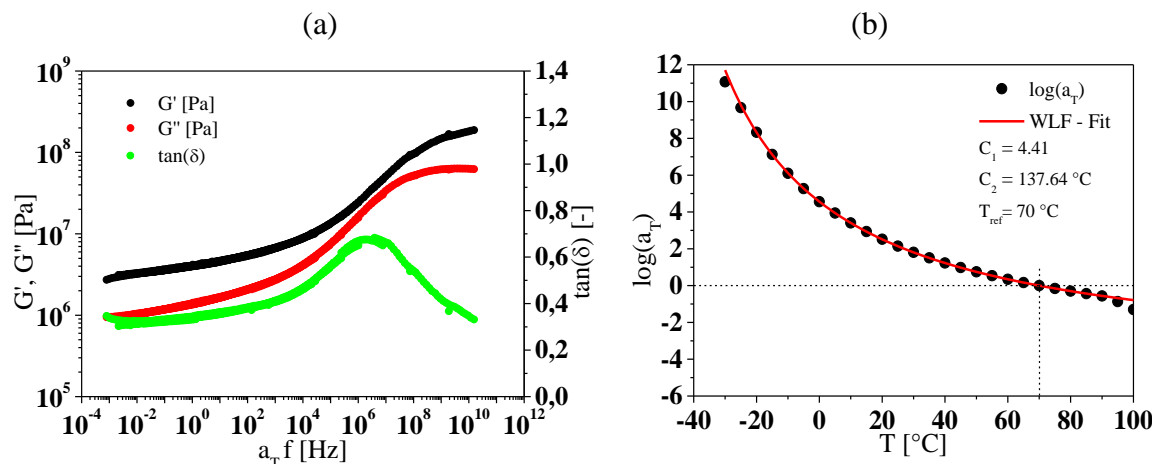


Abbildung 152: Viskoelastische Masterkurve des komplexen Moduls und des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ für eine Referenztemperatur von $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$ und einer Scheramplitude von $\gamma = 3\%$ (a). Experimentell bestimmte, horizontale Verschiebungsfaktoren und die Anpassung durch die WLF-Gleichung (40), die für die Erstellung der Masterkurve verwendet wurden (b). Die Fitparameter C_1 und C_2 sind in der Grafik aufgeführt

Die Anwendung der horizontalen Verschiebungsfaktoren auf die Reibdaten für zwei Referenztemperaturen von 20°C und 70°C sind in Abbildung 153 und Abbildung 154 beispielhaft für zwei Lasten gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass eine zusammenhängende Kurve entsteht und bei Erhöhung der Referenztemperatur sich die Masterkurve zu höheren Gleitgeschwindigkeiten hin verschiebt. Dies zeigt einerseits, dass das Reibverhalten durch das viskoelastische Spektrum des Gummimaterials bestimmt ist, und andererseits, dass die angewendete Methode zur Bestimmung der horizontalen Verschiebungsfaktoren valide ist.

Betrachtet wir als Beispiel die 1 bar Messungen, so stellen wir fest, dass das Maximum für die Referenztemperatur von 70°C bei etwa $0,1$ m/s auftritt; d.h. die optimale Traktion der Rennreifenmischung wird bei $0,1$ m/s erreicht. Dieser Geschwindigkeitsbereich wird im Wesentlichen durch das eingesetzte Polymer bestimmt und ist wichtig für Brems- und Beschleunigungsvorgänge sowie Handling beim Abbiegen. Man beachte, dass die Lage des Maximums und damit der bestmöglichen Traktion auch von dem Rauheitsspektrum der eingesetzten Oberfläche abhängt. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich ist, unterscheiden sich

die Asphaltoberflächen und die hier verwendeten Granitoberflächen vor allem nur durch die vertikale „cut-off“-Länge ξ_{\perp} und nicht durch die horizontale „cut-off“-Länge ξ_{\parallel} oder durch die fraktale Dimension D_f , die das Anregungsspektrum der Oberfläche in erster Linie bestimmen. Daraus lässt sich folgern, dass sich das Anregungsspektrum nur geringfügig zwischen den beiden Granitoberflächen ändert. Dies lässt sich auch auf die Asphaltoberflächen erweitern; ein vergleichbares Reibverhalten ist auch auf den Asphalt-oberflächen zu erwarten (siehe auch Abbildung 199).

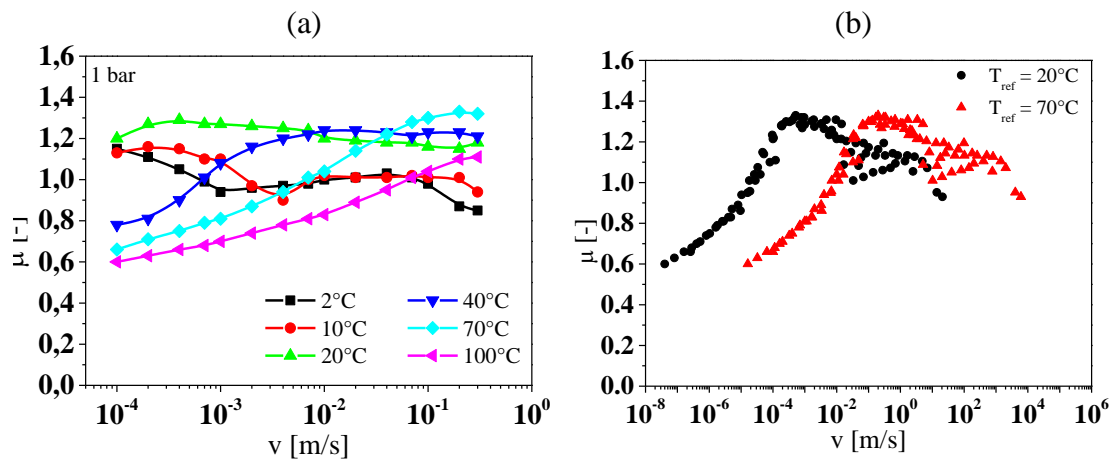


Abbildung 153: Temperatur und geschwindigkeitsabhängige Reibmessungen bei einer Last von 1 bar (a) und die resultierende Reibmasterkurve für zwei unterschiedliche Referenztemperaturen 20°C und 70°C (b) auf rauem Granit C.

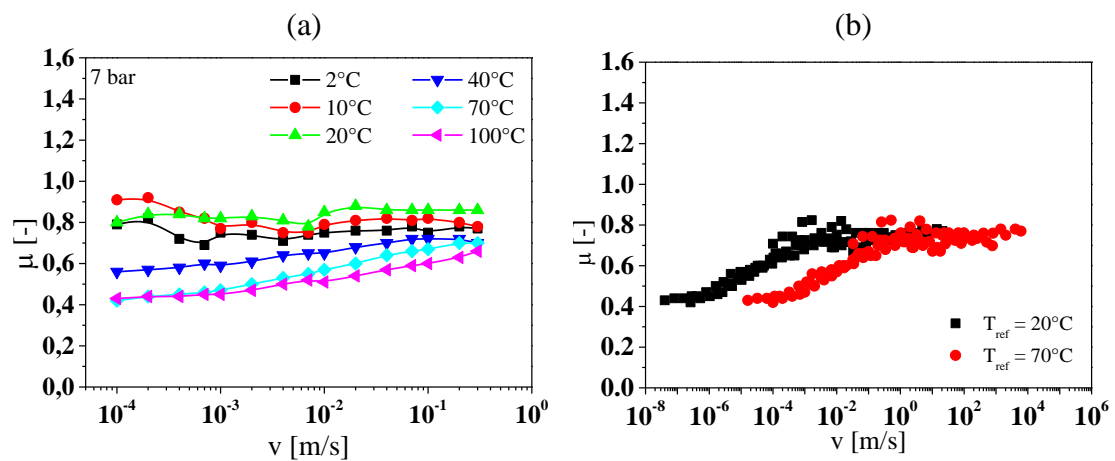


Abbildung 154: Reibergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Last von 7 bar (a) sowie Reibmasterkurven für zwei unterschiedliche Referenztemperaturen 20°C und 70°C (b) gemessen auf einer rauhen Granitoberfläche.

Die horizontale Verschiebung wurde auf Daten der rauhen sowie der feinen Granitoberflächen angewendet. Für alle Lastzustände sind die Reibmasterkurven in Abbildung 155 dargestellt. Die Referenztemperatur wurde auf 70°C festgelegt. Für beide Oberflächen wird ein qualitativ ähnlicher Verlauf gefunden. Auch mit der Variation der Last verhält sich der Reibkoeffizient für beide Granite äquivalent. Der größte Unterschied liegt in der

stärkeren Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten auf dem raueren Granit. Dieses Verhalten bestätigt die stärkere Verschiebung, die in Abbildung 150 (b) gefunden wurde.

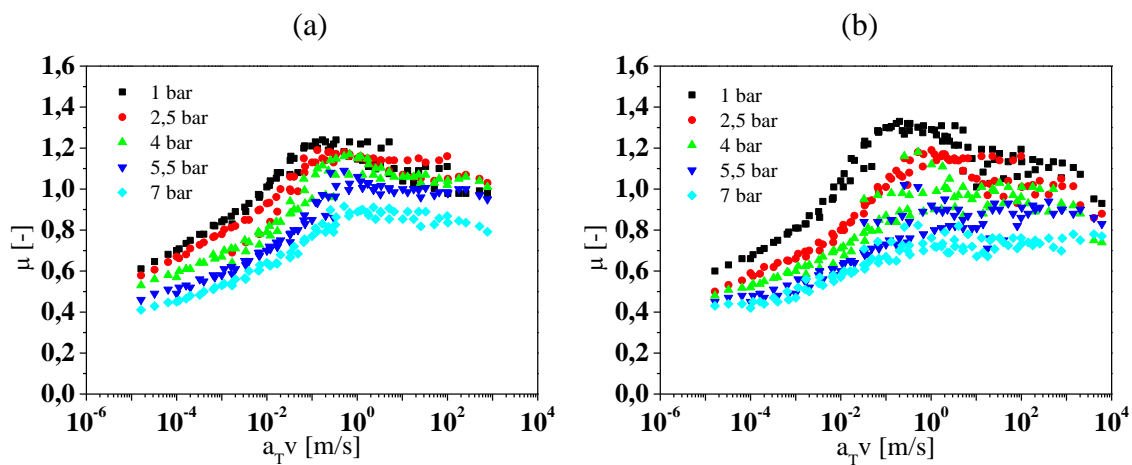


Abbildung 155: Reibmasterkurven für verschiedene Probelasten auf feiner (a) und rauher (b) Granitoberfläche. Die Referenztemperatur liegt hierbei bei 70°C.

An dieser Stelle lässt sich also festhalten, dass das Reibverhalten von Elastomeren auf rauen Oberflächen unter trockenen Bedingungen starke Abhängigkeit von der Last, Temperatur und Geschwindigkeit zeigt. Die beiden Letztgenannten können durch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ineinander überführt werden und erlauben Erstellung von Reibmasterkurven. Grundsätzlich können diese Masterkurven aber als isotherm betrachtet werden. Die Lastabhängigkeit wird demnach nicht aufgrund der Reiberwärmung hervorgerufen, sondern wird durch die viskoelastischen Eigenschaften und die Oberflächenrauheit bestimmt. Es zeigt sich, dass größere Schwankungen der Oberflächenrauheit auch eine deutlich stärkere Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten hervorrufen. Es scheint aber auch eine Beziehung zwischen Last und Temperatur zu existieren, die erlaubt beide Größen ineinander umzurechnen. Weitere Untersuchungen dazu sind notwendig.

Reibsimulationen

Um das Reibverhalten unter verschiedenen Belastungszuständen besser zu verstehen, wurden Simulationen mit dem im Kapitel 4.3 präsentierten Modell durchgeführt und durch Anpassung an die experimentell bestimmten Daten verglichen. Abbildung 156 und Abbildung 157 zeigen durch die Addition der Adhäsions- und der Hysteresereibung die theoretisch bestimmten Kurven im Vergleich zum Experiment für beide Granitoberflächen und zwei unterschiedliche Lasten (1 bar und 7 bar). Es wird eine gute Übereinstimmung im weiten Geschwindigkeitsbereich zwischen dem Experiment und der Simulation gefunden. Nur für kleine Relativbewegungen bis ca. 1 mm/s bei $T_{\text{ref}} = 70^\circ\text{C}$ ist eine systematische Abweichung zum empirischen Ergebnis zu erkennen. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Zusammensetzung der verwendeten Rennreifenmischung. Diese beinhaltet – wie oben schon erwähnt – Harze, die als sogenannter „tackifier“ zur höheren

Haftung unter trockenen Bedingungen beitragen. Für Messungen bei höheren Temperaturen, die aufgrund der Zeit-Temperatur-Superposition bei niedrigeren Geschwindigkeiten zu finden sind, werden diese weich, diffundieren an die Oberfläche und benetzen diese. Im Experiment bildet sich eine dunkle, schwarze Schicht auf dem Substrat aus, die die effektive Oberflächenenergie im Kontakt zwischen der Probe und dem Substrat verändert und zu höherem adhäsiven Beitrag und folglich höherem Reibkoeffizienten führt (Siehe auch Abbildung 200). Dieser Effekt wird im theoretischen Konzept nicht mitberücksichtigt.

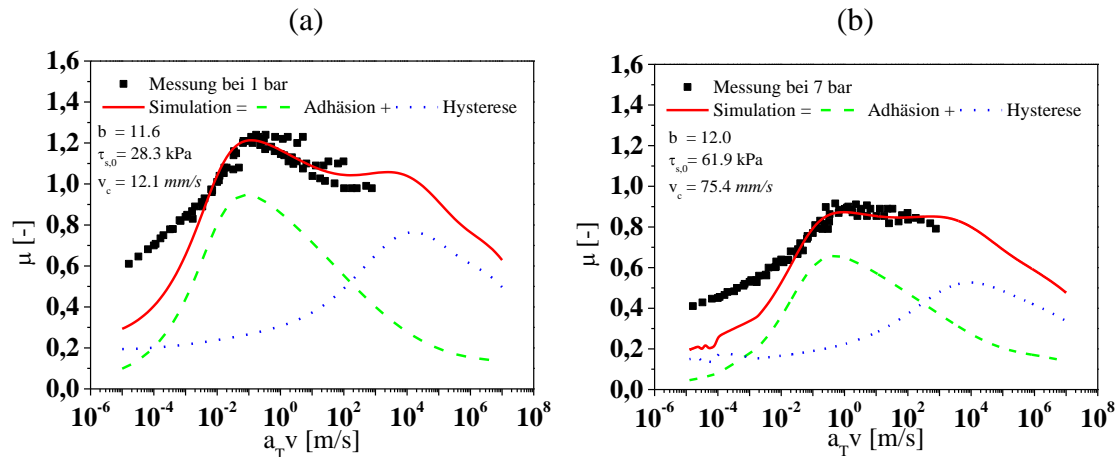


Abbildung 156: Simulationen der Reibmasterkurven auf feinem Granit B durch Summation der beiden Reinbeiträge Adhäsion und Hysterese für 1 bar (a) und 7 bar (b). Die Anpassungsparameter sind in den Darstellungen aufgeführt.

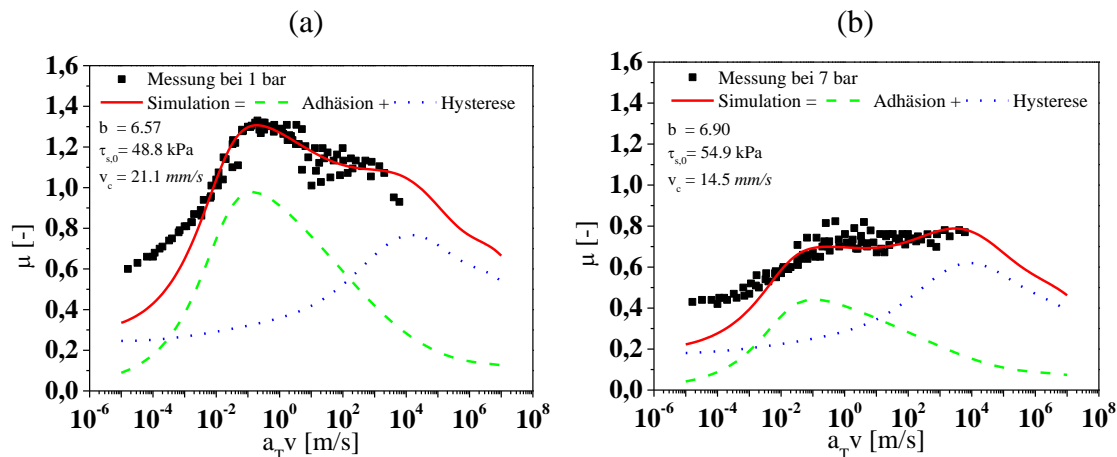


Abbildung 157: Simulationen der Reibmasterkurven auf rauem Granit C durch Summation der beiden Reinbeiträge Adhäsion und Hysterese für 1 bar (a) und 7 bar (b). Die Anpassungsparameter sind in den Darstellungen aufgeführt.

Es soll an dieser Stelle auch darauf hingewiesen werden, dass weitere systematische Abweichungen zwischen Theorie und Experiment aufgrund von dissipativer Erwärmung auftreten, die z.B. bei ca. 1 m/s in Abbildung 156(a) und Abbildung 157 (a) deutlich zu

sehen sind. Für kleinere Geschwindigkeiten und kleinere Lasten kann thermische Erwärmung durch innere Verluste im Gummimaterial vernachlässigt werden, wohingegen bei höheren Lasten und für höhere Geschwindigkeiten solche Effekte durchaus auftreten können. Als Resultat streuen die experimentellen Daten stärker. Trotzdem können die konstruierten Reibmasterkurven als ad hoc isotherm betrachtet werden, wobei Abweichungen durch dissipative Erwärmung in Form von divergierenden Messpunkten auftreten [112, 139, 157].

Die Simulation wurden für zwei unterschiedliche Referenztemperaturen (20°C und 70°C) durchgeführt, um die Entwicklung der Anpassungsparameter (b , $\tau_{s,0}$ und v_c) zu betrachten. Alle Simulationen und die dazugehörigen Parameter sind zusammenfassend in Kapitel 8.1 zu finden. Zur Erklärung sind in Abbildung 158 die Ergebnisse für eine Referenztemperatur von 70°C gezeigt. Unter der Berücksichtigung der Abweichung bei kleinen Geschwindigkeiten können alle Laststufen im weiten Geschwindigkeitsbereich mit individuell angepassten Parametern abgebildet werden.

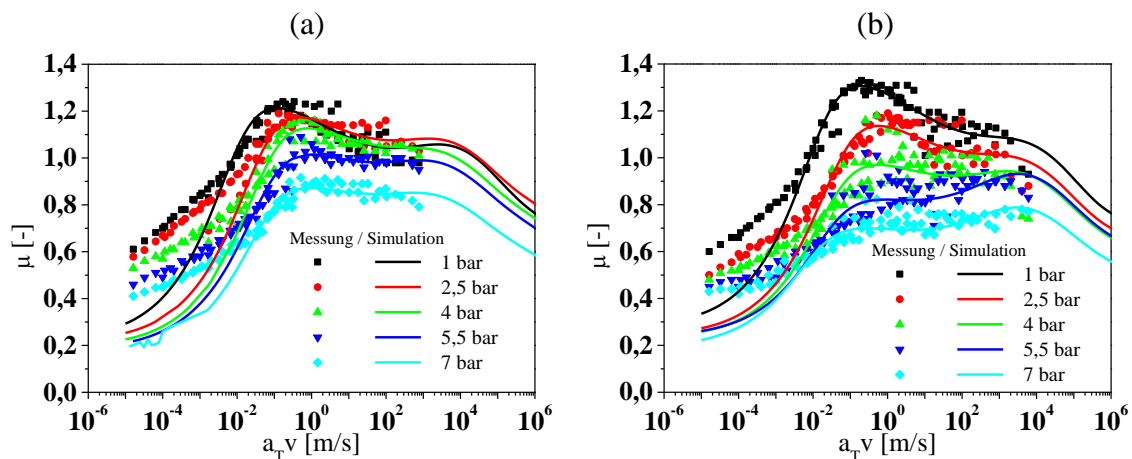


Abbildung 158: Vergleich zwischen experimentellen Reibergebnissen und Simulationen auf Granit B (a) und Granit C (b) für unterschiedliche Lasten bei einer Referenztemperatur von 70°C .

Wir stellen also fest, dass Trockenreibung sich hauptsächlich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: (i) Hysteresereibung, die durch innere Energieverluste des Gummis bei zyklischer Belastung durch Unebenheiten der Substratoberfläche auf einer breiten Frequenzskala hervorgerufen wird; (ii) Adhäsionsreibung, die als Schälvorgang durch viskoelastisches Rissöffnungsmechanismus zwischen Elastomer und Substrat interpretiert wird. Durch die erweiterte *Klüppel & Heinrich*-Theorie lassen sich beide Beiträge im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen angeben.

Parameterdiskussion

Wünschenswert wäre es jedoch, einen universellen Parametersatz zu haben, um zuverlässige Vorhersagen über das Reibverhalten unter verschiedenen Belastungszuständen tref-

fen zu können. Dazu sind die Parameter in Abhängigkeit von der auf die Probe wirkenden Last bei zwei Temperaturen und für beide Oberflächen in Abbildung 159 grafisch dargestellt und werden im Weiteren diskutiert.

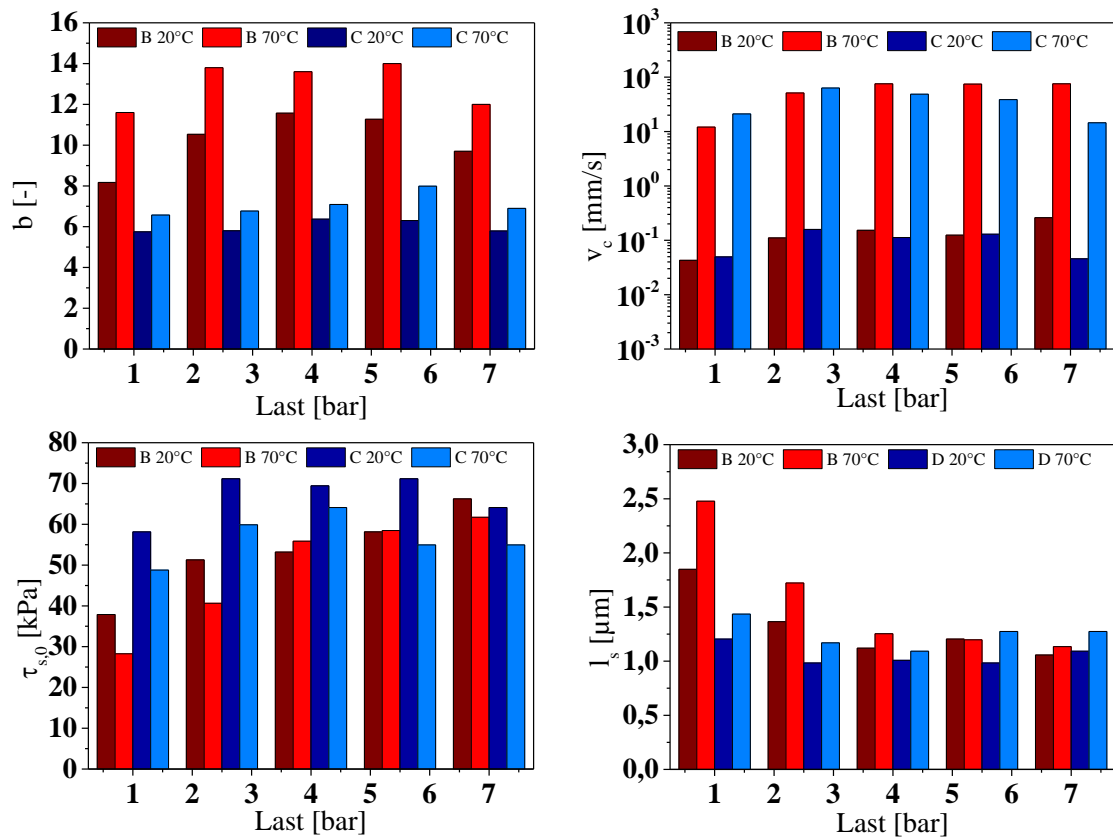


Abbildung 159: Darstellung der Simulationsparameter für beide Oberflächen (hier B und C genannt) und zwei Referenztemperaturen. Dargestellt ist auch die „Peeling“-Länge l_s für eine konstante Oberflächenenergie von 70 mN/m (aus [2]).

Für den Parameter b , der den Proportionalitätsfaktor zwischen der mittleren Eindringtiefe der Asperitäten in das Elastomer $\langle z_p \rangle$ und der mittleren Schichtdicke des angeregten Elastomervolumens $\langle d \rangle$ darstellt, wird ein näherungsweise konstanter Wert bei unterschiedlicher Belastung gefunden. Für den feinen Granit wird eine leichte Zunahme bei kleinen Lasten und eine leichte Abnahme bei größeren Lasten beobachtet. Dies gilt sowohl für 20°C als auch für 70°C . Für die rauere Oberfläche ist die Variation sehr klein. Im Rahmen der Messungenauigkeit kann man davon ausgehen, dass hier für das betrachtete Lastspektrum keine signifikante Variation des b -Parameters vorliegt. Systematische Unterschiede können beobachtet werden, wenn die Rauheit der Oberfläche variiert oder die Temperatur geändert wird. Die Erhöhung der Rauheit hat zur Folge, dass der Proportionalitätsfaktor sinkt (vergleiche rot mit blau in Abbildung 159). In grober Näherung kann ein Zusammenhang zwischen ξ_\perp und b für die beiden Oberflächen gefunden werden. Das Produkt zwischen diesen beiden Größen ist für die jeweilige Temperatur näherungsweise konstant und beträgt für 20°C ca. $1,75 \text{ mm}$ und für 70°C ca. $2,1 \text{ mm}$. Diese Erkenntnis kann später dazu genutzt werden, Vorhersagen für den b -Parameter bei As-

phaltoberflächen treffen zu können (siehe auch Tabelle 10). Die Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass b sich für alle Simulationen erhöht. Dies liegt vor allem daran, dass für beide Temperaturen unterschiedliche viskoelastische Masterkurven zum Einsatz kommen. Durch die nötige vertikale Korrektur verhält sich das Material bei einer erhöhten Temperatur weicher und weniger dissipativ. Dies führt dazu, dass sich einerseits die mittlere Eindringtiefe $\langle z_p \rangle$ erhöht und andererseits weniger Verluste auftreten. Die Reibmasterkurve dagegen beinhaltet keine vertikale Verschiebung und wird nur auf der Geschwindigkeitsachse verschoben; d.h. der Hysteresebeitrag bleibt gleich. Um das gleiche dissipative Energieniveau zu erreichen, muss eine Korrektur erfolgen, die sich für die präsentierten Systeme durch eine Erhöhung des b -Parameters äußert. Das bedeutet, dass obwohl sich das angeregte Volumen erhöht, die Dissipation sich stärker erniedrigt. Schaut man sich die vertikalen Verschiebungsfaktoren in Abbildung 43 an, so findet man genau dieses Verhalten, dass der Verlustmodul sich stärker mit der Temperatur ändert als der Speichermodul; mit zunehmender Temperatur nimmt der Verlustmodul stärker ab.

Der maximale Reibkoeffizient für beide Oberflächen wird bei nahezu gleicher Geschwindigkeit zwischen 10^{-1} m/s und 1 m/s gefunden. Die Lage wird durch die kritische Geschwindigkeit v_c bestimmt und ist mit intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Elastomer und Substrat auf kleiner Längenskala verknüpft. Zudem kann eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit beobachtet werden, die wiederum durch die *WLF*-Gleichung (40) mit der Geschwindigkeit im Zusammenhang steht. Die jeweiligen kritischen Geschwindigkeiten für verschiedene Temperaturen können so ineinander umgerechnet werden. Zwischen den beiden Oberflächen sind aber keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Dies bestätigt, dass die typischen Adhäsionseffekte vor allem durch die viskoelastischen Eigenschaften des Gummis und weniger durch die Rauheit und Belastung beeinflusst werden. Tatsächlich beruht die in Abschnitt 4.3.6 dargestellte Theorie der Adhäsionsreibung auf Abschälmechanismen an Rändern von Kontakten, die durch die viskoelastische Antwort des Elastomermaterials bestimmt werden. Trotzdem fließt auch die Lastabhängigkeit der realen Kontaktfläche in den Adhäsionsbeitrag mit ein (Gleichung (98)), was mit zunehmender Last zu einer beobachteten Verschiebung der Maxima zu höheren Geschwindigkeiten hin führt. Zur Vereinfachung wird die kritische Geschwindigkeit für weitere Überlegungen näherungsweise als konstant betrachtet.

Sowohl b als auch v_c zeigen für die eingestellten Messbedingungen nur leichte Lastabhängigkeit. Die statische Scherspannung dagegen nimmt mit steigender Normallast zu und scheint für höhere Normalkräfte einen Plateauwert anzunehmen. Aus physikalischen Gründen ist solch eine Abhängigkeit nicht zu erwarten. Es ist nur zu bedenken, dass hier keine glatten Oberflächen vorliegen, sondern beide Granite eine Rauheit aufweisen, die sich anscheinend in diesem Verhalten äußert. Dieses kann im Rahmen der hier gezeigten Theorie nur so interpretiert werden, dass sich die „Peeling“-Länge l_s mit dem Druck ändert (siehe auch Gleichung (101)). Diese würde mit zunehmender Last abnehmen, da eine antiproportionale Beziehung zwischen $\tau_{s,0}$ und l_s vorliegt. Mit der Annahme einer konstanten und temperaturunabhängigen effektiven Oberflächenenergie zwischen einer ruß-

gefüllten SBR-Probe und einer Granitoberfläche von ca. 70 mN/m lässt sich die „Peeling“-Länge bestimmen [2]. Der Werte sind in Abbildung 159 aufgeführt. Für das betrachtete Lastspektrum liegt die „Peeling“-Länge zwischen $2,5 \mu\text{m}$ und ca. $1 \mu\text{m}$; d.h. für unendlich hohe Lasten haben wir mit Abschälprozessen auf einer Längenskala von $1 \mu\text{m}$ zu rechnen. Die Abhängigkeit für die feine Oberfläche ist dabei stärker ausgeprägt als für die Oberfläche mit stärkeren Höhenschwankungen.

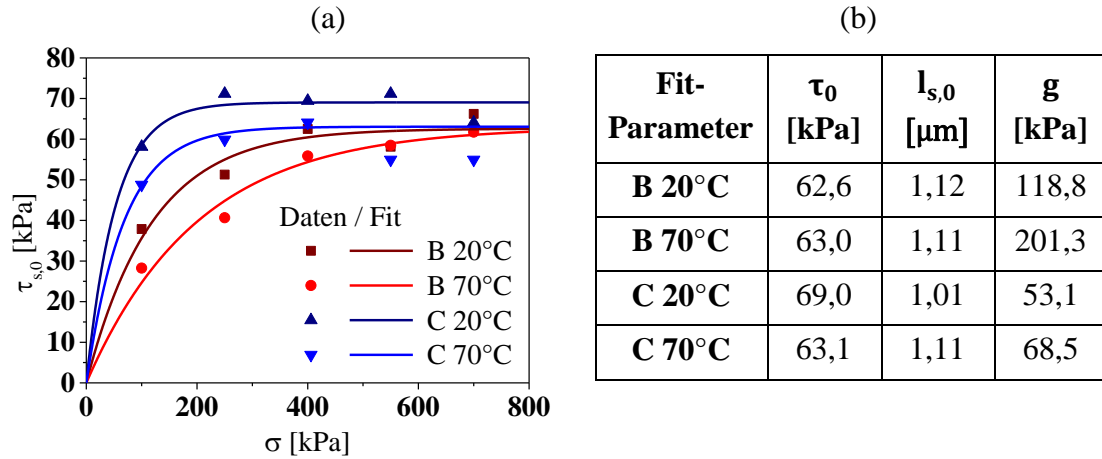


Abbildung 160: Darstellung der statischen Scherspannung in Abhängigkeit der Last und die dazu gehörige Anpassung durch Gleichung (104) (a). Die dazugehörigen Fit-Parameter sind in (b) aufgelistet. l_s wurde nach (101) für eine konstante Oberflächenenergie von 70 mN/m bestimmt (aus [2]).

Um dennoch einen universellen Satz von Parametern zu erzeugen, muss eine Korrektur der Scherspannung bzw. der Peeling-Länge l_s vorgenommen werden. Die Schubspannung lässt sich durch eine empirische Funktion (104) beschreiben.

$$\tau_{s,0}(\sigma) = \tau_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\sigma}{g}}\right) \tag{104}$$

Hierbei entspricht τ_0 dem Plateauwert für hohe Lasten, der die statische Scherspannung für ideal glatte Oberflächen darstellt, und g ist eine charakteristische Spannung. Je kleiner g ist, umso schneller wird das Plateau erreicht. In Abbildung 160 sind die Fit-Kurven und die dazugehörigen Parameter gezeigt. Mit der Annahme, dass die effektive Oberflächenenergie sich nicht stark mit der Temperatur ändert, wird das Maximum für höhere Lasten bei einem Plateauwert zwischen 60 kPa und 70 kPa gefunden. Bei kleineren Lasten nimmt die Schubspannung mit $1/g$ zu und das Maximum ist für den raueren Granit früher erreicht. Dies spiegelt sich auch in niedrigen g -Werten wider. Für höhere Temperaturen erhöht sich g und die Abhängigkeit ist ausgeprägter für den betrachteten Lastbereich. Eine äquivalente Formulierung lässt sich auch für die Peeling-Länge $l_s = \gamma_{rs,eff}/\tau_{s,0}$ angeben (Gleichung (101)).

$$l_s(\sigma) = l_{s,0} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\sigma}{g}}\right)^{-1} \quad (105)$$

Hier entspricht $l_{s,0}$ der minimalen Peeling-Länge, die für eine Paarung zwischen SBR und rauer Granitoberflächen zu finden ist. Diese sind in Abbildung 160 (b) aufgelistet und entsprechen ca. $1,1 \mu\text{m}$ für alle betrachteten Bedingungen. Die Peeling-Länge $l_s(\sigma)$ kann als die mittlere Längenskala angesehen werden, auf der der Peeling-Effekt aktiv ist. Sie liegt zwischen λ_c (Nanoskala, siehe Kapitel 4.3.4) und λ_{min} (kleinste laterale Längenskala, auf der ein Kontakt zwischen Gummi und Substrat realisiert ist). Beide Längen l_s und λ_{min} zeigen eine Abnahme mit der Last und eine grobe Korrelation untereinander (vergleiche Abbildung 159 und Abbildung 164)

Mit dieser Korrektur lässt sich durch das theoretische Konzept die Druckabhängigkeit deutlich besser für die Reibkombination zwischen Elastomer und harter Substratoberfläche abbilden. Vergleiche zwischen Simulationen mit einem konstanten Parametersatz, bei dem die Mittelwerte der Anpassungsparameter herangezogen wurden (siehe Tabelle 13 im Kapitel 8.1), und einem Parametersatz, bei dem die Korrektur der statischen Scherspannung berücksichtigt wurde, sind in Abbildung 161 und Abbildung 162 gezeigt. Besonders für den feinen Granit (Abbildung 161) und Lasten unterhalb von 4 bar lässt sich eine deutlich bessere Beschreibung der gemessenen Daten erreichen. Bei rauer Granitoberfläche wird die kleinste Last (1 bar) noch besser abgebildet. Hier kann aber auch schon durch einen konstanten Parametersatz ein gutes Ergebnis erzielt werden [105]. Dies ist unabhängig von der Temperatur (siehe auch Abbildung 206 im Appendix).

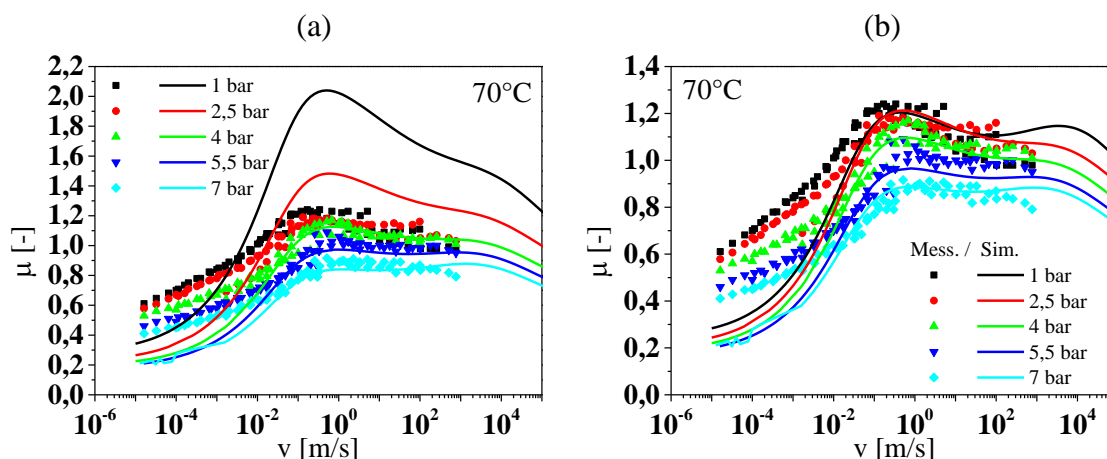


Abbildung 161: Gegenüberstellung der Simulationen auf feinem Granit B bei 70°C mit einem universellen Parametersatz für konstante Scherspannung $\langle \tau_{s,0} \rangle$ (a) und für lastabhängige Schubspannung (b).

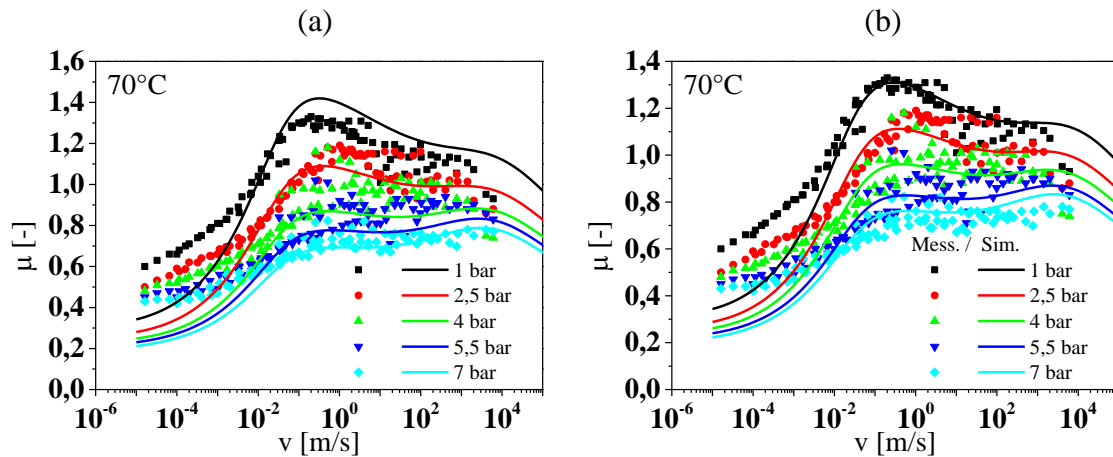


Abbildung 162: Gegenüberstellung der Simulationen auf rauem Granit C bei 70°C mit einem universellen Parametersatz für konstante Scherspannung $\langle \tau_{s,0} \rangle$ (a) und für lastabhängige Schubspannung (b).

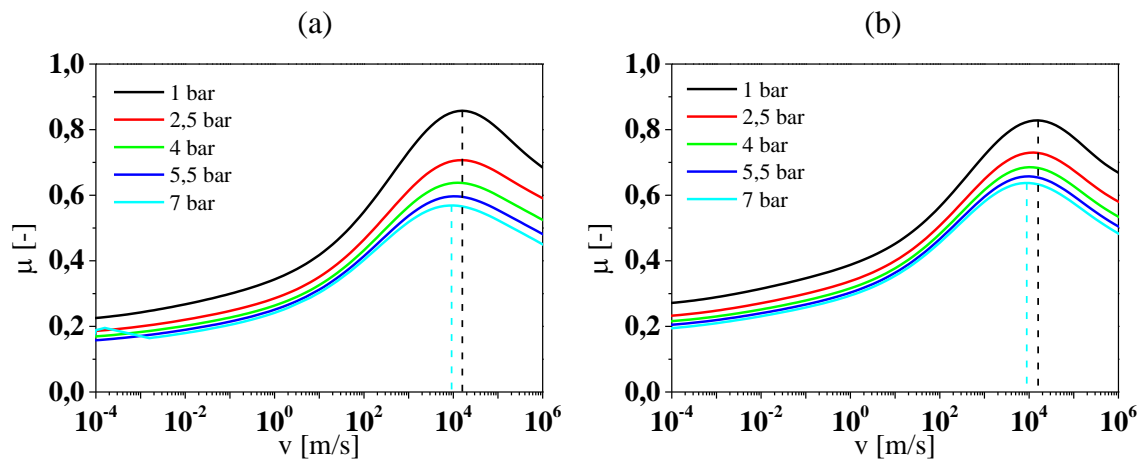


Abbildung 163: Simulationen der Hysteresereibung bei unterschiedlichen Belastungen für Granit B (a) und Granit C (b).

Nähere Betrachtung der Simulationen

Schauen wir uns nun die einzelnen Beiträge in Abhängigkeit von der Last genauer an. In Abbildung 163 ist der Hysteresereibbeitrag für beide Oberflächen und eine Referenztemperatur von 70°C dargestellt.

Die Hysteresereibung zeigt eine deutliche Lastabhängigkeit und nimmt mit der Last ab. Für kleine Geschwindigkeiten ist die Abhängigkeit klein und erreicht einen maximalen Wert am Dissipationsmaximum bei etwa 10^4 m/s für beide Oberflächen. Der daraus resultierende Reibkoeffizient liegt beim Granit B zwischen 0,55 und 0,85 und beim Granit C zwischen 0,6 und 0,82; d.h. der feinere Granit zeigt eine leicht stärkere Lastabhängigkeit. Zudem kann eine leichte Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Geschwindigkeiten hin beobachtet werden. Der Hysteresereibbeitrag hängt in erste Linie von dem Anregungsspektrum ab, der durch die Rauheitscharakteristik der Oberfläche auf die

Elastomerprobe wirkt. Die minimale Anregungsfrequenz ω_{min} hängt dabei von der „cut-off“-Länge $\xi_{||}$ ab und variiert linear mit der Gleitgeschwindigkeit (58). Diese Größe hängt somit nicht von der Last ab. Die maximale Anregungsfrequenz ω_{max} dagegen hängt anti-proportional von der minimalen Längenskala λ_{min} ab, bei der noch Kontakte realisiert sind. Diese zeigt neben der Geschwindigkeitsabhängigkeit auch eine Lastabhängigkeit, die in Abbildung 164 gezeigt ist. Für beide Substrate nimmt λ_{min} mit der Last ab, wodurch sich die maximale Anregungsfrequenz erhöht und das Anregungsspektrum breiter wird. Im Reibbeitrag äußert sich das in einer Verbreiterung der Kurve und einer leichten Verschiebung zu kleineren Geschwindigkeiten hin.

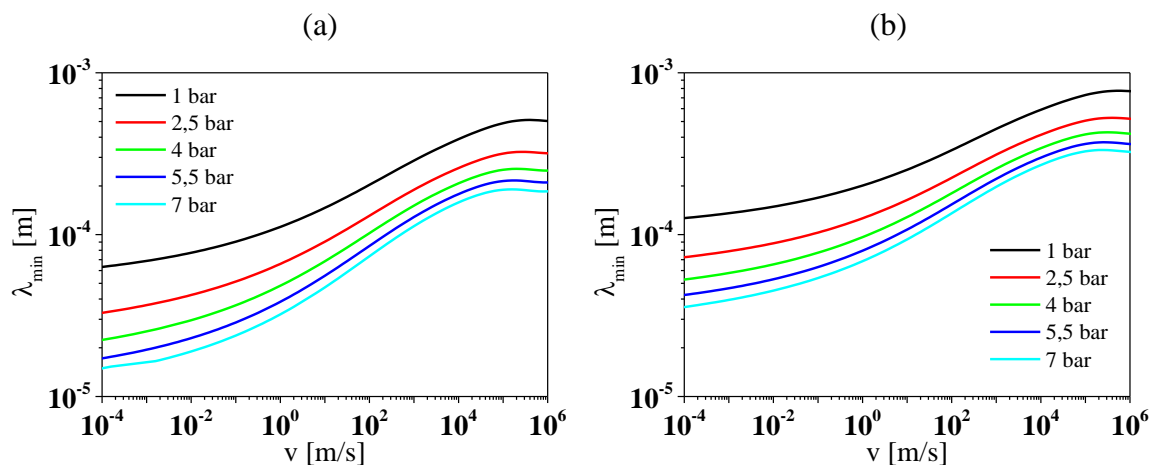


Abbildung 164: Darstellung der minimalen Längenskala, bei der noch Kontakte stattfinden, in Abhängigkeit der Last für feinen Granit B (a) und rauhen Granit (b).

Da $\xi_{||}$ sich nicht signifikant zwischen den Graniten unterscheidet, lässt sich dadurch auch die stärkere Lastabhängigkeit bei der feinen Granitoberfläche verstehen. Obwohl die Anregungsamplitude (wird durch ξ_{\perp} bestimmt) bei der feinen Oberfläche kleiner ist, scheinen die maximale Anregungsfrequenz $\omega_{max} = 2\pi v / \lambda_{min}$ und das daraus resultierende Spektrum, die beide stärker mit der Last variieren, einen höheren Einfluss auf die Lastabhängigkeit der Hysterese zu haben. Andres gesagt: Höhere Frequenzen kleiner Amplitude bewirken höhere Hystereseanteile als kleine Frequenzen mit größerer Amplitude.

Wie im Kapitel 4.3.2 und von *Le Gal et. al.* theoretisch abgeleitet, lässt sich die Lastabhängigkeit des Hysteresebeitrags näherungsweise durch das Verhältnis der beiden *Greenwood & Williamson* - Funktionen $F_1/F_{3/2}$ grob abschätzen [126]. Für beide Substrate ist das Verhältnis in Abhängigkeit des mittleren Abstandes t zwischen Elastomer und Substrat in Abbildung 165 dargestellt. Mit zunehmender Last nehmen der Abstand t und damit auch das Verhältnis ab. Daraus resultiert eine Abnahme der Hysteresereibung. Eine deutlich stärkere Abnahme kann für das feinere Granitsubstrat beobachtet werden. Theoretisch kann sogar eine Zunahme des Reibkoeffizienten für höhere Lasten oder weichere Materialien bei der raueren Oberfläche erwartet werden.

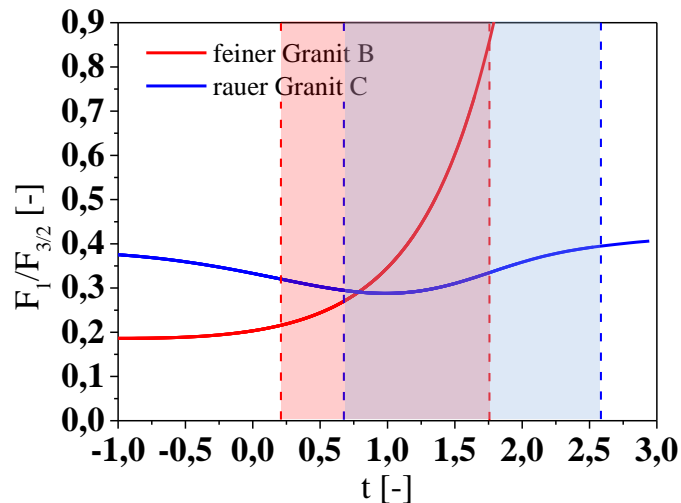


Abbildung 165: Darstellung des GW-Verhältnisses $F_1/F_{3/2}$ in Abhängigkeit des normierten Abstandes t zwischen Elastomer und beiden Granitoberflächen. Die jeweiligen betrachteten Bereiche sind farblich gekennzeichnet.

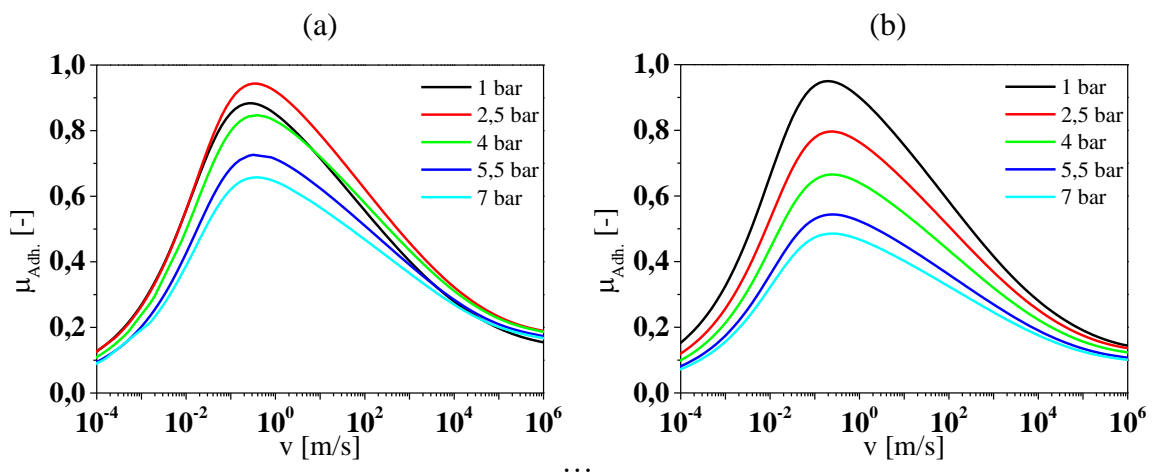


Abbildung 166: Simulationen der Adhäsionsreibung bei unterschiedlichen Belastungen für Granit B (a) und Granit C (b).

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch für den adhäsiven Reibbeitrag (siehe Abbildung 166). Der Reibkoeffizient fällt mit zunehmender Last ab. Nur im Fall der feinen Granitoberfläche ist eine Zunahme von 1 bar auf 2,5 bar zu sehen. Dies ist auf die starke Lastabhängigkeit von $\tau_{s,0}$ zurück zu führen. Gegenüber der Hysteresereibung zeigt die raue Oberfläche einen stärkeren Einfluss der Normalkraft auf die Adhäsionsreibung. Der Reibkoeffizient variiert in diesem Fall zwischen 0,95 für 1 bar und 0,5 für eine Last von 7 bar, wohingegen bei der feineren Oberfläche Werte zwischen 0,95 und 0,65 berechnet werden. Abgesehen von 1 bar ist das Adhäsionsmaximum bei allen Lastzuständen aber stets höher für die feinere Granitfläche. Der adhäsive Beitrag, der die Trockenreibung bei kleineren Geschwindigkeiten dominiert, hängt für die präsentierte Materialpaarung in erster Linie von der realen Kontaktfläche ab. Diese wiederum ist sowohl von der Rauheit als auch von der auf den Probekörper wirkenden Last abhängig. Die Scherspannung im

Kontakt ist – wie wir oben gesehen haben – für beide Substrate vor allem für höhere Lasten näherungsweise identisch; damit bestimmt die reale Oberfläche die Lastabhängigkeit der Adhäsionsreibung. In Abbildung 167 ist die berechnete reale Kontaktfläche bezogen auf die nominelle Fläche gezeigt.

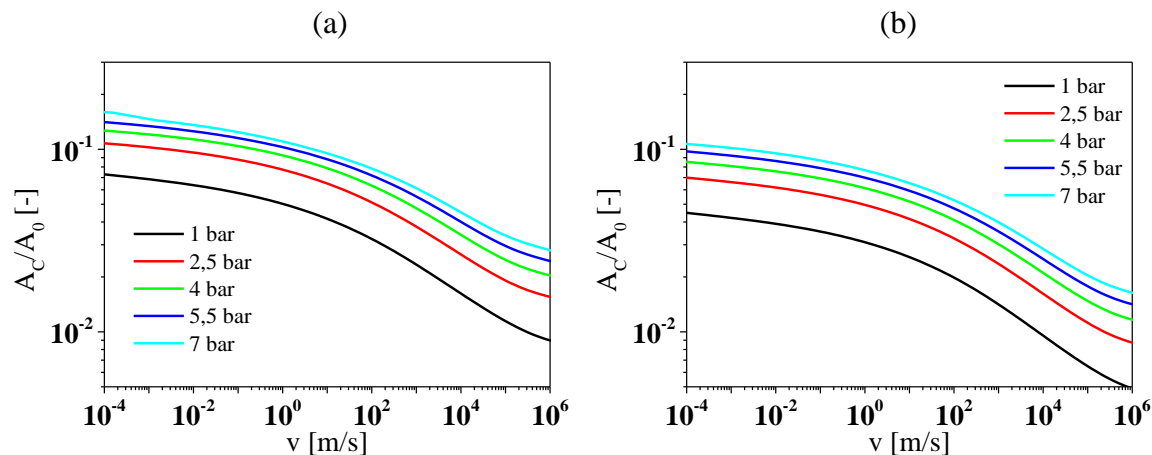


Abbildung 167: Simulationen der realen Kontaktfläche im Verhältnis zur nominellen Kontaktfläche in Abhängigkeit von der Last für feinen Granit B (a) und rauhen Granit (b).

Wie zu erwarten war, ist die reale Kontaktfläche bei der feineren Granitoberfläche im Vergleich zu Granit C deutlich erhöht. Man beachte bitte die logarithmische Darstellungsweise. So können Differenzen von mehr als 60% zwischen den beiden Oberflächen festgestellt werden. Mit zunehmender Last wird der Unterschied kleiner. Daraus folgt, dass die rauere Oberfläche eine stärkere Lastabhängigkeit aufweist und damit auch die Adhäsion stärker variiert. Mit zunehmender Geschwindigkeit verhält sich das Elastomer material dynamisch steifer. Die Folge ist, dass die Eindringtiefe kleiner wird und die Kontaktfläche abnimmt.

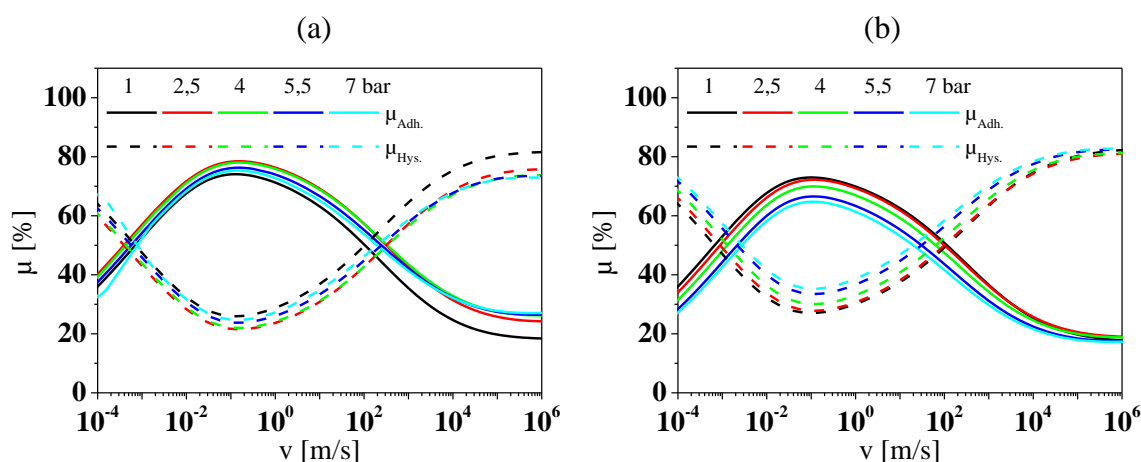


Abbildung 168: Relative Anteile der beiden Reibbeiträge für Granit B (a) und Granit C (b).

Eine wichtige Information liefern uns die Simulationen über den relativen Anteil der beiden Beiträge am Reibprozess. In Abbildung 168 sind die Adhäsion und die Hysterese relativ zueinander für beide Oberflächen gezeigt. Die Adhäsion dominiert in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen 1 mm/s und 100 m/s , wohingegen die Hysterese bei kleineren und höheren Geschwindigkeiten überwiegt. Der maximale relative Anteil sowohl für Adhäsion als auch für die Hysterese liegt zwischen 70% sowie 80% und entspricht numerischen Ergebnissen [132]. Die Unterschiede hängen von der eingesetzten Oberfläche ab. Die Adhäsion ist höher bei der feinen Granitoberfläche, die Hysterese ist größer bei dem raueren Granit. Durch die Lastzunahme wird tendenziell eine relative Abnahme des Adhäsionsbeitrags festgestellt. Das relative Hysterese maximum bleibt dabei auf gleichem Niveau.

Vorhersage der Traktion auf Asphaltoberflächen

In diesem Abschnitt werden mit Hilfe der gewonnenen Kenntnissen und der erweiterten Theorie von *Klüppel & Heinrich* Vorhersagen für das Reibverhalten der Rennreifenmischung auf drei unterschiedlichen Asphalttypen bzw. Rennstrecken (Asphalt A-C aus Tabelle 8) sowie auf dem groben Sandpapier getroffen. Die Temperatur wird auf praxisnahen Wert von ca. 70°C gesetzt. Diese soll die mittlere Temperatur im Kontakt darstellen. Es ist nicht außer Acht zu lassen, dass lokal deutlich höhere Temperaturen auftreten können, die hier vernachlässigt werden. Des Weiteren müssen Annahmen für die Simulationsparameter getroffen werden, die im Folgenden aufgeführt werden:

1. Es wird angenommen, dass sich die effektive Oberflächenenergie zwischen Asphalt und Gummi nicht von der zwischen Granit und Gummi unterscheidet. Folglich kann die statische Scherspannung im Kontakt insbesondere für höhere Lasten in erster Näherung konstant gehalten werden. Es wurde der Mittelwert aus Messungen mit der raueren Granitoberfläche gewählt, d.h. $\tau_{s,0} = 56,5 \text{ kPa}$.
2. Wir haben oben gesehen, dass die kritische Geschwindigkeit durchaus leichte Variationen in Abhängigkeit von der Last aufweist. Auch die Substratoberfläche verändern diese und die Werte liegen zwischen 10 mm/s und 80 mm/s (siehe Tabelle 13). Zur Vereinfachung wird ein konstanter Wert angenommen, der dem Mittelwert aus Messungen mit Granit C entspricht: $v_c = 37,2 \text{ mm/s}$.
3. In Tabelle 10 ist die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors b für alle betrachteten Oberflächen aufgeführt. Wie man sehen kann, unterscheidet sich das Produkt zwischen b und ξ_\perp für beide Granitoberflächen nur um ca. 6%. In erster Näherung kann also davon ausgegangen werden, dass das Produkt zwischen b und der vertikalen „cut-off“-Länge ξ_\perp konstant ist. D.h. es wird angenommen, dass das deformierte Elastomervolumen, das zur Hysterese beiträgt, konstant gehalten wird.

Mit diesen recht starken Annahmen, lassen sich isotherme Reibkurven in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Last für beliebige Temperaturen generieren. Beispiele für die drei Rennstrecken und eine grobe Sandpapierbahn sind in Abbildung 169 gezeigt.

Als Vergleich sind auch die beiden Granitoberflächen aufgeführt. Die einzelnen Reibbeiträge sind zusätzlich in Abbildung 207 und Abbildung 208 aufgeführt.

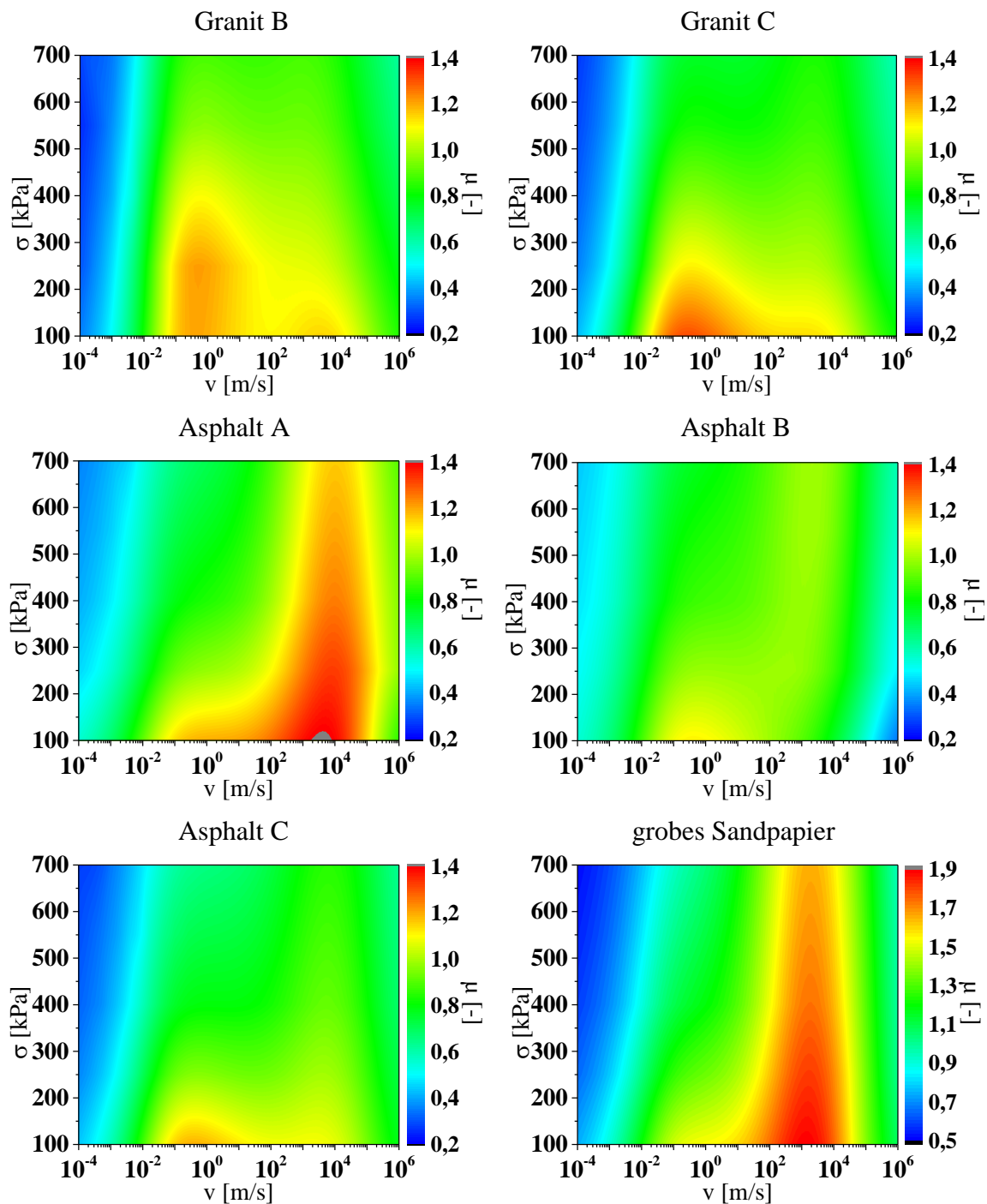


Abbildung 169: Simulationen des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Last für eine Referenztemperatur von 70°C .

An allen Oberflächen kann ein vergleichbares Verhalten mit Zunahme der Normallast registriert werden. Wie wir schon bei den Messungen der PKW-Mischungen experimentell beobachten konnten (siehe dazu Abbildung 143), nimmt der Reibkoeffizient mit der

Last ab und das adhäsive lokale Maximum verschiebt sich zu höheren Geschwindigkeiten. Da die kritische Geschwindigkeit v_c konstant gehalten wird, ist die Ursache dafür die Veränderung der realen Kontaktfläche zwischen Elastomer und Substrat. Durch die zusätzliche Abnahme der Hysterese wird der Effekt verstärkt (siehe auch Abbildung 207).

Tabelle 10: Bestimmung des b -Faktors für die Rennstrecken für eine Referenztemperatur von 70°C .

Oberfläche	ξ_\perp [mm]	b_{mess} [-]	$b_{mess} \cdot \xi_\perp$ [mm]	b_{calc}^* [-]
Granit B	0,16	13,0	2,08	13,38
Granit C	0,31	7,1	2,20	6,90
Asphalt A	0,75	-	-	2,85
Asphalt B	0,77	-	-	2,78
Asphalt C	0,63	-	-	3,40
SP (grob)	0,20	-	-	10,70

* Berechnung des b -Faktors durch den Mittelwert von $\langle b_{mess} \cdot \xi_\perp \rangle = 2,14$

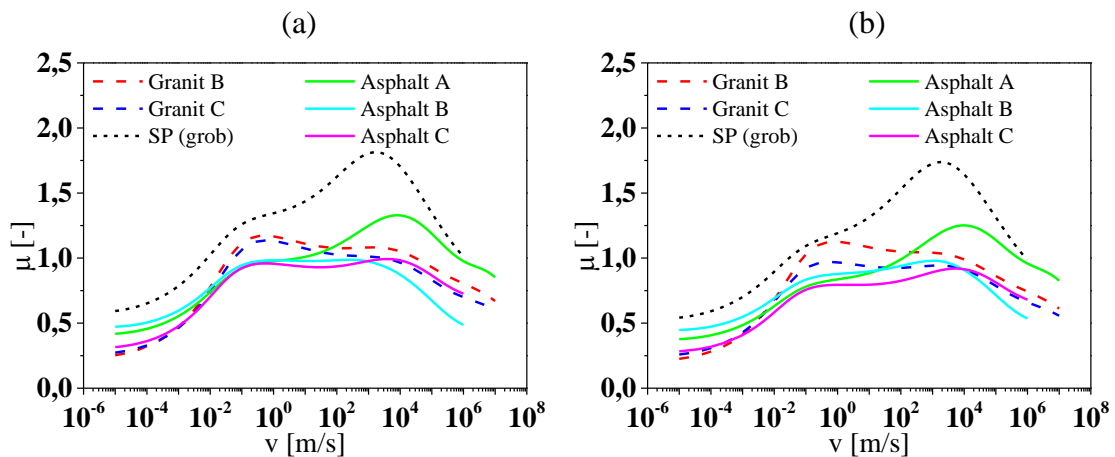


Abbildung 170: Vorhersage der Reibwerte in Abhängigkeit der Geschwindigkeit für drei Rennstrecken (Asphalt A-C) und eine Sandpapierbahn bei 70°C und $2,5 \text{ bar}$ (a) sowie 4 bar (b).

Mit der Lastzunahme werden die Hysteresebeiträge immer dominanter. Beim Sandpapier ist es bereits bei einer Last von 1 bar der Fall und die Hysteresereibung ist deutlich höher (bitte μ -Skalierung beachten). Die Vorhersage des Reibkoeffizienten auf grobem Sandpapier kann qualitativ in guter Übereinstimmung mit den Messungen auf Siliciumcarbidpapier von *Grosch*, die in Abbildung 48 gezeigt sind, verglichen werden. Dazu sind geschwindigkeitsabhängige Reibkurven bei $2,5 \text{ bar}$ und 4 bar für alle Substrate in Abbildung 170 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass bei glatteren Oberflächen das adhäsive

Maximum überwiegt. Rauere Strukturen erzeugen mehr Hysterese und der Deformationspeak dominiert das Reibverhalten. Durch das ausgewählte theoretische Konzept mit den oben aufgeführten Annahmen kann die Lastabhängigkeit qualitativ und in guter Näherung mit experimentellen Ergebnissen beschrieben werden.

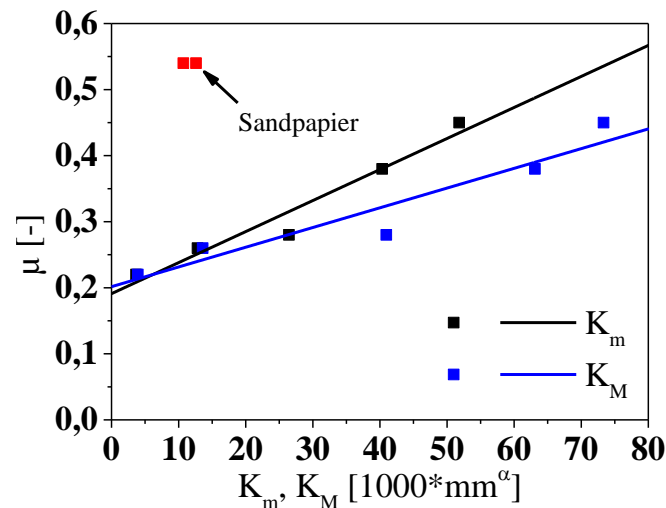


Abbildung 171: Korrelation zwischen Reibkoeffizient bei kleinen Geschwindigkeiten ($v = 10^{-5} \text{m/s}$) und der Topothese.

In Abbildung 168 ist dargestellt, dass für kleinere Geschwindigkeiten die Hysterese dominiert. Es zeigt sich, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Reibwerten und der Topothese in diesem Geschwindigkeitsbereich existiert. In Abbildung 171 ist der Vergleich gemacht worden. Sowohl die Mikro-Topothese als auch die Makro-Topothese korrelieren stark mit den bestimmten Werten für den Reibkoeffizienten. Es ist also denkbar, dass der Rollwiderstand, der kleinen Geschwindigkeiten zugeordnet wird, bei trockenen Bedingungen ebenfalls mit der Topothese der genutzten Oberfläche korreliert. Damit kann der Rollwiderstand nicht nur durch die Wahl des Elastomers bzw. des Reifens gesenkt, sondern auch durch die optimale Oberflächenstruktur begünstigt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das stationäre Reibverhalten von elastomeren Werkstoffen auf rauen Oberflächen wurde für verschiedene Reibkombinationen experimentell bestimmt und mit physikalischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht. Zusätzlich wurde ein physikalisch motiviertes, theoretisches Konzept von *Klüppel et al* eingesetzt, das die Elastomerreibung als eine Summe von Adhäsion und Hysterese beschreibt, um einen tieferen Einblick in die Kontaktmechanik und die daraus resultierenden Reibmechanismen zu erhalten [1, 2, 3]. Zwei Hauptziele wurden in dieser Arbeit verfolgt:

- (1) Welchen Einfluss haben extrinsische Größen wie Temperatur, Geschwindigkeit und Last auf die Reibmechanismen, die zwischen einer rauen Oberfläche und einer Laufflächenmischung ausgebildet werden? Der Fokus wurde hauptsächlich auf die Lastabhängigkeit gelegt, die speziell für zwei unterschiedlich raue Oberflächen untersucht wurde. Ebenfalls wurde der Unterschied zwischen Ruß und Kieselsäure als verstärkender Füllstoff in einer SBR-Matrix herausgearbeitet.
- (2) Welchen Einfluss hat die Mischungszusammensetzung und insbesondere die Änderung des verstärkenden Füllstoffs sowie dessen Aggregatstruktur auf das Reibverhalten von Gummibauteilen? Das Ziel war es, die Energieeffizienz, die infolge der inneren Dissipation negativ beeinflusst wird, zu steigern. Durch den Einsatz eines hochstrukturierten Rußes wurden hysteresearme Elastomere hergestellt und mit dem Referenzruß hinsichtlich ihrer Energiedissipation verglichen.

Zum besseren Verständnis der Reibmechanismen wurden als erstes die Oberflächenbeschaffenheiten von mehreren Substraten untersucht und die Unterschiede mit dem fraktalen Konzept beschrieben. Ein breites Spektrum an Oberflächenstrukturen mit verschiedenen Deskriptoren konnte gefunden werden. Aus dem Vergleich zwischen den ermittelten Daten und Ergebnissen aus der Literatur konnte hergeleitet werden, dass die Topographie ein guter Indikator für die relative Vorhersage des Reibverhaltens auf nassen Unterlagen ist. Durch experimentelle Messungen im Labor konnten die Ergebnisse bestätigt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass die feinen Unterschiede zwischen den Oberflächen signifikant die Kontaktbedingungen verändern und direkt in das Reibverhalten zwischen Elastomer und Substrat eingreifen.

Zusätzlich zu der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst das viskoelastische Spektrum des Elastomers ebenfalls das Reibverhalten auf rauen starren Oberflächen. Durch Variation des Grundpolymers und Verschnitt von mehreren Kautschuksorten sowie Verwendung

unterschiedlicher, verstärkender Füllstoffe wurden die dynamisch-mechanischen Eigenschaften variiert. In diesem Zusammenhang wurde eine neue, physikalisch motivierte Methode zur Bestimmung von viskoelastischen Masterkurven gefüllter Elastomere vorgestellt und im Detail diskutiert. Es wurde gezeigt, dass es erforderlich ist, die dynamisch-mechanischen Messungen im linearen Bereich unterhalb von $\varepsilon \sim 0,2\%$, in dem die *Kramers-Kronig*-Relation gilt, durchzuführen, so dass der Verlustfaktor keiner zusätzlichen vertikalen Verschiebung bedarf. Demensprechend können die korrekten horizontalen Verschiebungsfaktoren aus der horizontalen Verschiebung von $\tan(\delta)$ -Kurven bei ausreichend kleiner Belastung bestimmt werden. Dennoch zeigen die mit diesen horizontalen Verschiebungsfaktoren gefundenen Module eine Auffächerung der einzelnen Messkurven im gummielastischen Bereich für unterschiedliche Temperaturen auf, die für G' und G'' wie erwartet gleich ist. Eine zusätzlich vertikale Verschiebung der Module, die die Temperaturabhängigkeit des Füllstoffnetzwerks aufgrund von thermisch aktivierten, polymeren Füllstoff-Füllstoff-Bindungen widerspiegelt, muss angewandt werden, um die endgültige Masterkurve zu erhalten. Sowohl für numerische als auch für analytische Modellierung, die auf dynamisch-mechanischen Eigenschaften des Elastomers aufbaut, ist es unabdingbar, diese für einen breiten Frequenzbereich, insbesondere für hohe Frequenzen, zuverlässig bestimmen zu können. Deshalb ist es wichtig aktuelle Methoden zur Bestimmung von mechanischen Moduln zu hinterfragen und weiter zu entwickeln, so dass auch die Auswertungen von komplexen Mischungszusammensetzungen verlässliche Ergebnisse liefern. In Bezug auf Elastomerreibung konnte gezeigt werden, dass die beiden Hauptbeiträge, Adhäsion und Hysterese, im höchsten Maße durch die viskoelastischen Eigenschaften gesteuert werden. Die Ergebnisse bekräftigen frühere Studien.

Im Hinblick auf die Energieeffizienz wurde anhand von drei verschiedenen Polymersystemen erarbeitet, dass der Einfluss der Füllstoffstruktur auf die physikalischen Eigenschaften und das Reibverhalten durchaus unterschiedlich ausfallen kann. Das EPDM-System profitiert deutlich stärker vom Einsatz des höher strukturierten ES247-Rußes, wohingegen NR/BR-System keine signifikante Verbesserung der Energieeffizienz zeigt. Die HNBR-Ergebnisse tendieren in Richtung des EPDM-Systems. Damit ist es davon abhängig, welches Polymersystem eingesetzt wird, um Abschätzungen machen zu können, inwieweit eine Modifikation der Füllstoffstruktur die Energiedissipation verbessert. Man kann abschließend nur sagen, dass die Strukturänderung des Rußes keine negativen Einflüsse aufzeigt, sondern die Materialeigenschaften ausschließlich zum Positiven verändert.

Es ist auch vorstellbar, dass solche Ruße in Laufflächenmischungen von Reifen ihren Einsatz finden können, da sie gerade bei kleinen Geschwindigkeiten große Vorteile gegenüber Standartrußen bieten. Dies kann ausgenutzt werden, um z.B. den Rollwiderstand zu senken, der typischerweise moderaten Belastungsraten bei ca. 100 Hz zugeordnet wird. Bei LKW-Mischungen, die hauptsächlich NR beinhalten, wird meist Ruß als verstärkender Füllstoff eingesetzt, da die Anbindung von Silica mittels Silanen bei NR noch nicht vollständig verstanden ist. Um hier einen Vorteil erzielen zu können, muss der Ver-

arbeitsprozess dementsprechend angepasst werden. Dies liegt vor allem an den hohen Scherkräften, die beim Mischen in Folge der hohen Molmasse von NR aufgebracht werden müssen. Diese können die Struktur abbauen, so dass die Vorteile des ES247-Rußes geringer ausfallen. Die ersten Ergebnisse dazu liegen bereits vor [158].

Anhand von Reibuntersuchungen an Modellmischungen für Reifenlaufflächen konnte eine Korrelation zwischen der Hysteresereibung und dem Verlustfaktor $\tan(\delta)$ gefunden werden. Dies stimmt mit früheren Studien von *Grosch* überein [118]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die im Reibprozess wichtigste aktive Längenskala für die verwendete Oberfläche bei $33\mu\text{m}$ liegt. Unter Berücksichtigung weiterer Literatur wurde daraus geschlossen, dass für raue Oberflächen allgemein die wichtigste Längenskala im Bereich zwischen $10\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$ liegen muss [144]. Ein direktes Maß für den Reibkoeffizient kann aber weder durch den Verlusttangens, noch durch einen unmittelbaren Rauheitsparameter, der aus dem Rauheitsspektrum der Oberflächen bestimmt werden kann, geboten werden. Für die Adhäsionsreibung konnte ein Zusammenhang mit der Lage des Verlustmoduls auf der Frequenzachse nur für die feine Granitoberfläche bestimmt werden. Für den rauen Granit wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Grosch* keine Übereinstimmung gefunden.

Zudem wurde durch die experimentellen Untersuchungen festgestellt, dass die Kombination aus Silica und Silan in Verbindung mit SBR sowohl besseren Rollwiderstand als auch besseren Nassgriff sowie gleichbleibende Abriebbeständigkeit als Ruß zeigt. Dies ist im Einklang mit früheren Untersuchungen zu diesem Thema [125, 132]. Eine detailliertere Betrachtung der Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten zeigte ebenfalls, dass sich die SBR/Si-Probe bei trockenen Bedingungen im größeren Lastbereich stabil verhält, wohingegen die SBR/CB-Probe bessere Stabilität bei der Hysterese aufzeigt. Durch die Variation der Oberflächenrauheit konnte festgestellt werden, dass grob strukturierte Fahrbahnen zum verbesserten Bremsverhalten auf nasser Straße und zu schlechter Trockenbremswirkung im Vergleich zu feiner Oberfläche führen.

Durch ein neues Konzept zur Bestimmung des Reibverhaltens auf bewässerten, rauen Oberflächen konnte der Anteil der Adhäsionsreibung abgeschätzt werden. Für PKW-Laufflächenmischungen konnte demnach ein Anteil der Adhäsionsreibung bei nassen Bedingungen zwischen 44% und 55% gefunden werden. Die LKW-Laufflächen wiesen mehr als 60% auf und die Agrarmischung hatte einen Anteil von 48%. Man kann im Mittel von einer Minderung um ca. 50% ausgehen. Der Hysteresebeitrag blieb dabei konstant.

Weiterhin wurde anhand einer Rennreifenmischung gezeigt, dass der Trockenreibkoeffizient mit zunehmender Belastung zwischen 1 bar und 7 bar für zwei unterschiedlich raue Substratoberflächen unabhängig von der Geschwindigkeit und der Temperatur abnimmt. Unter der Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition konnten sogenannte Reibmasterkurven bestimmt werden, indem die gleichen Verschiebungsfaktoren, die aus viskoelastischen Messdaten extrahiert wurden, zum Einsatz kamen. Die experimentell

bestimmten Reibkurven bei unterschiedlichen Temperaturen führten so zu einer kontinuierlichen Reibmasterkurve, die sich über einen breiten Geschwindigkeitsbereich erstreckt. Dadurch können die Masterkurven als isotherm betrachtet werden, was sicherstellt, dass die gemessene Lastabhängigkeit nicht auf Reiberwärmung der Probe zurückzuführen ist.

Mit der Anwendung des theoretischen Modells konnte festgestellt werden, dass sich Trockenreibung hauptsächlich aus zwei Beiträgen zusammensetzt: (i) Hysteresereibung, die durch innere Energieverluste des Gummis bei zyklischer Belastung durch Unebenheiten der Substratoberfläche auf einer breiten Frequenzskala hervorgerufen wird; (ii) Adhäsionsreibung, die als Peeling-Effekt durch viskoelastischen Rissöffnungsmechanismus zwischen Elastomer und Substrat interpretiert wird. Durch die erweiterte *Klüppel & Heinrich*-Theorie lassen sich beide Beiträge im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen angeben. Die Reibsimulationen geben Aufschluss über die relativen Anteile der beiden Beiträge Adhäsion und Hysterese am Reibprozess, die je nach Geschwindigkeit und Oberflächenrauheit zwischen 20% und 80% liegen. Feine Oberflächen zeigen höhere Adhäsionsreibung und kleinere Hysteresebeiträge im Vergleich zu raueren Oberflächen. In Folge einer detaillierteren Parameterstudie werden zudem Vorhersagen für diverse Rennstrecken realisiert.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass das Reibverhalten von Elastomerbauteilen komplexe Abhängigkeiten von der Geschwindigkeit, der Last und der Temperatur zeigt. Dieses Verhalten kann nicht nur durch die viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers, sondern auch durch die Wahl der Oberfläche beeinflusst werden.

8. Appendix

8.1. Laufflächenmischungen von PKW, LKW und Agrar

Weitere Messergebnisse zu Untersuchungen an Laufflächenmischungen werden hier gezeigt.

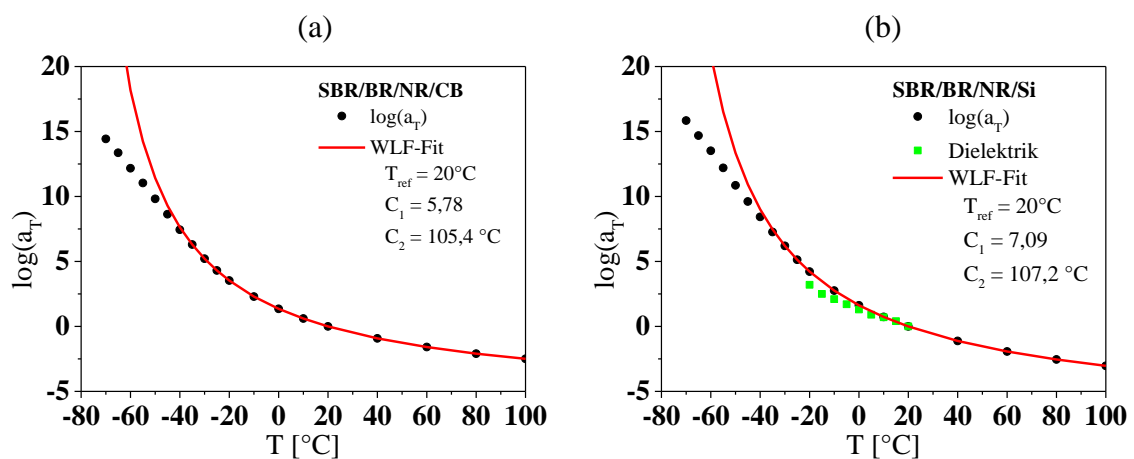


Abbildung 172: Darstellung der horizontalen Verschiebungsfaktoren für die SBR-Blend-Systeme gefüllt mit Ruß (a) und gefällter Kieselsäure (b). Bei der Probe mit Kieselsäure (b) sind zusätzlich die horizontalen Verschiebungsfaktoren aus der Dielektrik aufgeführt. Im Rahmen des Ermittlungsfehlers (Bestimmung der Permittivitätsmaximums) stimmen die Faktoren gut mit den mechanischen Werten überein.

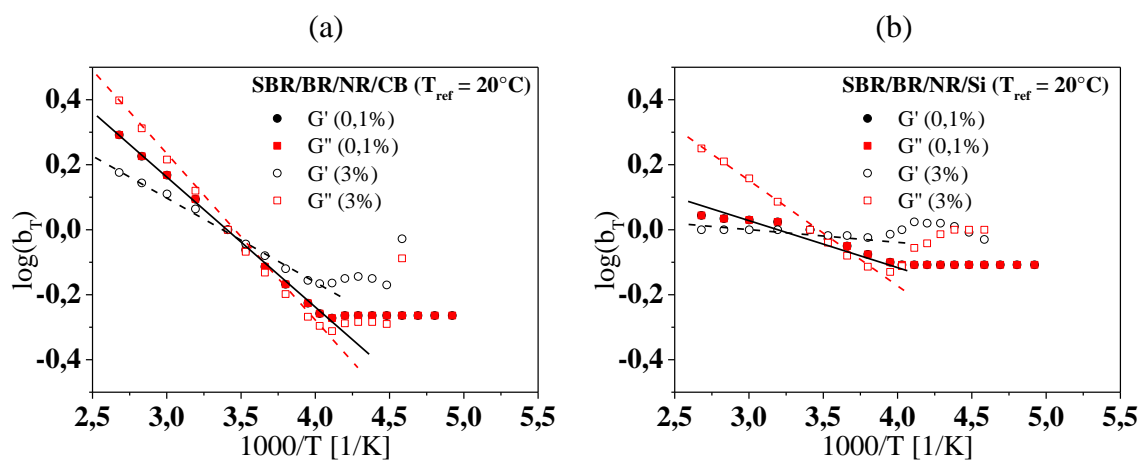


Abbildung 173: Vertikalen Verschiebungsfaktoren für SBR-Blends mit Ruß (a) und Silica (b).

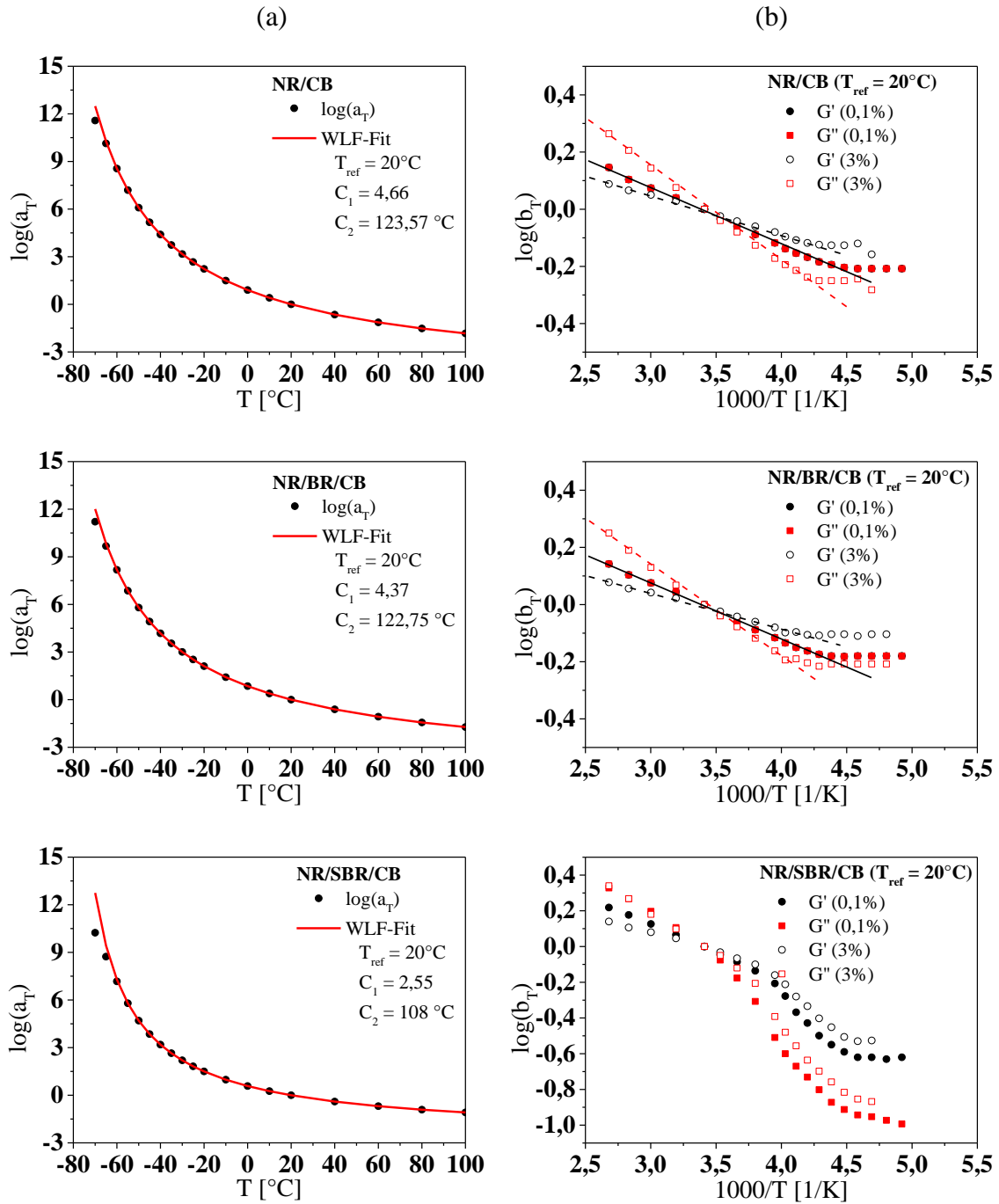


Abbildung 174: Horizontale Verschiebungsfaktoren in Abhängigkeit der Temperatur für die LKW- und Agrar -Mischungen (a) und vertikalen Verschiebungsfaktoren (b). Dadurch, dass NR und SBR schlecht mischbar sind, lassen sich nur schwer sowohl horizontale, als auch vertikale Verschiebungsfaktoren bestimmen. Dies zeigt die Grenzen dieser Methode.

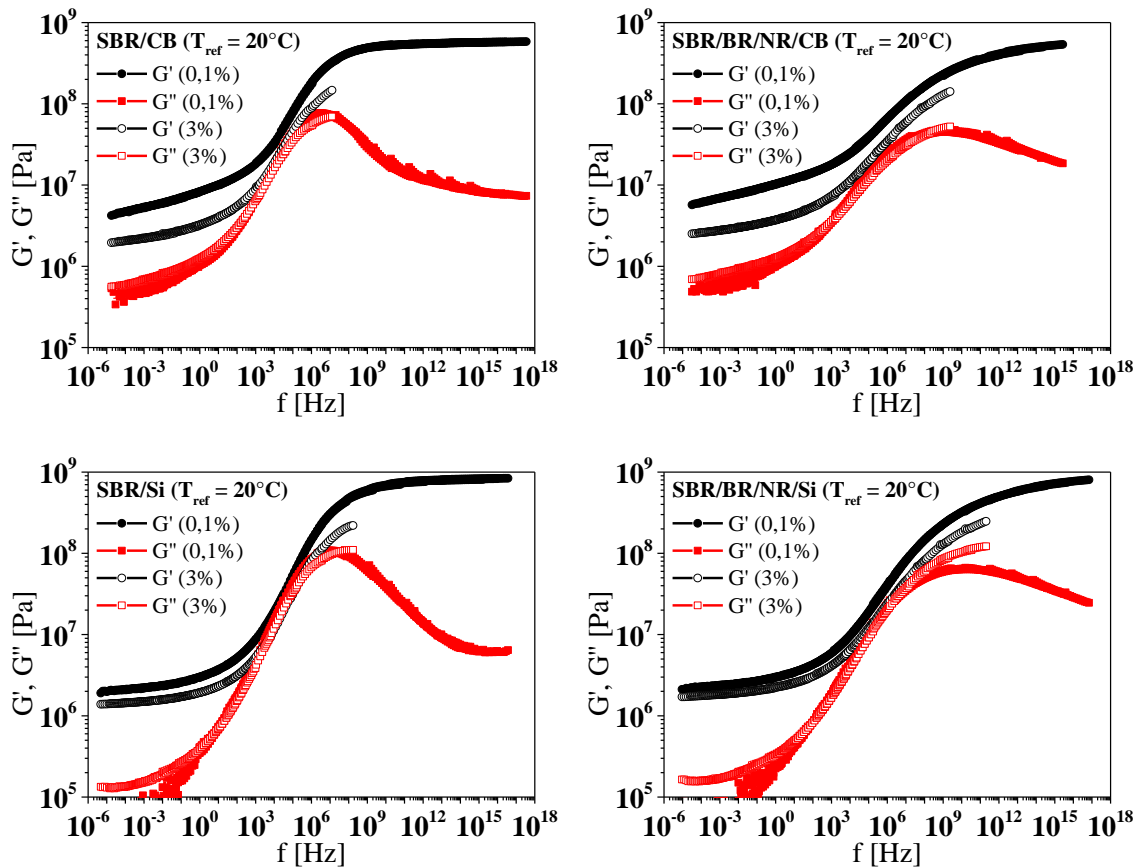


Abbildung 175: Darstellung der viskoelastischen Masterkurven für die PKW-Mischungen für zwei Deformationsamplituden (0,1 % und 3,0 %). Eine deutliche Abnahme des Speichermoduls ist aufgrund des Abbaus des Füllstoffnetzwerks mit zunehmender Amplitude zu sehen. Der Verlustmodul zeigt nur eine leichte Zunahme für die höhere Deformationsamplitude von 3,0 %. Durch die Zugabe von BR und NR verbreitert sich der Glasübergang.

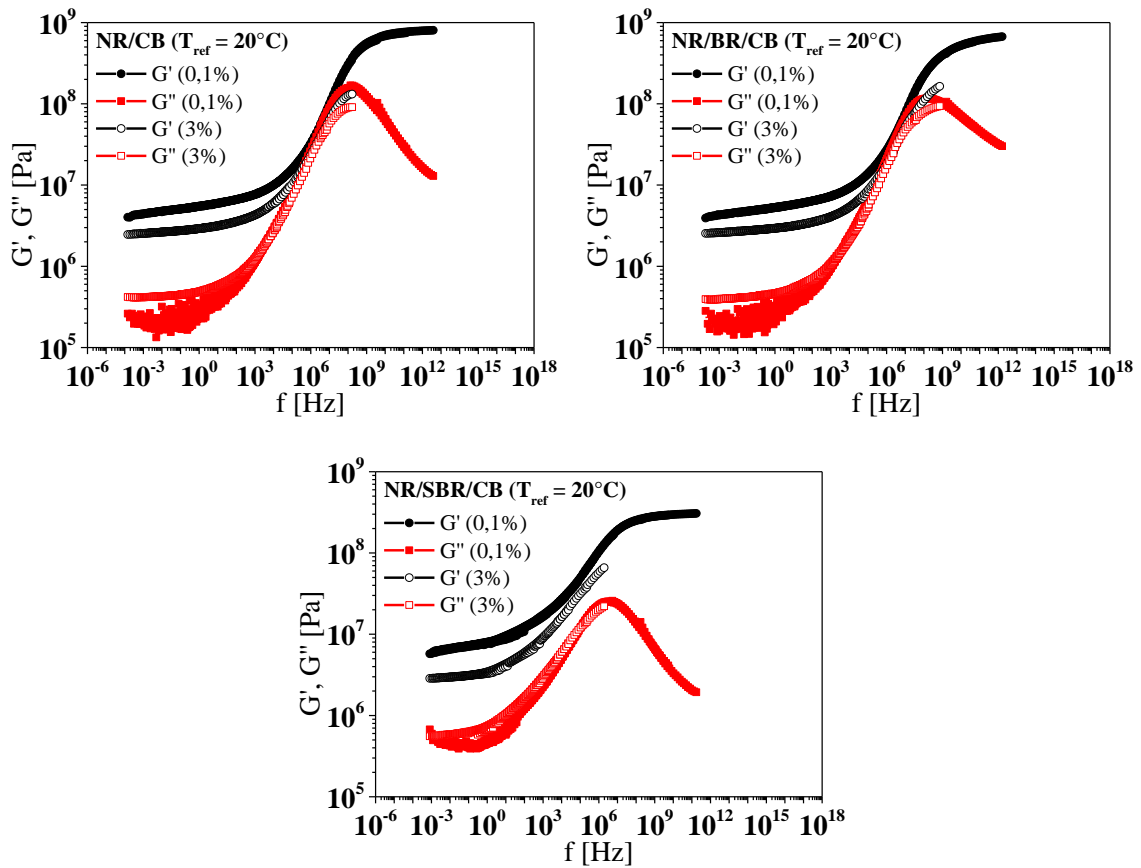


Abbildung 176: Die viskoelastischen Masterkurven zeigen ein äquivalentes Verhalten wie die SBR-Proben, wenn die Amplitude von 0,1 % auf 3,0 % erhöht wird. Dadurch, dass die Glasübergangstemperatur für die NR-Systeme tiefer liegt, verschiebt sich das Dissipationsmaximum zu höheren Anregungsfrequenzen hin.

Simulationen unter trockenen Bedingungen auf rauem Granit (20°C)

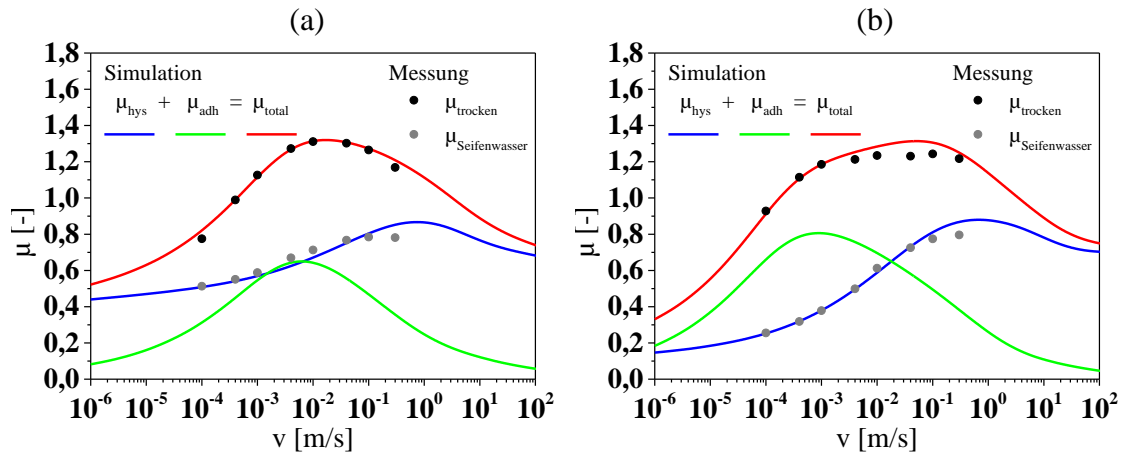


Abbildung 177: Simulationen von SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf rauem Granit bei einer Last von 2 bar und 20°C.

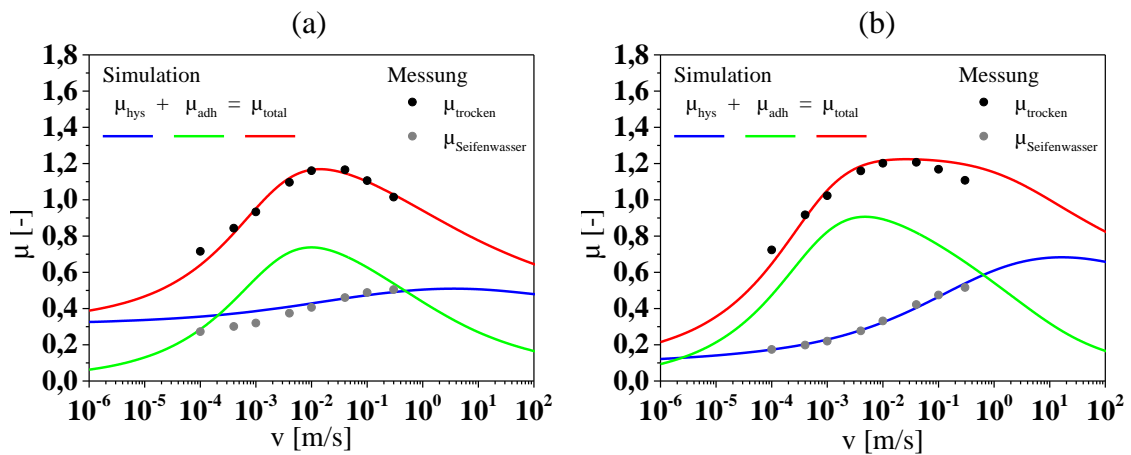


Abbildung 178: Simulationen von SBR/BR/NR/CB (a) und SBR/BR/NR/Si (b) auf rauem Granit bei einer Last von 2 bar und 20°C.

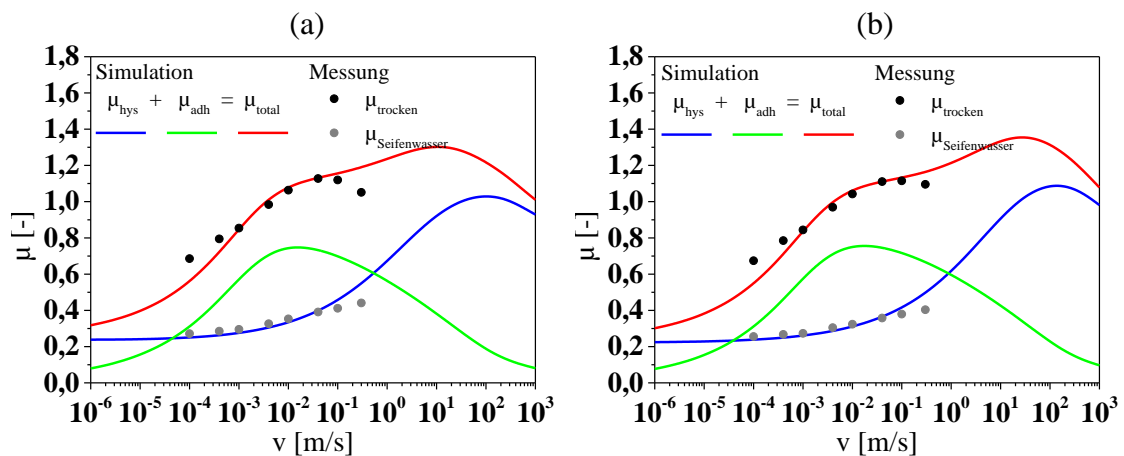


Abbildung 179: Simulationen von NR/CB (a) und NR/BR/CB (b) auf rauem Granit bei einer Last von 3 bar und 20°C.

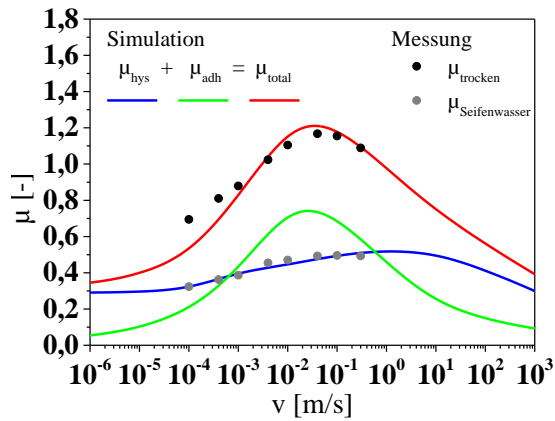


Abbildung 180: Simulation der NR/SBR/CB-Probe auf rauem Granit bei 3 bar und 20°C.

Simulationen auf rauem Granit mit Wasser (20°C)

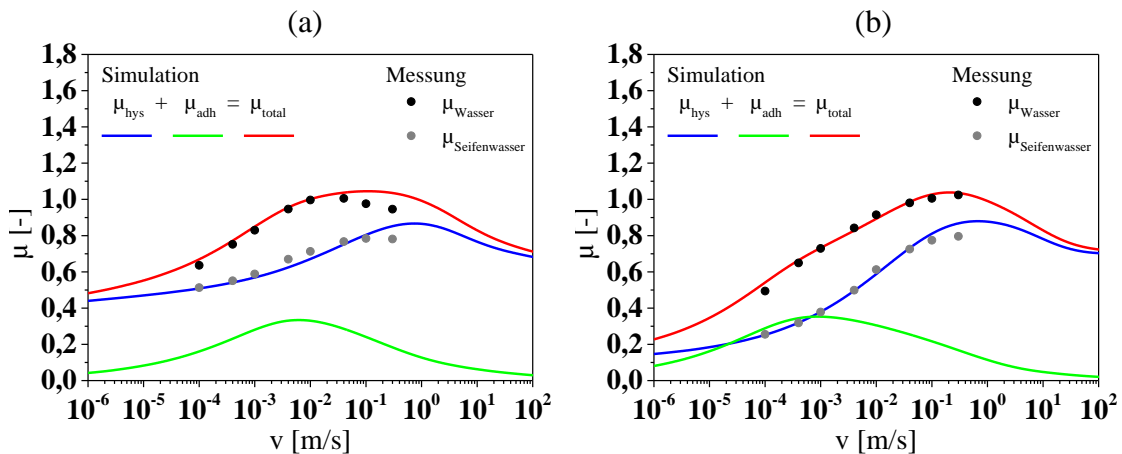


Abbildung 181: Simulationen von SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf rauem Granit mit Wasser bei einer Last von 2 bar und 20°C.

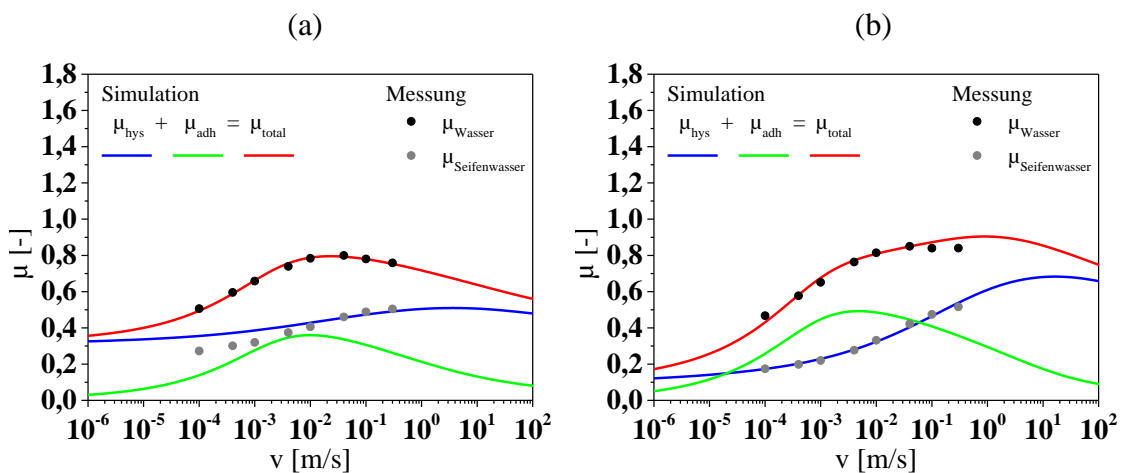


Abbildung 182: Simulationen von SBR/BR/NR/CB (a) und SBR/BR/NR/Si (b) auf rauem Granit mit Wasser bei einer Last von 2 bar und 20°C.

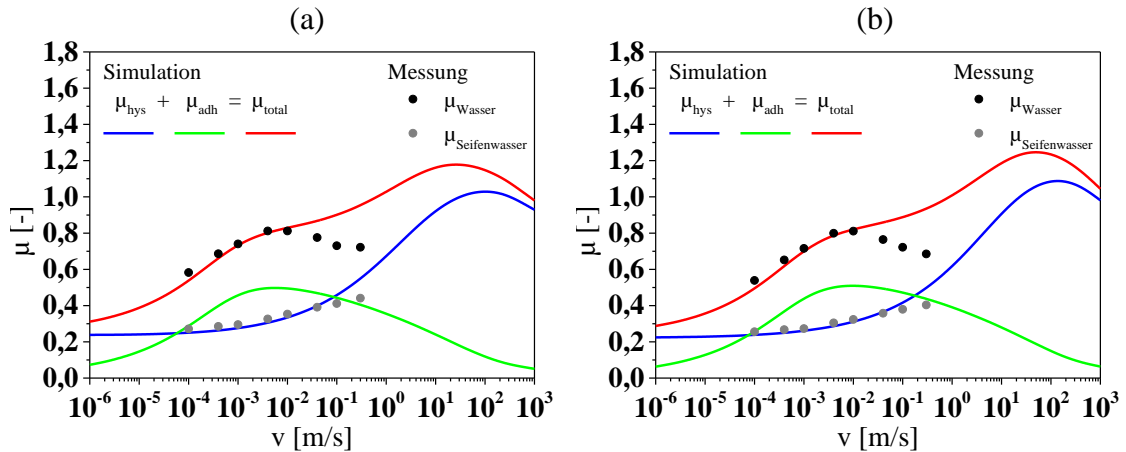


Abbildung 183: Simulationen von NR/CB (a) und NR/BR/CB (b) auf rauem Granit mit Wasser bei einer Last von 3 bar und 20°C.

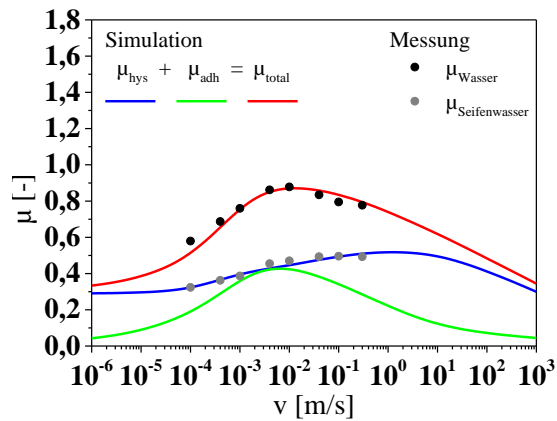


Abbildung 184: Simulation der NR/SBR/CB-Probe auf rauem Granit mit Wasser bei 3 bar und 20°C.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Simulations- und Materialparameter für rauem Granit.

20°C	Fitparameter			Materialparameter		
Probe	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]	E_∞/E_0 [-]	n	α_μ [%]
SBR/CB	15,5	3,31	24,5	135,38	0,35	51,4
SBR/BR/NR/CB	12,9	2,72	40,6	88,64	0,41	48,8
SBR/Si	12,5	0,22	12,1	192,01	0,34	43,8
SBR/BR/NR/Si	12,5	0,83	14,4	194,03	0,39	54,9
NR/CB	16,3	2,54	35,5	87,82	0,34	62,0
NR/BR/CB	16,6	2,33	28,0	110,12	0,34	64,3
NR/SBR/CB	16,7	10,97	68,5	71,38	0,40	48,2

Simulationen der Kontaktbedingungen

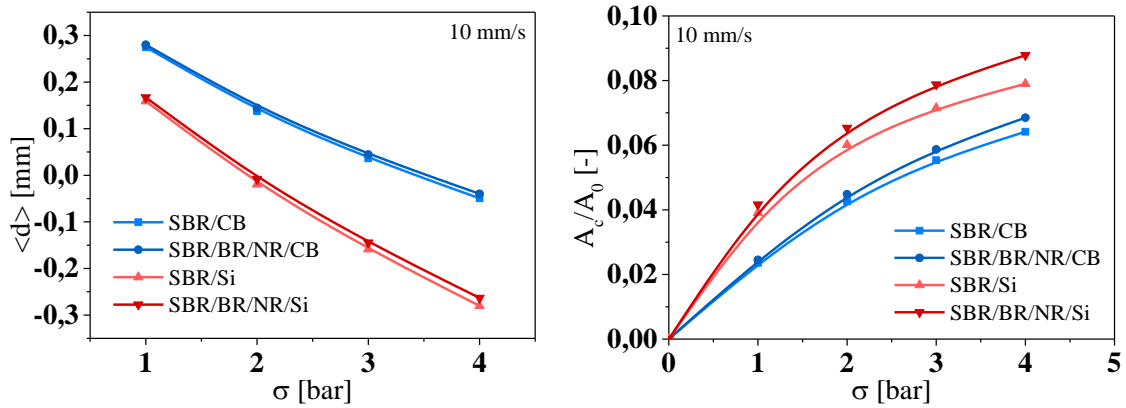


Abbildung 185: Simulationen des mittleren Abstandes zwischen Gummi und Substrat $\langle d \rangle$ und der realen Kontaktfläche A_c in Abhängigkeit der Last für eine Geschwindigkeit von 10 mm/s.

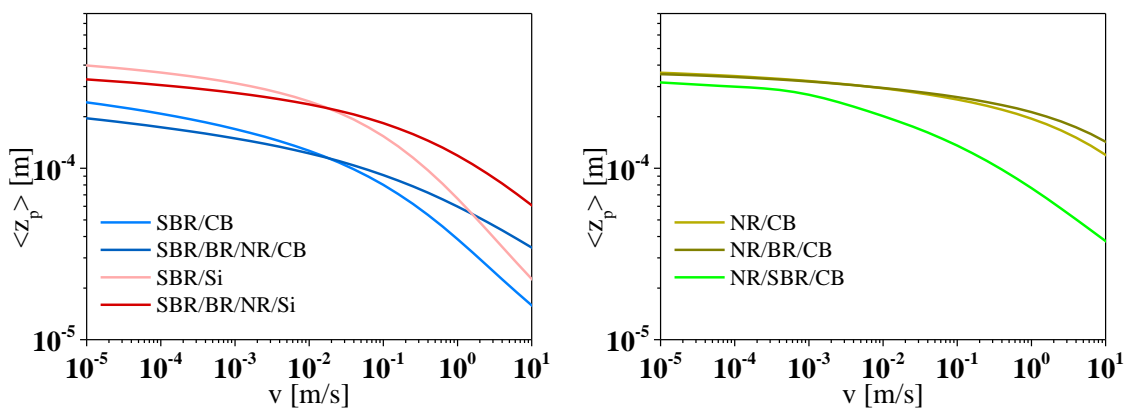


Abbildung 186: Simulationen der mittleren Eindringtiefe der Asperitäten in die Elastomerprobe $\langle z_p \rangle$ für PKW-Mischungen bei 2 bar Last und LKW-Mischungen bei 3 bar sowie 20°C.

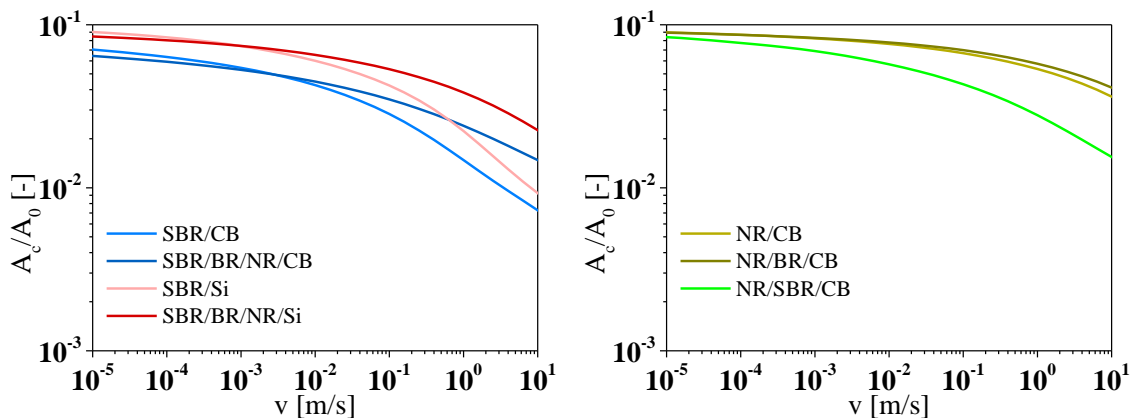


Abbildung 187: Simulationen der realen Kontaktfläche A_c für PKW-Mischungen bei 2 bar Last und LKW-Mischungen bei 3 bar sowie 20°C.

Messungen auf feinem Granit B

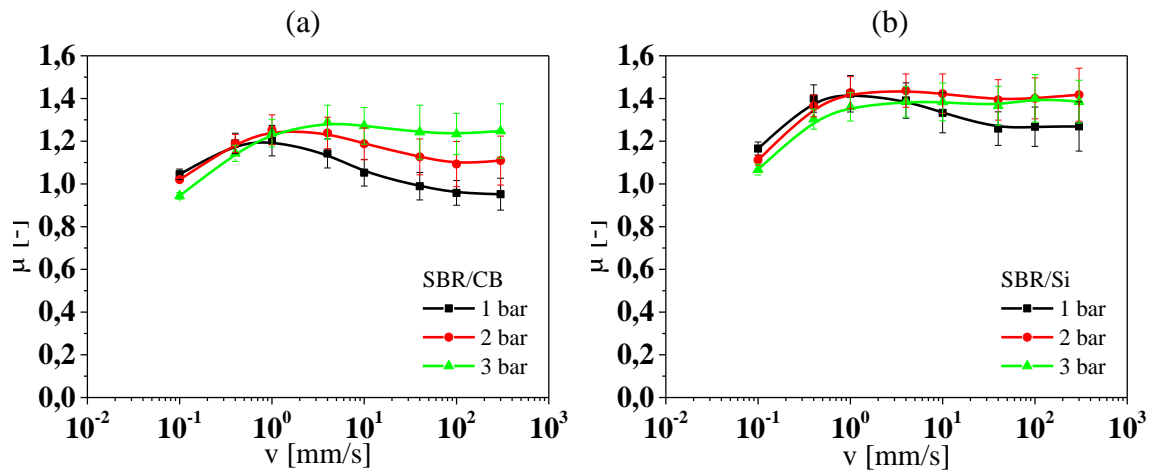


Abbildung 188: Trockenmessungen der Proben SBR/CB (a) und SBR/Si (b) bei unterschiedlichen Lasten auf feinem Granit B und 20°C.

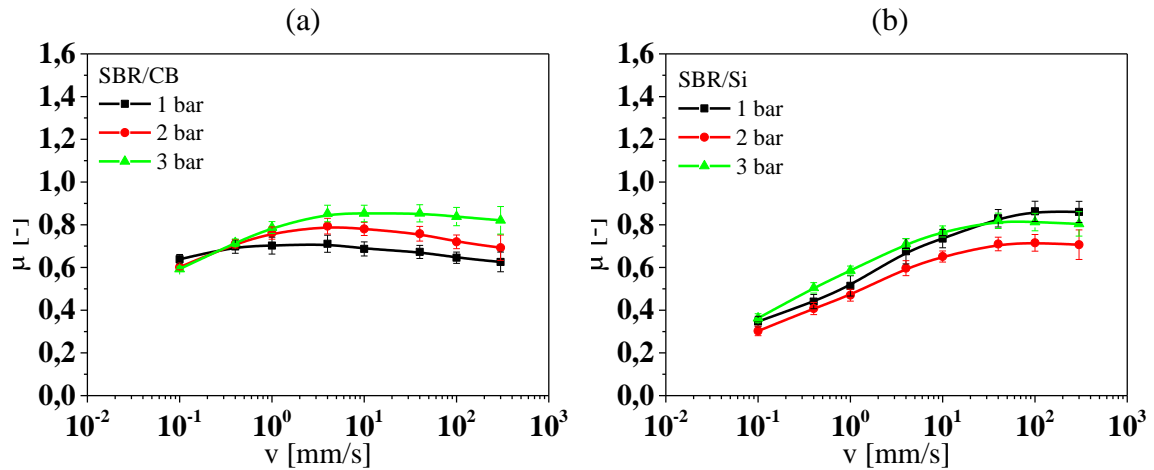


Abbildung 189: Reibmessungen mit reinem Wasser bei unterschiedlicher Last und einer Temperatur von 20°C für SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf feinem Granit.

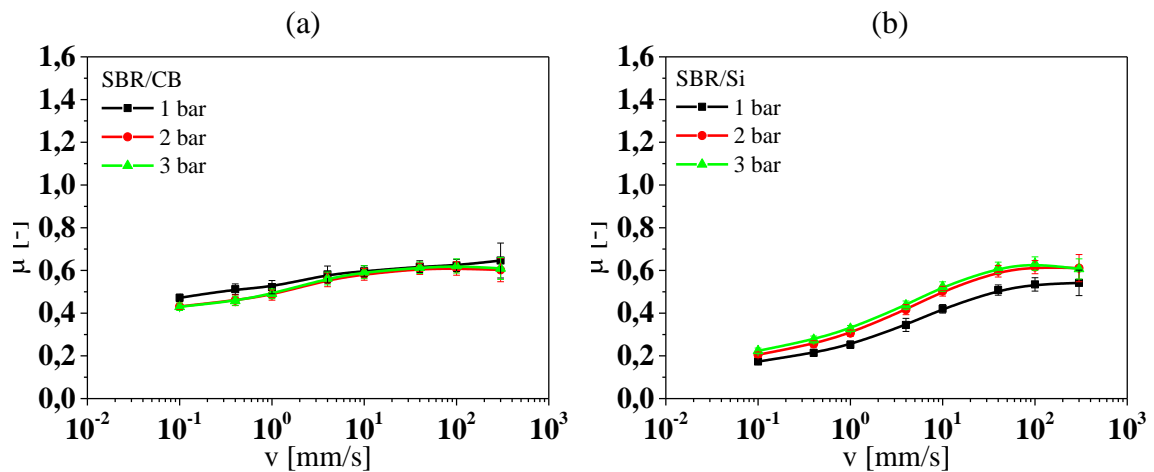


Abbildung 190: Geschwindigkeitsabhängiger Verlauf des Reibwerts bei unterschiedlichen Lasten und 20°C mit einer 5%-Seifenwasserlösung für SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf feinem Granit B.

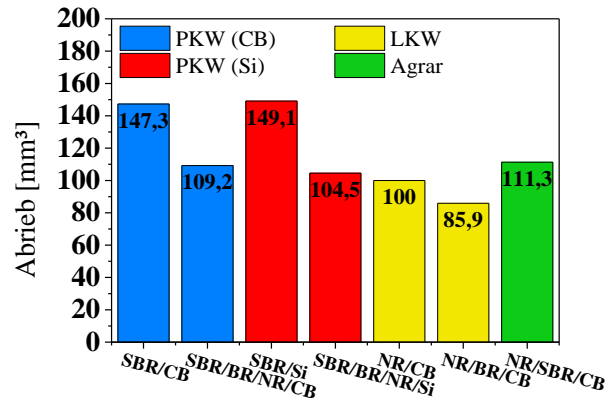


Abbildung 191: Abrieb der Laufflächenmischungen von diversen Reifentypen.

Detaillierte Lastabhängigkeit von SBR/CB und SBR/Si auf rauem Granit

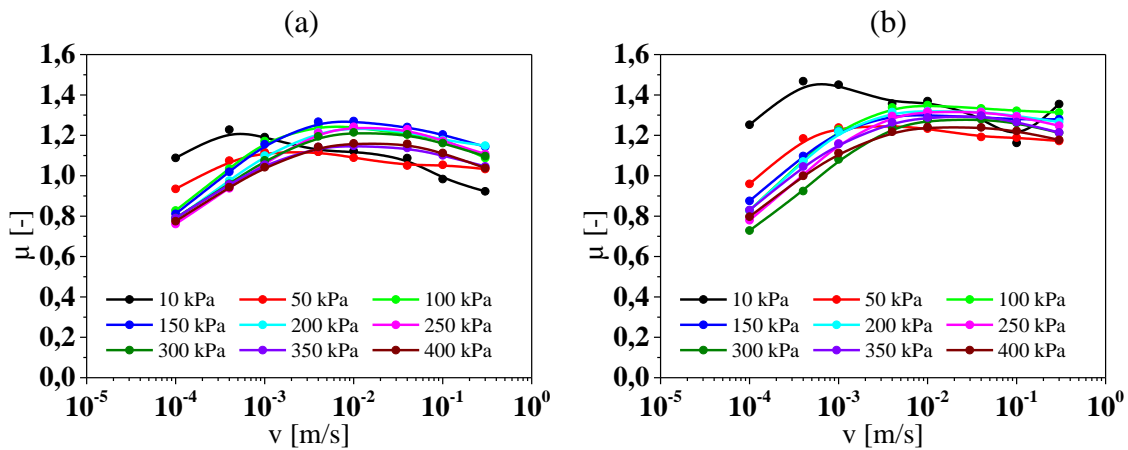


Abbildung 192: Eine Auswahl der Reibwertmessungen in Abhängigkeit der Last für SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf trockenem Granit C.

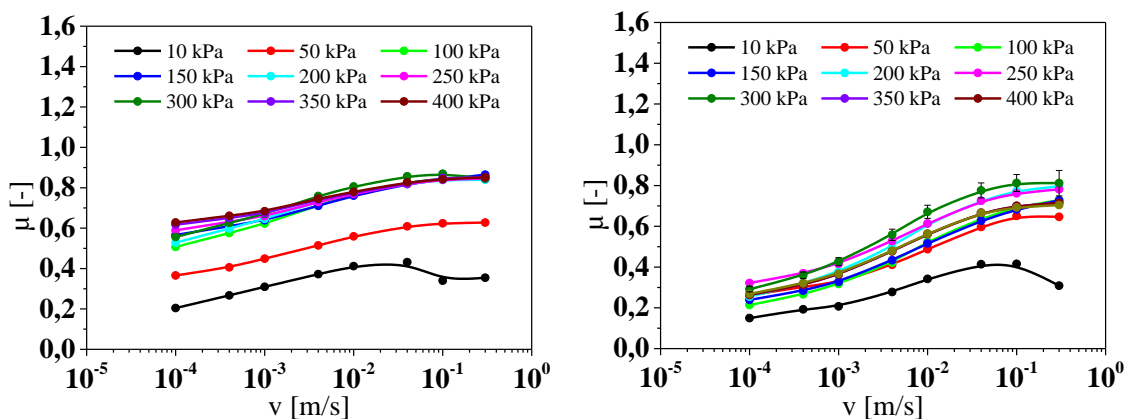


Abbildung 193: Eine Auswahl der Reibwertmessungen in Abhängigkeit der Last für SBR/CB (a) und SBR/Si (b) auf Granit C mit 5%-Seifenwasserlösung.

8.2. Rennreifenmischung

Gezeigt werden weitere Messergebnisse zur Last- und Temperaturabhängigkeit der Rennreifenmischung auf feinem und rauem Granit.

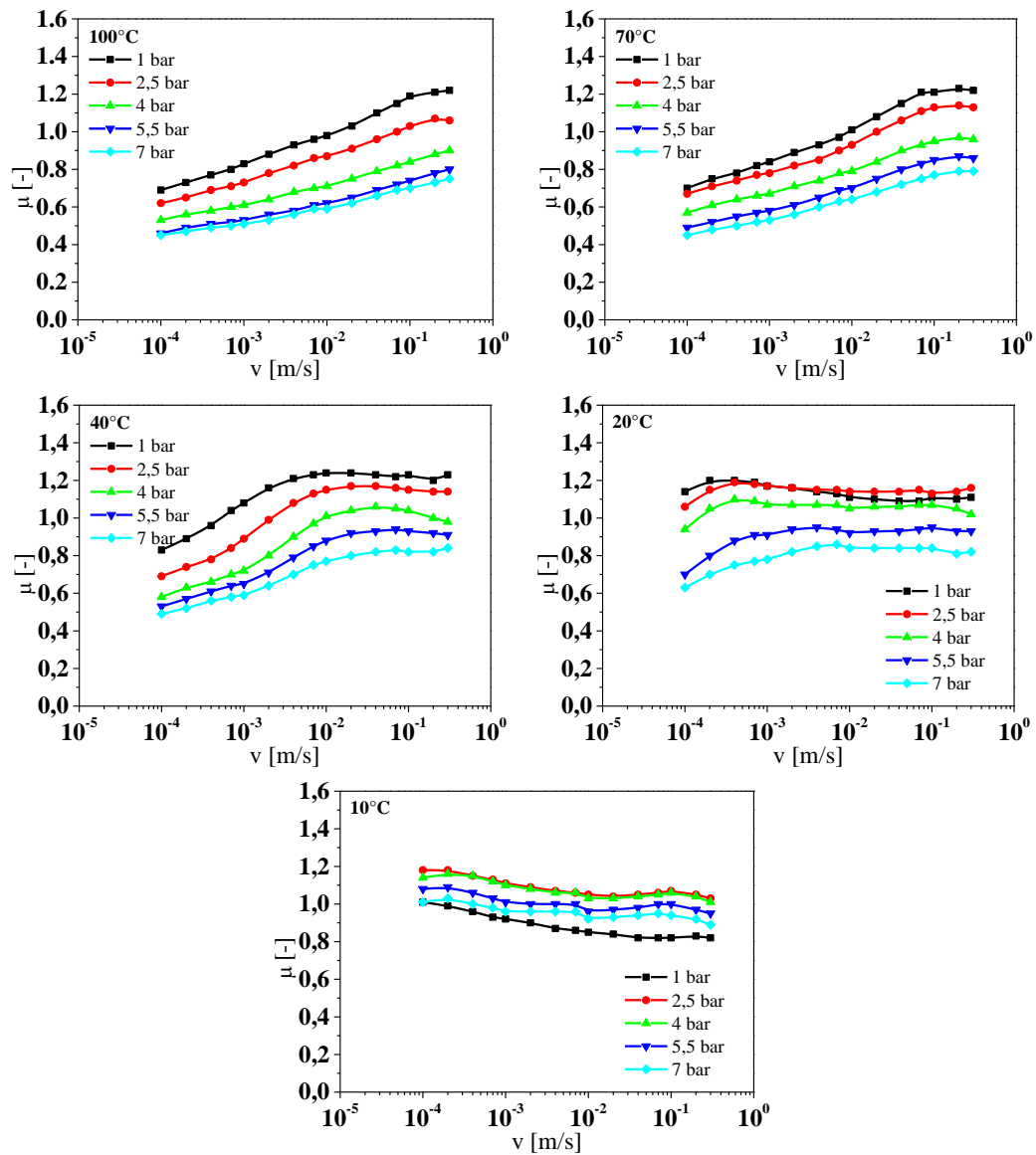


Abbildung 194: Trockenreibung auf feinem Granit B für verschiedene Geschwindigkeiten und Lasten zwischen 1 bar und 7 bar bei unterschiedlichen Temperaturen.

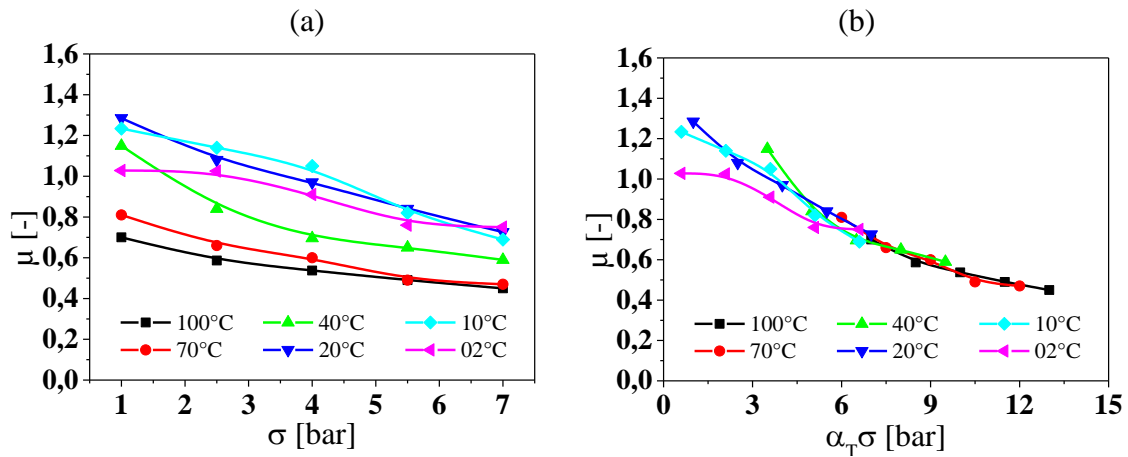


Abbildung 195: Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten auf Granit C für unterschiedliche Temperaturen bei 0,001 m/s (a). Masterkurve wird durch Verschiebung der Einzelkurven auf der x-Achse erzeugt (b). Die Referenztemperatur beträgt 20°C.

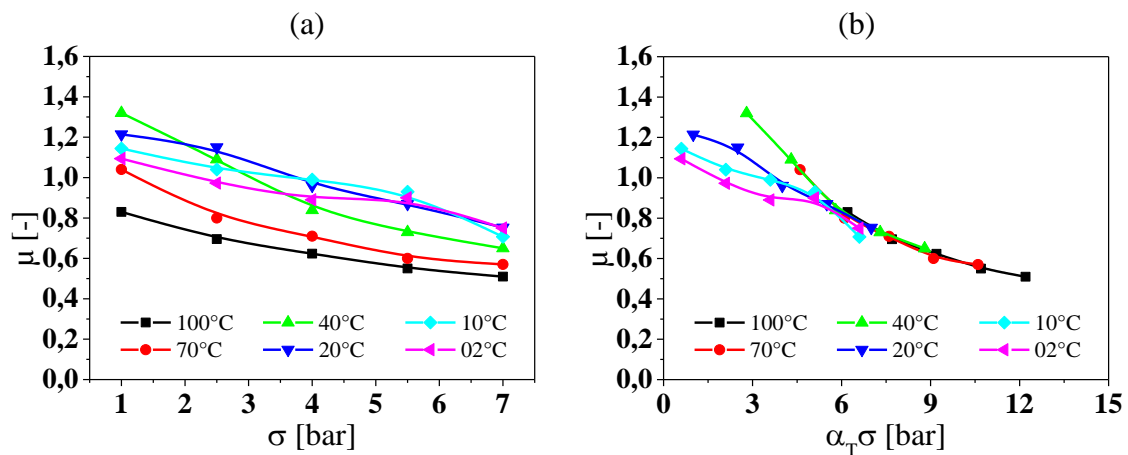


Abbildung 196: Lastabhängigkeit des Reibkoeffizienten auf Granit C für unterschiedliche Temperaturen bei 0,01 m/s (a). Masterkurve wird durch Verschiebung der Einzelkurven auf der x-Achse erzeugt (b). Die Referenztemperatur beträgt 20°C.

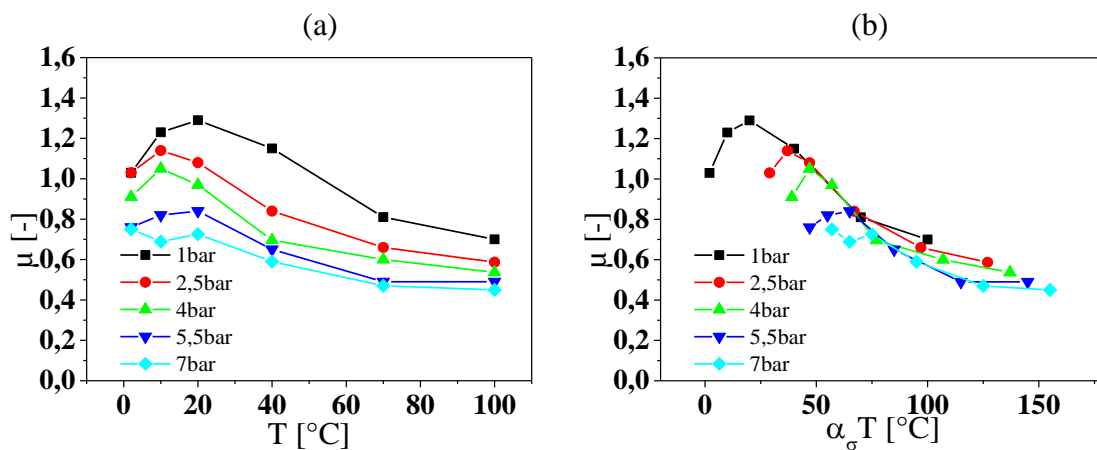


Abbildung 197: Temperaturabhängigkeit des Reibwerts für unterschiedliche Lasten bei 0,001 m/s auf Granit C (a). Durch horizontale Verschiebung auf der Temperaturachse kann so eine Reibmasterkurve mit der Referenzlast von 1 bar erstellt werden (b).

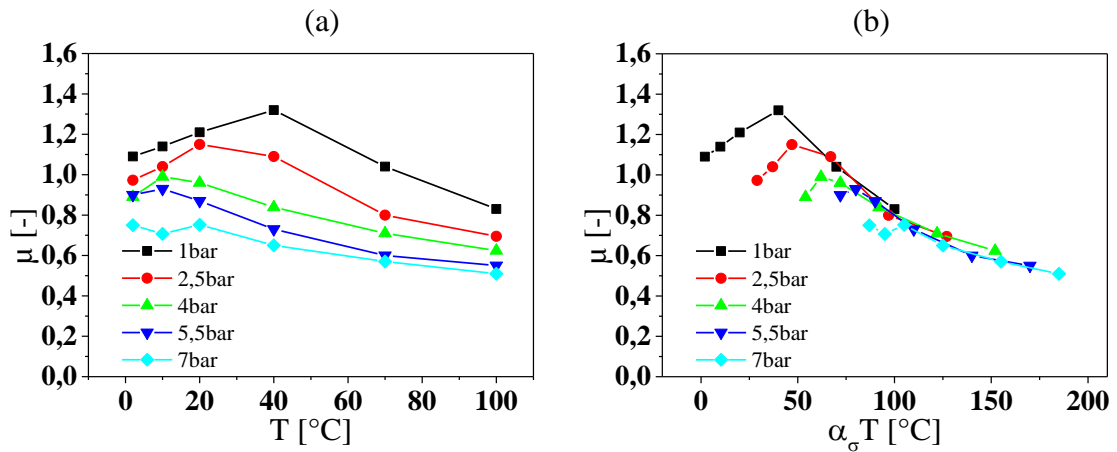


Abbildung 198: Temperaturabhängigkeit des Reibwerts für unterschiedliche Lasten bei $0,01 \text{ m/s}$ auf Granit C (a). Durch horizontale Verschiebung auf der Temperaturachse kann so eine Reibmasterkurve mit der Referenzlast von 1 bar erstellt werden (b).

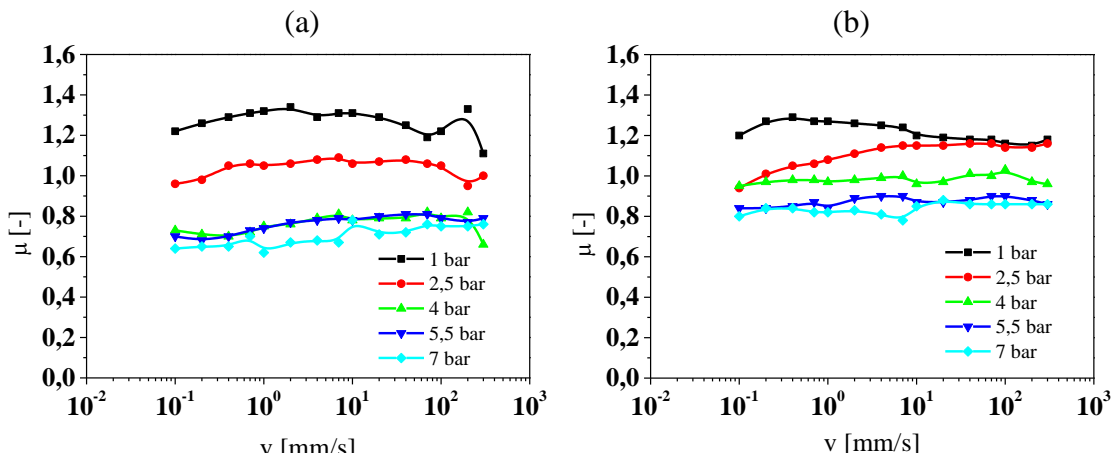


Abbildung 199: Vergleich zwischen Reibmessungen auf Asphalt (a) und Granit C (b) bei 20°C .

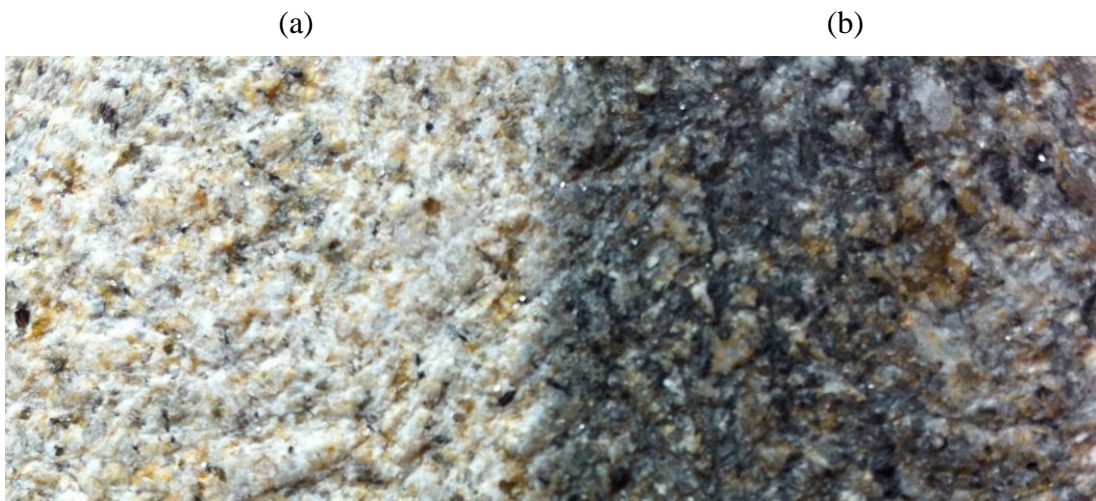


Abbildung 200: Granitoberfläche vor (a) und nach (b) dem Reibvorgang. Durch die in der Mischung enthaltenen Harze, die bei höheren Temperaturen an die Probenoberfläche diffundieren, wird die effektive Oberflächenenergie zwischen Probe und Substrat verändert. Dies führt zur Erhöhung des Reibkoeffizienten.

Reibmasterkurven und Simulationen auf feinem Granit B bei 20°C

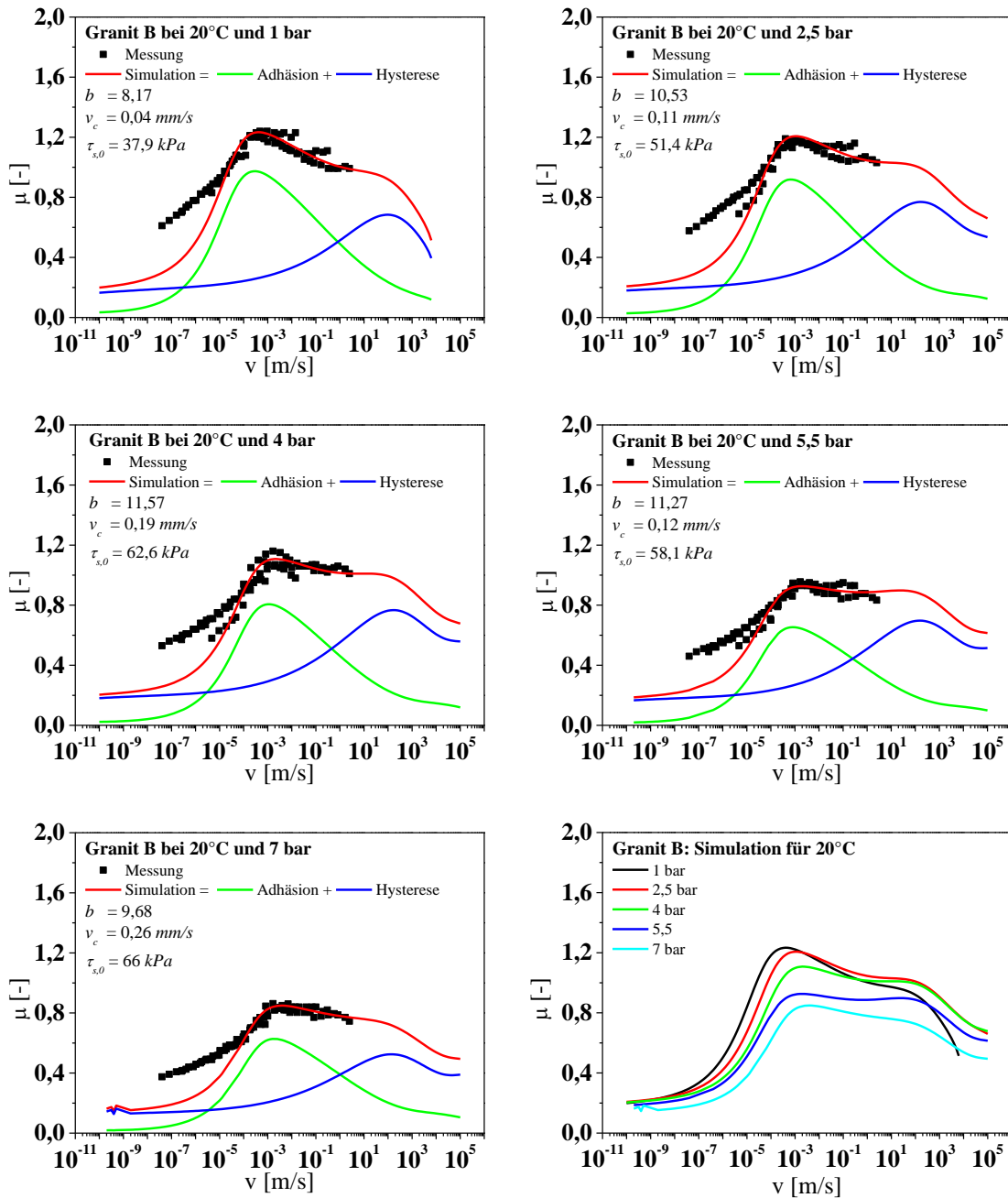


Abbildung 201: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen der Rennreifenmischung auf feinem Granit B für einer Referenztemperatur von 20°C. Unten rechts sind alle Simulationen miteinander verglichen.

Reibmasterkurven und Simulationen auf feinem Granit B bei 70°C

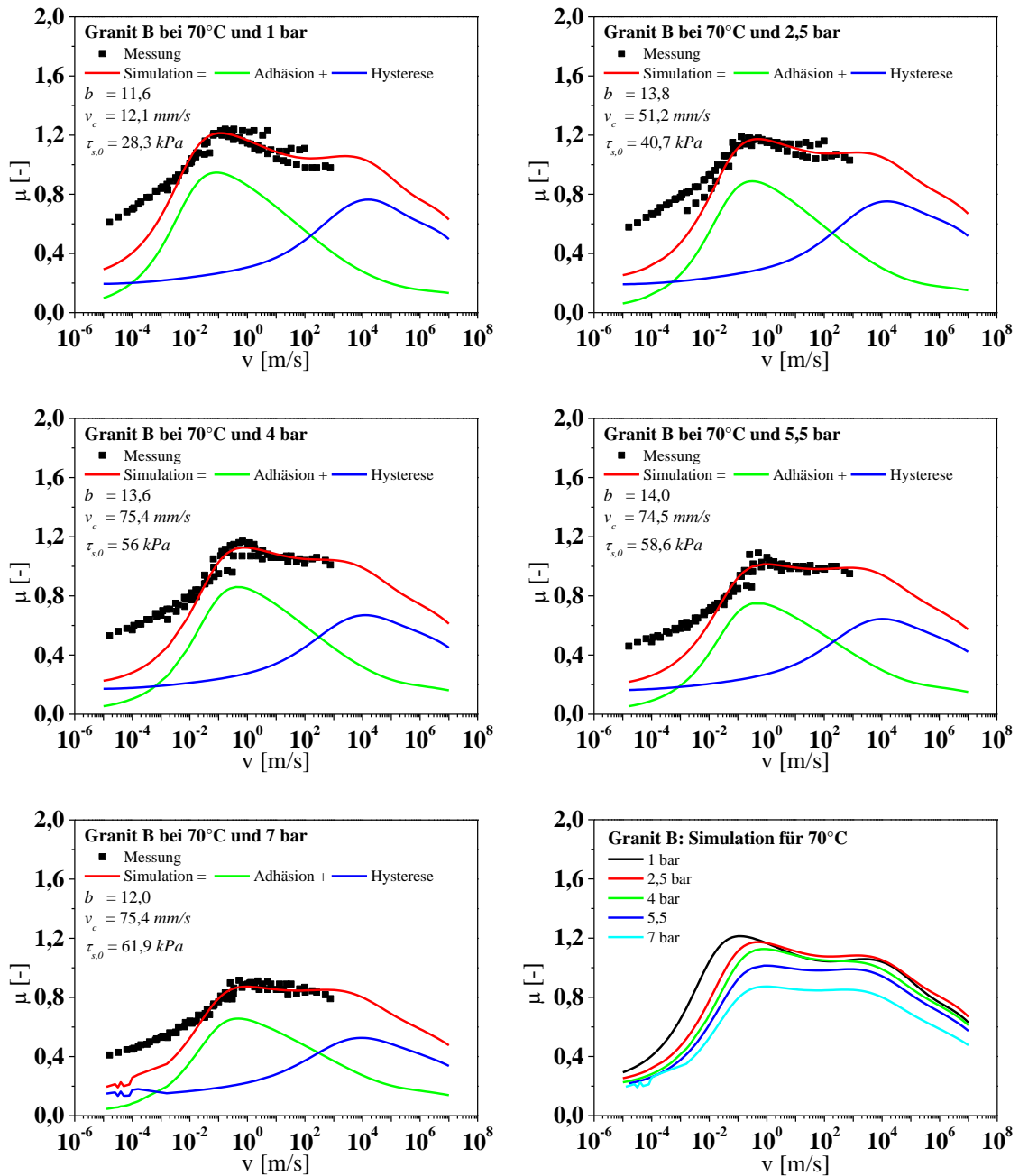


Abbildung 202: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen der Rennreifeinmischung auf feinem Granit B für einer Referenztemperatur von 70°C. Unten rechts sind alle Simulationen miteinander verglichen.

Reibmasterkurven und Simulationen auf feinem Granit C bei 20°C

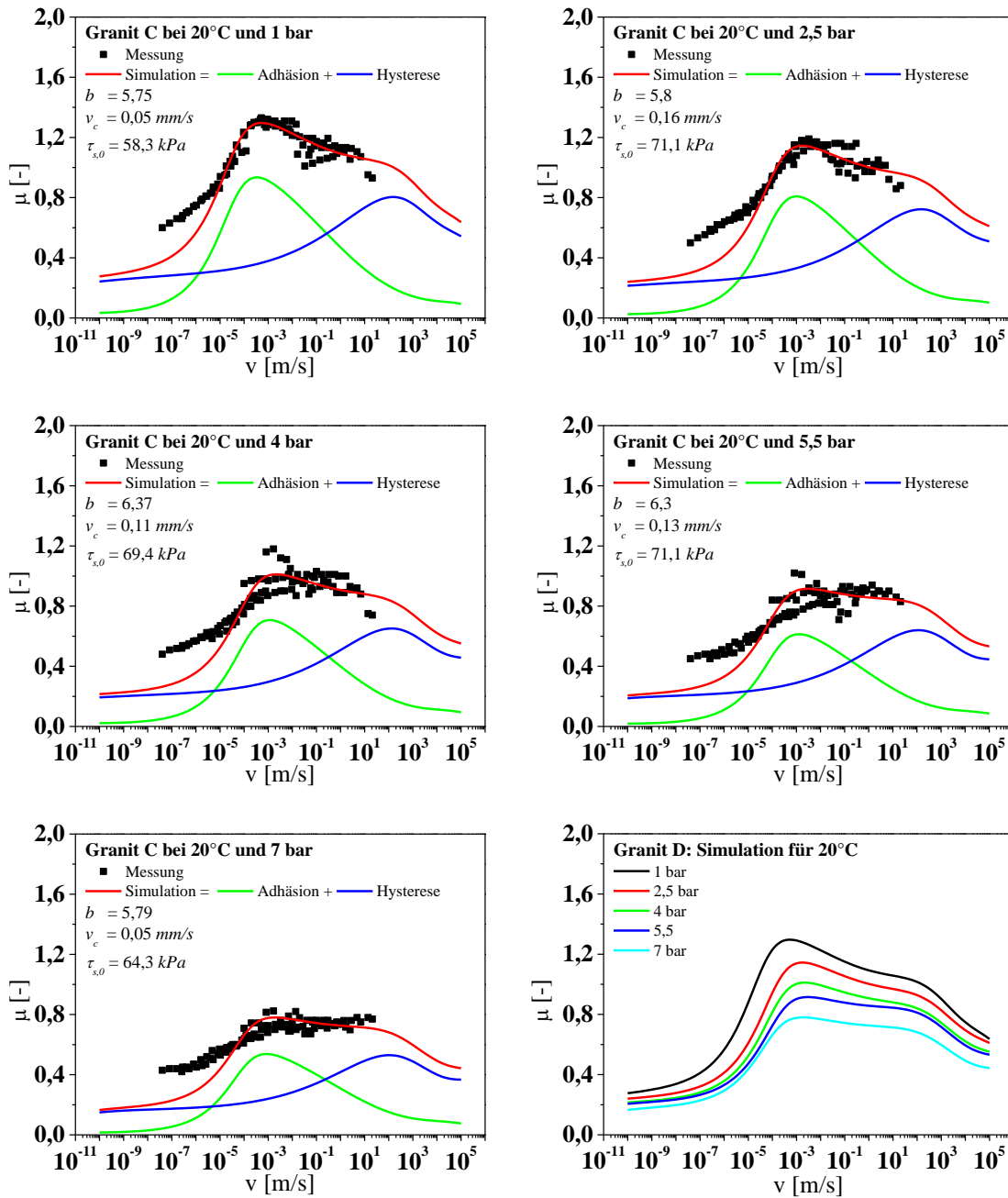


Abbildung 203: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen der Rennreifenmischung auf rauem Granit C für einer Referenztemperatur von 20°C. Unten rechts sind alle Simulationen miteinander verglichen.

Reibmasterkurven und Simulationen auf feinem Granit C bei 70°C

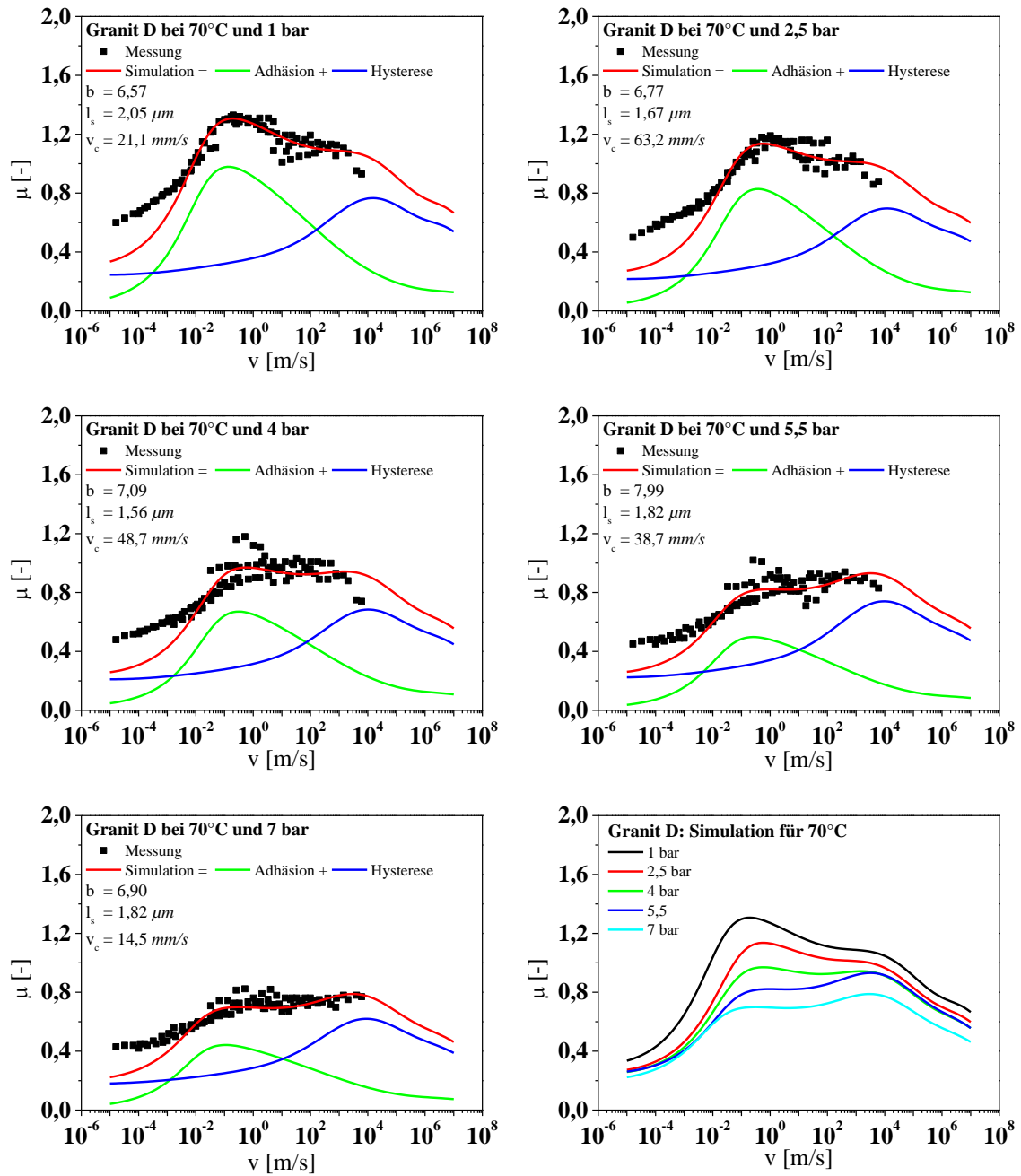


Abbildung 204: Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen der Rennreifeinmischung auf rauem Granit C für einer Referenztemperatur von 70°C. Unten rechts sind alle Simulationen miteinander verglichen.

Tabellarische Auflistung der Simulationsparameter

Tabelle 12: Auflistung der Anpassungsparameter für beide Granitoberfläche und eine Referenztemperatur von 20°C.

20°C	feiner Granit B			rauer Granit C		
Last [bar]	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]
1	8,2	0,04	37,9	5,8	0,05	58,3
2,5	10,5	0,11	51,4	5,8	0,16	71,1
4	11,6	0,19	62,6	6,4	0,11	69,4
5,5	11,3	0,12	58,1	6,3	0,13	71,1
7	9,7	0,26	66,0	5,8	0,05	64,3
Mittelwert	10,3	0,14	55,2	6,0	0,1	66,8

Tabelle 13: Auflistung der Anpassungsparameter für beide Granitoberfläche und eine Referenztemperatur von 70°C.

70°C	feiner Granit B			rauer Granit C		
Last [bar]	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]	b [-]	v_c [mm/s]	$\tau_{s,0}$ [kPa]
1	11,6	12,1	28,3	6,6	21,1	48,8
2,5	13,8	51,2	40,7	6,8	63,2	59,9
4	13,6	75,4	56,0	7,1	48,7	64,1
5,5	14,0	74,5	58,6	8,0	38,7	54,9
7	12,0	75,4	61,9	6,9	14,5	54,9
Mittelwert	13,0	57,7	49,1	7,1	37,2	56,5

Tabelle 14: Berechneten Schubspannungen in Abhängigkeit der Last nach Gleichung (104).

τ_0 [kPa]	feiner Granit B		rauer Granit C	
T_{ref} [°C]	20°C	70°C	20°C	70°C
Last [bar]				
1	35,6	24,7	58,5	48,4
2,5	55,0	44,8	68,4	61,5
4	60,4	54,4	68,9	62,9
5,5	62,0	58,9	69,0	63,0
7	62,4	61,1	69,0	63,1

Simulationen mit universellem Parametersatz

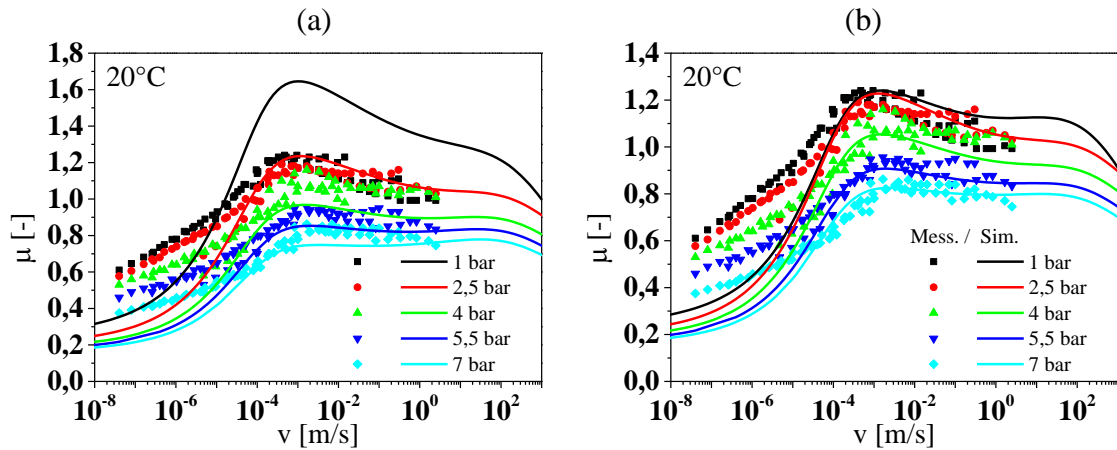


Abbildung 205: Gegenüberstellung der Simulationen auf feinem Granit bei 20°C mit einem universellen Parametersatz für konstante Scherspannung $\tau_{s,0}$ (a) und für lastabhängige Schubspannung (b).

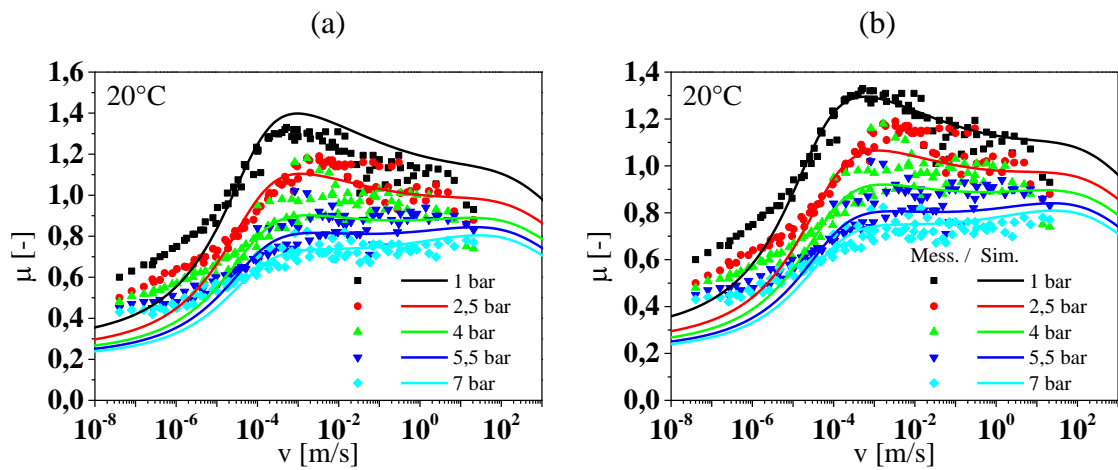


Abbildung 206: Gegenüberstellung der Simulationen auf rauem Granit bei 20°C mit einem universellen Parametersatz für konstante Scherspannung $\tau_{s,0}$ (a) und für lastabhängige Schubspannung (b).

Vorhersagen für Asphaltoberflächen

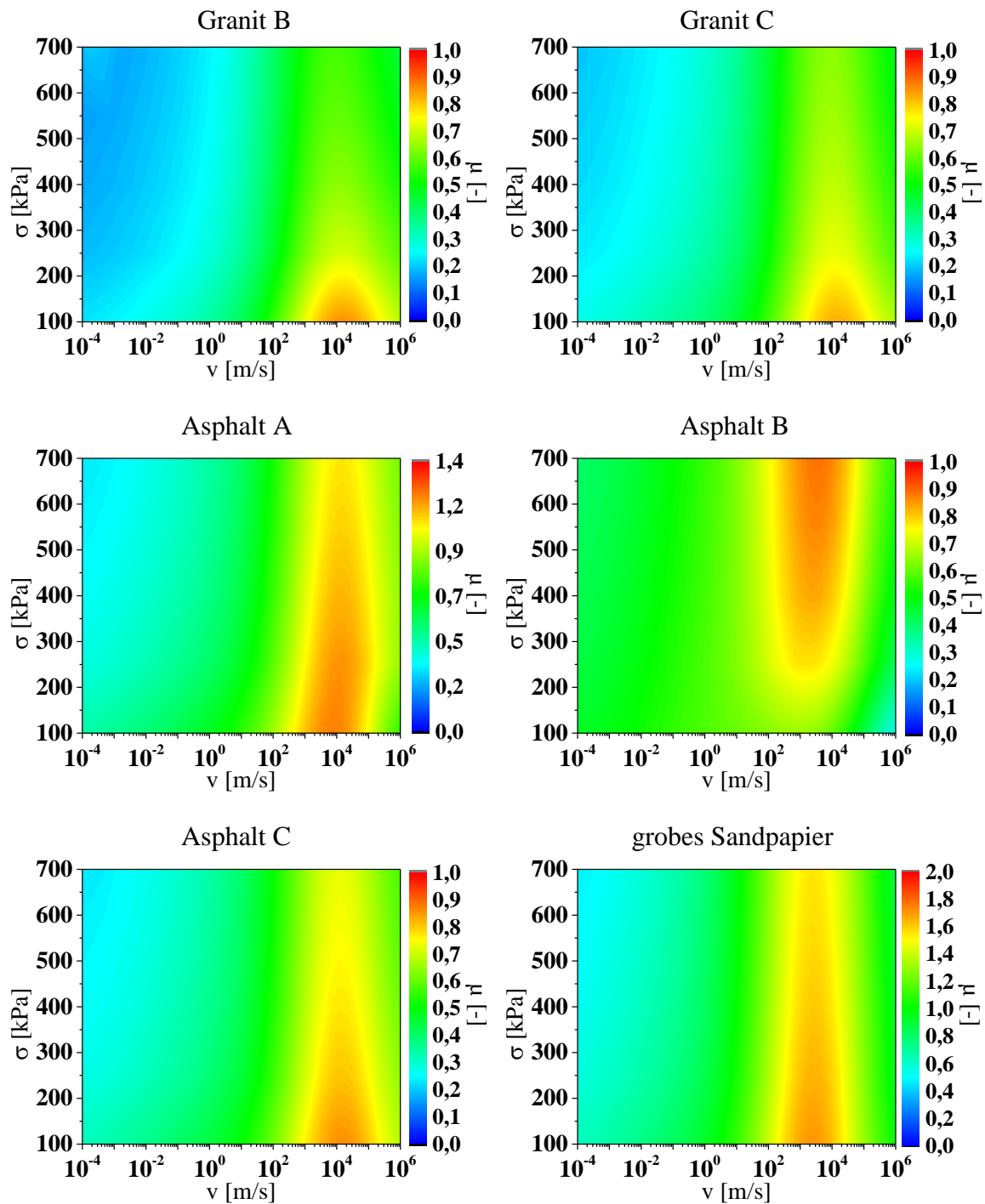


Abbildung 207: Simulationen der Hysteresereibung für unterschiedliche Oberflächen bei Variation der Last zwischen 1 bar bis 7 bar. Temperatur liegt bei 70°C. Bitte Skalierung beachten.

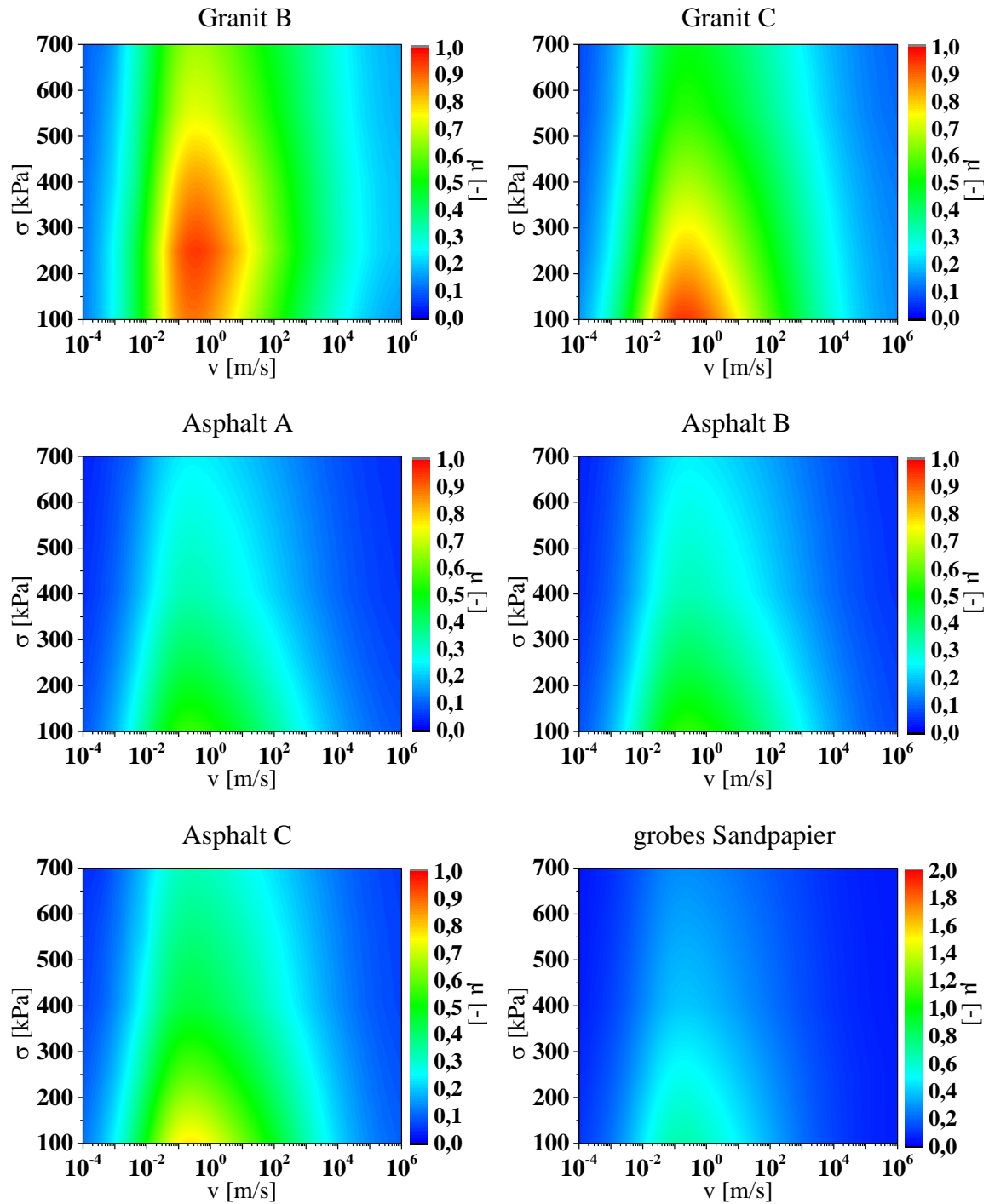


Abbildung 208: Simulationen der Adhäsionsreibung für unterschiedliche Oberflächen bei Variation der Last zwischen 1 bar bis 7 bar. Temperatur liegt bei 70°C . Bitte Skalierung beachten.

Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

Abkürzungen

6PPD		N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
ACN		Acrylnitril
ASTM		American Society for Testing and Materials
BR		Butadien - Kautschuk (engl.: butadiene rubber)
C		Kohlenstoffatom
CB		Ruß
CBS		N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
CNT		Carbon Nanon Tube
DBP		Dibutylphthalat
DDA		Diphenylamine derivative
DMA		Dynamisch-mechanische Analyse
DPG		Diphenyl guanidine
EPM		Ethylen - Propylen - Kautschuk (engl.: ethylene propylene monomer)
EPDM		Ethylen - Propylen - Dien - Kautschuk (engl.: ethylene propylene diene monomer)
ES247		Ecorax® S247 (Spezialruß)
FRT		Fries Research & Technology GmbH
GW		<i>Greenwood & Williamson</i>
H		Wasserstoffatom
HDK		Höhendifferenzkorrelation
HNBR		Hydrierter Nitril - Butadien - Kautschuk (engl.: hydrogenated nitrile butadiene rubber)
LFT		Lineartribometer
LKW		Lastkraftwagen
MBT		Mercaptobenzothiazole
N		Stickstoff
NXX		Bezeichnung eines Rußes mit X=Zahl
NBR		Acrylnitril - Butadien - Kautschuk (engl.: nitrile butadiene rubber)
NR		Naturkautschuk (engl.: natural rubber)
O		Sauerstoff
OAN	<i>ml/g</i>	Ölabsorptionszahl (engl.: oil absorption number)

phr	Parts per hundred rubber
P	Polymerkette
PEG 4000	Poly(ethylene glycol)
PKW	Personenkraftwagen
PVI	N-(cyclohexylthio) phthalimide
R	Rest (entspricht in der Chemie unterschiedlichen Molekülen)
S	Schwefelatom
SBR	Styrol - Butadien - Kautschuk (engl.: styrene butadiene rubber)
Si	Silizium, steht auch für Silica (Kieselsäure)
TAIC	Triallyl isocyanurate
TBzTD	Tetrabenzylthiuram disulphide
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TESP	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulphide (Silan)
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-Dihydroquinoline polymer
UV	Ultraviolett
WLF	<i>M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry</i>
ZMMBI	Zincmethyl- mercapto- benzimidazole

Lateinische Symbole

a	m	Kontaktradius
a_T		Horizontaler Verschiebungsfaktor ($a_T = f/f_{ref}$)
A	m^2	Fläche (Angabe in Quadratmeter)
A_c	m^2	Reale Kontaktfläche
b	m	Breite (Angabe in Meter)
b		Proportionalitätsfaktor
b_T		Vertikaler Verschiebungsfaktor
C_1, C_2	$-, K$	WLF-Parameter
$C_z(\lambda)$	m^2	Höhendifferenzkorrelationsfunktion
d, d_s	m	Mittlerer Abstand zwischen Elastomer und Substrat
D	$1/Pa$	Dehnkomplianz
$\vec{D}(\omega)$	$A \cdot s/m^2$	Elektrische Flussdichte
D_f		Fraktale Dimension
D_m		Fraktale Dimension im Mikrobereich
D_M		Fraktale Dimension im Makrobereich
$\vec{E}(\omega)$	V/m	Elektrische Feldstärke
E_0	Pa	Elastizitätsmodul bei kleinen Anregungsfrequenzen
E_∞	Pa	Elastizitätsmodul bei hohen Anregungsfrequenzen
E^*, E', E''	Pa	Elastizitätsmodul (Angabe in Pascal, $1Pa = 1N/m^2$)
E_a, E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie (Angabe in Kilojoule pro Molmasse)
E_{diss}	J	Dissipierte Energie

E_r	Pa	Reduzierter Elastizitätsmodul
f	Hz	Frequenz (Angabe in Hertz)
\tilde{f}	$1/m$	Ortsfrequenz
\check{f}		Formfaktor, gibt das Verhältnis zwischen Länge und Breite an
F	J	Freie Energie (Helmholtz-Potential, Angabe in Joule)
F	N	Kraft (Angabe in Newton)
$E_n(t)$		GW-Funktion mit $n = 0, 1, 3/2$
F_N	N	Normalkraft (Angabe in Newton)
F_R	N	Reibkraft (Angabe in Newton)
G^*, G', G''	Pa	Schermodul (Angabe in Pascal, $1Pa = 1N/m^2$)
h	m	Höhe (Angabe in Meter)
H		Hurst-Exponent
$H(\hat{t})$		Relaxationszeitspektrum
i		Imaginäre Einheit oder Index
j		Index
J	$1/Pa$	Nachgiebigkeit
K	Pa	Kompressionsmodul (Angabe in Pascal, $1Pa = 1N/m^2$)
K	m^α	Topothese
k_B		Boltzmann-Konstante ($1,38064852 \cdot 10^{-23} J/K$)
l	m	Länge (Angabe in Meter)
$l_s, l_{s,0}$	m	Peeling-Länge
$L(\hat{t})$		Retardationsspektrum
m	kg	Masse (Angabe in Kilogramm)
m		Steigung aus dem Relaxationszeitspektrum
min		Minute (Zeitangabe)
n		natürliche Zahl
n		Materialexponent ($n = (1 - m)/(2 - m)$)
n_s		Kontakte auf nanoskopischer Längenskala
$\vec{P}(\omega)$	C/m^2	Polarisation
R	m	Radius
R	$J/(mol \cdot K)$	universelle Gaskonstante ($8,3144621 J/(mol \cdot K)$)
s		Affiner Parameter
S		Entropie
$S(\omega)$		Spektrale Leistungsdichte
t	s	Zeit (Angabe in Sekunde)
t, t_s		Normierte Abstand ($t = d/\tilde{\sigma}$ bzw. $t_s = d_s/\tilde{\sigma}_s$)
$\tan(\delta)$		Verlustfaktor, Verlustwinkel
T	$^\circ C, K$	Temperatur (Angabe in Grad Celsius oder Kelvin, $0^\circ C \hat{=} +273,15K$)
\tilde{T}	s	Gleitzeit

Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

T_g	$^{\circ}C$	Glasübergangstemperatur (Angabe in Grad Celsius)
T_{ref}	$^{\circ}C$	Referenztemperatur (Angabe in Grad Celsius)
T_{VF}	K	<i>Vogel-Fulcher</i> -Temperatur (Angabe in Kelvin)
v	m/s	Geschwindigkeit (Angabe in Meter pro Sekunde)
v_c	m/s	Kritische Geschwindigkeit
V	m^3	Volumen (Angabe in Kubikmeter)
$z(x)$	m	Höhenangabe eines Profils

Griechische Symbole

α		Exponent ($\alpha = 2 + 1 - \beta$)
α_{μ}		Skalierungsparameter für die Adhäsionsreibung ($0 < \alpha_{\mu} < 1$)
α_T		Verschiebung
α_{σ}		Verschiebung
β		Exponent ($\beta = 2H + 1 = 7 - 2D_f$)
γ	$\%$	Scherung
$\dot{\gamma}$	$1/s$	Scherrate (Deformationsgeschwindigkeit)
γ_{rs}	mN/m	Grenzflächenenergie zwischen Elastomer und Substrat
$\Gamma_z(\lambda)$		Autokorrelationsfunktion
δ	$^{\circ}$	Phasenwinkel
ε	$\%$	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	$1/s$	Dehnrage
ε_r^*	$A s/Vm$	Komplexe Permittivität
η	$Pa s$	Viskosität (Angabe in Pascalsekunde)
η_e	$Pa s$	Dehnaviskosität (Angabe in Pascalsekunde)
κ	$1/Pa$	Kompressibilität
λ	m	Wellenlänge
λ_c	m	Kleinstmögliche Längenskala ($\sim 10^{-10}m$)
λ_{max}	m	Maximale Längenskala ($\lambda_{max} = \xi_{\parallel}$)
λ_{min}	m	Minimale Längenskala
λ_x	m	Grenzlängenskala zwischen Makro- und Mikrostruktur
μ		Reibkoeffizient
ν		Querkontraktionszahl, <i>Poisson</i> -Zahl
$\xi_{\parallel}, \xi_{\perp}$	m	„cut-off“-Längen, Deskriptoren aus HDK
π		Kreiszahl (3,1415926)
σ	Pa, bar	Spannung bzw. Last (Angabe in Pascal, $1 Pa = 1N/m^2$, $1 bar = 100 kPa$)
σ_0	Pa	Nominelle Last
$\tilde{\sigma}$	m	Standardabweichung
σ_c	Pa	Reale, lokale Pressung
τ	Pa	Scherspannung (Angabe in Pascal, $1Pa = 1N/m^2$)

$\tau_s, \tau_{s,0}$	<i>Pa</i>	Statische Scherspannung
Φ		Füllstoffvolumenbruch
Φ^*		kritischer Füllstoffvolumenbruch
Φ_{eff}		effektiver Füllstoffvolumenbruch
$\Phi(z)$		Höhenverteilung
$\Phi_s(z)$		Gipfelhöhenverteilung
χ_e		Elektrische Suszeptibilität
ω	<i>rad/s</i>	Kreisfrequenz
ω_{min}	<i>rad/s</i>	Minimal Kreisfrequenz ($\omega_{\text{min}} \sim 1/\xi_{\parallel}$)
ω_x	<i>rad/s</i>	Grenzfrequenz zwischen Makro- und Mikrostruktur
Ω		Anzahl der Knäulkonformationen

Literaturverzeichnis

- [1] M. Klüppel und G. Heinrich, „Rubber friction on self-affine road tracks,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 73, pp. 578-606, 2000.
- [2] A. Le Gal, X. Yang and M. Klüppel, „Evaluation of sliding friction and contact mechanics of elastomers based on dynamic-mechanical analysis,“ *Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 014704, 2005.
- [3] A. Le Gal und M. Klüppel, „Investigation and Modelling of Adhesion Friction on Rough Surfaces,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 6, pp. 308-315, 2006.
- [4] F. Zeppernick, „Walzen - eine runde Sache,“ *Gummi Fasern Kunststoffe*, Nr. 12, pp. 983-993, 1998.
- [5] „Kautschuk und Latices - Nomenklatur,“ *DIN 1629*, 2013.
- [6] „Polymere Werkstoffe; Gruppierung polymerer Werkstoffe aufgrund ihres mechanischen Verhaltens,“ *DIN 7724*, 1993.
- [7] R. E. Schneider, „Latex aus Löwenzahn,“ *LABO*, pp. 48-50, August 2011.
- [8] F. Röthemeyer und F. Sommer, *Kautschuktechnologie*, München, Wien: Hansen, 2001.
- [9] T. Spratte, J. Plagge, M. Wunde und M. Klüppel, „Investigation of strain-induced crystallization of carbon black and silica filled natural rubber composites based on mechanical and temperature measurements,“ *Polymer*, Bd. 115, pp. 12-20, 2017.
- [10] *Handbuch für Gummiindustrie*, Leverkusen: Bayer AG, 1991.
- [11] K. Nordsiek und K. Kiepert, „Die charakteristischen Merkmale der Vinyl-Polybutadiene und ihre molekulare Deutung,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 35, Nr. 5, pp. 371-378, 1982.
- [12] K. H. Nordsiek, „Entwicklung und Bedeutung spezieller Homopolymerisate des Butadiens,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 25, Nr. 3, pp. 87-92, 1972.
- [13] J. White und N. Lee, „Optical, Glass Transition Temperature and Density Characteristics of Polybutadienes and Butadiene-Styrene Copolymers.,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 43, Nr. 6, pp. 482-485, 1990.
- [14] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi und J. Thörmer, „Hydrierter Nitrilkautschuk ein Werkstoff mit neuen Eigenschaften,“ *Angewandte Makromolekulare Chemie*, Bd. 145, pp. 161-179, 1986.
- [15] W. Kuhn, „Über die Gestalt fadenförmiger Moleküle in Lösungen,“ *Kolloid-*

- Zeitschrift*, Bd. 68, pp. 2-15, 1934.
- [16] W. Kuhn, „Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen (und im elastisch festen Zustande),“ *Angewandte Chemie*, Bd. 49, pp. 858-862, 1936.
- [17] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe*, Bd. III, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1984.
- [18] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953.
- [19] R. Rauline, „Composition de caoutchouc et enveloppes de pneumatiques à base de ladite composition“. Europa Patent EP0501227 B1, 12 Februar 1992.
- [20] J. Wagemann, N. Müller, C. Rose, D. Soehnen, D. P. Casper Van und V. Tkachenko, „Kautschukmischung mit verbessertem Rollwiderstand und verbessertem Nassbremsen“. Europa Patent EP2246200 A1, 26 Januar 2010.
- [21] E. Dannenberg, „Füllstoffe für Kautschuk - ein Überblick,“ *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 41, Nr. 5, pp. 211-218, 1988.
- [22] R. Mushack, R. Lüttich und W. Bachmann, „Helle Füllstoffe in Polymeren - Eine Übersicht,“ *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 42, Nr. 11, pp. 584-592, 1989.
- [23] R. D. Heidenreich, W. M. Hess und L. L. Ban, „A test object and criteria for high resolution electron microscopy,“ *Journal of Applied Crystallography*, Nr. 1, pp. 1-19, 1968.
- [24] J.-B. Donnet, R. C. Bansal und M.-J. Wang, *Carbon Black*, New York, Basel, Honk Kong: Marcel Dekker, Inc., 1993.
- [25] G. R. Cotton, „Mixing of Carbon Black with Rubber. II. Mechanism of Carbon Black Incorporation,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 58, Nr. 4, pp. 774-784, 1985.
- [26] W. M. Hess und G. C. McDonald, „Improved Particle Size Measurements on Pigments for Rubber,“ *Rubber Chemistry and Thechnology*, Bd. 56, Nr. 5, pp. 892-917, 1983.
- [27] „Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products,“ *ASTM D1765*, 2014.
- [28] „Recommended Practice for Nomenclature for Rubber-Grade Carbon Blacks,“ *ASTM D2516*, 1978.
- [29] „Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption,“ *ASTM D6556*, 2010.
- [30] S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller, „Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 60, Nr. 2, pp. 309-319, 1938.
- [31] J. Fritsche, „Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-Mechanische Analyse an Elastomer-Nanokompositen,“ Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2009.

- [32] A. Schröder, „Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch systematische statische Gasadsorption,“ Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2000.
- [33] „Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN),“ *ASTM D2414*, 2012.
- [34] F. Bomo und J. C. Morawski, „Über die spezifische Rolle von Kieselsäuren bei der Verstärkung von Elastomeren,“ *Gummi Fasern Kunststoffe*, Bd. 41, Nr. 5, pp. 219-223, 1988.
- [35] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [36] V. Khavryutchenko, A. Khavryutchenko und H. Barthel, „Fumed Silica Synthesis: Influence of Small Molecules on the Particle Formation Process,“ in *Macromolecular Symposia: Fillers and Filled Polymers*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 1-5.
- [37] V. Khavryutchenko, H. Barthel und E. Nikitina, „Fumed Silica Synthesis: From Molecules, Protoparticles and Primary Particles to Aggregates and Agglomerates,“ in *Macromolecular Symposia: Fillers and Filled Polymers*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001, pp. 7-18.
- [38] S. Wolff, „Hochaktive Kieselsäuren als Verstärkerfüllstoff in der Gummiindustrie,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 41, Nr. 7, pp. 674-687, 1988.
- [39] M. Müller, „Einflußgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe,“ Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2002.
- [40] J. Böhm, „Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere,“ Universität Regensburg, Dissertation, 2001.
- [41] J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner und R. F. Wolf, „Fine Particle Reinforcing Silicas and Silicates in Elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 32, Nr. 5, pp. 1286-1391, 1959.
- [42] L. A. E. M. Reuvekamp, J. W. ten Brinke, P. J. van Swaaij und J. W. M. Noordermeer, „Effects of Mixing Conditions: Reaction of TESPT Silane Coupling Agent During Mixing with Silica Filled and Tire Rubber,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 55, Nr. 1-2, pp. 41-47, 2002.
- [43] A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier und H.-D. Luginsland, „Influence of the Amount of Di- and Polysulfane Silanes on the Crosslinking Density of Silica-Filled Rubber Compounds,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 55, Nr. 5, pp. 236-243, 2002.
- [44] S. D. Gehman, D. E. Woodford und R. B. Stambaugh, „Dynamic Properties of Rubber. Dependence on Pigment Loading,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 14, Nr. 4, pp. 842-857, 1941.
- [45] W. P. Fletcher und A. N. Gent, „Nonlinearity in the dynamic properties of vulcanized rubber compounds,“ *Transactions of the Institution of the Rubber*

- Industry*, Bd. 29, Nr. 5, pp. 266-280, 1953.
- [46] J. R. S. Waring, *Transactions of the Institution of the Rubber Industry*, Bd. 26, p. 4, 1950.
- [47] L. Mullins und N. R. Tobin, „Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 9, p. 2993–3009, 1965.
- [48] G. E. Warnaka, „Dynamic Strain Effects in Elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 407-421, 1963.
- [49] J. J. Brennan, T. E. Jermyn und B. B. Boonstra, „Carbon Black-Polymer Interaction: A Measure of Reinforcement,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 8, pp. 2687-2706, 1964.
- [50] B. B. Boonstra und A. I. Medalia, „Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 115-142, 1963.
- [51] A. R. Payne, in *Rheology of Elastomers*, London: Pergamon, 1958.
- [52] A. R. Payne, „A Note on the Existence of a Yield Point in the Dynamic Modulus of Loaded Vulcanizates,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 3, p. 127, 1960.
- [53] A. R. Payne, „Dynamic Mechanical Properties of Filler Loaded Vulcanizates,“ *Rubber and Plastics Age*, Bd. 42, Nr. 8, pp. 963-967, 1961.
- [54] A. R. Payne, „The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 6, pp. 57-63, 1962.
- [55] A. R. Payne, „The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 6, pp. 368-372, 1962.
- [56] A. R. Payne, „Carbon Black Structure in Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 147-155, 1963.
- [57] A. R. Payne, „Dynamic Properties of Heat-Treated Butyl Vulcanizates,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 7, pp. 873-885, 1963.
- [58] A. R. Payne, „Effect of Compression on the Shear Modulus of Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 675-681, 1963.
- [59] A. R. Payne, „Sinusoidal-Strain Dynamic Testing of Rubber Products,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 422-431, 1963.
- [60] A. R. Payne, „The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part I,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 432-443, 1963.
- [61] A. R. Payne, „The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 36, pp. 444-450, 1963.

- [62] A. R. Payne und R. E. Whittaker, „Effect of Vulcanization on the Low-Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers,“ *Journal of Polymer Science*, Bd. 16, pp. 1191-1212, 1972.
- [63] A. R. Payne, „Strainwork Dependence of Filler-Loaded Vulcanizates,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 8, pp. 2661-2686, 1964.
- [64] A. R. Payne, „Effect of Dispersion on the Dynamic Properties of Filler-Loaded Rubbers,“ *Journal of Polymer Science*, Bd. 9, pp. 2273-2284, 1965.
- [65] A. R. Payne, „Dynamic Properties of Natural Rubber Containing Heat-Treated Carbon Blacks,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 9, pp. 3245-3254, 1965.
- [66] A. R. Payne, in *Reinforcement of Elastomers*, New York: Interscience Publishers, 1965.
- [67] T. A. Vilgis, G. Heinrich und M. Klüppel, *Reinforcement of Polymer Nanocomposites: Theory, Experiments and Applications*, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [68] A. Einstein, „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 19, pp. 289-306, 1906.
- [69] A. Einstein, „Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“,“ *Annalen der Physik*, Bd. 34, pp. 591-592, 1911.
- [70] J. J. Rehner, „Theory of Filler Reinforcement in Natural and Synthetic Rubber. The Stresses in and about the Particles,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 14, p. 638, 1943.
- [71] H. M. Smallwood, „Limiting Law of the Reinforcement of Rubber,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 15, pp. 758-766, 1944.
- [72] H. M. Smallwood, „Limiting Law of the Reinforcement of Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 18, pp. 292-305, 1945.
- [73] E. Guth und O. Gold, „Hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions,“ *Physical Review*, Bd. 53, p. 322, 1938.
- [74] E. Guth, „Theory of Filler Reinforcement,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 16, p. 20, 1945.
- [75] A. J. Medalia, „Morphology of aggregates: I. Calculation of shape and bulkiness factors; application to computer-simulated random flocs,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 24, Nr. 3, pp. 393-404, 1967.
- [76] W. M. Hess, G. C. McDonald und E. Urban, „Specific Shape Characterization of Carbon Black Primary Units,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 46, Nr. 1, pp. 204-231, 1973.
- [77] M. Klüppel und G. Heinrich, „Fractal Structures in Carbon Black Reinforced Rubbers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 68, Nr. 4, pp. 623-651, 1995.
- [78] M. Klüppel, R. H. Schuster und G. Heinrich, „Structure and Properties of Reinforcing Fractal Filler Networks in Elastomers,“ *Rubber Chemistry and*

- Technology*, Bd. 70, Nr. 2, pp. 243-255, 1997.
- [79] T. Amari, K. Uesugi und H. Suzuki, „Viscoelastic properties of carbon black suspension as a flocculated percolation system,“ *Progress in Organic Coatings*, Bd. 31, Nr. 1-2, pp. 171-178, 1997.
- [80] L. Mullins, „Effect of Stretching on the Properties of Rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 21, Nr. 2, pp. 281-300, 1948.
- [81] L. Mullins, „Softening of Rubber by Deformation,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 42, Nr. 1, pp. 339-362, 1969.
- [82] R. Hooke, *Lectures de Potentia Restitutiva, Or of Spring Explaining the Power of Springing Bodies*, London: Royal Society, 1678.
- [83] J. Kunz, „Die Querkontraktionszahl in der Konstruktionspraxis,“ *KunststoffXtra*, Nr. 6, pp. 27-30, 2011.
- [84] G. Greaves, A. Greer, R. Lakes und T. Rouxel, „Poisson's ratio and modern materials,“ *Nature Materials*, Bd. 10, pp. 823-837, 2011.
- [85] I. Newton, *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, London: Royal Society, 1687.
- [86] C. Wrana, *Introduction to Polymer Physics*, Lanxess AG, 2009.
- [87] E. Wiechert, „Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur,“ *Annalen der Physik*, Bd. 286, Nr. 11, p. 546–570, 1893.
- [88] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1961.
- [89] J. D. Ferry und M. L. Williams, „Second approximation methods for determining the relaxation time spectrum of a viscoelastic material,“ *Journal of Colloid Science*, Bd. 7, Nr. 4, pp. 347-353, 1952.
- [90] M. Rubinstein und R. H. Colby, *Polymer Physics*, New York: Oxford University Press, 2006.
- [91] M. L. Williams und J. D. Ferry, „Second approximation calculations of mechanical and electrical relaxation and retardation distributions,“ *Journal of Polymer Science*, Bd. 11, Nr. 2, pp. 169-175, 1953.
- [92] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry, „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 77, Nr. 14, p. 3701–3707, 1955.
- [93] T. G. Fox und P. J. Flory, „Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene (I. Influence of Molecular Weight),“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 21, pp. 581-591, 1950.
- [94] H. Vogel, „The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature,“ *Physikalische Zeitschrift*, Bd. 22, p. 645, 1921.

- [95] G. S. Fulcher, „Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 8, p. 339, 1925.
- [96] G. Tammann und W. Hesse, „Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,“ *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 156, Nr. 1, p. 245–257, 1926.
- [97] M. Klüppel, „Evaluation of viscoelastic master curves of filled elastomers and applications to fracture mechanics,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 21, Nr. 3, p. 035104, 2009.
- [98] M. T. Shaw und W. J. MacKnight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 3. Hrsg., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [99] S. Eckert-Kastner, T. Alshuth und R. H. Schuster, „Untersuchung der dynamischen Hochfrequenzeigenschaften von Elastomeren mit Hilfe eines Ultraschallspektrometers,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 57, Nr. 9, pp. 423-429, 2004.
- [100] J. Kroll, T. Alshuth und R. H. Schuster, „Untersuchung der dynamischen Hochfrequenzeigenschaften von Elastomeren mit Hilfe von Ultraschallspektrometrie,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 4, pp. 33-40, 2006.
- [101] J. Kroll, T. Alshuth und R. H. Schuster, „Dynamische Moduli von Elastomeren in Ultraschall und Dynamisch-Mechanischer Analyse,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 59, Nr. 4, pp. 184-189, 2006.
- [102] C. A. Oprisoni, T. Alshuth und R. H. Schuster, „Polymer Dynamics at High Frequencies in Dependence of the Polymer Structure,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 61, Nr. 6, pp. 301-305, 2008.
- [103] J. G. Meier, J. W. Mani und M. Klüppel, „Analysis of carbon black networking in elastomers by dielectric spectroscopy,“ *Physical Review B*, Bd. 75, p. 054202, 2007.
- [104] B. Lorenz, W. Pyckhout-Hintzen und B. N. J. Persson, „Master curve of viscoelastic solid: using causality to determine the optimal shifting procedure, and to test the accuracy of measured data,“ *Polymer*, Bd. 55, Nr. 2, pp. 565-571, 2014.
- [105] A. Lang und M. Klüppel, „Influences of temperature and load on the dry friction behaviour of tire tread compounds in contact with rough granite,“ *Wear*, Bd. 380, pp. 15-25, 2017.
- [106] M. Klüppel und J. Fritzsche, „Structural dynamics and interfacial properties of elastomer nano-composites,“ in *International Committee on Composite Materials*, Edinburgh, Scotland, 2009.
- [107] M. Klüppel und J. Fritzsche, „Viscoelastic properties of filler reinforced elastomers,“ in *Constitutive Models for Rubber VI*, London, Taylor & Francis Group, 2010, pp. 111-118.

- [108] J. Fritzsche und M. Klüppel, „Structural dynamics and interfacial properties of filled-reinforced elastomers,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 23, Nr. 3, p. 035104, 2011.
- [109] H. A. Kramers, „La diffusion de la lumière par les atomes,“ *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, Como*, Bd. 2, pp. 545-557, 1927.
- [110] R. d. L. Kronig, „On the theory of dispersion of x-rays,“ *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 12, Nr. 6, p. 547–556, 1926.
- [111] C. A. Coulomb, *Théorie des Machines Simples*, Paris: French Academy, 1781.
- [112] L. Busse, „Investigation, Prediction and Control of Rubber Friction and Stick-Slip: Experiment, Simulation, Application,“ Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2011.
- [113] G. Amontons, „De la resistance cause's dans les machines,“ *Mem l'Academie R.A.*, pp. 257-282, 1699.
- [114] W. Geier, „Der Einfluss geometrischer Reibflächen-Rauhigkeitsformen auf das trockenen und nasse Reibverhalten von Gummi,“ *Automobilindustrie I / II*, p. 41, 1972.
- [115] D. F. Moore, *The Friction and Lubrication of Elastomers*, Oxford: Pergamon Press, 1972.
- [116] D. F. Moore und W. Geyer, „A Review of Adhesion Theories for Elastomers,“ *Wear*, Bd. 22, Nr. 2, pp. 113-141, 1972.
- [117] H. W. Kummer, *Unified Theory of Rubber and Tire Friction*, Pennsylvania: University Park : Pennsylvania State University ,College of Engineering, 1966.
- [118] K. A. Grosch, „The Relation between Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber,“ *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 274, no. 1356, pp. 21-39, 1963.
- [119] J. A. Greenwood and D. Tabor, „The Friction of Hard Sliders on Lubricated Rubber: The Importance of Deformation Losses,“ *Proceedings of The Physical Society*, vol. 71, no. 6, pp. 989-1001, 1958.
- [120] N. Amino und Y. Uchiyama, „Relationships Between the Friction and Viscoelastic Properties of Rubber,“ *Tire Science and Thechnology*, Bd. 28, Nr. 3, pp. 178-195, 2000.
- [121] B. N. J. Persson, „On the theory of rubber friction,“ *Surface Science*, Bd. 401, pp. 445-454, 1998.
- [122] G. Heinrich, „Hysteresis Friction of Sliding Rubbers on Rough and Fractal Surfaces,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 70, Nr. 1, pp. 1-14, 1997.
- [123] B. N. J. Persson, „Theory of Rubber Friction and Contact Mechanics,“ *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 8, pp. 3840-3843, 2001.
- [124] A. Le Gal and M. Klüppel, „Investigation and modelling of rubber stationary friction on rough surfaces,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 015007, 2008.

- [125] A. Le Gal, "Investigation and Modelling of Rubber Stationary Friction on Rough Surfaces," Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2007.
- [126] A. Le Gal, L. Guy, G. Orange, Y. Bomal und M. Klüppel, „Modelling of sliding friction for carbon black and silica filled elastomers on road tracks,“ *Wear*, Bd. 264, Nr. 7-8, pp. 606-615, 2008.
- [127] B. B. Mandelbrot, *Die fraktale Geometrie der Natur*, Basel, Stuttgart: Birkhäuser-Verlag, 1991.
- [128] Z. Rado, „A study of road surface texture and its relationship to friction,“ Pennsylvania State University, Dissertation, 1994.
- [129] T. R. Thomas, *Rough surfaces*, 2nd edition, London: Imperial College Press, 1999.
- [130] H. Hertz, „Über die Berührung fester elastischer Körper,“ *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Bd. 92, pp. 156-171, 1881.
- [131] J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson, „Contact of nominally flat surfaces,“ *Proceedings of the Roayal Society A*, Bd. 295, Nr. 1442, pp. 300-319, 1966.
- [132] G. Romano, „Advanced experimental investigations and finite element analysis of rubber friction on model surfaces and rough substrates,“ Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2017.
- [133] A. J. Khintchine, „Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse,“ *Mathematischen Annalen*, Bd. 109, pp. 604-615, 1934.
- [134] K. Kendall, "Rolling friction and adhesion between smooth solids," *Wear*, vol. 33, no. 2, pp. 351-358, 1975.
- [135] M. Barquins und R. Courtel, „Rubber friction and the rheology of viscoelastic contact,“ *Wear*, Bd. 32, Nr. 2, pp. 133-150, 1975.
- [136] M. Barquins and D. Wehbi, "Study of Adherence of Elastomers by Cyclic Unloading Experiments," *The Journal of Adhesion*, vol. 20, no. 1, pp. 55-74, 1986.
- [137] B. N. J. Persson and E. A. Brener, "Crack Propagation in Viscoelastic Solids," *Physical Review E*, vol. 71, p. 036123, 2005.
- [138] L. Busse, A. Le Gal and M. Klüppel, "Modelling of Dry and Wet Friction of Silica Filled Elastomers on Self-Affine Road Surfaces," in *Elastomere Friction*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2010, pp. 1-26.
- [139] A. Lang und M. Klüppel, „Hysteresis and adhesion friction of carbon based elastomer nanocomposites: Theory, Experiment and Applications,“ in *Constitutive Models for Rubber VIII*, London, Taylor and Francis Group, 2013, p. 59.
- [140] W. Niedermeier, J. Fröhlich und H.-D. Luginsland, „Reinforcement Mechanism in the Rubber Matrix by Active Fillers,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 55, Nr. 7-8, pp. 356-366, 2002.
- [141] „Produktinformation,“ Evonik AG, www.evonik.com, 2016.
- [142] P. Ignatyev, S. Ripka, N. Müller, S. Torbrügge und B. Wies, „Tire ABS-Braking

- Prediction with Lab Tests and Friction Simulations,“ *Tire Science and Technology*, Bd. 43, Nr. 4, pp. 260-275, 2015.
- [143] A. Schallamach und K. A. Grosch, „Tire Traction and Wear,“ in *Mechanics of Pneumatic Tires*, Washington, D.C., U.S. Department of Transportation, 1981, p. 365.
- [144] E. J. Schramm, „Reibung von Elastomeren auf rauen Oberflächen und Beschreibung von Nassbremseigenschaften von PKW-Reifen,“ Universität Regensburg, Dissertation, 2002.
- [145] K. A. Grosch, „The Rolling Resistance, Wear and Traction Properties of Tread Compounds,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 69, Nr. 3, p. 495, 1996.
- [146] G. Heinrich und H. B. Dumler, „Wet skid properties of filled rubbers and the rubber-glass transition,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 71, pp. 53-61, 1998.
- [147] U. Schmidt und D. Reinke, „Wiederverwertung von Altgummi - Status und Tendenzen in der Gummiindustrie,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 45, Nr. 8, pp. 660-666, 1992.
- [148] M. Wunde und M. Klüppel, „Influence of phase morphology and filler distribution in NR/BR and NR/SBR blends on fracture mechanical properties,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 89, Nr. 4, p. 588, 2016.
- [149] M. Wunde und M. Klüppel, „Impact of mixing procedure on phase morphology and fracture mechanical properties of carbon black-filled NR/SBR blends,“ in *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, Berlin Heidelberg, Springer, 2017, pp. 1-14.
- [150] G. Heinrich, L. Grave und M. Stanzel, „Material- und reifenphysikalische Aspekte bei der Kraftschlußoptimierung von Nutzfahrzeugreifen,“ *VDI-Bericht*, Bd. 1088, 1995.
- [151] D. E. Hall and J. C. Moreland, “Fundamentals of Rolling Resistance,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 3, no. 525, p. 74, 2000.
- [152] S. Mihara, „Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber New Insight into The Time And Temperature Dependence of Silica Rubber Interaction,“ University of Twente, Enschede, Dissertation, 2009.
- [153] R. Stribeck, „Ball bearings for any loads,“ *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, Bd. 45, pp. 73-79, 1901.
- [154] R. Stribeck, „Article on the evaluation of ball-bearings,“ *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, Bd. 45, pp. 1421-1422, 1901.
- [155] K. H. Nordsiek, „The Integral Rubber Concept - an Approach to an Ideal Tire Tread Rubber,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 38, Nr. 3, pp. 178-185, 1985.
- [156] W. J. Patterson, M.-J. Wang, T. Brown and H. Money Penny, “Application of Carbon/Silica Dual Phase Filler to Tire Tread Compounds,” *Rubber Chemistry and*

- Technology*, vol. 70, no. 4, p. 687, 1997.
- [157] L. Busse, I. Boubakri und M. Klüppel, „Friction Master Curves for Rubber on Dry and Wet Granite; Experiments and Simulations,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 64, p. 35, 2011.
- [158] W. Niedermeier und B. Schwaiger, „Performance Enhancement in Rubber by Modern Filler Systems,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 60, Nr. 4, pp. 184-187, 2007.
- [159] T. Nishi, K. Moriyasu, K. Harano und T. Nishiwaki, „Influence of Dewettability on Rubber Friction Properties with Different Surface Roughness under Water/Ethanol/Glycerol Lubricated Conditions,“ *Tribology Online*, Bd. 11, Nr. 5, pp. 601-607, 2016.
- [160] F. Brochard-Wyart und P. G. de Gennes, „Dewetting of waterfilm between a solid and a rubber,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 6, pp. A9-A12, 1994.



Danksagung

Während meiner Zeit als Doktorand im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. sind mir sehr viel Menschen begegnet und über den Weg gelaufen, die zu mindestens einen kleinen Teil zur dieser Arbeit beigetragen haben. Leider ist es mir nicht möglich, jeden namentlich hier zu erwähnen und mich für die Unterstützung und die produktiven Diskussionen zu bedanken. Ich möchte deshalb allen, die hier nicht genannt werden, meinen Dank aussprechen. Einige Personen möchte ich dennoch an dieser Stelle erwähnen.

Zuerst möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Gerhard Poll dafür bedanken, dass er mir die Möglichkeit gab, mein Thema vorzustellen und meine Betreuung übernommen hat. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ludger Overmeyer und Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac für die Übernahme des Koreferats bzw. des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. habil. Manfred Klüppel für seine Unterstützung, seine zahlreichen Diskussionen und die hervorragende Betreuung bedanken. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese, der mir die Möglichkeit gab, im Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. die Ausarbeitung meines Themas durchzuführen und abzuschließen.

Weiterhin geht mein Dank an alle jetzigen und ehemaligen Mitarbeiter des DIK e.V., die durch ihr Handeln eine ganz besondere Atmosphäre am Institut erzeugen, so dass die täglichen Herausforderungen leichter von der Hand gehen. Meinen Dank möchte ich auch an das technische Personal im DIK und insbesondere an Herrn Joachim Heier und Jürgen Hamann richten, die mir immer hilfsbereit bei Fragenstellungen rund um Herstellung und Testen von Elastomermaterialien zur Verfügung standen.

Überdies möchte ich einen aufrichtigen Dank an meine wechselnden Büro-Kollegen aussprechen, die mich tagtäglich sowohl thematisch als auch persönlich gefordert und gefördert haben. Dies wären Cristian Oprisoni, Heike Wittek, Leif Busse, Hagen Lorenz, Ania Misiun, Manuel Gille, Aleksandra Maslak, Kevin Krause und Marvin Omelan.

Meinen Kollegen und Freunden Marvin Ludwig und Gianfredo Romano möchte ich meinen aufrichtigen Dank für die produktive Zusammenarbeit und die gemeinsame schöne Zeit aussprechen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie für die schier unermüdliche Unterstützung bedanken. Ganz besonders möchte ich meinen Dank an meine Frau Tatjana richten, die durch Ihre Geduld und Motivation nicht weniger zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Curriculum Vitae

Name: Andrej Lang
Nationality: German
Date of birth: 24.07.1981
Place of birth: Angren (Uzbekistan)

Education and professional experience

2014 - today Deputy Head of Department
“Material Concepts and Modeling”
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
Ph.D. Student - Mechanical engineering at
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
Topics: Rubber friction, Dynamic mechanical re-
sponse of elastomers, general understanding
of rubber technology

2010 - 2014 Ph. D. student – Mechanical engineering
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.
Topics: Modeling of rubber friction and contact me-
chanics based on physical laws, rubber rein-
forcement, energy efficient elastomers, magne-
tosensitive elastomers

2003 - 2009 Diploma in Physics
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Topics: Surface physics, experimental physics, theo-
retical physics, astrophysics

