

**Dielektrische und mechanische Charakterisierung
von Nanostrukturen in Elastomeren**

**Von der Fakultät für Mathematik und Physik der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

zur Erlangung des Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Bernd Georg Huneke

geboren am 24. März 1968 in Minden / Westfalen

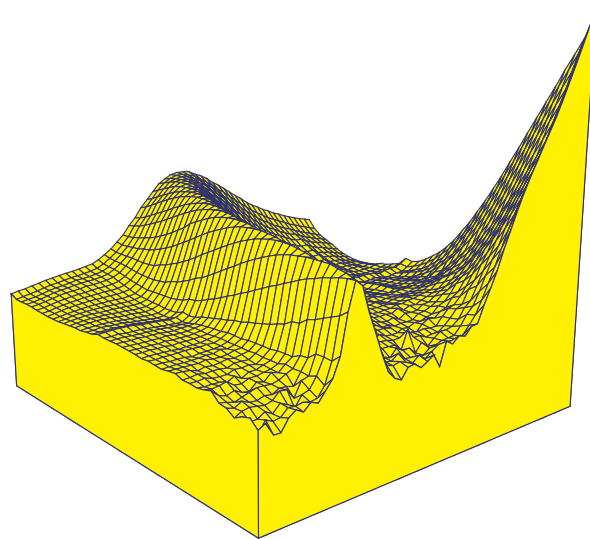
2008

Referent: Prof. Dr. R. J. Haug

Korreferent: Prof. Dr. D. Göritz

Tag der Promotion: 12.12.2007

Dielektrische und mechanische Charakterisierung von Nanostrukturen in Elastomeren



*„Seit Mathematiker über die Relativitätstheorie hergefallen sind,
verstehe ich sie selbst nicht mehr.“*

Albert Einstein

Abstract

The objective of this work was the investigation of thermally and mechanically aged elastomers to find a connection between chemical and morphological changes and the mechanical characteristic profile. The results enabled the development of a deeper understanding of ageing phenomena of elastomers and their influence on fatigue and wear. There for the influence of nano-structured fillers, in particular carbon black, on the material properties of thermally aged and mechanically loaded elastomers was examined. Here the emphasis was lying on the investigation of the conductivity of the material, which was determined by means of dielectric relaxation spectroscopy and direct current measurements. The conductivity of such composites, consisting of conducting carbon black and isolating elastomer, is influenced considerably by the polymer, which separates the carbon black aggregates like a potential barrier, but permits quantum-mechanical charge transfers by tunnelling if sufficient carbon black portion and sufficient small distance of the aggregates realised.

To develop a fundamental understanding for the ageing behaviour of such polymers, first comparative measurements at different elastomer types without filler were made. Here very precise values of e.g. the dipole strength, the glass transition temperature and the ideal glass temperature could be determined by dielectric relaxation spectroscopy and analysis functions, i.e. Havriliak-Negami and Vogel-Fulcher were used. The thermal-oxidative ageing of an elastomer, in this case styrene butadiene rubber with different cross-linking systems under defined conditions, showed substantial effects to the above parameters. Depending upon the respective ageing susceptibility of a cross-linking system the dipole strength increased, so that a connection with the admission of oxygen and re-grouping of sulphur in the elastomer could be concluded. In addition the glass transition temperature shifted to higher temperatures. Stress-strain measurements and analyses by means of the extended tube model of these materials showed a rise of the cross-linking density in the elastomer. The number of cross-links is connected with the sulphur bridges, which are responsible for the cross-linking of an elastomer. In addition, such a strong increase of the cross-linking density and the free sulphur and oxygen tying up at the polymer chains led to the observed material embrittlement, correlated with the determined dipole strength.

Similarly, for the elastomer matrix for the carbon black filled systems a styrene butadiene rubber was likewise used. The thermal-oxidative ageing of the elastomers provided with conductive carbon black led to a strong break-down of the conductivity and after very long periods to a increase. This could be interpreted as overlay of two processes. This effect was for systems nearly above the per-

colation threshold strong marked and reduced with high filler portions substantially. Likewise, the use of differently age-susceptible cross-linking systems had a relevant influence. For the description of the two processes the results of the unfilled elastomers could be used. Therefore, the increase of the cross-linking density and the free tying up of molecules should lead to an increasing mutual handicap of the polymer chains in the so-called bound rubber, which surrounds the carbon black aggregates in small layer thicknesses as firm polymer binding.

A further aspect was the changing of conductivity of carbon black filled samples during deformation. With direct current measurements a direct connection between the actual deformation and the resistivity appeared, which were computed including the actual specimen configuration. An unexpected result showed that the largest amplitude of the resistivity could be found not with the stretch, but with the upsetting of the dumbbell-shaped sample. This should be an effect of the three-dimensional viewpoint of this measuring method, for which only in principle the middle distance between two neighbouring carbon black aggregates is relevant.

Keywords:

Elastomers, Nano-Structured Fillers, Thermal Ageing

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung thermisch und mechanisch gealterter Elastomere, um einen Zusammenhang zwischen den chemischen und morphologischen Veränderungen bei der Alterung und dem mechanischen Eigenschaftsprofil zu ermitteln. Die Ergebnisse ermöglichten die Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Alterungsphänomene beim Elastomer und deren Einfluss auf Ermüdung und Verschleiß. Hierzu wurde der Einfluss von nanostrukturierten Füllstoffen, insbesondere von Ruß, auf die Materialeigenschaften von thermisch gealterten und mechanisch belasteten Elastomeren untersucht. Der Schwerpunkt lag bei der Untersuchung der Leitfähigkeit des Materials, die mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie und Gleichstrom-Messungen ermittelt wurde. Die Leitfähigkeit derartiger Komposite aus leitendem Ruß und isolierendem Elastomer wird maßgeblich vom Polymer gesteuert, das wie eine Potentialbarriere die Rußaggregate voneinander trennt, aber bei ausreichendem Rußanteil und hinreichend kleinen Abständen der Aggregate quantenmechanische Ladungstransporte durch Tunneleffekte erlaubt.

Um ein grundlegendes Verständnis für das Alterungsverhalten derartiger Polymere zu entwickeln, wurden zuerst Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Elastomertypen ohne Füllstoff vorgenommen. Hierbei konnten sehr präzise Werte mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie und den verwendeten Auswertungsfunktionen, wie Havriliak-Negami und Vogel-Fulcher, für z. B. die Dipolstärke, die Glasübergangstemperatur und die ideale Glastemperatur ermittelt werden. Die anschließende thermisch-oxidative Alterung von Elastomeren zeigte massive Auswirkungen auf die obigen Parameter. Als Beispiel wurde hierfür ein Styrolbutadienkautschuk mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen verwendet. Abhängig von der jeweiligen Alterungsanfälligkeit eines Vernetzungssystems stieg die Dipolstärke an, so dass ein Zusammenhang mit der Aufnahme von Sauerstoff und der Umgruppierung von Schwefel im Elastomer gefolgert werden konnte. Außerdem verschob sich die Glasübergangstemperatur zu deutlich höheren Temperaturen. Zug-Dehnungsmessungen und Analysen mittels des erweiterten Röhrenmodells an diesen Materialien zeigten außerdem einen Anstieg der Netzknotendichte im Elastomer. Die Anzahl der Netzknoten hängt mit den Schwefelbrücken zusammen, die für die Vernetzung eines Elastomers verantwortlich sind. Eine derart starke Zunahme der Netzknotendichte und der freien Schwefel- bzw. Sauerstoffanbindungen an den Polymerketten führten zu der beobachteten Materialversprödung, korrelierten aber auch mit der ermittelten Dipolstärke.

Als Elastomermatrix für die rußgefüllten Systeme wurde ebenfalls ein Styrolbutadienkautschuk verwendet. Die thermisch-oxidative Alterung der mit leitfähigem Ruß versehenen Elastomere führte zu einem starken Einbruch der Leitfähigkeit und nach sehr langen Zeiträumen auch zu einem Wiederanstieg. Dies konnte als Überlagerung zweier Prozesse gedeutet werden. Dieser Effekt war für Systeme knapp oberhalb der Perkolationsschwelle stark ausgeprägt und verringerte sich für hohe Füllstoffanteile erheblich. Die Verwendung von unterschiedlich alterungsanfälligen Vernetzungssystemen hatte ebenfalls einen relevanten Einfluss. Zur Beschreibung der beiden Prozesse konnten die Resultate der ungefüllten Elastomere genutzt werden. So sollte die Zunahme der Netzknotendichte und der freihängenden Molekülanbindungen zu einer wachsenden gegenseitigen Behinderung der Polymerketten im sogenannten „bound rubber“ führen, der als feste Polymeranbindung die Rußaggregate in geringen Schichtdicken umgibt und maßgeblich die Leitfähigkeit beeinflusst.

Ein weiterer Aspekt war die Änderung der Leitfähigkeit der rußgefüllten Proben während der Deformation. Bei den hierzu verwendeten Gleichstrom-Messungen zeigte sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der aktuellen Deformation und dem spezifischen Widerstand, der unter Einbeziehung der aktuellen Probengeometrie berechnet wurde. Ein unerwartetes Ergebnis war, dass die größte Amplitude des spezifischen Widerstands nicht bei der Dehnung, sondern bei der Stauchung der hantelförmigen Probe gefunden werden konnte. Dies sollte eine Auswirkung der dreidimensionalen Betrachtungsweise dieser Messmethode sein, für die im Prinzip nur der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Rußaggregaten relevant ist.

Schlagworte:

Elastomere, nanostrukturierte Füllstoffe, thermische Alterung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Kautschuktechnologie	3
2.1	Kautschuk, Gummi und Elastomer	3
2.1.1	Monomere und Polymere	3
2.1.2	Gummielastizität	4
2.2	Kautschuksorten	4
2.2.1	Klassifizierung	4
2.2.2	Naturkautschuk	5
2.2.3	Butadien-Kautschuk	6
2.2.4	Styrol-Butadien-Kautschuk	6
2.2.5	Nitril-Kautschuk	7
2.2.6	Ethylen-Propylen-Dienkautschuk	8
2.3	Vulkanisation	8
2.3.1	Definition der Vulkanisation	9
2.3.2	Schwefelvernetzung	9
2.3.3	Beschleuniger	10
2.3.4	Aktivatoren	11
2.3.5	Alterungsschutzmittel	11
2.4	Ruß als Füllstoff	12
2.4.1	Struktur von Ruß	12
2.4.2	Aufbau eines Rußpartikels	13
2.4.3	Klassifizierung der Ruße	14
2.4.4	Herstellung von Rußen	16
2.5	Kieselsäure als Füllstoff	16
2.5.1	Struktur der Kieselsäure	17
2.5.2	Silan als Verstärkungsadditiv	17
3	Theorie und Modellvorstellungen	18
3.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	18
3.1.1	Elektrische Polarisierung	19
3.1.2	Dielektrische Permittivität	20
3.1.3	Ladungsträger im Elastomer	22
3.1.4	Polarisierung und Permittivität beim Elastomer	23
3.1.5	Havriliak-Negami-Funktion	25
3.1.6	Vogel-Fulcher-Funktion	28
3.2	Leitungsmechanismen in Rußnetzwerken	31
3.2.1	Allgemeine Perkolationstheorie	32
3.2.2	Perkolationsschwelle bei rußgefüllten Elastomeren	34
3.2.3	Einfluss von Bound-Rubber auf die Leitfähigkeit	38
3.2.4	Quantenmechanische Tunnelprozesse	41
3.2.5	Thermisch angeregtes Elektronenhüpfen	43

3.3	Elastomerverstärkung durch Füllstoffnetzwerke	44
3.3.1	Cluster-Cluster-Aggregation	44
3.3.2	Elastizität der Cluster	47
3.3.3	Bruchmechanik der Cluster	49
3.3.4	Spannungserweichung bei Elastomeren	51
3.3.5	Röhrenmodell der Gummielastizität	54
3.3.6	Modellformulierung für rußgefüllte Elastomere	58
4	Probenherstellung und experimentelle Details	61
4.1	Probenherstellung	61
4.1.1	Mischungen	61
4.1.2	Vulkanisation	66
4.2	Thermische und mechanische Alterung	68
4.2.1	Thermische Alterung	68
4.2.2	Mechanische Ermüdung	69
4.3	Messmethoden	69
4.3.1	Messung der Shore-Härte A	70
4.3.2	Zug-Dehnungsmessungen	70
4.3.3	Multihysterese-Messungen	72
4.3.4	Dielektrische Messungen	73
4.3.5	Gleichstromleitfähigkeitsmessungen	75
5	Verglasungsdynamik bei Elastomeren	77
5.1	Variation der Mikrostruktur	77
5.1.1	Einfluss der Mikrostruktur des Elastomers auf die Permittivität	77
5.1.2	Analyse der Messdaten mit der Havriliak-Negami-Funktion	79
5.1.3	Dipolstärke und Breitenparameter für unterschiedliche Elastomertypen	83
5.1.4	Anwendung der Vogel-Fulcher-Funktion bei verschiedenen Elastomeren	87
5.2	Einfluss von Füllstoffen (Kieselsäure)	90
5.2.1	Entwicklung der realen und imaginären Permittivität	90
5.2.2	Bestimmung der Dipolstärke mit der Havriliak-Negami-Funktion	93
5.2.3	Analyse der Glasfrequenz mit der Vogel-Fulcher-Funktion	96
5.3	Interpretation und Zusammenfassung	99
6	Thermische Alterung von Elastomeren	101
6.1	Variation des Vernetzungssystems	101
6.1.1	Auswirkung der thermischen Alterung auf die Permittivität	101
6.1.2	Dipolstärke und Breitenparameter bei gealterten Elastomeren	104
6.1.3	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	109
6.2	Wirkung eines Alterungsschuttmittels	112
6.2.1	Dipolstärke und Breitenparameter unter Einfluss eines Antioxidants	112
6.2.2	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	114
6.3	Einfluss der umgebenden Medien	116
6.3.1	Dipolstärke und Breitenparameter für unter Stickstoff gealterte Elastomere	116
6.3.2	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	119

6.4	Ergebnisse der Onsager-Gleichung	120
6.5	Analyse der Zug-Dehnungsmessungen	122
6.5.1	Beschreibung der Messkurven für verschiedene Vernetzungssysteme	122
6.5.2	Analyse der Messkurven mit dem erweiterten Röhrenmodell	124
6.5.3	Berechnung der mikroskopischen Materialparameter	126
6.6	Interpretation und Zusammenfassung	131
7	Dielektrische Analyse von rußgefüllten Elastomeren	133
7.1	Einfluss einer thermischen Alterung auf die Leitfähigkeit	133
7.1.1	Variation der verwendeten Rußmenge im Elastomer	133
7.1.2	Beitrag des Vernetzungssystems zur Veränderung der realen Leitfähigkeit	142
7.1.3	Wirkung eines Alterungsschutzmittels auf die reale Leitfähigkeit	150
7.2	Einfluss einer mechanischen Ermüdung auf die Leitfähigkeit	156
7.2.1	Variation der Rußmenge für einen vordeformierten Elastomer	156
7.2.2	Einfluss des Vernetzungssystems auf die reale Leitfähigkeit	159
7.3	Interpretation und Zusammenfassung	162
8	Untersuchungen an deformierten Proben	164
8.1	Quasistatische Messungen an Hantelprüfkörpern	165
8.1.1	Anwendung des Röhrenmodells bei verschiedenen Füllstoffmengen	165
8.1.2	Berechnung der Kopplung von den Polymerketten an den Füllstoff	168
8.1.3	Auswirkung der quasistatischen Deformation auf den ohmschen Widerstand	170
8.2	Analyse dynamischer Relaxationsprozesse	172
8.2.1	Einfluss der Füllstoffmenge auf den spezifischen Widerstand des Elastomers	173
8.2.2	Kombination der mechanischen und elektrischen Messungen	174
8.2.3	Analyse des mechanischen Relaxationsverhaltens	177
8.2.4	Analyse des elektrischen Relaxationsverhaltens	179
8.2.5	Vergleich der beiden Relaxationsprozesse	183
8.3	DC-Leitfähigkeitsuntersuchungen während harmonischer Deformationen	184
8.4	Interpretation und Zusammenfassung	191
9	Zusammenfassung	193
9.1	Elastomere und Kieselsäure	193
9.2	Alterung von ungefüllten Elastomeren	193
9.3	Alterung von rußgefüllten Elastomeren	194
9.4	Auswirkung von Deformationen	196
9.5	Fazit der Untersuchungen	196
10	Anhang	198
10.1	Reproduzierbarkeit von Messungen	198
10.2	Dielektrizitätskonstanten	201
10.3	Formelzeichen	203

11	Sachverzeichnis	205
12	Literaturverzeichnis	210

1 Einleitung

Die Kautschuktechnologie ist scheinbar eine alte bewährte Wissenschaft, deren Produkte seit über einem Jahrhundert der Menschheit zur Verfügung stehen. Ohne die Erfindung von Autoreifen aus Gummi wäre die Mobilität der modernen Welt undenkbar. Neben dieser bekanntesten Verwendung für vulkanisierten Kautschuk, deren Fabrikation den größten Teil der Jahresproduktion an Gummi aufbraucht, existieren zahlreiche weitere Anwendungen, die elastische Materialeigenschaften voraussetzen. Dichtungen aus elastischen Gummi finden sich im täglichen Leben als Fensterisolierung oder als Isolierringe in Leitungen. Aber auch die Mondlandung, als eine der größten technischen Erfolge in der Geschichte der Menschheit, wäre ohne Gummi undenkbar gewesen, denn ohne elastisches Dichtungsmaterial wäre der Sauerstoff in das Vakuum des Weltraums entwichen. Sollte das elastische Gummi unterhalb einer Temperatur unerwartet in einen glasartigen Zustand übergehen, oder bei einer höheren Anwendungstemperatur zu schnell geschädigt werden, so kann dies zu katastrophalen Auswirkungen führen. Dies zeigt wie wichtig ein grundlegendes Verständnis der Materialeigenschaften dieses Werkstoffs ist.

Kautschuk war schon der indigenen Bevölkerung in Amerika bekannt, und leitet sich von dem indianischen Wort *cahuchu* für weinenden Baum her. Dieser aus der *Hevea brasiliensis* gewonnene Naturkautschuk wurde durch de la Condamine in Europa bekannt, nach dem er 1755 die erste wissenschaftliche Arbeit über diese Thematik publizierte [1]. Als 1747 die ersten Kautschukpflanzen durch den Ingenieur Fresneau im französischen Teil von Guayana entdeckt wurden, erkannte er die ersten technischen Anwendungsmöglichkeiten in Form von lateximprägnierten Textilien, um so wasserresistente Stoffe herstellen zu können [1, 2]. Fast hundert Jahre war Kautschuk nur als viskoser Latex bekannt. Erst im Jahre 1838 entdeckte der amerikanische Mechaniker und Erfinder Charles Goodyear die Schwefelvernetzung unter Hitzeeinwirkung [2, 3]. Der Name eines heutigen Reifenherstellers ist eine Reminiszenz an den Entdecker der Vulkanisation. Der nach Vulcanus, dem antiken römischen Gott der Schmiedekunst, benannte Prozess, bezeichnet die chemisch, physikalisch oder thermisch initiierten Reaktionen der Kautschukvernetzung. Hierdurch wird der ursprünglich viskose Kautschuk in einen gummielastischen Zustand umgewandelt, woraus die Bezeichnung Elastomer für den vulkanisierten Kautschuk resultiert [4-6]. Diese ersten Elastomere waren in der Produktion noch sehr teuer, da nur biologisch gewonnener Naturkautschuk zur Verfügung stand. Auch der Abrieb lag in unwirtschaftlichen Bereichen. Eine Autofahrt quer durch Deutschland führte zum Verschleiß eines Satzes Reifen. Um den raren Kautschuk zu strecken wurden Füllstoffe dem Kautschuk beigemischt [7-10]. Derartige rußgefüllte Vulkanisate führten 1912 zu besseren Abriebeigenschaften und gaben den Reifen ihr charakteristisches schwarzes Aussehen [11, 12]. Durch die guten Leitfähigkeitseigenschaften ermöglicht dieser Füllstoff auch eine Analyse der Rußverteilung mittels elektrischer Messungen [13-15]. Ein weiterer Meilenstein in der Kautschuktechnologie war die Entwicklung von Synthetikautschuken. Durch Emulsionspolymerisation gelang es erstmals 1927 auf chemischen Wege Kautschuke zu produzieren. Dieser, unter den Namen Buna (heute Styrolbutadienkautschuk) bekannt gewordene Synthetikautschuk, steht am Anfang einer ganzen Reihe von künstlichen Elastomeren, die in der Folge den Naturkautschuk fast vollständig verdrängt haben.

Viele dieser Entdeckungen entstanden zufällig oder durch lange Versuchsreihen an verschiedenartigsten Materialien. Erst in den letzten Jahrzehnten wurde verstärkt nach den Ursachen für die elastischen Eigenschaften dieser Materialien geforscht. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen den verstärkenden Füllstoffen und dem Kautschuk sind in seiner Gänze auch heute noch nicht vollständig erklärbar. Es gibt verschiedene Modelle zur theoretischen Modellierung der Füllstoffverstärkung. Dies sind z.B. das Links-Nodes-Blobs-Modell (L-N-B) [16, 17] und das kinetische Cluster-Cluster-Aggregationsmodell (CCA-Modell) [18-21]. Bei diesen Modellen steht das Füllstoffnetzwerk im Blickpunkt, das sich aus Füllstoffaggregaten zusammensetzt. Die durch Transmissions-Elektronenmikroskopie bekannte Größe der Partikel liegt bei wenigen Nanometern. Die entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung zwischen Elastomermatrix und Füllstoff stellen die Lücken zwischen den einzelnen Aggregaten dar. Bei einer Lückenbreite im Bereich von ein Nanometer sind diese Bindungszonen mittels optischen Aufnahmen, insbesondere wegen ihrer dreidimensionalen Struktur, nicht mehr auswertbar. Erst ein modernes Messverfahren wie die dielektrische Relaxationsspektroskopie liefert Informationen zum Zusammenhang der Lückenbreite und der Bindungsfestigkeit, die mit der Zugfestigkeit einer Probe korreliert. Der Ladungstransport über die nanoskopischen Lücken wird durch quantenmechanische Prozesse regiert. Dieser Sachverhalt erklärt, warum erst in der heutigen Zeit erfolgreiche Anstrengungen möglich waren, die verstärkende Wirkung, insbesondere von Ruß als Füllstoff, näher zu ergründen. Den ersten Anwendern, die vor fast hundert Jahren Ruß dem Elastomer beifügten, war es nicht bewusst, dass sie im Prinzip Nanotechnologie mit der Kautschuktechnologie vereinigten. Dies schließt den Kreis von der eingangs als bewährt bezeichneten Kautschuktechnologie zu der heute im Zenit des Interesses stehenden Nanotechnologie.

Im folgenden zweiten Kapitel dieser Arbeit sollen einige grundlegende Begriffe zum Thema Kautschuk, Elastomer und Gummi erläutert werden. Speziell die verwendeten Bestandteile der Elastomere und das Herstellungsverfahren sollen näher beleuchtet werden. Im dritten Kapitel stehen die physikalischen Theorien und die Modellvorstellungen im Mittelpunkt. Es wird die Funktionsweise der dielektrischen Relaxationsspektroskopie beschrieben, für die Auswertung wesentliche Funktionen, wie die von Havriliak-Negami und Vogel-Fulcher, eingeführt, und abschließend das erweiterte Röhrenmodell erläutert. Das vierte Kapitel listet die untersuchten Materialien auf und schildert die verwendeten Alterungs- und Messmethoden. Ab dem fünften Kapitel folgen die Untersuchungsergebnisse. Zuerst werden verschiedene Elastomertypen ohne Füllstoff oder mit nichtleitendem Füllstoff dielektrisch analysiert. Hierbei kann der Einfluss der unterschiedlichen Elastomere bezüglich Permittivität und Polarisierung dargelegt werden. Zudem wird die Wirkung von nichtleitender Kieselsäure auf die Permittivität der Proben betrachtet. Im sechsten Kapitel wird der Einfluss einer thermischen Alterung auf die Materialeigenschaften untersucht. Die notwendigen Daten werden mittels dielektrischen und mechanischen Messungen bestimmt. Nach den Untersuchungen an nichtleitenden Elastomeren ohne Ruß wechselt das siebte Kapitel zu leitfähigen Mischungen. Im Mittelpunkt stehen die Auswirkungen von thermischen und auch mechanischen Alterungen auf die Leitfähigkeit rußgefüllter Elastomere. Hieraus resultieren Folgerungen für die Bindungslücken zwischen den leitenden Aggregaten. Die Relaxationsprozesse dieser Bindungen und der Einfluss der Spannungserweichung sind die Inhalte des achten Kapitels. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung im neunten Kapitel.

2 Grundlagen der Kautschuktechnologie

In diesem Kapitel sollen einige grundlegende Begriffe zum Thema Kautschuk und Elastizität erläutert werden. Eine Beschreibung der wichtigsten Kautschuksorten, insbesondere der in dieser Arbeit verwendeten Typen, folgt im Anschluss. Der für die Kautschuktechnologie elementare Prozess der Vulkanisation wird inklusive der hierzu benötigten Zusatzstoffe beschrieben. Abgerundet wird dieses Kapitel durch eine Betrachtung aktiver und inaktiver Füllstoffe.

2.1 Kautschuk, Gummi und Elastomer

Häufig werden die Begriffe Kautschuk, Gummi und Elastomer als Synonym für das gleiche Material verwendet. Dies hat seinen Ursprung in dem englischen Wort „rubber“, das Kautschuk und Gummi bezeichnet und von „to rub“ (reiben) abstammt. Nach heutiger Definition versteht man unter Kautschuk ein unvernetztes Polymer. Dieses kann bei ausreichend hohen Temperaturen ein viskoses Verhalten aufweisen. Durch Vulkanisation wird ein Kautschuk in einen gummielastischen Zustand umgewandelt [22, 23]. Ein Gummi bzw. Elastomer ist dagegen ein vernetztes Polymer, das nicht viskos ist. Stattdessen verhält sich ein Elastomer oberhalb der Glasübergangstemperatur elastisch. Erst mit Erreichen der Zersetzungstemperatur endet das elastische Verhalten und das Material wird irreparabel zerstört. Unterschieden wird außerdem zwischen Natur- und Synthesekautschuk [24-27].

2.1.1 Monomere und Polymere

Monomere bilden die kleinsten Einheiten im Elastomer. Aus ihnen entstehen per Polymerisation längere Polymerketten [23, 28-30]. Die Monomere eines Elastomers bestehen aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Abbildung 2.1 (a) zeigt einen Ausschnitt einer Polymerkette mit drei Monomeren. Die Länge eines einzelnen Monomers beträgt etwa 0,8 nm, variiert aber abhängig von seinem Aufbau.

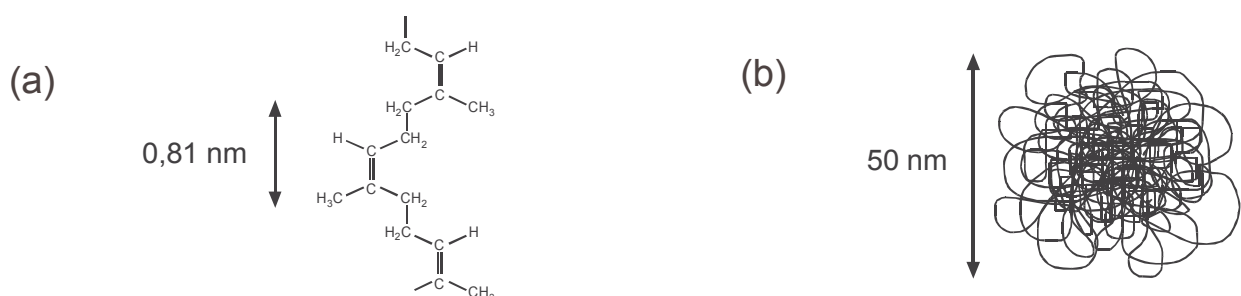


Abbildung 2.1: Darstellung (a) eines einzelnen Monomers in einer Polymerkette und (b) eines Polymerknäuels.

In einem Polymer sind Monomere und Atome eines oder auch verschiedenen Typs in einer regelmäßigen Folge aneinandergereiht. Derartige Gebilde werden Polymerketten genannt und bilden die Basis für alle Arten von Kunststoffen, einschließlich Elastomere. Lange Polymerketten im Elastomer bilden keine geradlinigen Fäden, sondern sind in knäuelartigen Strukturen angeordnet, wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt wird.

2.1.2 Gummielastizität

Die Besonderheit von Elastomeren im Vergleich zu sonstigen Kunststoffen ist die Gummielastizität. Diese ist gekennzeichnet durch eine reversible Dehnbarkeit des Materials. Auch andere Werkstoffe können gedehnt werden, allerdings bewirkt dort die Deformation ein viskoses Verhalten. Die sehr hohe Reversion bei elastomeren Materialien liegt an der knäuelartigen Struktur der Makromoleküle. Durch eine äußere Krafteinwirkung werden die Polymerknäuels aus ihrer statistisch bevorzugten Position gebracht. Die Rückstellkraft der Knäuels, und damit die Gummielastizität, entsteht durch das Bestreben wieder den Zustand größtmöglicher Entropie einzunehmen. Daher kann die Gummielastizität auch als Entropie-Elastizität bezeichnet werden [31-40].

2.2 Kautschuksorten

Neben dem ursprünglichen Naturkautschuk, der biochemisch in Pflanzen entsteht, werden heute eine Vielzahl von Synthesekautschuken per Polymerisation hergestellt. Einen Überblick über die existierenden Sorten gibt die Aufstellung in Abschnitt 2.2.1. Anschließend werden die in der Arbeit verwendeten Typen eingehender beschrieben.

2.2.1 Klassifizierung

Die verschiedenen Kautschuktypen können in sieben Gruppen eingeteilt werden. Aufgeführt werden die deutschen Trivialnamen und die internationalen Kürzel [41, 42]:

(1) R-Kautschuke (ungesättigte Ketten ganz oder teilweise aus Diolefinen aufgebaut)	
Naturkautschuk	NR
Isopren-Kautschuk	IR
Butadien-Kautschuk	BR
Chloropren-Kautschuk	CR
Styrol-Butadien-Kautschuk	SBR
Nitril-Kautschuk	NBR
Butyl-Kautschuk	IIR
Acrylat-Butadien-Kautschuk	ABR
Isopren-Styrol-Kautschuk	SIR
Chlorbutyl-Kautschuk	CIIR
Brombutyl-Kautschuk	BIIR
Polynorbornen	PNR

(2) M-Kautschuke (gesättigte Ketten vom Polymethylen-Typ)	
Ethylen-Propylen-Dienkautschuk	EPDM
Ethylen-Propylen-Kautschuk	EPM
Ethylen-Acrylester-Kautschuk	AECM
Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk	EAM
Chlorsulfoniertes Polyethylen	CSM
Chloriertes Polyethylen	CM
Acrylat-Kautschuk	ACM
Fluor-Kautschuk	FKM
(3) O-Kautschuke (Ketten mit Sauerstoff)	
Epichlorhydrin-Kautschuk Homopolymer	CO
Epichlorhydrin-Kautschuk Copolymer	ECO
Epichlorhydrin-Kautschuk Terpolymer	ETER
Propylenoxid-Kautschuk	GPO
(4) Q-Kautschuke (Ketten mit Siloxan-Gruppen)	
Methyl-Silicon-Kautschuk	MQ
Methyl-Phenyl-Silicon-Kautschuk	MPQ
Methyl-Vinyl-Silicon-Kautschuk	MVQ
Methyl-Fluor-Silicon-Kautschuk	MFQ
(5) T-Kautschuke (Ketten mit Schwefel)	
Polysulfid-Kautschuk	TM, ET
(6) U-Kautschuke (Ketten mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel)	
Nitroso-Kautschuk	AFMU
Polyester-Urethan-Kautschuk	AU
Polyether-Urethan-Kautschuk	EU
(7) Kautschuk mit Halogen (an der Polymerkette)	
Brom-Isobutylen-Isopren-Kautschuk	BIIR
Chlor-Isobutylen-Isopren-Kautschuk	CIIR

2.2.2 Naturkautschuk

Vor der Einführung des Synthetikgumms stand für die Herstellung von Gummiprodukten nur Naturkautschuk (NR) zur Verfügung. In seiner Rohform als kolloidales Latex, das vor allem durch Anzapfen des Hevea-Baums gewonnen wird, war dieses schon der amerikanischen Urbevölkerung bekannt. Der in Pflanzen biochemisch entstehende Naturkautschuk ist in einigen Anwendungen auch heute noch den Syntheseprodukten überlegen, und wird z.B. für die Produktion von Laufflächen bei LKW-Reifen benötigt [43].

Die wichtigste Kautschukpflanze ist heute die *Hevea brasiliensis*. Dieser Baum kann bis zu 20 m hoch werden und war ursprünglich im Gebiet des Amazonas beheimatet. Nach dem Zusammenbruch des brasilianischen Kautschukmonopols ab 1876 entstanden Pflanzungen in anderen tropi-

schen Regionen [44]. Neben der *Hevea brasiliensis* liefern weitere Pflanzen Naturkautschuk. Der Guayule-Strauch (*parthenium argentatum*), eine bis zu 50 cm hohe Pflanze, wird vor allem in Mexiko angebaut [45-48]. Aus dem malaysisch-indonesischen Raum stammt Guttapercha und Balata [49]. Weitere latexführende Pflanzen sind z.B. *Manihot Glazovii* und *Castilloa Ulei* [50]. Somit ist der Naturkautschuk kein homogenes Produkt. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird allerdings Naturkautschuk mit dem aus der *Hevea brasiliensis* gewonnenen Produkt gleichgesetzt, da dieses weltweit die größte Bedeutung besitzt. Der NR aus *Hevea brasiliensis* kann sich je nach Pflanze in der Viskosität unterscheiden. Erst durch Verschnitte entsteht ein einheitliches Produkt, dass nach der Art seiner Verarbeitung unterschieden wird.

Bekannte Naturkautschuksorten sind z.B. SMR (Standard Malaysian Rubber) und RSS (Ribbed Smoked Sheet). Beim SMR wird der gewonnene Kautschuk-Latex getrocknet, zerkrümmelt und dann zu Ballen verpresst. Untersorten sind z.B. SMR 10, SMR 20 und SMR 50, die sich in ihrer Verunreinigung unterscheiden [51]. Beim RSS wird der Feldlatex koaguliert, anschließend mit Riffelwalzen auf 2 bis 3 mm Dicke gepresst (Ribbed) und in Räucherammern getrocknet (Smoked).

2.2.3 *Butadien-Kautschuk*

Der Butadien-Kautschuk (BR) ist ein Synthesekautschuk. Die Herstellung des Polybutadiens erfolgt mittels Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren, die aus Kohlenwasserstoff-Molekülen bestehen. Es existieren zwei gebräuchliche Polymerisationsverfahren.

Bei der Emulsionspolymerisation sind die Monomere im Wasser gleichmäßig verteilt. Emulgatoren bilden Micellen aus, Aggregate aus gelösten Molekülen, die sich mit den Monomeren zu Latexteilchen anreichern [52-56]. Entsprechende BR-Kautschuke werden mit E gekennzeichnet (E-BR). Das bedeutendste Verfahren ist die Lösungspolymerisation und findet in Anwesenheit von inerten Lösungsmitteln statt. Diese sollen die Monomere und auch die neu entstehenden Polymere lösen, allerdings nicht in die Polymerisation eingreifen [55, 57].

Die Lösungspolymerisation erfolgt mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren. Diese werden auch metallorganische Mischkatalysatoren genannt, und sind für Kautschuke z.B. Titan-, Vanadium-, Nickel- und Kobaltsalze [55, 56, 58]. Die Variation des Katalysatorsystems beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des Polybutadiens, wie z.B. die Glasübergangstemperatur, aber auch das Vulkanisationsverhalten. Die Polybutadiendtypen werden beim Lösungs-BR dementsprechend nach dem Katalysator unterschieden. Die Glasübergangstemperatur T_g beträgt -108 °C für den Co-BR, -106 °C für den Ti-BR, -93 °C für den Li-BR und nur -77 °C für den E-BR (Emulsion). Auch die durchschnittliche Mikrostruktur (Aufbau der Monomere) in ihrem Anteil an cis- und trans-Butadien wird maßgeblich beeinflusst [59-63]. Neben diesen Bezeichnungen existieren von allen Herstellern eigene Handelsnamen, wie z.B. Buna CB25.

2.2.4 *Styrol-Butadien-Kautschuk*

Der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), auch Styrol-Butadien-Copolymerisat genannt, ist das bekannteste Produkt unter den Synthesekautschuken. Früher in Deutschland mit den Namen Buna (**B**utadien mit **N**atrium-Katalysator) bezeichnet, wird heute nur noch die internationale Bezeich-

nung SBR verwendet [64, 65]. Wie beim BR existieren zwei Polymerisationsverfahren. Im Gegensatz zum BR enthält der SBR 15 bis 40 % gebundenen Styrol im Kautschuk. Das Emulsionspolymerisat des Styrol-Butadien-Kautschuks (E-SBR) unterscheidet sich vom Lösungspolymerisat (L-SBR) durch die statistische Verteilung des Styrols. Beim L-SBR polymerisiert vor allem zunächst das Butadien, und danach das Styrol. Dieser Vorgang wird als Blockcopolymerisation bezeichnet, so dass es sich beim L-SBR um ein Blockcopolymer handelt [66].

Die Nomenklatur für den E-SBR sieht die Unterteilung der Typen in Serien vor. Die heute nicht mehr gebräuchliche 1000er Serie bezeichnet nicht pigmentierte Warmkautschuke, d.h. die Emulsion findet bei etwa 50 °C statt. Die 1500er Serie besteht aus nicht pigmentierten Kaltkautschuken, die Emulsion wird hier bei 5 °C ausgeführt. Die 1600er Serie ist ebenfalls ein Kaltkautschuk, allerdings ist diese mit Öl gestreckt. Weiterhin existieren noch eine 1700er, 1800er und 1900er Serie. Der verwendete SBR1500 ist somit ein Emulsions-Kaltpolymerisat, als Emulgator dient Harzsäure. Beim SBR1502 wäre dies z.B. ein Harz-Fettsäuregemisch [51]. Im Gegensatz zum L-BR wird beim L-SBR ausschließlich Lithiumalkylen als Katalysator verwendet. Eine Unterteilung erfolgt somit nach dem Anteil der Monomertypen. Die Bezeichnung VSL2525-0 gibt den Vinyl-Anteil (25 %) und den Styrol-Anteil (25 %) an. Die übrigen 50 % sind Butadien (cis- und trans-Strukturen). Das L steht für Lösungspolymerisation, und die abschließende 0 gibt den Ölanteil an. Der zweite verwendete L-SBR des Typs VSL5025-0 enthält entsprechend 50 % Vinyl, 25 % Styrol und 25 % Butadien.

2.2.5 Nitril-Kautschuk

Ein weiterer Synthesekautschuk ist der Nitril-Kautschuk, dessen vollständiger Namen Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) lautet. Wie schon der SBR ist auch der NBR ein Copolymer und Dien-Kautschuk. Er besitzt hinsichtlich der Mischungsbestandteile viele Analogien zu diesem. Die Zusammensetzung besteht aus Acrylnitril (ACN) und Butadien. Die Herstellung erfolgt ausschließlich per Emulsionspolymerisation, und wird zwischen Kalt- (5 °C) und der häufiger verwendeten Warmpolymerisation (25 bis 50 °C) unterschieden [51]. Der ACN-Anteil kann zwischen 18 und 50 % liegen. Mit steigendem ACN-Anteil sinkt die Elastizität, allerdings steigt die Zugfestigkeit an. Die Ölbeständigkeit erreicht bei 50 % sein Optimum. Die Wärmebeständigkeit ist deutlich besser als beim SBR, allerdings nicht abhängig vom Acrylnitril-Gehalt, der ansonsten maßgeblich die Materialeigenschaften des verwendeten NBR-Typs beeinflusst. Zudem besitzt der Nitrilkautschuk eine hohe Polarität [67-70]. Somit existiert eine Vielzahl von NBR-Typen für verschiedene Anwendungszwecke.

Eine einheitliche Klassifizierung besteht nicht, sondern erfolgt über den Handelsnamen des Herstellers. Von der Industrie werden Kautschuktypen mit 18, 28, 34, 39 und 48 % Acrylnitril-Gehalt hergestellt [71]. Der verwendete Perbunan NT 3445 des Herstellers Bayer repräsentiert bzgl. der Eigenschaften mit 34 % ACN-Gehalt einen guten Durchschnitt der existierenden Perbunan-Typen. Die 45 in der Bezeichnung NT 3445 steht für die Viskosität. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Typen am Beispiel des Herstellers Bayer [71].

Tabelle 2.1: NBR-Typen für den Perbunan NT des Herstellers Bayer.

Typ	Acrylnitril	Viskosität	Polymerisation
NT 1845	18%	45	kalt
NT 2835	28%	35	kalt
NT 2845	28%	45	kalt
NT 2865	28%	65	warm
NT 2895	28%	95	warm
NT 3430	34%	30	kalt
NT 3445	34%	45	kalt
NT 3465	34%	65	warm
NT 3480	34%	80	kalt
NT 3945	39%	45	kalt
NT 3965	39%	65	warm

2.2.6 Ethylen-Propylen-Dienkautschuk

Der Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM) ist ein terpolymeres Elastomer, und besteht im Gegensatz zum copolymeren Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM) aus drei Komponenten. Die zusätzliche Dien-Komponente im Elastomer ermöglicht eine Schwefelvernetzung, die beim EPM nicht möglich ist [72-75]. EPM-Kautschuke können nur peroxidisch vernetzt werden. EPDM wird durch Lösungspolymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Als Katalysatoren dienen Vanadiumverbindungen. Das Dien-Kautschuk EPDM ist ein sehr hitzebeständiges Elastomer und besitzt außerdem eine sehr gute Beständigkeit gegen Oxidation [76]. Im Gegensatz zum NBR besitzt EPDM eine erheblich geringere Polarität, und dementsprechend einen hohen spezifischen Widerstand [77, 78].

Handelsübliche EPDM-Kautschuke besitzen einen Ethylen-Gehalt zwischen 45 und 75 %. Unterschieden wird zwischen niedrigen Ethylen-Gehalten (45 bis 55 %) mit einem amorphen Charakter, mittleren Ethylen-Gehalten (55 bis 65 %), diese sind teilkristallin, und hohen Ethylen-Gehalten über 65 % mit größeren kristallinen Bereichen. Mit steigenden Anteilen an Ethylen nimmt die Kristallinität zu. Terpolymere mit über 65 % Ethylen verhalten sich daher wie thermoplastische Elastomere. Der Dien-Gehalt liegt üblicherweise zwischen 2 und 12 %. Aus dem steigenden Dien-Gehalt resultieren höhere Vernetzungsgeschwindigkeiten, höhere Zugfestigkeiten und zudem geringere bleibende Verformungen. Die Beständigkeit gegen Alterung und Oxidation nimmt dagegen mit steigendem Dien-Gehalt ab [51].

Die Klassifizierung der Typen erfolgt über die Handelsnamen der Hersteller. Die Zusammensetzung der jeweiligen Produkte, wie z.B. beim verwendeten Keltan 512 des Herstellers DSM, müssen Produktlisten entnommen werden.

2.3 Vulkanisation

Für die Herstellung eines Elastomers ist, neben der Mischungszusammensetzung, die Dauer und die Temperatur der Vulkanisation verantwortlich. Durch die Vulkanisation, bei der die thermisch initiierte Kautschukvernetzung stattfindet, wird die Kautschukmischung vom viskosen in den elastischen Zustand umgewandelt. Dementsprechend wird das unvulkanisierte Gummi als Kautschuk und

das vulkanisierte Endprodukt als Elastomer bezeichnet. Im Gegensatz zum Kunststoff muss ein gummielastisches Material gleich bei seiner Herstellung in die entsprechende Form gebracht werden. Eine Weiterverarbeitung ist, abgesehen vom Schneiden und Ausstanzen einzelner Stücke, nicht möglich.

2.3.1 Definition der Vulkanisation

Als Vulkanisation wird der Prozess bezeichnet, bei dem das elastische Verhalten verstärkt und das plastische Verhalten verringert wird. Dementsprechend ist dieser Begriff eng mit der Gummi- bzw. Kautschukproduktion verbunden. Im unvulkanisierten Zustand besteht der Kautschuk aus Polymerketten, wie in Abbildung 2.2 (links) gezeigt wird. Nach einer Theorie von Flory [79] über die Elastizität von Gummi sind die Kräfte, die einer Deformation entgegenwirken, proportional zur Anzahl der Ketten pro Volumeneinheit, die das Netzwerk unterstützen. Eine derartige Kette wird auch als Brücke bezeichnet und verbindet zwei Polymerketten. Im unvulkanisierten Kautschuk tragen nur Verhakungen der Polymerketten zur Anzahl der Verbindungssegmente bei. Derartige Verhakungen werden als physikalische Netzknoten bezeichnet. Beim Prozess der Vulkanisation entstehen zusätzliche chemische Netzknoten, indem Verbindungsbrücken zwischen den einzelnen Polymerketten eingefügt werden.

Eine schematische Darstellung des vulkanisierten Kautschuks gibt Abbildung 2.2 (rechts) wieder, wobei die schwarzen Punkte Netzknoten symbolisieren. Die Netzknoten bzw. Verbindungsbrücken können aus einem einzelnen Schwefelatom oder einer Kette von Schwefelatomen, aus einer direkten C-C-Bindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen der Polymerketten, ionischen Clustern oder auch polyvalenten Metallionen bestehen [80]. Die chemische Vernetzung findet auf der molekularen Ebene statt, und soll am Beispiel der in dieser Arbeit genutzten Schwefelvernetzung im Anschluss beschrieben werden.

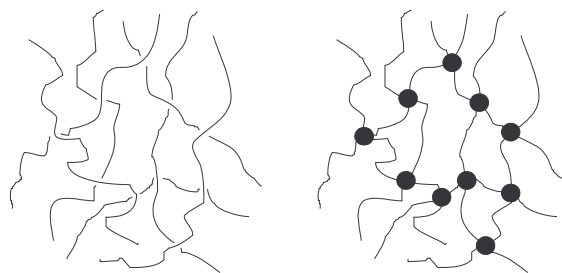


Abbildung 2.2: Unvulkanisierter (links) und vulkanisierter (rechts) Kautschuk. Die Vernetzungspunkte zwischen den Polymerketten sind als schwarze Punkte markiert.

2.3.2 Schwefelvernetzung

Es existieren verschiedene Vulkanisationssysteme, wie z.B. mit Peroxid oder speziellen Vulkanisationsharzen. Das wichtigste Vernetzungsmittel für Kautschuke bleibt aber Schwefel. Für die Vulkanisation wird ein besonders reiner Schwefel verwendet, der einen Reinheitsgrad von wenigstens 99,9 % besitzen sollte.

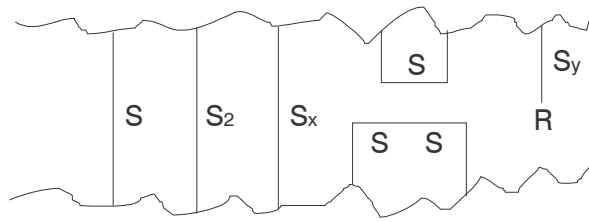


Abbildung 2.3: Schwefelbrücken und andere Schwefelstrukturen im Polymernetzwerk.

Abbildung 2.3 zeigt verschiedene Strukturen, die in Folge einer Schwefelvernetzung an oder zwischen den Polymerketten entstehen können. Zur chemischen Vernetzung, und somit zur Verbesserung der elastischen Eigenschaften, tragen nur die Schwefelbrücken bei. Diese können in monosulfidischen (S), disulfidischen (S_2) oder polysulfidischen (S_x) Varianten vorliegen. Zudem kann der Einbau von Schwefel in das Polymernetzwerk zu zyklisch monosulfidischen oder disulfidischen Gruppen an den Ketten führen, oder auch zu hängenden Gruppen (S_y) mit weiteren molekularen Gruppen wie Beschleunigerresten [81-83]. Diese anhängenden Gruppen sind hinsichtlich ihres Beitrags zur Polarisierung bedeutend. Vor der Vulkanisation besitzt der Schwefel eine Ringstruktur in Form von S_8 -Ringen. Um diese Schwefelstruktur zu spalten und die Schwefelatome zur Bildung von vernetzenden Brücken freizugeben, ist eine thermische Aktivierung notwendig. Hierzu werden Aktivatoren und in der Praxis auch Beschleuniger benötigt [84, 85].

2.3.3 Beschleuniger

Die Nutzung von Vulkanisationsbeschleunigern bewirkt eine höhere Vulkanisationsgeschwindigkeit und auch eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Elastomers. Erst seit der Entdeckung ihrer Wirkung durch Oenslager [86] im Jahre 1906 wurden Beschleuniger zu einem festen Bestandteil der Vulkanisation. Bei der Schwefelvulkanisation reagiert der Beschleuniger mit dem beigemischten Schwefel und verwandelt die ursprüngliche Ringstruktur in eine Monomerstruktur des Typs $A_C-S_x-A_C$. Diese besteht aus einer polysulfidischen Kette S_x und aus organischen Radikalen A_C , die aus dem Beschleuniger stammen. Die Monomerstruktur $A_C-S_x-A_C$ kann nun mit den Polymerketten interagieren, so dass die in Abbildung 2.3 gezeigten Schwefelstrukturen entstehen können [87, 88]. Es existieren eine Vielzahl von Beschleunigern, die häufig auch in Kombination eingesetzt werden. Vulkanisationsbeschleuniger werden nach Kempermann in folgende Gruppen eingeteilt [89-91]:

- (1.) Thiazolbeschleuniger,
 - (1.1) Mercaptobeschleuniger,
 - (1.2) Sulfenamidbeschleuniger, z.B. Cyclohexylbenzthiazolsulfenamid (CBS),
- (2.) Guanidinbeschleuniger, z.B. N,N'-Diphenylguanidin (DPG),
- (3.) Thiruambeschleuniger,
- (4.) Dithiocarbamatbeschleuniger,
- (5.) Aminbeschleuniger,
- (6.) Thioharnstoffe,
- (7.) Spezialbeschleuniger,
- (8.) sonstige Beschleuniger.

Die Liste wurde verkürzt, und als Beispiele werden nur die in dieser Arbeit verwendeten Typen angegeben. Sulfenamidbeschleuniger, wie der CBS, bewirken eine mittelschnelle Vulkanisationsgeschwindigkeit und einen hohen Vernetzungsgrad. Beim Alleineinsatz von Guanidinbeschleunigern, wie dem DPG, resultieren nur langsame Vulkanisationsgeschwindigkeiten und schwache Vernetzungsgrade. Daher wird dieser zumeist in Kombination mit wirksameren Beschleunigern eingesetzt [92-96].

2.3.4 *Aktivatoren*

Aktivatoren sind chemische Zusatzstoffe, mit denen die Wirksamkeit von Vulkanisationsbeschleunigern und Katalysatoren erhöht werden kann. Als Aktivatoren werden Metalloxide oder Fettsäuren verwendet. Als Metalloxide können z.B. Zinkoxid, Cadmiumoxid, Wismutoxid, Kupferoxid, Bleioxid oder Magnesiumoxid für die Vulkanisation genutzt werden. Aus ökologischen Gesichtspunkten wird auf Cadmiumoxid verzichtet, während Wismutoxid für Produktionen im industriellen Maßstab zu teuer ist. Bewährt hat sich Zinkoxid, das in verschiedener Teilchenfeinheit verwendet wird. Neben seiner Eigenschaft als Aktivator bei der Schwefelvulkanisation erhöht das Zinkoxid die Mischungsviskosität. Fettsäuren besitzen eine aktivierende Wirkung bei der Vulkanisation, d.h. sie erhöhen den Vernetzungsgrad. Die gebräuchlichste Fettsäure ist Stearinsäure, die außerdem die Füllstoffverteilung verbessert und das Kleben der Mischungen auf den Walzen vermeidet. Weitere Fettsäuren sind z.B. Oktansäure und Laurinsäure [71].

2.3.5 *Alterungsschutzmittel*

Alterungsschutzmittel sind kein elementarer Bestandteil von Elastomeren. Eine Herstellung ist auch ohne Alterungsschutzmittel möglich, und dieser Zusatz wird bei einigen hier untersuchten Mischungen nicht genutzt. In der großtechnischen Herstellung sind diese Mischungsbestandteile allerdings unverzichtbar geworden, sollen sie doch die Schädigung von Gummi gegen Langzeiteinflüsse verhindern oder wenigstens verlangsamen. Es gibt eine Vielzahl von Alterungsschutzmitteln, die sich in ihrer Wirkungsweise unterscheiden. So kann der Schutz gegen Materialermüdung, Oxidation, Lichteinwirkung oder Hitze im Vordergrund stehen, oder eine Kombination von mehreren Schutzwirkungen anvisiert werden. Eine multiple Wirkung kann auch durch eine Kombination mehrerer Alterungsschutzmittel erreicht werden.

Häufig werden Alterungsschutzmittel auch Antioxidantien genannt, da ihre wichtigste Aufgabe die Unterdrückung der radikalisch ablaufenden Oxidation in der Polymerkette ist. Hierzu geben die Antioxidantien H-Atome ab, die sich mit freien Radikalen im Elastomer zu reaktionsträgen Radikalen verbinden. Die ablaufende Reaktion wird durch $\text{ROO}^* + \text{A-H} \Rightarrow \text{ROOH} + \text{A}^*$ beschrieben, wobei A-H das Alterungsschutzmittel symbolisiert. Der verbliebene Teil A* des Alterungsschutzmittels kann sich mit weiteren Reaktionspartnern zu inaktiven nichtradikalischen Reaktionsprodukten verbinden. Die resultierende Schutzwirkung endet dementsprechend mit dem vollständigen Verbrauch von A-H [97]. Das „A“ bezeichnet die übrigen Atome im Molekül des Antioxidants. Für eine ausführlichere Beschreibung der Typen von Alterungsschutzmitteln und ihrer Wirkung sei auf die zahlreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen [98-107]. Bei den Alterungsschutzmitteln IPPD {N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin} und 6PPD {N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-

phenylendiamin} handelt es sich um verfärbende Alterungsschutzmittel mit Ermüdungs- und Ozon-schutzwirkung.

2.4 Ruß als Füllstoff

Ruß ist ein schwarzer, pulverförmiger Feststoff, der zu 80 bis 99,5 % aus Kohlenstoff besteht. Industrieruße dienen als Füllstoff für Elastomere und besitzen eine verstärkende Wirkung auf das Material, d.h. die erreichbare Zugfestigkeit erhöht sich deutlich. Derartige Füllstoffe werden als aktiv bezeichnet. Ebenso erhöht sich der komplexe Schermodul mit steigendem Anteil aktiven Füllstoffs im Elastomer [108, 109]. Ein steigender Füllstoffanteil bewirkt allerdings auch ein Absinken der Elastizität [7]. Ein Anstieg der Härte des Elastomers resultiert aus allen beigemischten Füllstoffarten. Ruß gehört somit zur Gruppe der aktiven Füllstoffe, die eine Verbesserung der technischen Eigenschaften bewirken. Im Gegensatz zu inaktiven Füllstoffen, wie Kreide [110, 111] und Talkum [112, 113], die keine verstärkende Wirkung besitzen, und nur als preiswertes Streckmittel genutzt werden [7-10, 114]. Die Nutzung als billiges Streckmittel für den teureren Naturkautschuk war auch die ursprüngliche Intention für die Beimischung von Füllstoffen aller Art.

2.4.1 Struktur von Ruß

Um den Einfluss der Ruße auf die Materialeigenschaften von Gummi zu verstehen, ist ein Verständnis für die Struktur dieses Füllstoffs notwendig. Moderner Industrieruß wird mit Hilfe des Furnace-Verfahrens hergestellt. Derartiger Furnace-Ruß besteht aus kugelförmigen Primärpartikeln, die eine Größe zwischen 20 bis 50 nm besitzen (Abbildung 2.4). Die mittlere Größe der Partikel kann durch das Herstellungsverfahren festgelegt werden und geht in die Klassifizierung der Ruße ein.

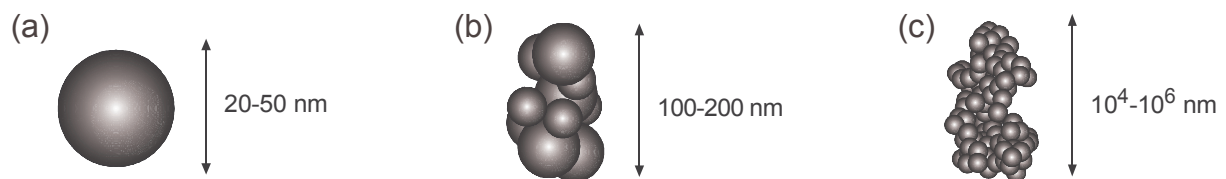


Abbildung 2.4: Idealisierte Darstellung eines (a) primären Rußpartikels, (b) primären Rußaggregats und (c) sekundären Rußaggregats (Agglomerat).

Primäre Rußpartikel existieren nicht als separate Teilchen. Dies zeigt z.B. in Abbildung 2.5 eine Aufnahme per Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Stattdessen sind primäre Partikel immer aneinander gesintert. Eine derartige Ansammlung von Rußpartikeln wird als primäres Rußaggregat bezeichnet, da dieses auch unter Einwirkung äußerer Kräfte normalerweise nicht zerbricht [115]. Ein Modell hierzu wird in Abbildung 2.4 (b) gezeigt. Derartige Aggregate besitzen eine Größe von etwa 100 bis 200 nm und können unterschiedlich strukturiert sein. Die Partikel eines primären Rußaggregats sind miteinander fusioniert und besitzen daher in den Überlappungszonen keine Ku-

gelform. Dies begründet sich aus der Entstehung der Aggregate. Im Elastomer können sich primäre Aggregate zu lokalen Agglomeraten aneinander lagern. Für die Bindungen zwischen den primären Aggregaten ist sogenannter Bound-Rubber, eine Polymeradsorption an den Füllstoffen, verantwortlich. Diese Agglomerate werden daher sekundäre Rußaggregate genannt und können durch die Einwirkung äußerer Kräfte zerbrechen.

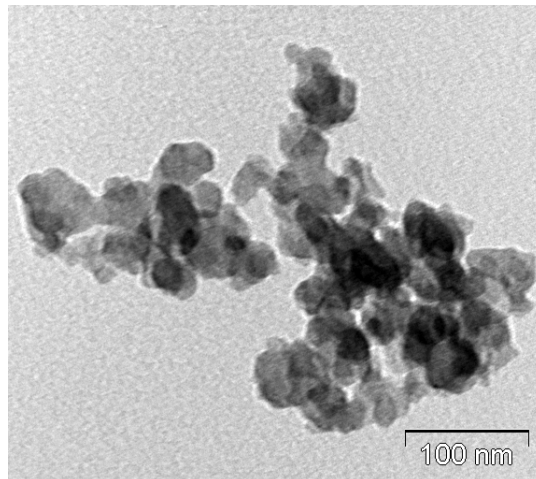


Abbildung 2.5: TEM-Aufnahme von Rußaggregaten.

Die TEM-Aufnahme in Abbildung 2.5 zeigt aus dem Elastomer extrahierte primäre Rußaggregate. Die Aggregate bilden keine kompakte Kugel von primären Partikeln, sondern können eine strukturierte, verzweigte Form besitzen. Einzelne primäre Rußpartikel sind gut erkennbar. Die Strukturierung der primären Rußaggregate und die Größe der primären Partikel ist ein entscheidender Einflussfaktor für die Materialeigenschaften rußgefüllter Elastomere [116-121].

2.4.2 *Aufbau eines Rußpartikels*

Nach einigen Modellvorstellungen bestehen Rußpartikel aus graphitstrukturierten Plättchen, die sich beim Wachstum während des Furnace-Verfahrens übereinander lagern. Dies konnte mittels Rastertunnelmikroskopie an der Universität Regensburg bestätigt werden [122, 123]. Die graphitähnlichen Strukturen setzen sich aus mehreren Schichten zusammen, meist drei bis vier, und werden als Nanokristallite bezeichnet. Eine derartige Struktur besitzt eine Ausdehnung von etwa 1,5 bis 2 nm. Eine einzelne Schicht hat eine Dicke von ungefähr 0,28 nm [122-124]. Die Oberflächenstruktur ist wesentlich für die Bindungskräfte zwischen Ruß und Polymerketten.

Abbildung 2.6 (links) zeigt eine Aufnahme (aus [126]) mittels Rasterkraftmikroskopie (engl. AFM) von der Oberfläche eines Rußes der Sorte N115. Der Abstand der Skalierungslinien beträgt zwei Nanometer. Dies ist das Sechsfache des Durchmessers eines Graphitplättchens. Dessen Graphitstruktur ist an der Oberfläche nicht erkennbar, stattdessen liefert die AFM-Aufnahme das Bild einer rauen Oberfläche. Die Oberfläche besteht aus unregelmäßig gegeneinander verkippten Nanokristalliten [122, 123]. Die quaderförmigen Nanokristallite lagern ringförmig aneinander, so dass naturgemäß kleinere Rußpartikel eine höhere Rauigkeit aufweisen als größere Typen [125].

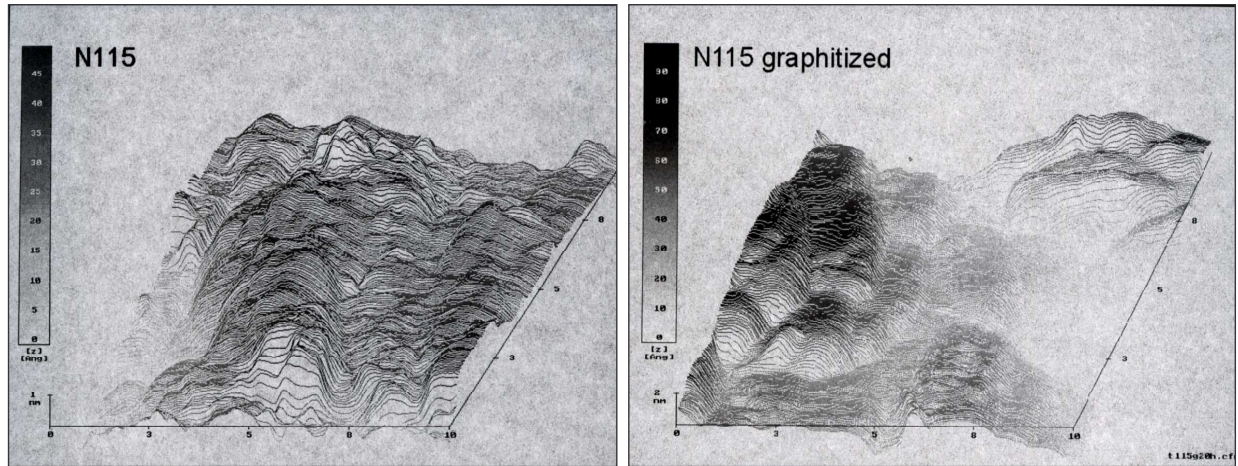


Abbildung 2.6: AFM-Aufnahme der Oberfläche von (links) Ruß N115 und (rechts) graphitierten Ruß N115 (aus [126]).

Diese höhere Rauigkeit korreliert mit einer größeren Füllstoffverstärkung bei kleineren Partikeln. Zusätzlich besitzen kleinere Partikel bei gleicher Menge an Füllstoff eine größere Gesamtoberfläche, was ein rein geometrisch bedingter Effekt ist. Nach einer Graphitierung bei ca. 2700 °C ist die Oberfläche deutlich glatter, wie Abbildung 2.6 (rechts) zeigt. Dies bedingt sich durch das Zusammenwachsen benachbarter Nanokristallite bei der Temperung [124]. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Dissertation von A. Weigert [125]. Somit werden Unebenheiten an der Oberfläche entfernt, wodurch eine Verhakung von Polymerketten am Rußpartikel erschwert wird. Als Folge besitzen die graphitierten Ruße deutlich schwächere Bindungen zwischen den primären Rußaggregaten.

Die kautschukaktive Oberfläche steht in Wechselwirkung mit den Polymerketten des Elastomers und begründet die Verstärkungswirkung des Füllstoffs. Eine hohe Oberflächenrauigkeit hat somit höhere Bindungsenergien zur Folge. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff, und somit die Bindung der Polymerketten an den Oberflächen des Füllstoffs, ist ein wesentlicher Aspekt der Füllstoffverstärkung eines Elastomers.

2.4.3 Klassifizierung der Ruße

Durch das Herstellungsverfahren ist es möglich Industrieruße unterschiedlicher Partikelgröße und Aggregatstruktur zu produzieren. Beide Faktoren bestimmen die spezifische Oberfläche eines Rußaggregats [127]. Die Struktur kann z.B. mittels eines DBP-Tests („dibutyl phthalate“ Absorption) ermittelt werden [128, 129]. Zur Einteilung der Industrieruße wird eine Klassifizierung nach ASTM verwendet [130]. Nach dieser Klassifizierung wird der Ruß mit einem Buchstaben und drei Ziffern gekennzeichnet. Der Buchstabe beschreibt den Einfluss auf den Vulkanisationsverlauf, wobei N für „normal curing“ steht. Die erste Ziffer gibt die mittlere Teilchengröße wieder, eine Zuordnung erfolgt in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Erste Ziffer der Klassifizierung und ihre Entsprechung als Teilchengröße.

0	1 - 10 nm
1	11 - 19 nm
2	20 - 25 nm
3	26 - 30 nm
4	31 - 39 nm
5	40 - 48 nm
6	49 - 60 nm
7	61 - 100 nm
8	101 - 200 nm
9	201 - 500 nm

Mit steigender Zifferngröße nimmt auch der Teilchendurchmesser zu. Rußpartikel mit einer Ziffer ab 8 sind somit im statistischen Mittel sehr grobkörnig. Die Struktur des primären Rußaggregats geht in die zweite und dritte Ziffer der Klassifizierungsbezeichnung ein.

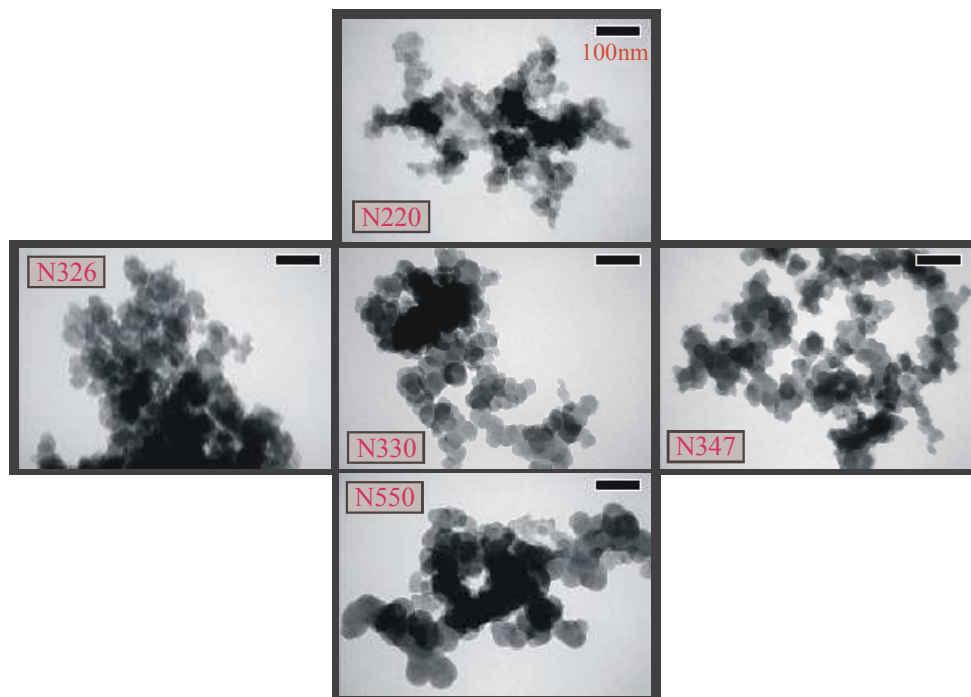


Abbildung 2.7: Klassifizierung der Rußtypen nach ASTM, mit steigender erster Ziffer nimmt der Durchmesser der Rußpartikel zu, mit wachsender zweiter und dritter Ziffer ist das Rußaggregat feiner strukturiert (aus [182]).

In Abbildung 2.7 sind einige ausgewählte Ruße als TEM-Aufnahme abgebildet. Der N220 (spezifische Oberfläche: 125 bis 155 m²/g) besitzt sehr kleine Rußpartikel und eine mittlere Verzweigung der Aggregate. Der N330 (70 bis 90 m²/g) hat ebenfalls eine mittlere Verzweigung. Beim N550 (36 bis 52 m²/g) sind die Partikel deutlich größer. Der N326 (75 bis 105 m²/g) besitzt eine kompaktere Anordnung der Rußpartikel, während beim N347 (80 bis 100 m²/g) die Aggregatstruktur sehr fein verzweigt ist. In den Klammern ist die spezifische Oberfläche der fünf als Beispiele ausgesuchten Ruße aufgeführt. Mit zunehmendem Teilchendurchmesser sinkt die spezifische Oberfläche ab. Bei der Strukturierung ist keine eindeutige Tendenz erkennbar.

2.4.4 Herstellung von Rußen

Wichtigstes Verfahren zur Herstellung von Industrierußen ist die unvollständige Verbrennung von Erdgas, Erdöl und Steinkohlenteeröl. Dieser Prozess findet in einem ausgemauerten Ofen (Furnace) statt und wird nach der englischen Bezeichnung Furnace-Verfahren genannt. Der Rohstoff Öl oder Gas wird unter Zuführung von Luft erst unvollständig verbrannt, um dann mittels eingesprützten Kühlwasser abgeschreckt zu werden [51, 131].

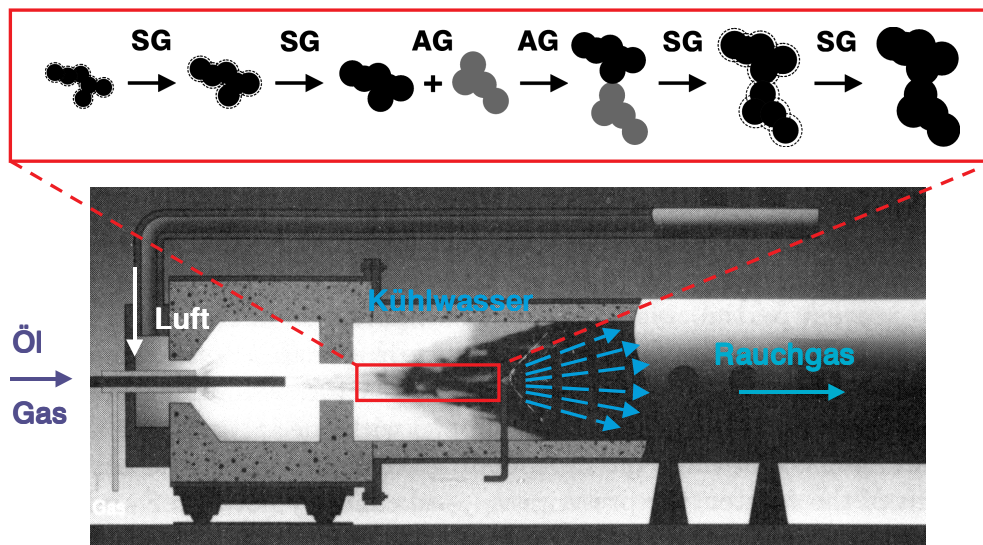


Abbildung 2.8: Herstellung von Rußen mit Hilfe des Furnace-Verfahrens (aus [182]).

Abbildung 2.8 gibt die Entstehung der Ruße beim Furnace-Verfahren wieder. Während der Abkühlung finden zwei simultane Prozesse statt. Einzelne Rußpartikel sind schon zu Prozessbeginn aneinander gelagert. Diese ursprünglichen Aggregate vollziehen nun ein Oberflächenwachstum (SG) aufgrund des ständigen Nachschubs an Kohlenstoffpartikeln. Das einzelne Rußpartikel wächst somit innerhalb des Aggregats an. Weiterhin können einzelne Aggregate in Kontakt geraten und sich zu größeren Aggregaten verbinden. Hierdurch nimmt die Aggregatgröße und auch die mögliche Feinheit der Strukturierung zu. Das Aggregatwachstum (AG) findet parallel zum SG-Prozess statt. Hierdurch wächst nicht nur das einzelne Partikel weiter an, sondern die Kontaktstelle zwischen den ursprünglich zwei Aggregaten wird durch weitere Kohlenstoffschichten verkleidet. Dies stabilisiert und verfestigt das neue Aggregat, das dem beschriebenen primären Rußaggregat entspricht. Durch Einstellungen beim Furnace-Prozess kann somit die mittlere Partikelgröße und Aggregatstruktur festgelegt werden.

2.5 Kieselsäure als Füllstoff

Ein weiterer aktiver Füllstoff ist die Kieselsäure. Im Gegensatz zum Ruß ist Kieselsäure nichtleitend, und ermöglicht somit eine Untersuchung des Einflusses der Füllstoffkonzentration auf die

Glasdynamik. Ein Prozess, der bei rußgefüllten Elastomeren fast vollständig durch die hohe Leitfähigkeit überdeckt wird. In dieser Arbeit wird die hoch dispersive Kieselsäure Ultrasil 7000GR von Degussa verwendet, die vor allem für PKW-Reifenlaufflächen genutzt wird [108, 132]. Hergestellt werden diese Füllstoffe auf Kieselsäure-Basis [51]. Es existieren zwei Typen: die pyrogene Kieselsäure entsteht durch eine Reaktion von Siliziumtetrachlorid mit Wasser in einer Wasserstoff-Flamme, und die gefällte Kieselsäure wird durch eine Reaktion von Alkalisilikate mit Schwefelsäure in saurer bzw. basischer Umgebung produziert [113, 133, 134]. Eine sehr ausführliche Beschreibung über Kieselsäure als verstärkenden Füllstoff gibt die Dissertation von J. Böhm [124].

2.5.1 Struktur der Kieselsäure

Kieselsäure-Füllstoffe (Silica) bestehen wie Ruß aus kugelförmigen Partikeln. Die TEM-Aufnahme eines Silica-Aggregats in Abbildung 2.9 zeigt deren Aufbau. Als aktiver Füllstoff besitzt die Kieselsäure ebenfalls eine verstärkende Wirkung auf das Elastomer [51, 124, 135, 136]. Die Größe eines einzelnen Partikels liegt etwa bei 10 nm. Im Gegensatz zum Ruß können auch separate Silica-Partikel existieren. Normalerweise liegt aber eine Aggregatbildung wie in Abbildung 2.9 vor.

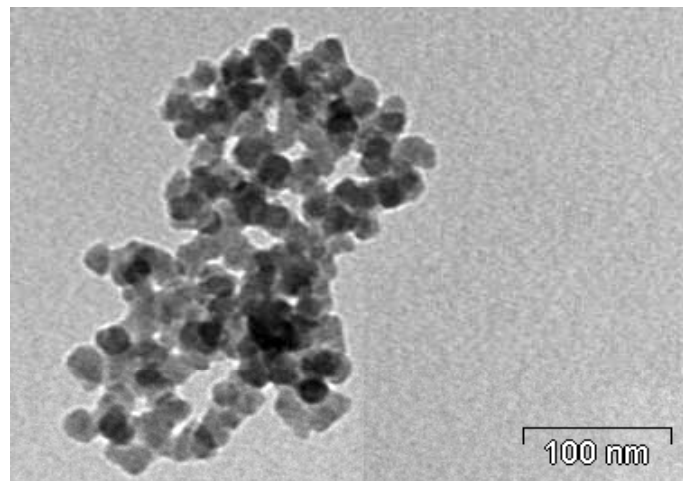


Abbildung 2.9: TEM-Aufnahme von der Struktur eines Aggregats aus Kieselsäure.

2.5.2 Silan als Verstärkungsadditiv

Um eine bessere Bindung des aktiven Kieselsäurefüllstoffs an das Elastomer zu erreichen, werden Silane verwendet. Diese Füllstoffaktivatoren gehen eine chemische Reaktion mit den Silanol-Gruppen der Kieselsäure ein und verstärken mittels dieses Hydrophobierungseffekts die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer wesentlich [137]. Das Silan Si69 dient als klassisches Verstärkungsadditiv in Verbindung mit Kieselsäure [138, 139], und das Silan Si216 ist ein monofunktionelles Silan zur Modifizierung der Kieselsäureoberfläche und Verringerung der Mischungsviskosität [132]. Die Menge des beigefügten Silans ist abhängig von der Kieselsäurekonzentration. Dies gilt ebenso für den basischen Beschleuniger Vulkacit D, das für die Einarbeitung hochaktiver Füllstoffe, wie die Kieselsäure, notwendig ist [71].

3 *Theorie und Modellvorstellungen*

Polymere Werkstoffe besitzen bei Raumtemperatur nur eine sehr geringe Leitfähigkeit. Der spezifische Widerstand liegt meistens zwischen 10^8 und 10^{16} Ωm . Bei den in dieser Arbeit untersuchten Elastomeren der Typen SBR, EPDM und NR lag der Wert knapp oberhalb von 10^{14} Ωm . Dementsprechend zählen die hier verwendeten Elastomere zur Gruppe der Isolatoren. Neben dem spezifischen Durchgangswiderstand, der heutzutage standardmäßig bei allen Arten von Polymeren angegeben wird, sind die molekularen Relaxationsprozesse im Elastomer von besonderen Interesse.

Zusätzlich zu der dynamisch-mechanischen Analyse existiert mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie ein neues und vielseitiges Werkzeug. Eine Einführung der Methode und der erforderlichen Analysefunktionen, wie Havriliak-Negami und Vogel-Fulcher, soll in Kapitel 3.1 gegeben werden. Durch die Beimischung von leitfähigen Füllstoffen, insbesondere von Ruß, der als verstärkender Füllstoff seit langer Zeit verwendet wird, kann der spezifische Widerstand beträchtlich verringert werden. Allerdings ergeben sich durch die Ruße keine durchgehenden Leiterbahnen im Elastomer, sondern ein Wechsel zwischen isolierendem Polymer und leitendem Ruß. Die Theorien und Modellvorstellungen hierzu werden in Kapitel 3.2 erläutert.

3.1 *Dielektrische Relaxationsspektroskopie*

Die dielektrische Relaxationsspektroskopie dient der Erfassung molekularer Relaxationsprozesse in den zu untersuchenden Proben [140, 141]. Mit dieser Messmethode kann die Struktur, Homogenität, molekulare Beweglichkeit und die Aktivierungsenergie der Prozesse in polymeren Materialien analysiert werden [51]. Bei viskoelastischen Werkstoffen bestehen Analogien zur dynamisch-mechanischen Analyse (DMA). Während bei der DMA viskoelastische Konstanten, wie Speichermodul E' , Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ (Quotient der beiden Moduli) gemessen werden, sind dies bei der dielektrischen Analyse der Realteil ϵ' und der Imaginärteil ϵ'' der Permittivität. Diese werden auch Speicheranteil und Verlustanteil der Permittivität genannt, und in Analogie zur DMA resultiert aus den beiden Anteilen der dielektrische Verlustfaktor $\tan \delta$ [142]. Hierzu ist anzumerken, dass der Begriff Permittivität, dem Beispiel der Autoren F. Kremer und A. Schönhals folgend [143], mit der Permittivitätszahl gleichgesetzt wird. Meistens wird jedoch in deutschsprachiger Literatur die Permittivität ϵ aus der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und der Permittivitätszahl ϵ_r (auch Dielektrizitätszahl genannt) berechnet.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \quad (3.1)$$

Aus den Messergebnissen für die Permittivität wurde dementsprechend die elektrische Feldkonstante heraus gerechnet, und der Begriff reale Permittivität und Permittivitätszahl wird im Folgenden äquivalent verwendet. Beide Messmethoden, DMA und Dielektrik, werden in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz durchgeführt, da diese beiden Parameter grundlegend die Relaxationsprozesse im viskoelastischen Werkstoff beeinflussen. Im elektrischen Wechselfeld können die

Umpolungen der permanenten und der induzierten Dipole in den Polymerstrukturen gemessen werden. Dies ergibt ein Bild der verschiedenen Relaxationsprozesse im elastomeren Werkstoff, wie z.B. den α -Prozess, auch Hauptrelaxationsprozess genannt, der im Bereich der Glasübergangstemperatur auftritt.

3.1.1 Elektrische Polarisation

Das Grundprinzip der dielektrischen Relaxationsspektroskopie beruht auf der elektrischen Polarisation von Nichtleitern. Die nichtleitende Probe entspricht dem Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten. Bei einer festen Spannung U bewirkt das Dielektrikum eine Veränderung der Ladungsmenge Q und somit der Kapazität C des Kondensators.

$$\Delta C = \frac{\Delta Q}{U} \quad (3.2)$$

Die Polarisation von Nichtleitern bewirkt eine Veränderung des ursprünglichen elektrischen Feldes, deren Feldstärke für eine Punktladung Q im Abstand r von dieser Punktladung

$$\vec{E} = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2} \cdot \vec{r} \quad (3.3)$$

beträgt, wobei ϵ_0 die elektrische Feldkonstante ist ($\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ As/Vm). Für die polarisierten Dipole im Dielektrikum entsteht ein elektrisches Dipolfeld für das gilt:

$$\vec{E}_{\text{pol}} = \frac{Q}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \left(\frac{3 \cdot (\vec{p} \cdot \vec{r}) \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{p}}{r^3} \right) \quad (3.4)$$

Das Dipolfeld \vec{E}_{pol} ist dem anliegenden elektrischen Feld \vec{E} entgegen gerichtet und reduziert die resultierende Feldstärke des Kondensators. Der Vektor \vec{p} bezeichnet das Dipolmoment eines elektrischen Dipols, und berechnet sich aus dem Produkt der Ladung Q und dem Abstand der positiven und negativen Ladung:

$$\vec{p} = Q \cdot (\vec{r}_+ - \vec{r}_-) = Q \cdot \vec{d} \quad (3.5)$$

Für den Fall eines Dielektrikums innerhalb eines Plattenkondensators entstehen Polarisationsladungen $\pm dQ_{\text{pol}}$, das resultierende Dipolmoment lautet:

$$|d\vec{p}| = d \cdot \sigma_p \cdot dA = \sigma_p \cdot dV \quad (3.6)$$

σ_p ist die Flächenladungsdichte der Polarisationsladungen und ist gleich dem Betrag der Polarisation \vec{P} . Die Polarisation ist die elektrische Dipoldichte pro Volumen und beschreibt die Dichte der Polarisationsladungen des Dielektrikums.

$$\sigma_p = |\vec{P}| = \left| \frac{d\vec{p}}{dV} \right| \quad (3.7)$$

Es existieren mehrere Arten der Polarisation:

- 1) Bei der Verschiebungspolarisation werden Elektronen und Protonen im elektrischen Feld aus ihrer ursprünglichen Position gegeneinander verschoben, so dass temporäre Dipolmomente entstehen (Abbildung 3.1 links). Unterschieden wird zwischen Elektronenpolarisation, bei dieser werden die Elektronenhüllen gegenüber den Atomkernen verschoben, und Ionenpolarisation, die auf einer Verschiebung unterschiedlich geladener Ionen gegeneinander beruht [144].
- 2) Bei der Orientierungspolarisation werden die permanenten Dipolmomente im elektrischen Feld gleichmäßig ausgerichtet (Abbildung 3.1 rechts), dementsprechend wird diese Polarisation häufig auch Dipolpolarisation genannt.
- 3) Eine weitere Polarisation findet an Grenzflächen statt, und beruht auf dem Maxwell-Wagner-Effekt. Dieser wird von Ladungen verursacht, die sich an Grenzflächen zwischen Materialien mit unterschiedlicher Dielektrizitätszahl und Leitfähigkeit ansammeln [145, 146].



Abbildung 3.1: Verschiebungspolarisation (links) und Orientierungspolarisation (rechts).

Die momentane elektrische Polarisation ist die Summe aller Beiträge. Der Messwert beinhaltet somit alle Arten der Polarisation.

3.1.2 Dielektrische Permittivität

Die auf eine Probeladung wirksame Kraft $\vec{F} = Q \cdot \vec{E}$ errechnet sich aus der Ladung Q und der elektrischen Feldstärke. Für positive Ladungen ist die Kraft in Richtung des elektrischen Feldes und für negative Ladungen entgegengesetzt ausgerichtet. Als Messergebnisse resultieren aus der zwischen den beiden Elektroden angelegten Spannung der je nach Polungsrichtung fließende Strom und die Phasenverschiebung zwischen beiden Größen. Die komplexe Impedanz Z^* berechnet sich aus komplexen Strom I^* und Spannung U^* :

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \quad (3.8)$$

Unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen komplexer Impedanz Z^* und der komplexen Kapazität C_P^* der Probe

$$Z^* = -\frac{i}{\omega \cdot C_P^*} \quad (3.9)$$

ergibt sich mit

$$\varepsilon^* = \frac{C_p^*}{C_0} \quad (3.10)$$

der Zusammenhang zwischen den Messgrößen und der für die Analyse benötigten komplexen Permittivität ε^* . Die Gleichung für die komplexe Permittivität enthält somit die angelegte Spannung U^* , den gemessenen Strom I^* , die jeweilige Kreisfrequenz ω und die Kapazität C_0 des Kondensators ohne Dielektrikum:

$$\varepsilon^* = -\frac{i \cdot I^*}{\omega \cdot C_0 \cdot U^*} \quad (3.11)$$

In die Kapazität C_0 fließt die bekannte elektrische Feldkonstante ε_0 und die Probengeometrie ein,

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2}{d} \quad (3.12)$$

wobei D den Durchmesser und d die Dicke der kreisförmigen Probe beschreibt. Die komplexe Permittivität setzt sich aus Real- und Imaginärteil zusammen:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'' \quad (3.13)$$

Unter Verwendung des Phasenwinkels δ kann nun der Realteil und der Imaginärteil der komplexen Permittivität berechnet werden:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon^* \cdot \cos \delta \\ \varepsilon'' &= \varepsilon^* \cdot \sin \delta \end{aligned} \quad (3.14)$$

Aus dem Real- und Imaginärteil der komplexen Permittivität folgt der Verlustfaktor $\tan \delta$, dementsprechend wird δ häufig auch als Verlustwinkel bezeichnet.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.15)$$

Die Bedeutung der komplexen Permittivität liegt in der gespeicherten und dissipierten Energie, wobei die energieabsorbierenden Prozesse zu einer Erwärmung des Mediums führen. Der Realteil der Permittivität ε' hängt mit der gespeicherten Energie zusammen und entspricht der Dielektrizitätszahl ε_r . Hierzu wird die gewählte Definition der Permittivität als Wert nach der Division durch die elektrische Feldkonstante ε_0 verwendet. Dementsprechend wird der Realteil auch Speicheranteil genannt. Der Imaginärteil gibt dagegen an, wie viel elektrische Energie sich in Wärme umwandelt, und wird auch als Verlustanteil bezeichnet. Der Verlustfaktor aus Gleichung (3.15) reflektiert somit den Anteil der elektrischen Energie, der bezogen auf die gespeicherte Energie in Wärme umgewandelt wird.

Die komplexe Impedanz Z^* kann auch mittels der komplexen Leitfähigkeit σ^* ausgedrückt werden, unter Verwendung der hier genutzten Probengeometrie gilt:

$$Z^* = \frac{d}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot \sigma^*} \quad (3.16)$$

Wobei die komplexe Leitfähigkeit σ^* aus der realen und der imaginären Leitfähigkeit gebildet wird:

$$\sigma^* = \sigma' + i \cdot \sigma'' \quad (3.17)$$

Durch die Gleichsetzung der Gleichungen für die komplexe Impedanz (3.8) und (3.16) und der Einsetzung der Gleichungen (3.11) und (3.12) folgt der Zusammenhang zwischen den komplexen Größen der Permittivität und der Leitfähigkeit:

$$\sigma^* = i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^* \quad (3.18)$$

Die Einsetzung der Gleichungen (3.13) und (3.16) in Gleichung (3.18) ergibt den Zusammenhang zwischen der realen und imaginären Permittivität und der realen und imaginären Leitfähigkeit:

$$\sigma' + i \cdot \sigma'' = i \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon' + \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' \quad (3.19)$$

Somit hängt die Leitfähigkeit mit der Permittivität zusammen, und die Umrechnung erfolgt über die Kreisfrequenz ω und die elektrische Feldkonstante ε_0 .

3.1.3 Ladungsträger im Elastomer

Für den Ladungstransport im Elastomer können ionische und elektronische Ladungsträger verantwortlich sein. Ionen können durch unterschiedliche Ursachen innerhalb des Polymers entstehen, wie z.B. dissoziierten Monomeren, beigefügten Chemikalien (Beschleuniger, Aktivatoren und anderen Additiven) oder deren Zerfallsprodukte. Außerdem können Füllstoffe, aber auch Verunreinigungen, die Ursachen für Ionen sein. Im Gegensatz zu Elektronen können Ionen den polymeren Werkstoff nicht verlassen. Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie befindet sich das Polymer zwischen zwei Elektroden, an deren Grenzflächen die Ionen sich sammeln. Durch diesen parasitären Effekt entsteht eine Raumladung, die eine zusätzliche Polarisierung bewirkt und einen Hinweis auf eine Ionenleitung im Elastomer gibt. Eine weitere Auswirkung der Wanderung von Ionen zu den Grenzflächen ist die Ausbildung von Zonen mit Ladungsmangel. Die Anreicherung der Ionen an den Grenzflächen ist ein temperatur- und zeitabhängiger Effekt [147]. Höhere Temperaturen führen zu einer größeren Beweglichkeit der Ionen, und eine wachsende Zeitspanne zwischen den Umpolungen ermöglicht es den Ionen eine größere Entfernung im Polymer zurückzulegen. Beides hat eine größere Anzahl von Ionen an den Grenzschichten, und somit eine höhere parasitäre Polarisierung zur Folge. Die Wanderung der Ionen im Polymer, ausgelöst durch das anliegende elektrische Feld, entspricht einem Diffusionsprozess, wie er aus der Einstein-Beziehung [148] bekannt ist:

$$b = \frac{\Delta \cdot q}{k_B \cdot T} \quad (3.20)$$

wobei b die Beweglichkeit, Δ der Diffusionskoeffizient, q die Ladung des Ions, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur ist.

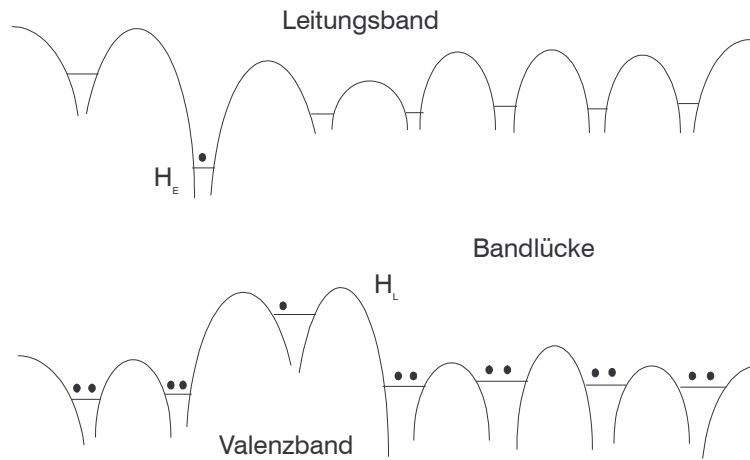


Abbildung 3.2: Energieschema eines Polymers nach [149]. H_L und H_E bezeichnen die Haftstellen für Löcher bzw. Elektronen.

Elektronen kommen ebenfalls als Ladungsträger im Polymer in Frage. Hierbei ist aber zu bedenken, dass die Atome im organischen Polymer kovalent gebunden sind, und sich somit alle Elektronen auf die Bindungszustände verteilen. Dies hat zur Folge, dass alle Zustände im Valenzband besetzt sind. Um eine Elektronenleitung zu ermöglichen, müssen Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden. Je nach Aufbau des Polymers kann der Abstand 4 bis 8 eV betragen. Als Ursachen, um Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband zu heben, kommen Photoabsorption oder Haftstellen in Betracht [144, 149]. Ladungsträger sind negative Elektronen im Leitungsband und positive Löcher im Valenzband, die durch die Entfernung der Elektronen entstehen. Nur mögliche Haftstellen bewirken die Bildung von elektronischen Ladungsträgern in Polymeren, die als Isolatoren eine große Bandlücke besitzen. Die in Abbildung 3.2 gezeigten Haftstellen entstehen durch chemische Baufehler (z.B. Kettenbrüche, Fremdatome, Alterungsprodukten), Antioxidantien, Faltungen der Molekülketten oder Kristallit- und Phasengrenzen. Je nach Energiedifferenz zum Valenz- bzw. Leitungsband wird zwischen flachen Haftstellen (bis 0,5 eV), mittleren Haftstellen (zwischen 0,5 und 1 eV) und tiefen Haftstellen (ab 1 eV) unterschieden [144, 149]. Dementsprechend differenziert ist die Energiemenge, die für den Ladungstransfer benötigt wird. Bei tiefen Haftstellen kann nur durch Strahlungsabsorption (γ -Bestrahlung) ein Ladungsträger entfernt werden [144, 150]. Mittlere Haftstellen sind metastabil und halten trotz thermischer Anregung einen Ladungsträger sehr lange fest. Bei flachen Haftstellen können dagegen Ladungsträger sehr leicht durch thermische Anregung eingefangen und abgegeben werden.

3.1.4 Polarisation und Permittivität beim Elastomer

An einem Beispiel soll der Beitrag der unterschiedlichen Polarisationsarten auf die Permittivität im Falle eines Elastomers beschrieben werden.

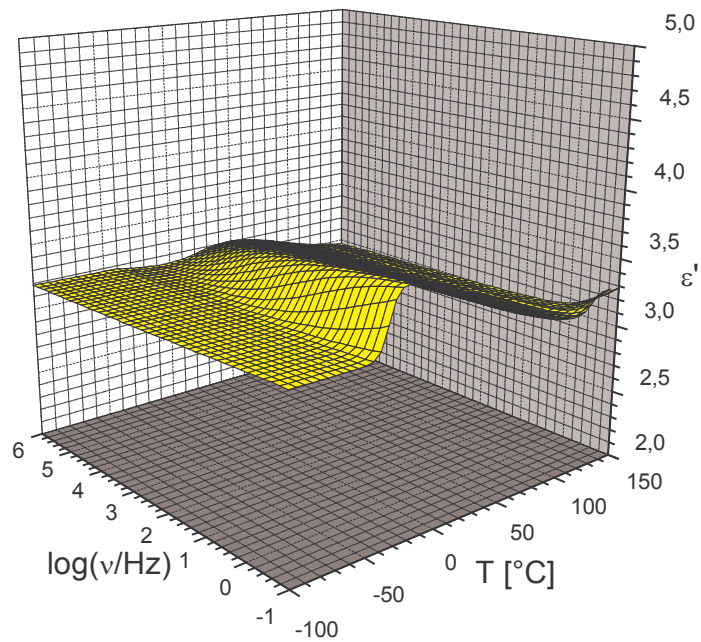


Abbildung 3.3: Realteil ϵ' der Permittivität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz für einen L-SBR des Typs VSL2525-0 (SBR/CV02).

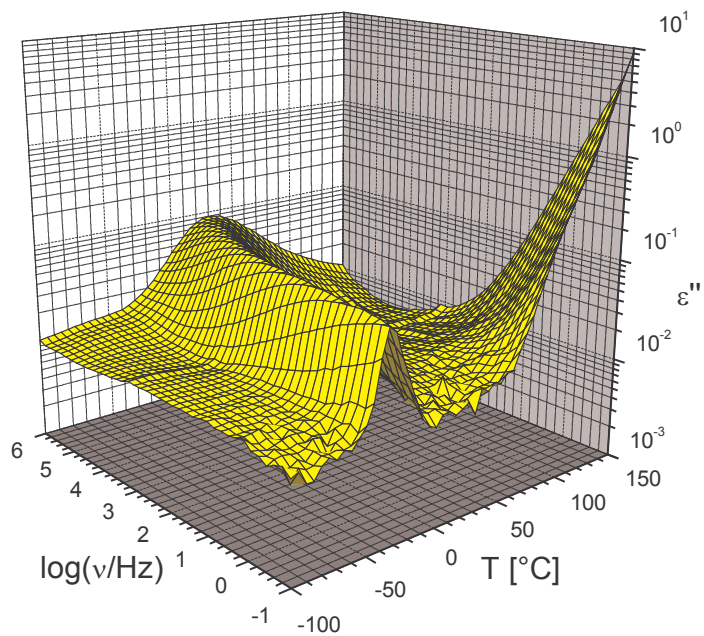


Abbildung 3.4: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz für einen L-SBR des Typs VSL2525-0 (SBR/CV02).

Abbildung 3.3 zeigt den Realteil ϵ' der Permittivität. Hierzu wird ϵ' in Abhängigkeit der Temperatur und der Frequenz am Beispiel eines ungealterten und konventionell vernetzten L-SBRs des Typs VSL2525-0 (SBR/CV02) dargestellt. Deutlich ist die Glasstufe erkennbar, die den Übergang zwischen jeweils einem von Frequenz und Temperatur unabhängigen und abhängigen Bereich bildet. Die Temperatur der Glasstufe ist mit der Glasübergangstemperatur identisch [140]. Die Glasübergangstemperatur T_g , oder auch Einfriertemperatur genannte, ist die Temperatur, bei der Polymerketten einfrieren [51, 151, 152]. Bei diesem Übergang zweiter Ordnung verändern sich die Materialeigenschaften dramatisch. Ein Elastomer erstarrt glasartig und ist unterhalb der T_g spröde. Allerdings erfolgt bei den dielektrischen Messungen kein abrupter Übergang, wie der Anstieg in der Glasstufe zeigt. Für Temperaturen unterhalb der Glasstufe tritt die Permittivität ϵ' als fast konstantes Plateau in Erscheinung. Dieses Verhalten erklärt sich durch die unterschiedliche Charakteristik der auftretenden Polarisierung. Im Plateau unterhalb der Glasstufe liegt hauptsächlich eine Verschiebungspolarisation vor, hierbei werden die elektrischen Ladungen in neutralen Atomen und Molekülen gegeneinander verschoben und so Dipolmomente induziert. Mit Erreichen der Glasübergangstemperatur T_g werden die Polymerketten aufgeschmolzen, so dass eine zweite Polarisierung in Erscheinung tritt, die als Orientierungspolarisation bezeichnet wird. Die bisher eingefrorenen permanenten Dipolmomente im Elastomer werden nun längs des elektrischen Feldes ausgerichtet. Beim Ausrichten der Dipole spielt die Frequenz eine große Rolle, denn bei Überschreitung einer kritischen Frequenz reicht die Relaxationszeit τ nicht mehr aus, um alle Dipole im elektrischen Feld auszurichten. Das Absinken der Permittivität oberhalb der Glasstufe mit steigender Frequenz ist die Folge [153, 154]. Sehr gut sichtbar ist außerdem in Abbildung 3.3 die thermisch induzierte Dephasierung der Dipole, die zum Absinken der Dielektrizitätszahl bei hohen Temperaturen führt.

3.1.5 Havriliak-Negami-Funktion

Zur Untersuchung des Realteils (Speicheranteil) und des Imaginärteils (Verlustanteil) der komplexen Permittivität ϵ^* ist der Frequenzverlauf des Glasübergangs bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 dargestellt. Ziel dieser Untersuchung ist es, den Frequenzverlauf des Glasübergangs mittels des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips zu beschreiben. Die hierfür verwendeten Parameter können dann zur Charakterisierung eines Elastomers genutzt werden.

Die wichtigsten Informationen liefert hierbei das Verlustmaximum der Permittivität ϵ'' (Abbildung 3.4), das mit der Verluststufe im Realteil der Permittivität ϵ' (Abbildung 3.3) korreliert [140]. Dementsprechend werden die Temperaturbereiche so ausgewählt, dass eine vollständige Beschreibung der Verlustmaxima im gemessenen Frequenzspektrum resultiert. Ein derartiges Maximum wird modellhaft durch die Debye-Funktion beschrieben [140, 155, 156],

$$\epsilon_D^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau_D} \quad (3.21)$$

wobei $\Delta\epsilon$ die Dipolstärke, auch Relaxationsstärke genannt, beschreibt. Falls ϵ_s der Grenzwert der realen Permittivität für sehr kleine Frequenzen und ϵ_∞ der entsprechende Grenzwert für hohe Frequenzen ist, so gilt $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. Die Debye-Relaxationszeit τ_D liefert die Position des Verlustmaximums, wobei die zugehörige Kreisfrequenz des Peaks $\omega_{\max} = 2 \pi \nu_{\max} = 1 / \tau_D$ beträgt. Die Debye-

Funktion geht hierbei von einem einzigen Relaxationsprozess mit der Relaxationszeit τ_D aus. Dielektrische Messungen (vgl. Abbildung 3.4) weisen aber in der Realität ein anderes Verhalten auf. Es hat sich hierbei gezeigt, dass das Verlustmaximum in der Breite variieren, und zudem auf der Hochfrequenzflanke des Maximums eine andere Steigung aufweisen kann [157].

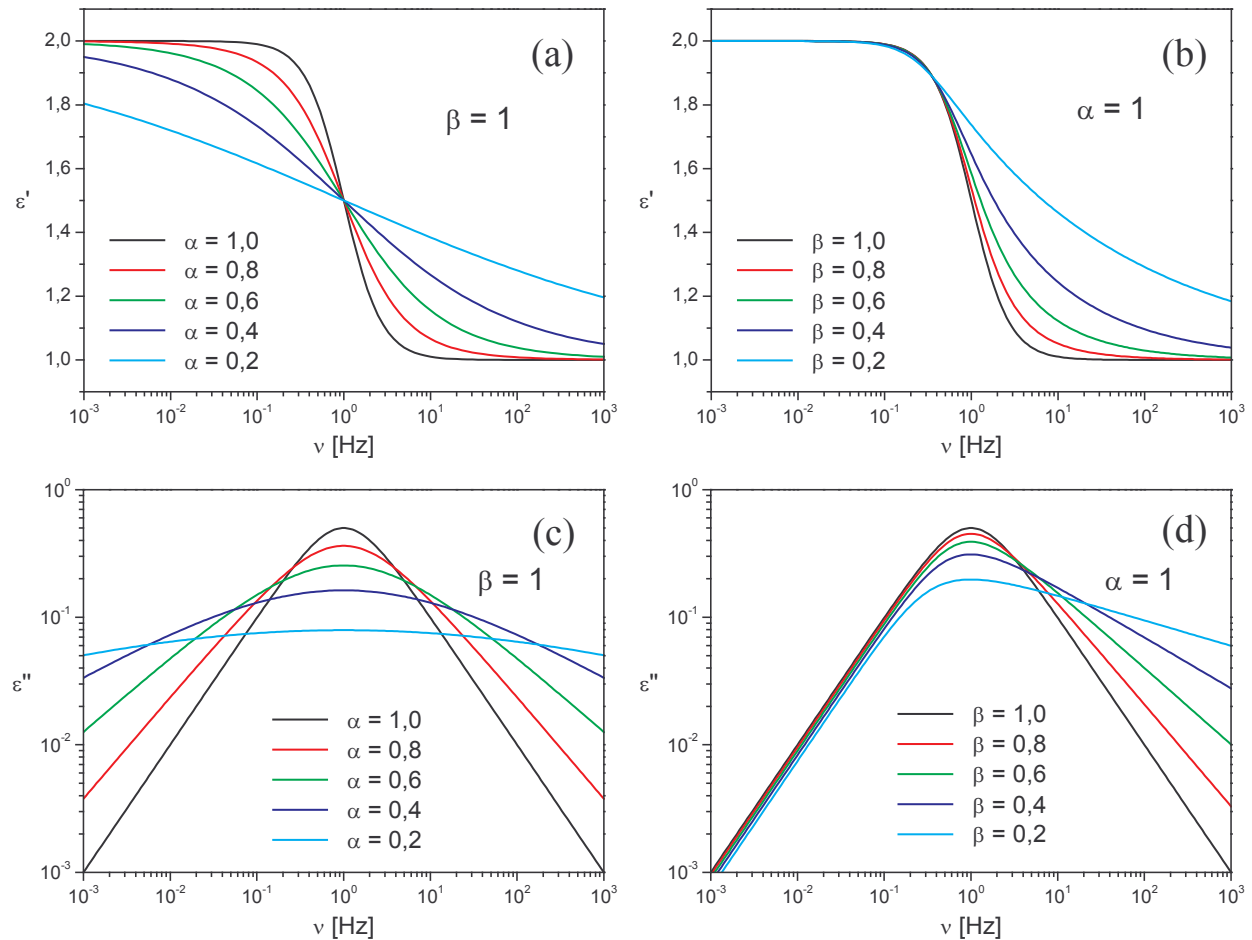


Abbildung 3.5: Auswirkung der Variation des Breitenparameters α und des Asymmetrieparameters β auf den Kurvenverlauf: (a) Realteil der Permittivität: α variabel, β konstant, (b) Realteil der Permittivität: β variabel, α konstant, (c) Imaginärteil der Permittivität: α variabel, β konstant, (d) Imaginärteil der Permittivität: β variabel, α konstant.

Um diese Erkenntnisse umzusetzen werden zwei empirische Parameter eingeführt, ein Breitenexponent α und ein Asymmetriexponent β . Der Breitenparameter α ($0 \leq \alpha \leq 1$) beschreibt eine zunehmende Breite des Verlustmaximums mit abnehmendem α , wobei $\alpha = 1$ der Debye-Funktion entspricht. Die Grafiken (a) und (c) in Abbildung 3.5 zeigen die Auswirkung des Parameters α . Beim Realteil der Permittivität führt eine Abnahme von α zu einem Abflachen des Kurvenverlaufs und beim Verlustteil zu einer Verbreiterung des Verlustmaximums.

Die um diesen Parameter erweiterte Debye-Funktion wird als Cole-Cole-Funktion bezeichnet [5, 140, 158, 159]:

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{CC})^{\alpha}} \quad (3.22)$$

Der zweite Parameter ist der Asymmetrieeexponent β ($0 \leq \beta \leq 1$). Dieser beschreibt eine unterschiedliche Steigung der Hoch- und Niedrigfrequenzflanke des Verlustmaximums. Beispiele hierfür zeigen Abbildung 3.5 (b) und (d). Dieser Exponent wird durch die Cole-Davidson-Funktion erfasst, die eine um den Asymmetrieparameter erweiterte Debye-Funktion darstellt [5, 140, 160, 161]:

$$\varepsilon_{CD}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i \cdot \omega \cdot \tau_{CD})^{\beta}} \quad (3.23)$$

Die Kombination beider Erweiterungen ist die Havriliak-Negami-Funktion, wobei beide Parameter eins gesetzt wieder die Debye-Funktion ergeben [5, 162, 163]:

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{HN})^{\alpha})^{\beta}} \quad (3.24)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Relaxationszeit τ_{HN} in der Havriliak-Negami-Funktion nicht einer einzelnen Relaxation, wie die Relaxationszeit τ_D der Debye-Funktion, entspricht. Die Havriliak-Negami-Relaxationszeit τ_{HN} liegt bei kleineren Werten als die Debye-Relaxationszeit τ_D . Im Gegensatz zu τ_D , das die Relaxationszeit im Verlustmaximum liefert, bezeichnet τ_{HN} den Mittelwert der Relaxationszeiten über ein Relaxationszeitspektrum.

Zur Bestimmung des Frequenzmaximums ν_{\max} müssen somit die Parameter α und β berücksichtigt werden [5, 141, 164-166]:

$$\omega_{\max} = 2 \cdot \pi \cdot \nu_{\max} = \frac{1}{\tau_{HN}} \cdot \left[\sin \frac{\alpha \cdot \pi}{2 + 2 \cdot \beta} \right]^{1/\alpha} \cdot \left[\sin \frac{\alpha \cdot \beta \cdot \pi}{2 + 2 \cdot \beta} \right]^{-1/\alpha} \quad (3.25)$$

Zur praktischen Anwendung als Fitfunktionen werden die obigen komplexen Funktionen in ihren Real- und Imaginärteil zerlegt und auf die entsprechenden Datensätze angewandt.

Für die Debye-Funktion gilt:

$$\varepsilon_D'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega \cdot \tau_D)^2} \quad (3.26)$$

$$\varepsilon_D''(\omega) = \frac{\omega \cdot \tau_D \cdot \Delta\varepsilon}{1 + (\omega \cdot \tau_D)^2} \quad (3.27)$$

Für die Cole-Cole-Funktion gilt:

$$\varepsilon_{CC}'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot (1 + \omega \cdot \tau_{CC})^{\beta} \cdot \cos(\beta \cdot \pi / 2) \cdot r^{-1}(\omega) \quad (3.28)$$

$$\varepsilon_{CC}''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot (\omega \cdot \tau_{CC})^{\beta} \cdot \sin(\beta \cdot \pi / 2) \cdot r^{-1}(\omega) \quad (3.29)$$

mit:
$$r(\omega) = 1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau_{CC})^{\beta} \cdot \cos(\beta \cdot \pi / 2) + (\omega \cdot \tau_{CC})^{2\beta}$$

Für die Cole-Davidson-Funktion gilt:

$$\varepsilon_{CD}'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot \cos(\Phi)^{\gamma} \cdot \cos(\gamma \cdot \Phi) \quad (3.30)$$

$$\varepsilon_{CD}''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot \cos(\Phi)^{\gamma} \cdot \sin(\gamma \cdot \Phi) \quad (3.31)$$

mit:
$$\Phi = \arctan(\omega \cdot \tau_{CD})$$

Für die Havriliak-Negami-Funktion gilt:

$$\varepsilon_{HN}'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot r(\omega) \cdot \cos[\gamma \cdot \Psi(\omega)] \quad (3.32)$$

$$\varepsilon_{HN}''(\omega) = \Delta\varepsilon \cdot r(\omega) \cdot \sin[\gamma \cdot \Psi(\omega)] \quad (3.33)$$

mit:
$$r(\omega) = [1 + 2 \cdot (\omega \cdot \tau_{HN})^{\beta} \cdot \cos(\beta \cdot \pi / 2) + (\omega \cdot \tau_{HN})^{2\beta}]^{-\gamma/2}$$

und:
$$\Psi(\omega) = \arctan[\sin(\beta \cdot \pi / 2) / \{(\omega \cdot \tau_{HN})^{-\beta} + \cos(\beta \cdot \pi / 2)\}]$$

3.1.6 Vogel-Fulcher-Funktion

Durch die Analyse der Messdaten mittels der zuvor vorgestellten Havriliak-Negami-Funktion erhält man unter Verwendung von Gleichung (3.25) die Glasfrequenz v_{\max} . Die Bezeichnung Glasfrequenz leitet sich aus dem Glasübergang her, bei dem ein lokales Maximum der imaginären Permittivität ε'' gefunden werden kann. Dieser Übergang bildet ein deutlich sichtbares Verlustmaximum in Abbildung 3.4. Unterhalb der Glasübergangstemperatur gilt ein Elastomer als verglast, d.h. die molekularen Strukturen sind eingefroren. Die ermittelte Glasfrequenz v_{\max} korreliert unmittelbar mit der Glasübergangstemperatur. Dementsprechend wird die ermittelte Glasfrequenz v_{\max} in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur dargestellt. Mit der Vogel-Fulcher-Funktion kann der Verlauf der Glasfrequenz über die Temperatur nachgestellt werden [167, 168].

$$v_{\max} = v_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B \cdot (T - T_{VF})}} \quad (3.34)$$

ν_0 wird häufig als Sprungfrequenz bezeichnet und stellt den Grenzwert der Frequenz für hohe Temperaturen dar. E_A ist die Aktivierungsenergie des Relaxationsprozesses, k_B die bekannte Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und T_{VF} die Vogel-Fulcher-Temperatur.

Es existieren verschiedene Formulierungen der Vogel-Fulcher-Funktion in der Literatur, die substantiell aber zusammenhängen:

$$\nu_{\max} = \nu_0 \cdot e^{\frac{-c}{T-T_{VF}}} \quad (3.35)$$

Der Parameter c ist hier eine Konstante, die sich aus der Aktivierungsenergie und der Boltzmann-Konstante zusammensetzt: $c = E_A / k_B$. Die Grenzfrequenz ν_0 und die Konstante c sollen für alle Dien-Kautschuke, wie z.B. Butadien-Kautschuk, einheitlich sein. Für c findet sich in der Literatur ein Wert von 1250 K und für ν_0 eine Frequenz von $3,2 \cdot 10^{12}$ Hz [169]. Bei den Kurvenfits zeigte sich die Aktivierungsenergie E_A als nicht konstant, so dass nur die Grenzfrequenz ν_0 festgehalten wurde, als Fitparameter dienten somit die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und die Aktivierungsenergie E_A .

Die Vogel-Fulcher-Temperatur wird auch als ideale Glasübergangstemperatur bezeichnet und soll etwa 40 K unterhalb der bekannten Glasübergangstemperatur T_g liegen [168]. Andere Quellen sprechen auch von etwa 53 K für die meisten Elastomere. Hierbei ist zu bedenken, dass die Glasübergangstemperatur von der Messmethode abhängt. Meistens wird die T_g aus kalorimetrischen Untersuchungen als Referenzwert verwendet. Frequenzabhängige Untersuchungen, wie die dielektrische Relaxationsspektroskopie, weisen die T_g aber als frequenzabhängige Größe aus. Im Gegensatz zur T_g liefert T_{VF} für jedes Elastomer einen festen frequenzunabhängigen Wert. Unterhalb der Vogel-Fulcher-Temperatur sollte jede molekulare Beweglichkeit der Polymerketten eingefroren sein.

Damit Relaxationsprozesse im Elastomer stattfinden können, muss eine molekulare Beweglichkeit möglich sein. Hierzu benötigen die Polymerketten ein freies Volumen. Diese Vorstellung wird als Theorie des freien Volumens bezeichnet. Unterhalb der idealen Glasübergangstemperatur (Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF}) steht kein freies Volumen für Relaxationsphänomene zur Verfügung. Das freie Volumen V_f wächst mit steigender Temperatur an [170, 171]:

$$V_f = V_m \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_{VF}) \quad (3.36)$$

V_m bezeichnet das Eigenvolumen des Moleküls, das sich aus dem Feststoff- und dem Schwingungsvolumen addiert. $\Delta\alpha$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient für das freie Volumen.

Auch wenn oberhalb der Temperatur T_{VF} ein freies Volumen existiert, so ist dieses nicht ausreichend um einen Platzwechsel des Moleküls zu erlauben. Relaxationsprozesse treten dementsprechend erst bei der Überschreitung eines kritischen Volumens V_g auf. Dieser Punkt wird bei der Glasübergangstemperatur T_g erreicht, so dass oberhalb der Glastemperatur gilt [170, 171]:

$$V_f = V_g + V_m \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_g) \quad (3.37)$$

Beim Glasübergang kann eine sprunghafte Änderung des Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ gefunden werden. Die Zunahme des freien Volumens oberhalb der T_g läuft somit erheblich schneller ab, als dies zwischen der Vogel-Fulcher-Temperatur und der Glastemperatur der Fall ist.

Um die Viskosität η zu ermitteln, wird ein einfaches Platzwechselmodell betrachtet. Hierzu wird die thermisch aktivierte Sprunghäufigkeit $\exp(-U_0 / k_B T)$ benötigt, wobei U_0 das Behinderungspotential repräsentiert. Außerdem muss genug freies Volumen für einen Platzwechsel vorhanden sein, dies wird durch die Wahrscheinlichkeit $\exp(-V^* / V_f)$ beschrieben [170]. V^* ist hierbei das Mindestvolumen, das für einen Platzwechsel notwendig ist.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{V^*}{V_f}} \cdot e^{\frac{U_0}{k_B T}} \quad (3.38)$$

Mittels der Viskosität kann der horizontale Verschiebungsfaktor a_T ermittelt werden, der im Rahmen des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips die temperaturabhängige Verschiebung der Relaxationszeit τ repräsentiert. Unter Vernachlässigung der vertikalen Verschiebung kann die horizontale Verschiebung a_T ausgedrückt werden als [170, 171]:

$$a_T \equiv \frac{\tau_{(T_g)}}{\tau_{(T)}} \approx \frac{\eta_g}{\eta} = \frac{\eta_{(T_g)}}{\eta_{(T)}} \quad (3.39)$$

Die horizontale Verschiebung zwischen der Glasübergangstemperatur T_g und einer Temperatur T ($T > T_g$) kann folgend aus der Viskosität η berechnet werden:

$$\ln(a_T) \approx \ln\left(\frac{\eta_{(T_g)}}{\eta_{(T)}}\right) = \frac{V^*}{V_{f(T_g)}} - \frac{V^*}{V_{f(T)}} \quad (3.40)$$

Unter Verwendung von Gleichung (3.37) folgt für die horizontale Verschiebung (wobei V_g das freie Volumen V_f bei der Glasübergangstemperatur T_g repräsentiert):

$$\ln(a_T) \approx V^* \cdot \left(\frac{1}{V_g} - \frac{1}{V_g + V_m \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_g)} \right) \quad (3.41)$$

$$\ln(a_T) \approx V^* \cdot \left(\frac{(V_m / V_g) \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_g)}{V_g + V_m \cdot \Delta\alpha \cdot (T - T_g)} \right) \quad (3.42)$$

$$\ln(a_T) \approx \frac{\frac{V^*}{V_g} \cdot (T - T_g)}{\frac{V_g}{V_m \cdot \Delta\alpha} + (T - T_g)} = \frac{c_1 \cdot (T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \quad (3.43)$$

$$\text{mit: } c_1 = \frac{V^*}{V_g} \approx 40 \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{V_g}{V_m \cdot \Delta\alpha} \approx 52$$

Gleichung (3.43) wird als WLF-Gleichung bezeichnet (nach Williams, Landel und Ferry), wobei die WLF-Parameter c_1 und c_2 universell sein sollen. Der Parameter c_2 ist in diesem Fall die Differenz zwischen der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und der Glasübergangstemperatur T_g :

$$c_2 = T_g - T_{VF} \quad (3.44)$$

Zwischen der WLF-Gleichung und der empirische Vogel-Fulcher-Funktion kann ein Zusammenhang ermittelt werden. Statt der Relaxationszeiten können in Gleichung (3.39) auch die zugehörigen Frequenzen verwendet werden [170, 171]:

$$a_T = \frac{\nu}{\nu_g} \quad \text{bzw.} \quad \ln(a_T) = \ln(\nu) - \ln(\nu_g) \quad (3.45)$$

In diese Gleichung wird die Vogel-Fulcher-Funktion eingesetzt. Hierzu wird eine andere Schreibweise der Funktion verwendet und T bzw. T_g eingesetzt:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{\frac{-c}{T-T_{VF}}} \quad \text{bzw.} \quad \nu_g = \nu_0 \cdot e^{\frac{-c}{T_g-T_{VF}}} \quad (3.46)$$

In dieser Formulierung ist c eine Konstante, die sich aus der Aktivierungsenergie und der Boltzmann-Konstante zusammensetzt. Für den natürlichen Logarithmus des Verschiebungsfaktors a_T werden folgende Umformungen ausgeführt:

$$\ln(a_T) = \ln(\nu_0) - \frac{c}{T - T_{VF}} - \ln(\nu_0) + \frac{c}{T_g - T_{VF}} = c \cdot \left(\frac{1}{T_g - T_{VF}} - \frac{1}{T - T_{VF}} \right) \quad (3.47)$$

$$\ln(a_T) = c \cdot \left(\frac{T - T_{VF} - T_g + T_{VF}}{(T_g - T_{VF}) \cdot (T - T_{VF})} \right) = c \cdot \left(\frac{T - T_g}{(T_g - T_{VF}) \cdot (T - T_{VF})} \right) \quad (3.48)$$

Durch Gleichsetzung von (3.48) mit (3.43) und unter Verwendung von Gleichung (3.44) folgt:

$$\ln(a_T) = c \cdot \left(\frac{T - T_g}{(T_g - T_{VF}) \cdot (T - T_{VF})} \right) = \frac{c_1 \cdot (T - T_g)}{(T_g - T_{VF}) + (T - T_g)} \quad (3.49)$$

Aus dieser Gleichung kann nun der Parameter c_1 bestimmt werden, der neben c_2 aus Gleichung (3.44) den Zusammenhang zwischen der WLF-Transformation und der Vogel-Fulcher-Funktion liefert:

$$c_1 = \frac{c}{T_g - T_{VF}} \quad (3.50)$$

3.2 Leitungsmechanismen in Rußnetzwerken

Die Einmischung von Ruß in polymere Werkstoffe führt zu einem veränderten Bild der Ladungstransporte. Es finden zwar die in Kapitel 3.1.3 vorgestellten Ladungstransporte in der umgebenden Elastomermatrix ebenfalls statt, die Leitfähigkeit liegt aber im Durchschnitt bei Elastomeren mit

hohen Rußfüllgraden um fast zehn Dekaden höher als bei reinen Elastomeren ohne leitenden Füllstoff. Ein rußgefüllter Elastomer ist somit ein leitfähiges Material, sofern der Rußanteil oberhalb der Perkolationschwelle liegt. Dieser Aspekt soll in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 behandelt werden. Die Leitfähigkeit eines rußgefüllten Elastomers lässt sich mit zwei Messmethoden untersuchen. Mit Gleichstrom-Messungen können der Durchgangs- und der Oberflächenwiderstand eines Elastomers bestimmt werden. Insbesondere die Untersuchung der Perkolationschwelle ist hiermit möglich [172-175]. Dielektrische Messungen erlauben dagegen zusätzlich eine frequenzabhängige Untersuchung der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante des Materials, wobei zwischen dem Speicher- und dem Verlustanteil unterschieden werden kann [176, 177].

3.2.1 Allgemeine Perkolationstheorie

Der wesentliche Aspekt für den Ladungstransport in rußgefüllten Elastomeren ist die Ausbildung von Leitungspfaden aus Rußaggregaten im Material. Die Modellvorstellungen hierzu können mit der Perkolationstheorie beschrieben werden.

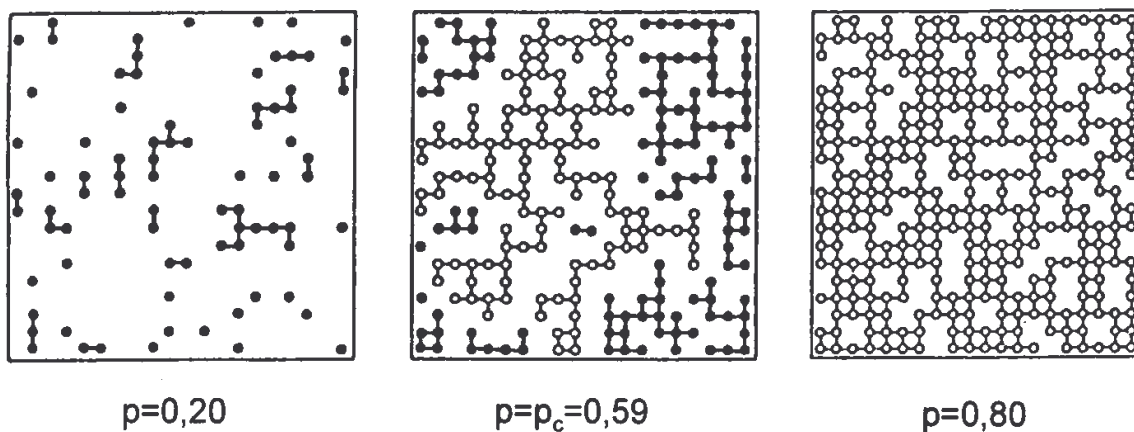


Abbildung 3.6: Perkolation auf einem quadratischen Gitter für drei Besetzungswahrscheinlichkeiten (aus [20]).

Ein einfaches Modell liefert das zweidimensionale Gitter. In Abbildung 3.6 sind drei verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten dargestellt. Bei einer Besetzung von 0,2 sind gerade 20 % der Gitterplätze belegt. Diese schwarz gekennzeichneten Besetzungen bilden zum Teil zusammenhängende Strukturen. Es existieren aber keine durchgehenden Pfade. In der mittleren Darstellung existiert genau ein Pfad quer durch das zweidimensionale Gitter. Die zugehörigen Besetzungen des Pfades sind mit ringförmigen Symbolen dargestellt, während die separierten Strukturen bzw. Besetzungen weiterhin schwarz gekennzeichnet sind. Ein durchgehender Pfad ist gerade bei der kritischen Besetzung p_c der Fall. Für ein zweidimensionales Gitter liegt p_c bei 0,59. Allerdings ist diese Größe keine universelle Konstante, sondern hängt von der Gitterstruktur und der Dimension, also der Anzahl möglicher Nachbarn eines besetzten Gitterplatzes, ab. Bei Besetzungsgraden oberhalb von p_c existieren zahlreiche Leitungspfade. Als infiniter Cluster wird die Agglomeration besetzter Stellen bezeichnet, die den durchgehenden Pfad bildet.

Ab dem kritischen Besetzungsgrad p_c besteht eine Wahrscheinlichkeit, dass alle besetzten Stellen gerade diesem infiniten Cluster angehören. Diese Wahrscheinlichkeit wird als Perkolationswahrscheinlichkeit bezeichnet und kann zwischen null und eins variieren. Bei dem maximalen Besetzungsgrad eins sind alle Gitterplätze belegt, und somit gehören auch alle besetzten Stellen dem infiniten Cluster an und die Perkolationswahrscheinlichkeit ist dementsprechend genau eins. Gleichung (3.51) beschreibt die Entwicklung der Perkolationswahrscheinlichkeit für $p > p_c$ [20]. Für $p < p_c$ beträgt die Perkolationswahrscheinlichkeit Null. Die linke Darstellung in Abbildung 3.7 beschreibt diese Entwicklung.

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta, \text{ für } p > p_c \quad (3.51)$$

β ist der kritische Exponent für die Perkolationswahrscheinlichkeit P_∞ . Zudem ist β eine universelle Größe und nur abhängig von der Raumdimension d .

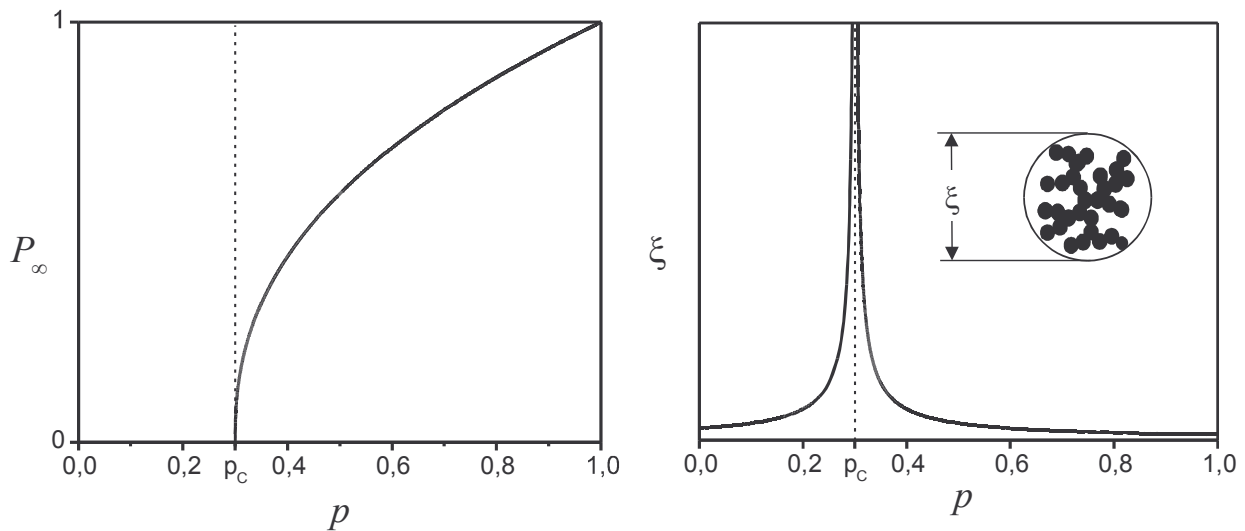


Abbildung 3.7: Perkolationswahrscheinlichkeit P_∞ und Korrelationslänge ξ in Abhängigkeit des Besetzungsgrads p (aus [20]).

Eine weitere Größe der Perkolations-theorie ist die Korrelationslänge ξ . Diese gibt die maximale Längenskala der Selbstähnlichkeit eines Clusters an. Unterhalb der kritischen Besetzung p_c gibt ξ den Durchmesser des größten finiten Clusters auf dem Gitter wieder. Oberhalb von p_c ist ξ der Durchmesser der fraktalen Einheitszelle im infiniten Cluster. Für die Korrelationslänge ξ ergibt sich folgende Gleichung [20]:

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}, \text{ für } p < p_c \text{ und } p > p_c \quad (3.52)$$

Wobei ν der kritische Exponent für die Korrelationslänge ξ ist. Dieser Exponent ist ebenfalls eine universelle Größe und nur abhängig von der Raumdimension d . Abbildung 3.7 (rechts) beschreibt die Entwicklung von ξ abhängig von dem Besetzungsgrad. Aus den beiden Exponenten ergibt sich die fraktale Dimension eines Clusters. Als universelle fraktale Dimension folgt:

$$d_f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (3.53)$$

Hierbei ist d die Raumdimension. Im dreidimensionalen Raum mit $d = 3$, der den Dimensionen eines realen Materials entspricht, beträgt die fraktale Dimension $d_f = 2,5$ [178, 179].

Die Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{dc} des Perkulationsnetzwerks aus leitenden Teilchen ist proportional zur Anzahl der Teilchen oberhalb der kritischen Besetzung p_c . Unterhalb von p_c existiert kein Netzwerk und somit keine Leitfähigkeit. Zudem ist σ_{dc} invers proportional zur Clustergröße ξ [20].

$$\sigma_{dc} \sim (p - p_c)^\mu \sim \xi^{-\mu/\nu}, \text{ für } p > p_c \quad (3.54)$$

Der kritische Exponent μ hängt von der fraktalen Struktur des Clusters ab und kann für dreidimensionale Gitter als $\mu \approx 2$ betrachtet werden [178, 179]. Je größer somit ein Cluster ist, um so geringer wird seine Leitfähigkeit ausfallen. Dies erklärt sich mit der statistischen Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger in einem großen Cluster einen weiteren Weg in den fraktalen Strukturen eines unendlichen Clusters zurücklegen muss, um diesen zu durchqueren, als in einem kleinen Cluster. Aus Gleichung (3.52) ergibt sich die Korrelation zwischen Clustergröße und Besetzungsgrad. Für einen höheren Besetzungsgrad, der entsprechend den Voraussetzungen oberhalb der kritischen Besetzung p_c liegen muss, resultiert nicht nur aus der höheren Anzahl der Leitungspfade, sondern auch durch die kleineren Cluster eine höhere Leitfähigkeit. Allerdings kann, wie das nächste Kapitel zeigen wird, nicht immer ein signifikanter Anstieg für σ_{dc} beobachtet werden.

3.2.2 *Perkulationsschwelle bei rußgefüllten Elastomeren*

Rußaggregate in einem Elastomer entsprechen leitenden Partikeln in einer isolierenden Matrix. Somit kann das Modell der Perkulationstheorie auf rußgefüllte Elastomere übertragen werden, und die kritische Besetzung p_c aus dem vorherigen Kapitel ist beim rußgefüllten Elastomer der Zustand, bei dem genau ein Leitungspfad existiert [20]. Dieser Übergang vom Nichtleiter zum Leiter wird Perkulationsschwelle genannt. In der Theorie wäre ein abrupter Übergang, wie bei einer Stufenfunktion, zu erwarten. Die Praxis zeigt aber ein anderes Verhalten [15].

In Abbildung 3.8 wird die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} in Abhängigkeit des Füllstoffanteils für zwei Füllstoffreihen gezeigt. Als Trägermatrix dient ein Styrolbutadienkautschuk des Typs VSL2525-0, der in dieser Arbeit für die meisten Proben verwendet wurde. Der Füllstoff ist in Abbildung 3.8 (a) ein Ruß des Typs N234, der nach Kapitel 2.4.3 eine Partikelgröße von etwa 20 nm und eine mittlere Strukturierung der primären Aggregate aufweist. Für Füllgrade $\Phi < 0,1$ liegt die gemessene Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} bei etwa 10^{-14} S/cm, also auf einem Niveau, das auch für das ungefüllte Elastomer ($\Phi = 0$) gefunden wird. Bei diesen Füllgraden ist das Material ein Nichtleiter, und der beigefügte Ruß beeinflusst σ_{dc} nicht. Für $\Phi > 0,15$ liegt σ_{dc} auf einem fast konstanten Niveau von etwa 10^{-5} S/cm. Ein Wert, der deutlich oberhalb der Grenze von 10^{-8} S/cm für leitfähige Materialien liegt. Das, wie obig erwähnt, kein stufenförmiger Übergang zu finden ist, begründet sich in der wachsenden Anzahl an Leitungspfaden und deren Verteilung in der Trägermatrix. Ein einzelner Leitungspfad, der zudem mit vielen Umwegen die isolierende Matrix durchquert, besitzt entsprechend eines dünnen langen Drahts einen höheren Widerstand als zahlreiche Leitungspfade, die außerdem nur kürzere Wege im Elastomer benötigen, und vergleichbar mit einem dicken kurzen Draht sind. Die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit eines Elastomers berück-

sichtigt nur die äußere Probengeometrie, so dass der höhere Widerstand der Leitungspfade eine geringere spezifische Leitfähigkeit zur Folge hat. Erst ab einer ausreichenden Anzahl an Leitungspfaden wird ein konstantes Niveau für σ_{dc} erreicht.

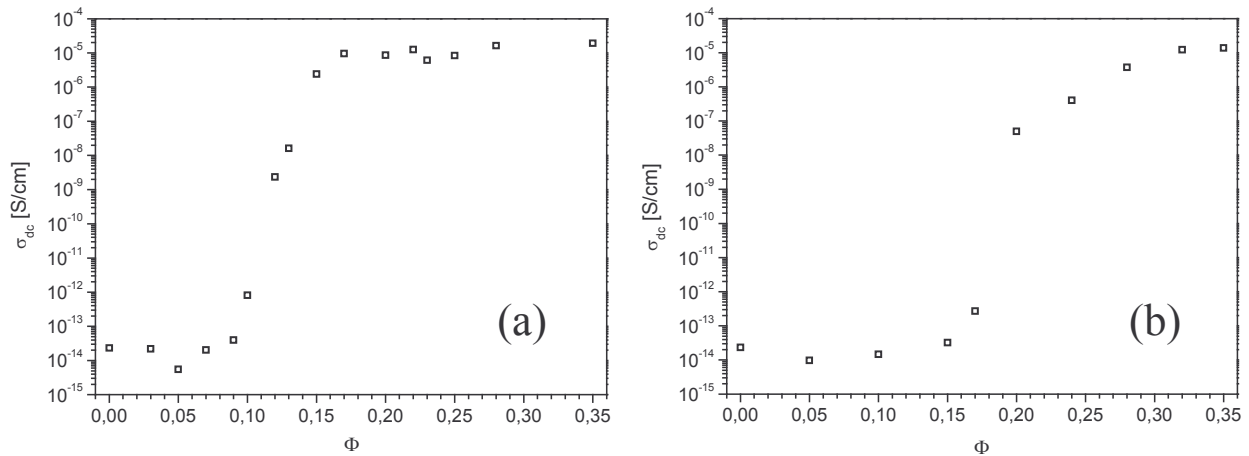


Abbildung 3.8: Spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} in Abhängigkeit des Füllstoffanteils Φ (als Volumenbruch) für einen Styrolbutadienkautschuk des Typs VSL2525-0 mit (a) Ruß N234 und (b) Ruß N550.

In der Perkolationsstheorie hängt die kritische Besetzung nur von der Gitterstruktur und der Dimension ab, also ob ein besetzter Gitterplatz z.B. vier Nachbarn wie in Abbildung 3.6 besitzt, und ob eine zweidimensionale Fläche oder ein dreidimensionaler Raum betrachtet wird. Die Perkolationschwelle realer dreidimensionaler Materialien wird hingegen durch weitere Aspekte beeinflusst. Abbildung 3.8 (b) zeigt die spezifische Leitfähigkeit σ_{dc} in Abhängigkeit des Füllstoffanteils für den gleichen Elastomer mit einem anderen Ruß. Beim N550 besitzen die Partikel einen Durchmesser von etwa 40 nm, und sind damit größer als beim N234. Die Perkolationschwelle Φ_c kann hier im Bereich zwischen $\Phi = 0,17$ und $0,2$ beobachtet werden. Auch ist das Niveau für $\Phi > 0,2$ nicht konstant, sondern steigt weiter an. Die Struktur der Rußaggregate und die Größe der Partikel sind somit für die materialspezifische Perkolationschwelle entscheidend. Übertragen auf das quadratische Gitter aus Abbildung 3.6 muss ein Gitterplatz zwar besetzt sein, um einen Leitungspfad entstehen zu lassen. Eine stark verzweigte Struktur aus kleinen Partikeln kann dies aber genauso gut bewirken wie eine hypothetisch massive Kugel. Bei der gleichen Menge an Füllstoff kann mit kleineren Partikeln und feiner strukturierten Primäraggregaten eine größere Anzahl an Gitter- bzw. Matrixplätzen belegt werden, als mit größeren Partikeln und kompakteren Strukturen. Dies bewirkt eine Verschiebung der Perkolationschwelle trotz der gleichen Menge an Füllstoff. Auch weitere Einflüsse, wie das umgebende Elastomer und die Dispersion des Füllstoffs, können die Perkolationschwelle beeinflussen, so dass die Perkolationschwelle eine materialspezifische Größe eines rußgefüllten Elastomers bildet [172-174]. Den Einfluss der verwendeten Rußsorten auf die Perkolationschwelle zeigen verschiedene Arbeiten [13, 173, 177]. Auch dort wird eine Verschiebung der Perkolationschwelle zu niedrigeren Füllgraden gefunden, wenn feinere Ruße im gleichen Elastomer verwendet werden. Auch die Trägermatrix kann im erheblichen Umfang die Perkolations-

schwelle verschieben [180]. Die Existenz einer Perkolationsschwelle ist kein reines Ruß- bzw. Elastomerphänomen. Auch andere Polymere und Füllstoffe weisen diesen Übergang zwischen Isolator und Leiter auf, wie ein Beispiel mit Polyethylen-Oxid als isolierende Matrix und Polypyrrol als leitenden Füllstoff zeigt [181].

Während unterhalb der Perkolationsschwelle Φ_c die aus reinen Elastomeren bekannten Ladungstransporte stattfinden (Kapitel 3.1.3), wird die Leitfähigkeit σ_{dc} oberhalb von Φ_c von dem Rußnetzwerk dominiert. Bei einem Unterschied von circa zehn Dekaden in der Leitfähigkeit, wie die beiden Grafiken zeigen, können die Ladungsträger im Elastomer vernachlässigt, und das Elastomer auf seine Rolle als Isolator reduziert werden. Die entsprechende Diskussion hierzu erfolgt in Kapitel 3.2.3 über den Einfluss von Bound-Rubber auf die Leitfähigkeit. Oberhalb der Perkolationsschwelle Φ_c hängt σ_{dc} von der Anzahl der Leitungspfade ab. Eine Beschreibung von σ_{dc} ist mit dem Potenzgesetz möglich, wobei die Gleichstromleitfähigkeit mit wachsender Netzwerkkonzentration $\Phi - \Phi_c$ zunimmt [178, 179]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \left(\frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c} \right)^\mu, \quad \text{für } \Phi > \Phi_c \quad (3.55)$$

Hier bezeichnet σ_0 den Limes der Leitfähigkeit für $\Phi = 1$, und μ ist der Perkolationsexponent. Beispiele hierzu zeigen die blauen Anpassungskurven in Abbildung 3.9.

Der Quotient in Gleichung (3.55) wird aus dem Abstand des Füllstoffanteils Φ von der Perkolationsschwelle Φ_c und dem Bereich des leitfähigen Füllstoffanteils $1 - \Phi_c$ gebildet. Hierbei repräsentiert 1 den maximalen Füllstoffanteil, so dass die Probe nur aus Füllstoff bestehen würde, und die Perkolationsschwelle Φ_c das untere Limit der Füllstoffmenge, unterhalb der die Leitfähigkeit bis auf Isolatorniveau abfällt. Der Exponent μ beschreibt die Stärke der Krümmung der Anpassungskurve. Der Exponent μ ist dementsprechend bei einem sehr abrupten Rückgang der Leitfähigkeit, wie in Grafik (a) gezeigt, geringer als in den Fällen, wo auch oberhalb der Perkolationsschwelle ein Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet werden kann. Dieser weitergehende Anstieg kann in den Grafiken (b) bis (d) gefunden werden. Zusammenfassend gibt Gleichung (3.55) nur den Verlauf in und oberhalb der Perkolationsschwelle wieder. Unterhalb liegt die verbliebende Leitfähigkeit fast auf einem Niveau und wird kaum durch den auch hier vorhandenen Füllstoff beeinflusst. Gleichung (3.55) beschreibt somit nur die füllstoffinduzierte Leitfähigkeit.

Zwei wesentliche Parameter können den Anpassungskurven entnommen werden, die für die vier untersuchten Füllstoffreihen in Abbildung 3.9 dargestellt sind. Beim SBR des Typs VSL2525-0 mit N234 aus Grafik (a) beträgt der Perkolationsexponent $\mu \approx 0,75$ und die ermittelte Perkolationsschwelle $\Phi_c \approx 0,130$. Die drei weiteren Elastomere beinhalten jeweils den Ruß N550. Für den in Grafik (b) gezeigten VSL2525-0 mit N550 konnte ein $\mu \approx 3,5$ und ein $\Phi_c \approx 0,168$ ermittelt werden. Die Absenkung der Perkolationsschwelle Φ_c von 0,168 auf 0,130 für die kleineren Partikel ist nicht unwesentlich. Die Grafiken (c) und (d) zeigen einen BR mit N550 ($\mu \approx 2,6$ und $\Phi_c \approx 0,169$) und einen SBR des Typs VSL5025-0 mit N550 ($\mu \approx 1,8$ und $\Phi_c \approx 0,167$). Für alle drei Elastomere mit Ruß N550 ist Φ_c weitestgehend identisch. Für den Perkolationsexponent μ konnten Zahlenwerte ge-

funden werden, die sehr stark um einen für die Perkolationstheorie angenommenen universellen Wert von $\mu \approx 2$ fluktuieren. Dies legt, wie in [182] von M. Klüppel beschrieben, ein nicht universales Verhalten von μ nahe.

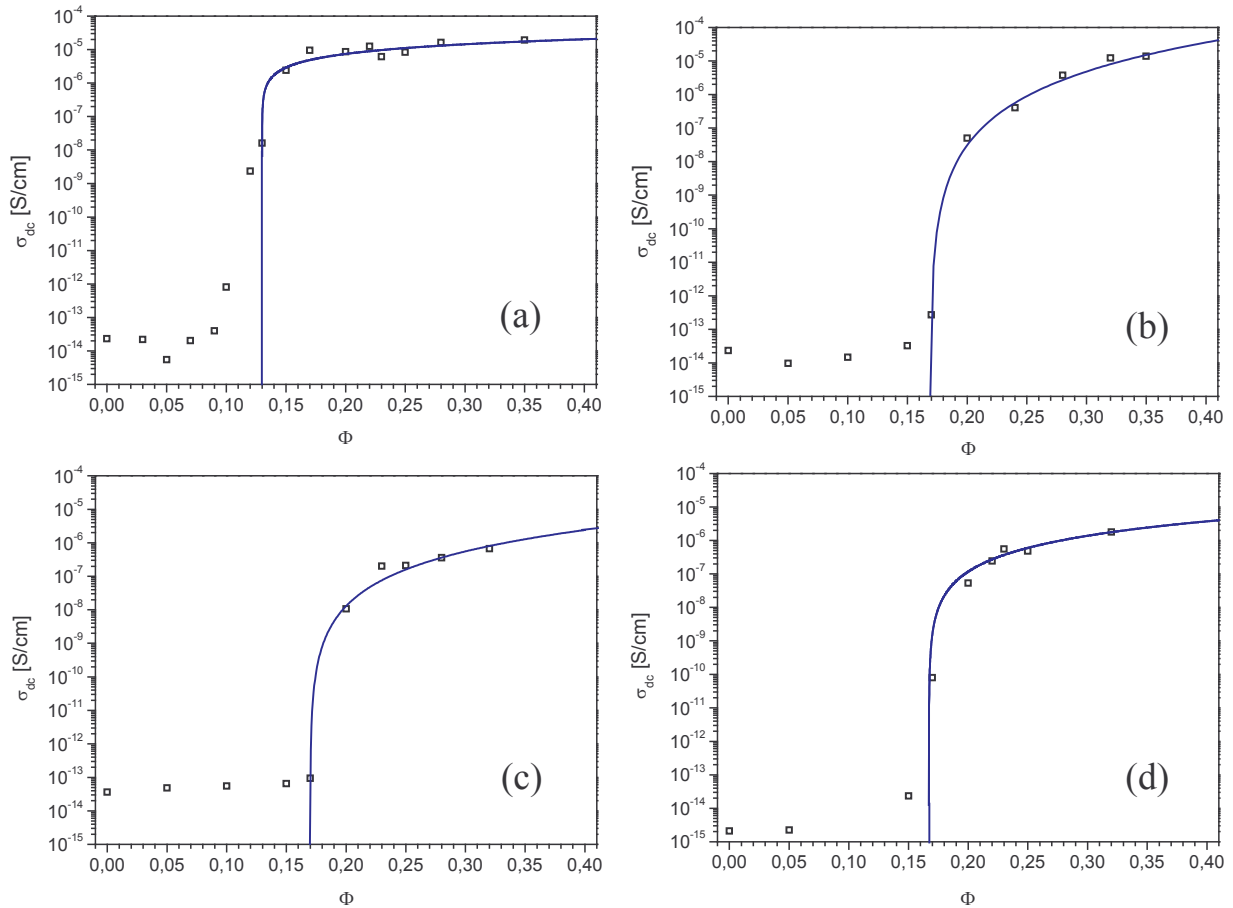


Abbildung 3.9: Spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} in Abhängigkeit des Füllstoffanteils Φ (als Volumenbruch) für einen Styrolbutadienkautschuk des Typs VSL2525-0 mit (a) Ruß N234 und (b) Ruß N550, außerdem ein (c) Butadienkautschuk mit N550 und ein (d) Styrolbutadienkautschuk des Typs VSL5025-0 mit N550. Blau eingezeichnet ist die jeweilige Anpassungskurve nach Gleichung (3.55).

Vergleichbare Ergebnisse liefert eine Publikation von O'Farrell et al. [173], in der allerdings andere als hier verwendete Kombinationen aus Elastomeren und Rußsorten genutzt worden sind. Die Variationsmöglichkeit der verschiedenen Elastomertypen und Rußsorten ist sehr umfangreich. Für einen Emulsions-Styrolbutadienkautschuk (E-SBR) sind dort acht Rußsorten von N110 bis N774 verwendet worden, wobei ebenfalls mit wachsender Größe der Rußpartikel die gefundene Perkolationschwelle zu höheren Füllstoffanteilen verschoben ist. Die Werte von Φ_c steigen von 0,091 bis auf 0,185 an. Im Gegensatz zu der unveränderten Perkolationschwelle von $\Phi_c \approx 0,17$ bei den drei obig untersuchten Elastomeren mit Ruß N550 variieren die sechs von O'Farrell et al. [173] untersuchten Elastomere mit N660 zwischen 0,129 und 0,193. Allerdings finden sich auch dort zwei Elastomere mit N660, die ein fast identisches Φ_c aufweisen. Der Perkolationsexponent μ aus [173] variiert zwi-

schen 2,7 und 10,6. In diesem Bereich liegen auch ungefähr die Exponenten der Anpassungskurven aus den Grafiken (b) bis (d). Die Ergebnisse der Grafik (a) weichen von dieser Systematik ab, vermutlich eine Folge des Versuchs alle Messpunkte oberhalb der Perkolationschwelle zu berücksichtigen.

Ziel dieser Exkursion über das Perkolationsverhalten bei rußgefüllten Elastomeren war es, die Bedeutung der Perkolationschwelle für die Leitfähigkeit aufzuzeigen. Unterhalb dieser Grenze ist das rußgefüllte Elastomer ein Isolator und unterscheidet sich kaum von einem Elastomer ohne leitfähigen Füllstoff. Oberhalb der Perkolationschwelle wechselt das Elastomer zu einem leitfähigen Werkstoff, der vor allem durch den sogenannten „bound rubber“ beeinflusst wird, wie das folgende Kapitel aufzeigen wird.

3.2.3 Einfluss von Bound-Rubber auf die Leitfähigkeit

Die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer beeinflusst maßgeblich die Materialeigenschaften von Elastomeren. Dies zeigt sich insbesondere in der Spannungserweichung und dem Hystereseverhalten einer Probe [115]. Entscheidend für die Wechselwirkungen zwischen dem Füllstoff und der umgebenden Elastomermatrix ist der sogenannte Bound-Rubber. Als Bound-Rubber wird eine Polymerschicht bezeichnet, die quasi eine Hülle um die primären Rußaggregate bildet. Die Polymerketten des Bound-Rubbers sind fest mit dem Füllstoff verbunden, und sind auch nicht mit Lösungsmitteln extrahierbar. Zur Entstehung von Bound-Rubber kann z.B. Polymeradsorption am Füllstoff, Reaktion von Polymerradikalen mit dem Füllstoff oder auch physikalische Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Elastomermatrix beitragen. Bei einer Herauslösung des Füllstoffs aus der umgebenden Elastomermatrix verbleibt der Bound-Rubber beim Füllstoff, und kann als Massenzuwachs nachgewiesen werden. Aus der Menge des Bound-Rubbers und der Oberfläche der Aggregate ergeben sich durchschnittliche Schichtdicken von 10 nm für den Bound-Rubber. Der Bound-Rubber-Anteil am Elastomer hängt von der Größe der Füllstoffoberfläche ab und steigt mit dieser an. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Oberflächenaktivität des Füllstoffs [183-187].

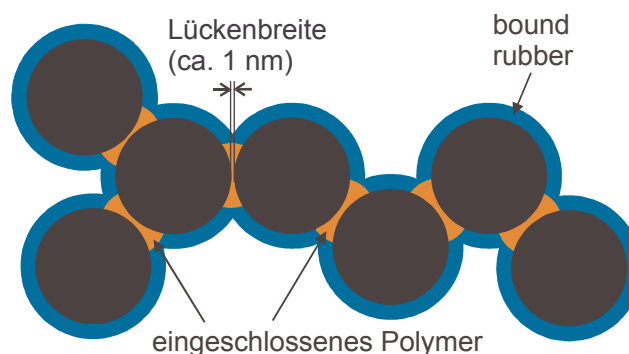


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung von Bound-Rubber an Rußaggregaten in Elastomeren.

Ein Modell zu diesen Vorstellungen liefert Abbildung 3.10, das auf dem Elastomerschalenmodell beruht [188, 189]. Die Rußaggregate werden vereinfacht als schwarze kugelförmige Objekte dargestellt. Die tatsächliche Geometrie ist eine feste Aggregation von Rußpartikeln mit einer von der

Rußsorte abhängigen Strukturierung. Diese wurde in Kapitel 2.4 beschrieben und durch die TEM-Aufnahme in Abbildung 2.5 wiedergegeben. Der blau dargestellte Bound-Rubber (B-R) umgibt diese primären Rußaggregate wie eine Hülle und verhindert einen direkten Kontakt des leitfähigen Füllstoffs. Bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von 10 nm für den Bound-Rubber sollte eine erheblich niedrigere Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen resultieren, als die teilweise hohen Leitfähigkeiten erwarten lassen. Die exponentielle Abhängigkeit der Tunnelströme von der Breite der Potentialbarriere indiziert geringere Abstände zwischen den Rußaggregaten. Der Aufbau des Bound-Rubbers bestätigt diese Erwartungshaltung. Die Polymerketten, die mit dem Füllstoff verbunden sind, umgeben die Aggregate und sind mit den Polymerketten der Elastomermatrix verhakht. Mit zunehmendem Abstand von der Füllstoffoberfläche sinkt die Wahrscheinlichkeit B-R-Polymerketten anzutreffen, stattdessen nimmt der Anteil der Polymerketten der Elastomermatrix zu. Dementsprechend bildet der B-R eine Übergangszone zwischen Füllstoff und Trägermatrix. Die Raumdichte der B-R-Polymerketten ist nahe der Oberfläche sehr hoch, während die äußeren Bereiche von einem benachbarten Rußaggregat (inklusive dessen Bound-Rubber) verdrängt werden können. Hieraus resultieren geringere Lückenbreiten, die Größenordnungen von ca. 1 nm besitzen, und höhere Tunnelwahrscheinlichkeiten erlauben. Der zwischen den Rußaggregaten eingeschlossene Bound-Rubber sorgt für die Bindung der unabhängigen primären Rußaggregate aneinander und ist entscheidend für die Verstärkung der Zugfestigkeit des gesamten Materials.

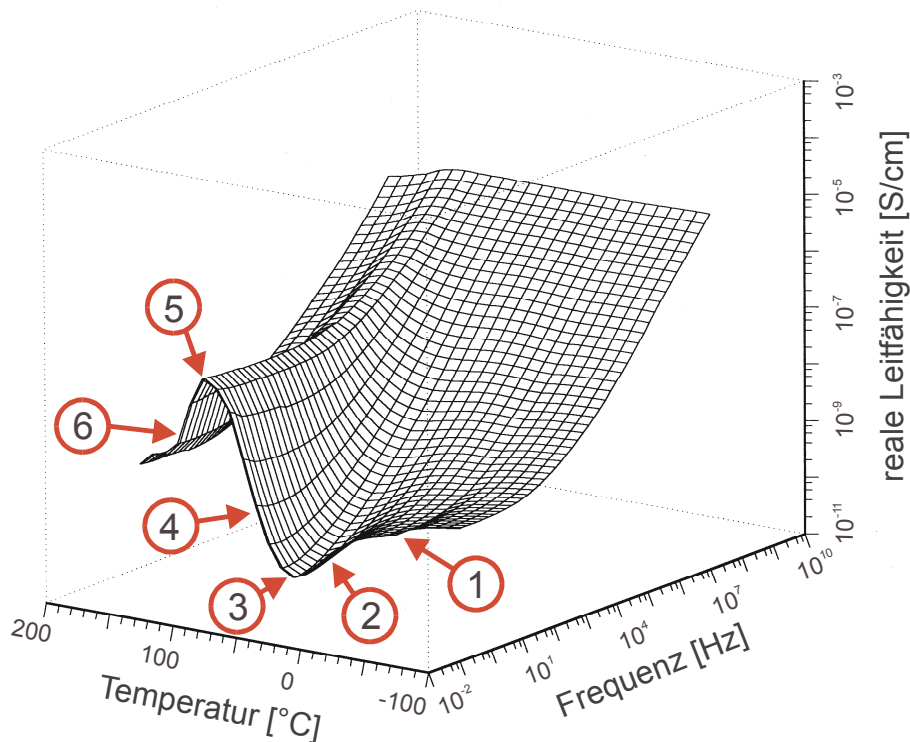


Abbildung 3.11: Ladungstransporte am Beispiel eines Styrolbutadienkauchschuks (VSL2525-0) mit 40 phr Ruß N330, markante Bereiche sind gekennzeichnet.

Ein Nachweis der Existenz des eingeschlossenen Polymers ist mittels dielektrischer Messungen möglich. Ein Beispiel hierzu wird in Abbildung 3.11 gezeigt. Die reale Leitfähigkeit wird in Ab-

hängigkeit der Temperatur und der Frequenz dargestellt. Interessant ist für diese Betrachtungen vor allem das sogenannte Gleichstromplateau, bei dem die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz stabil bleibt. Die wichtigsten Bereiche sind in der Grafik markiert. Bei niedrigen Temperaturen, mit (1) gekennzeichnet, findet sich nur ein leichter Rückgang der realen Leitfähigkeit σ' . Oberhalb der Glasübergangstemperatur dieses Elastomers, der etwa bei -45 °C liegt, fällt σ' stark ab (2). Ein Minimum wird bei 10 °C erreicht (3), wobei die Leitfähigkeit auf 10^{-10} S/cm abgefallen ist. Ein sehr starker Anstieg von σ' erfolgt bei (4), wobei nach einem Maximum (5) bei 100 °C mit etwa 10^{-7} S/cm die Leitfähigkeit sehr schnell absinkt (6).

Ein leitfähiger Rußpfad durch das Elastomer ohne isolierende Lücken würde ein anderes Bild liefern. Die Leitfähigkeit würde erst bei höheren Temperaturen durch eine thermische Unordnung der Elektronen und der daraus resultierenden gegenseitigen Behinderung leicht absinken. Auch eine Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit würde nicht existent sein. Die gemessenen Leitfähigkeiten liegen weit oberhalb der Werte für einen ungefüllten Elastomer, die sich bei etwa 10^{-14} bis 10^{-15} S/cm befinden, wie Vergleichsmessungen zeigen. Die Höhe dieser Leitfähigkeit und deren Entwicklung deuten auf eine Kombination von Leiter und Isolator hin, wobei die vorhandene Potentialbarriere durch den Isolator nicht zu groß sein kann, da ansonsten die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungstransport durch die isolierenden Bereiche sehr gering wäre. Das lokale Minimum und Maximum bei der Leitfähigkeit ist zudem ein Indiz für die Existenz zweier Arten von Ladungstransport. Im Bereich von (1) dominieren quantenmechanische Tunnelprozesse. Der mittlere Abstand zwischen den leitfähigen Rußaggregaten darf dementsprechend nicht zu groß sein, um eine ausreichende Tunnelwahrscheinlichkeit zu erlauben. Zu große mittlere Abstände zwischen den Rußaggregaten sind z.B. unterhalb der Perkolationsschwelle der Fall. Die Leitfähigkeit liegt dann um mehrere Dekaden niedriger, wie in Abbildung 3.9 gezeigt wurde. Auch ein direkter Kontakt der primären Rußaggregate verbietet sich, denn im gegenteiligen Fall läge die Leitfähigkeit im Bereich für reinen Ruß. Somit wird der aus chemischen Analysen bekannte Bound-Rubber in den Engstellen zwischen dem Ruß zwar komprimiert, aber nicht vollständig verdrängt.

Unterhalb der Glastemperatur T_g ist das Elastomer verglast, und die Ausdehnung des Materials mit steigender Temperatur ist nur gering. Oberhalb der T_g dehnt sich die Probe mit steigender Temperatur aus. Dies führt zu einer Streckung des Rußnetzwerks und damit zu einer Dehnung der isolierenden Lücken. Durch den exponentiellen Zusammenhang zwischen Lückenbreite und Tunnelwahrscheinlichkeit sinkt der Tunnelstrom auch bei einer geringfügigen Zunahme der mittleren Lückenbreite sichtbar ab. Im Bereich (2) der dreidimensionalen Grafik kann dieses Verhalten beobachtet werden. Würden die Tunnelströme der einzig wirksame Ladungstransport in diesem System sein, müsste die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur und der daraus resultierenden wachsenden Lückenbreite weiter abfallen. Bei (3) liegt aber ein lokales Minimum vor, dem ein sehr schneller Anstieg (4) der Leitfähigkeit folgt. Dieses Verhalten weist auf einen thermisch abhängigen Ladungstransport hin. Durch eine thermische Anregung der Elektronen ist es diesen möglich die wachsenden Lücken zu überspringen. Die Potentialbarriere wächst aber schneller an, als die aus der thermischen Anregung resultierende Energie der Elektronen, so dass auch dieser Ladungstransport ein Maximum (5) aufweist und zunehmend absinkt (6). Bei rußgefüllten Elastomeren können somit zwei dominierende Arten von Ladungstransport angenommen werden. Bei niedrigen Temperaturen, in Abbildung 3.11 ist dies unter etwa 0 °C der Fall, dominieren quantenmechanische Tunnelprozes-

se. Bei höheren Temperaturen, die eine ausreichende thermische Anregung der Elektronen gewährleisten, kann ein Elektronenhüpfen über die Potentialbarriere gefunden werden.

Die Abhängigkeit der realen Leitfähigkeit vom mittleren Abstand der primären Rußaggregate ermöglicht eine Analyse der morphologischen Strukturen von rußgefüllten Elastomeren. Durch die Betrachtung der aus Tunnelströmen und Elektronenhüpfen resultierenden Leitfähigkeit sind Veränderungen in nanoskopischen Längenskalen analysierbar [190-192]. In einer Arbeit von M. Kryszewski et al. [193] wird der Ladungstransport von dotierten rein organischen Polymeren beschrieben, die eine metallähnliche Leitfähigkeit aufweisen. Der spezifische Widerstand wurde dort mit einer aus metallischer Leitung und dem quantenmechanischen Ladungstransport resultierenden Summe beschrieben. Bei rußgefüllten Elastomeren kann dagegen die metallische Leitung in den Rußaggregaten vernachlässigt werden, da der Ladungstransport über die gesamte Probe maßgeblich durch den größten Widerstand der polymeren Lücken zwischen den leitenden Ruß gesteuert wird.

3.2.4 Quantenmechanische Tunnelprozesse

Rußnetzwerke im Elastomer bilden oberhalb der Perkolationschwelle eine Reihenschaltung aus Leitern und Isolatoren. Der Isolator kann durch eine Potentialbarriere wie in Abbildung 3.12 beschrieben werden.

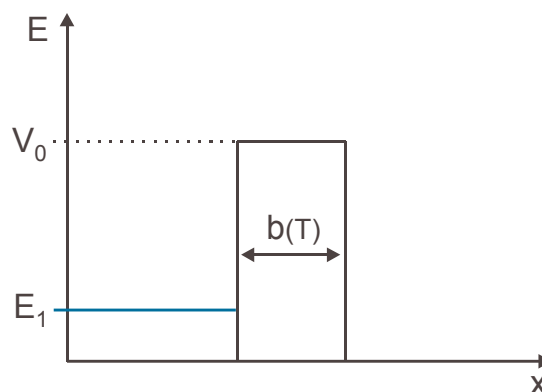


Abbildung 3.12: Schema einer Potentialbarriere der Höhe V_0 und einer Teilchenenergie $E_1 < V_0$.

Nach der klassischen Mechanik kann ein Ladungsträger mit der Energie $E_1 < V_0$ diese Barriere nicht überwinden. Nach diesen klassischen Vorstellungen könnte kein Ladungstransport bei den hier untersuchten Rußleitungspfaden stattfinden. Die Quantenmechanik erlaubt dagegen das Durchdringen der Barriere durch ladungstragende Teilchen. Bei diesem als quantenmechanischer Tunnelprozess bekannte Effekt besitzt ein Teilchen eine gewisse Wahrscheinlichkeit eine Barriere endlicher Breite und Höhe zu durchdringen. Durch den Welle-Teilchen-Dualismus kann das Elektron als Welle mit der Amplitude A_1 betrachtet werden, die in die Barriere eindringt, wobei die Amplitude zunehmend absinkt. Ist die Barriere endlich, wird die Welle nach dem Austritt eine Amplitude A_2 besitzen. Hieraus resultiert eine Transmissionswahrscheinlichkeit P . Für den Fall $E_1 > V_0$ ist die Teilchenenergie höher als die Potentialbarriere und es wäre $P = 1$.

Eine Lösung ist mit der zeitunabhängigen, eindimensionalen Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \cdot \varphi(x) = E \cdot \varphi(x) \quad (3.56)$$

und der semiklassischen WKB-Näherung, benannt nach Wentzel, Kramers und Brillouin,

$$\varphi(x) = \frac{\text{const.}}{\sqrt{|p(x)|}} \cdot \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \cdot \int dx \cdot p(x) \right) \quad (3.57)$$

möglich.

Für den Fall der Potentialbarriere mit $V_0 > E_1$ beträgt die Wellenzahl [194]:

$$k(x) = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot [V(x) - E]}}{\hbar} \quad (3.58)$$

wobei der Zusammenhang zwischen Impuls p und Wellenzahl k durch das Plancksche Wirkungsquant \hbar gegeben ist:

$$p(x) = \hbar \cdot k(x) \quad (3.59)$$

und die WKB-Näherung aus Gleichung (3.57) für eine nur von links auf die Barriere zulaufende Welle folgend vereinfacht werden kann [194]:

$$\varphi(x) = \frac{A}{\sqrt{|k(x)|}} \cdot \exp\left(- \int_{x_1}^{x_2} dx' \cdot k(x') \right) \quad (3.60)$$

Der Eintrittspunkt der Welle in die Barriere liegt bei x_1 und der Austrittspunkt bei x_2 . Für eine positive Barrierenbreite ist $x_1 \leq x_2$, und die Exponentialfunktion ist maximal eins. Für die um den Vorfaktor normierte Amplitude am Austrittspunkt x_2 ergibt sich [194]:

$$t \approx \exp\left(- \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot k(x) \right) \quad (3.61)$$

Die Transmissionswahrscheinlichkeit für ein Teilchen die Barriere zu durchtunneln, wird als Penetrabilität P bezeichnet und beträgt [194]:

$$P = t^2 \approx \exp\left(- \frac{2}{\hbar} \cdot \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot \sqrt{2 \cdot m \cdot [V(x) - E]} \right) \quad (3.62)$$

Für eine rechteckige Potentialbarriere, wie in Abbildung 3.12 mit der Höhe V_0 und der Breite b , ergibt sich aus Gleichung (3.62) eine Transmissionswahrscheinlichkeit von:

$$P = \exp\left(- \frac{2}{\hbar} \cdot \int_0^b dx \cdot \sqrt{2 \cdot m \cdot [V_0 - E]} \right) = \exp\left(- \frac{2}{\hbar} \cdot b \cdot \sqrt{2 \cdot m \cdot [V_0 - E]} \right) \quad (3.63)$$

Die aus dem Tunnelstrom resultierende Leitfähigkeit σ_{Tunnel} errechnet sich aus der Transmissionswahrscheinlichkeit und der maximalen Leitfähigkeit bei $E = V_0$:

$$\sigma_{\text{Tunnel}} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \cdot b \cdot \sqrt{2 \cdot m_e \cdot [V_0 - E_{\text{kin}}]}\right) \quad (3.64)$$

wobei m_e die Elektronenmasse und E_{kin} die kinetische Energie eines Elektrons repräsentiert.

3.2.5 Thermisch angeregtes Elektronenhüpfen

Der zweite wesentliche Ladungstransport im Rußnetzwerk kann in Abbildung 3.11 bei Temperaturen ab etwa 10 °C beobachtet werden. Dieser Effekt wird als thermisch angeregtes Elektronenhüpfen bezeichnet.

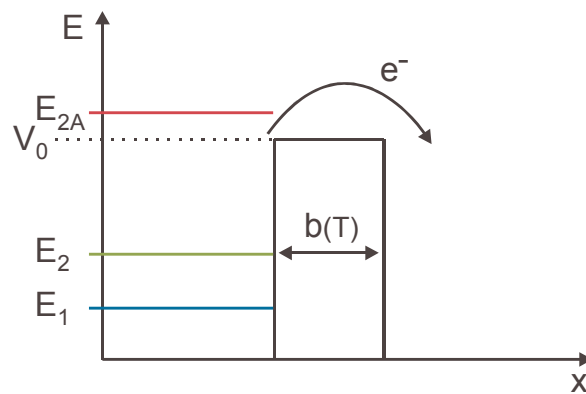


Abbildung 3.13: Thermisch angeregtes Elektronenhüpfen über eine Potentialbarriere.

Bei einer Temperatur T_1 besitzt ein Elektron die kinetische Energie E_1 . Durch eine Erhöhung der Temperatur auf T_2 steigt die Geschwindigkeit V_e des Elektrons der Masse m_e an, so dass nach Gleichung

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot V_e^2 \quad (3.65)$$

eine neue höhere kinetische Energie resultiert. Im Grenzfall wäre $E_{\text{kin}} = V_0$ oder auch höher, und das Elektron könnte die Barriere überschreiten. Im Mittel aller Elektronen liegt bei der verwendeten Temperatur, wie in Abbildung 3.13 gezeigt, die neue kinetische Energie E_2 immer noch unterhalb der Potentialbarriere V_0 . Durch Kollisionen zwischen den Elektronen können einzelne Ladungsträger auf ein höheres Energieniveau E_{2A} gehoben werden, und haben nun die Möglichkeit die Potentialbarriere zu überspringen. Die hieraus resultierende Leitfähigkeit σ_{Hopping} kann mit

$$\sigma_{\text{Hopping}} = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,H}}{k_B \cdot T}\right) \quad (3.66)$$

beschrieben werden [195], wobei $E_{A,H}$ die notwendige Aktivierungsenergie ist, die sich aus der Differenz von V_0 und E_2 berechnet. Die Umrechnung der Raumtemperatur T in eine Energiedimension geschieht durch die Boltzmann-Konstante k_B .

3.3 Elastomerverstärkung durch Füllstoffnetzwerke

Aus der Verwendung aktiver Füllstoffe wie Ruß oder Kieselsäure resultieren, aufgrund deren komplexen Strukturen, höhere Zugfestigkeiten [196, 197]. Einen Vergleich der Zugfestigkeit für jeweils einen Elastomer des Typs L-SBR (VSL2525-0) ohne und mit Füllstoff (40 phr Ruß N330) zeigt Abbildung 3.14. Für viele industrielle Anwendungen sind aktive Füllstoffe somit ein unverzichtbarer Bestandteil. Ein weiterer positiver Einfluss des aktiven Füllstoffs sind die besseren Abriebeigenschaften, die eine längere Nutzungsdauer, insbesondere von Autoreifen, erlauben.

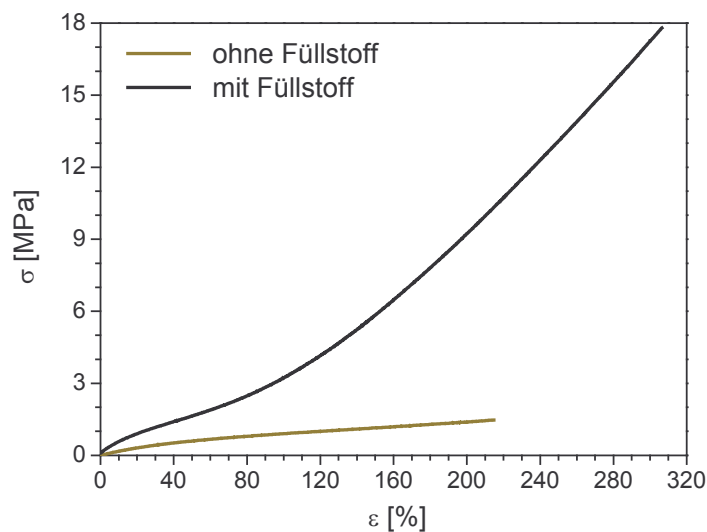


Abbildung 3.14: Vergleich von Spannungsdehnungskurven eines Elastomers (Styrolbutadienkautschuk) ohne und mit Füllstoff.

3.3.1 Cluster-Cluster-Aggregation

Die Ursachen, die zu den verbesserten Materialeigenschaften der mit Füllstoff versehenen Elastomere führen, waren lange unbekannt. Erst in den letzten Jahrzehnten wurden Theorien entwickelt, mit denen ein Verständnis der Füllstoffnetzwerke möglich ist. Nach dem Review Artikel von Heinrich und Klüppel [198] können zwei grundlegende mikromechanische Konzepte der Verstärkung, die auf einer fraktalen Beschreibung des Füllstoffnetzwerks basieren, verwendet werden. Dies sind das Links-Nodes-Blobs-Modell (LNB) [16, 17] und das kinetische Cluster-Cluster-Aggregationsmodell (CCA) [18-21]. Das CCA-Modell betrachtet die Anordnung der primären Füllstoffpartikel im Cluster mittels definierter fraktaler Strukturen. Außerdem beschreibt dieses Modell die Elastizität und Bruchmechanik derartiger Cluster unter der Einwirkung einer externen Deformation. Für das später benötigte Röhrenmodell der Gummielastizität ist das CCA-Modell wesentlich.

Das kinetische CCA-Modell basiert auf der Annahme, dass nanoskopische Füllstoffpartikel bzw. deren primäre Aggregate nicht unbeweglich in der Elastomermatrix verankert sind. Den Primäraggregaten, die aus Ruß und auch aus Kieselsäure bestehen können, ist es somit möglich um ihre

mittlere Position zufällige Bewegungen auszuführen. Die primären Aggregate stellen für den Ruß, wie in Kapitel 2.4 beschrieben wurde, die kleinste unabhängige Teilchengröße dar. Bei Fluktuationen kann es zu Kontakten mit benachbarten primären oder sekundären Aggregaten, die auch Cluster genannt werden, kommen. Da die Wechselwirkungsenergie der kolloidalen Teilchen im allgemeinen deutlich oberhalb deren Wärmeenergie liegt, entstehen durch die Kontakte aus den ursprünglich einzelnen Teilchen bzw. primären Aggregaten größere sekundäre Aggregate. Dieser Vorgang wird Cluster-Cluster-Aggregation genannt. Entscheidend für diesen Prozess ist die Teilchengröße und die Umgebungstemperatur. Polymere besitzen eine hohe Viskosität, so dass der Bewegungsraum der eingebrachten Teilchen eingeschränkt ist. Steigende Temperaturen, aber auch kleinere Teilchengrößen, bewirken eine deutlich gesteigerte Beweglichkeit, so dass ab einer Füllstoffkonzentration oberhalb des mechanischen Gelpunkts der mittlere Abstand zwischen den Teilchen kleiner als die Fluktuationslänge ist. Als mechanischer Gelpunkt wird der Füllstoffanteil bezeichnet, ab dem die Spannung über das Rußnetzwerk übertragen wird. Unterhalb des Gelpunkts ist die Elastomermatrix für die Spannungsübertragung verantwortlich [18]. Die sehr eingeschränkte Mobilität behindert in dieser Situation nicht mehr die Aggregationsmechanismen. Eine diffusionsgesteuerte Aggregation lässt nun raumausfüllende Anordnungen von CCA-Clustern in der ganzen Polymermatrix entstehen [18, 19]. Ein vergleichbares Verhalten findet sich auch bei kolloidalen Aggregationen in niedrig viskosen Medien [20, 199].

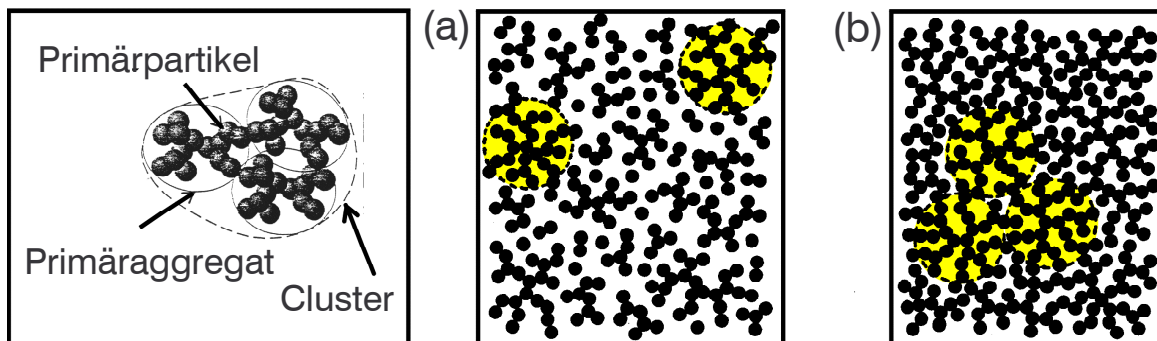


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung eines Clusters, bestehend aus Primärpartikeln und Primäraggregaten. Füllstoffcluster (gelb unterlegt) unterhalb (a) und oberhalb (b) des Gelpunkts (aus [182]).

Die schematische Darstellung rechts in Abbildung 3.15 zeigt den Aufbau eines Clusters aus Primärpartikeln und Primäraggregaten entsprechend der Beschreibungen aus Kapitel 2.4 über Ruß. Unterhalb des mechanischen Gelpunkts sind die Cluster separiert und ungeordnet konfiguriert, wobei in Abbildung 3.15 (a) jeder schwarze Punkt ein Primäraggregat symbolisiert. Gelb markiert sind einige der Cluster aus Füllstoff. Entsprechend ist auch Grafik (b) gestaltet, in der die Situation oberhalb des Gelpunkts gezeigt wird. Die Cluster sind nun raumausfüllend angeordnet und bilden selbstähnliche Strukturen aus. Der mechanische Gelpunkt, der die beiden Zustände separiert, unterscheidet sich von der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Perkolationschwelle und liegt im allgemeinen bei größeren Füllstoffanteilen [18].

Die CCA-Cluster bilden im Raum selbstähnliche Strukturen aus und besitzen eine fraktale Dimension, die aus der Literatur entnommen werden kann und $d_f \approx 1,8$ beträgt [178, 200-202]. Die fraktalen Strukturen der CCA-Cluster verhindern außerdem ein unbegrenztes Wachstum der Cluster, wenn der Füllstoffanteil oberhalb des Gelpunkts Φ_G liegt. Die Clustergröße ξ folgt aus der Bedingung, dass der Füllstoffanteil Φ_A des Clusters durch einen geometrischen Faktor mit dem globalen Füllstoffanteil Φ verknüpft ist [182]:

$$\Phi_A(\Phi) = \frac{\Phi}{N_F}, \quad \text{für } \Phi > \Phi_G \quad (3.67)$$

wobei N_F eine verallgemeinerte Flory-Zahl mit $N_F \approx 1$ ist, und ein mögliches Durchdringen von besonders feinstrukturierten Clustern berücksichtigt.

Der Füllstoffanteil Φ_A eines Clusters ergibt sich aus dem Volumen V_A der Primäraggregate eines Clusters, dividiert durch das Volumen V_C des Clusters und der angeschlossenen Umgebungsmatrix:

$$\Phi_A(\xi) = \frac{V_A}{V_C} = \frac{V_A}{\frac{\pi}{6} \cdot \xi^3} \quad (3.68)$$

wobei ξ der Durchmesser des Clusters ist, für den eine ungefähr kugelförmige Ausdehnung angenommen wird.

Das Volumen V_A aller Primäraggregate eines Clusters, inklusive der sie umgebenden Matrix, errechnet sich nach:

$$V_A = N_P \cdot (V_P \cdot \Phi_P) = N_P \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \Phi_P \quad (3.69)$$

N_P gibt die Anzahl der Primäraggregate im Cluster an und V_P das Volumen eines primären Aggregats. Das Volumen V_P beinhaltet die eigentlichen Rußpartikel und auch Elastomer, wenn der spezielle Fall für rußgefüllte Elastomere betrachtet wird. Dieses Elastomer kann sowohl innerhalb des Primäraggregats eingeschlossen sein („occluded rubber“), als auch an der Oberfläche der Rußpartikel angebunden sein („bound rubber“). Der Füllstoffanteil im Volumen eines Primäraggregats, der aus den Partikeln resultiert, wird als Φ_P definiert. V_P ist das Volumen eines näherungsweise kugelförmigen Primäraggregats mit dem Durchmesser d .

Die Anzahl der Primäraggregate N_P ergibt sich aus der Definition der fraktalen Dimension d_f und beträgt [182]:

$$N_P \cong \left(\frac{\xi}{d} \right)^{d_f} \quad (3.70)$$

Durch das Einsetzen von (3.69) in (3.68) folgt der Zusammenhang zwischen dem Füllstoffanteil des Clusters und dem Füllstoffanteil des Primäraggregats [182]:

$$\Phi_A(\xi) = \frac{N_P(\xi) \cdot d^3 \cdot \Phi_P}{\xi^3} \cong \left(\frac{d}{\xi} \right)^{3-d_f} \cdot \Phi_P \quad (3.71)$$

Die Größe d eines Primär aggregats, z.B. für Ruß, ist durch die Herstellung bedingt, wie in Kapitel 2.4 dargelegt wurde, und ist somit im Mittel aller Aggregate konstant.

Unter Einbeziehung der obigen Gleichung zu Gleichung (3.67) folgt ein Zusammenhang zwischen der globalen Füllstoffkonzentration Φ und der Clustergröße ξ :

$$\Phi(\xi) \cong N_F \cdot \left(\frac{d}{\xi} \right)^{3-d_f} \cdot \Phi_P \quad (3.72)$$

Zur Vereinfachung kann die allgemeine Flory-Zahl N_F als ungefähr eins und auch Φ_P als eins gesetzt werden. Für die mittlere Clustergröße ξ , die vom jeweiligen Füllstoffanteil Φ abhängt, folgt dann unter der Verwendung der bekannten fraktalen Dimension $d_f \approx 1,8$:

$$\xi(\Phi) \cong d \cdot \Phi^{\frac{1}{d_f-3}} = d \cdot \Phi^{-\frac{1}{1,2}} \approx d \cdot \Phi^{-0,8} \quad (3.73)$$

Ein steigender Füllstoffanteil Φ führt nach Gleichung (3.73) zu einer sukzessiven Verkleinerung der Clustergröße ξ .

3.3.2 Elastizität der Cluster

Das Kantor-Webman-Modell für flexible Füllstoffketten [203] ermöglicht eine mikromechanische Charakterisierung der Elastizität fraktaler CCA-Cluster. Es basiert auf dem Born-Gitter-Modell und verwendet Energieterme zur Beschreibung der Dehnung und Biegung zwischen den kontaktierten Aggregaten.

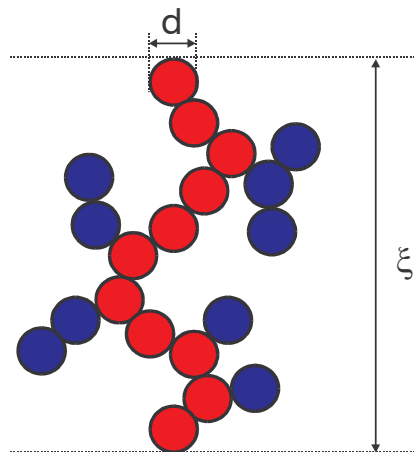


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung eines CCA-Clusters. Rot sind die primären Aggregate des elastisch wirksamen Rückgrads und blau die inaktiven Aggregate in den toten Enden gekennzeichnet. Primär aggregatgröße: d , Clustergröße: ξ .

Hierzu wird das Rückgrad vom CCA-Cluster als ein biegsamer und gekrümmter Stab betrachtet [18-20]. Tote Enden am Rückgrad können dementsprechend in diesem Modell vernachlässigt werden. Abbildung 3.16 zeigt hierzu eine schematische Darstellung. Die elastisch wirksamen primären Aggregate des CCA-Clusters sind rot gezeichnet und bilden das Rückgrad des Clusters. Die blau gezeichneten Aggregate in den toten Enden tragen nicht zur Speicherung der Dehnungs- und Biege-

energie bei. Hierzu wird vorausgesetzt, dass das CCA-Cluster-Rückgrad nahezu keine Verzweigungen aufweist [204, 205]. Der Cluster kann also mit einer molekularen Feder verglichen werden, wobei die Clustergröße ξ der Federlänge im entspannten Zustand entspricht.

Die Anzahl der Rückgradaggregate N_B beträgt [203]:

$$N_B \cong \left(\frac{\xi}{d} \right)^{d_{f,B}} \quad (3.74)$$

wobei d die durchschnittliche Größe eines Rückgradteilchens bzw. primären Rußaggregats ist. Die fraktale Dimension des Rückgrads beträgt $d_{f,B}$. Nach Meakin [204, 205] kann diese fraktale Dimension für CCA-Cluster als 1,3 betrachtet werden. Nach dem zweidimensionalen Modell von Kantor und Webman folgt für die Deformationsenergie H einer Kette aus N_B Teilchen der Länge d [203]:

$$H = \frac{F^2 \cdot N_B \cdot S_{\perp}^2}{2 \cdot G} + \frac{F^2 \cdot L_{\parallel} \cdot d}{2 \cdot Q} \quad (3.75)$$

F bezeichnet die Kraft, die auf die Enden der Rückgradskette ausgeübt wird. Außerdem gehen in die Gleichung zwei lokale elastische Konstanten ein: G beschreibt die Winkeländerung zwischen den Bindungen und Q die longitudinale Deformation der einzelnen Bindungen. Der quadratische Gyrationradius, als Projektion der Kette auf eine zweidimensionale Ebene, lautet [203]:

$$S_{\perp}^2 = \frac{1}{F^2 \cdot N_B} \cdot \sum_{i=1}^{N_B} \left[(\vec{F} \times \vec{z}) \cdot (\vec{R}_{i-1} - \vec{R}_{N_B}) \right]^2 \quad (3.76)$$

Der Vektor z ist der Einheitsvektor orthogonal zur Ebene. Der Parameter L_{\parallel} aus dem zweiten Term der Gleichung (3.75) lautet [203]:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{F^2 \cdot d} \cdot \sum_{i=1}^{N_B} (\vec{F} \cdot \vec{b}_i)^2 \quad (3.77)$$

Falls die Ketten des Rückgrads lang genug sind, kann der zweite Term aus Gleichung (3.75) vernachlässigt werden. Die Deformationsenergie H kann näherungsweise folgend berechnet werden:

$$H \approx \frac{F^2 \cdot N_B \cdot S_{\perp}^2}{2 \cdot G} = \frac{F^2}{2 \cdot k_s} \quad (3.78)$$

Die Biegekraftkonstante k_s als Proportionalitätsfaktor beträgt [203]:

$$k_s = \frac{G}{N_B \cdot S_{\perp}^2} \quad (3.79)$$

Als Kraftkonstante wird eine Federkonstante auf molekularer Ebene bezeichnet. Die dreidimensionale Umsetzung dieses für zwei Dimensionen konzipierten linearelastischen Modells kann durch einen von Lin und Lee [16, 17] vorgeschlagenen Ansatz wesentlich vereinfacht werden. Hierin werden die bestehenden Beiträge der unterschiedlichen Winkeldeformationen, die sich durch Biegung und Torsion ergeben können, durch einen Mittelwert G ersetzt, der zur Unterscheidung mit einem Strich gekennzeichnet wird.

Unter Verwendung der Gleichung (3.74) und der Vereinfachung, dass der Gyrationradius S_{\perp} ungefähr gleich der Clustergröße ξ ist, folgt für die Kraftkonstante:

$$k_S = \frac{\kappa \cdot \bar{G}}{d^2} \cdot \left(\frac{d}{\xi} \right)^{2+d_{r,B}} \quad (3.80)$$

Die Größe und Struktur des Clusters wird durch den geometrischen Faktor κ berücksichtigt, dessen Größenordnung bei ungefähr eins liegt.

Der Elastizitätsmodul für den Cluster-Rückgrad ergibt sich aus dem Quotienten der Kraftkonstante k_S und der Clustergröße ξ :

$$G_A \equiv \frac{k_S}{\xi} = \frac{\kappa \cdot \bar{G}}{d^3} \cdot \left(\frac{d}{\xi} \right)^{3+d_{r,B}} \quad (3.81)$$

Die vorgestellten Theorien zur Elastizität von Füllstoffclustern in Elastomeren gelten nur für kleine Dehnungen. Bei weitergehenden Deformationen muss auch der sukzessive Bruch der Füllstoffbindungen in das Modell einbezogen werden.

3.3.3 Bruchmechanik der Cluster

Die Betrachtung der Bruchmechanik von Füllstoffbindungen soll auch deren Fraktur mit zunehmender Deformation in ein Modell zur Spannungserweichung von füllstoffverstärkten Elastomeren einbeziehen. Nur bei geringen Dehnungen kann von einer vollständigen Elastizität der Bindungen ausgegangen werden. Mit anwachsender Deformation brechen die Bindungen zwischen den primären Füllstoffaggregaten, und die in den Cluster-Cluster-Bindungen gespeicherte Deformationsenergie wird dissipiert. Eine theoretische Beschreibung des Bruchverhaltens ist über die mechanische Äquivalenz zwischen einem Füllstoffcluster und einer Serie von zwei Molekularfedern möglich. Ein einzelner Cluster ist vergleichbar mit einer Kombination aus einer weichen Feder, die dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Elastizitätsmodul für Biege- und Torsionskräfte entspricht, und einer harten Feder, durch die eine longitudinale Dehnung der Cluster-Cluster-Bindungen beschrieben wird.

Mit wachsender Deformation wird eine kritische Separation der benachbarten Füllstoffaggregate erreicht, so dass die einzelnen Bindungen brechen. Die Einzelbindung bricht somit genau dann, wenn die Bruchdehnung ε_B der Füllstoff-Füllstoff-Bindung erreicht ist. Für den Clusterbruch muss dagegen die Bruchdehnung ε_F des gesamten Füllstoffclusters überschritten werden. Wenn die Kraftkonstante k_L der longitudinalen Deformation der Cluster-Cluster-Bindungen viel größer als die Kraftkonstante k_S der Torsions- und Biegedeformation wird, also $k_L \gg k_S$ gilt, kann die Bruchdehnung ε_F als Spannungsgleichgewicht zwischen der weichen und harten Feder folgend beschrieben werden [182]:

$$\varepsilon_F = \left(1 + \frac{k_L}{k_S} \right) \cdot \varepsilon_B \approx \frac{Q \cdot \varepsilon_B}{\kappa \cdot \bar{G}} \cdot \left(\frac{\xi}{d} \right)^{2+d_{r,B}} \quad (3.82)$$

Die Kraftkonstante k_L für die longitudinale Deformation wird durch

$$k_L = \frac{Q}{d^2} \quad (3.83)$$

wiedergegeben und die Biege-Torsions-Kraftkonstante wurde in Gleichung (3.80) beschrieben. Aus Gleichung (3.82) folgt somit eine Abhängigkeit der Bruchdehnung des Füllstoffclusters von seiner Größe. Große Cluster besitzen folglich eine höhere Dehnbarkeit als kleine Cluster. Dies begründet sich in der Fähigkeit der größeren Cluster stärkere Verbiegungen und Verdrehungen aufzunehmen, bevor sie zerreißen. Da die Füllstoffcluster in einem Elastomer keine einheitliche Größe ξ besitzen, sondern einer statistischen Verteilung unterliegen, variiert somit auch deren Bruchdehnung ε_F . Bei einer bestimmten Dehnung ε_F sind daher die Cluster schon zerbrochen, deren Größe unterhalb eines aus Gleichung (3.82) resultierenden ξ liegen. Von Friedlander et al. [206, 207] konnte eine experimentelle Bestätigung dieser elastischen Wirkung erbracht werden, in dem unter Verwendung von TEM-Aufnahmen gezeigt wurde, dass sich Aggregate, bestehend aus anorganischen Metalloxiden, unter einer anliegenden Kraft dehnen und bei Entlastung wieder zusammenziehen.

Das Bruchverhalten der Füllstoffcluster soll über die äußere Dehnung der Proben ermittelt werden. Dazu ist es notwendig einen Zusammenhang zwischen der äußeren Deformation und der lokalen Clusterdeformation zu erstellen. Bei kleinen und mittleren Deformationen der Probe werden die Spannungen direkt zwischen den benachbarten Clustern des Füllstoffnetzwerks übertragen. Somit ist die lokale Deformation $\varepsilon_{A,\mu}$ gleich der äußeren Deformation ε_μ . Ab einer Dehnung von ca. 1 % wird die Spannung über die Elastomermatrix auf die Füllstoffcluster übertragen [198]. Für größere Deformationen wird die lokale Dehnung $\varepsilon_{A,\mu}$ der Füllstoffcluster durch die äußere Dehnung ε_μ der Elastomermatrix in die jeweilige Raumrichtung μ bestimmt. Ein Spannungsgleichgewicht zwischen äußerer und lokaler Deformation ist durch die folgende Gleichung festgelegt [182]:

$$\varepsilon_{A,\mu}(\varepsilon_\mu) \cdot G_A(\xi_\mu) = \hat{\sigma}_{R,\mu}(\varepsilon_\mu) \quad (3.84)$$

Durch Umformung und Einsetzen der Gleichung (3.81) folgt für die lokale Dehnung der Cluster:

$$\varepsilon_{A,\mu}(\varepsilon_\mu) = \frac{d^3}{\kappa \cdot G} \cdot \left(\frac{\xi_\mu}{d} \right)^{3+d_{f,B}} \cdot \hat{\sigma}_{R,\mu}(\varepsilon_\mu) \quad (3.85)$$

Im Gegensatz zu Gleichung (3.81) ist die Clustergröße ξ_μ von der Raumrichtung μ des Hauptachsensystems abhängig. Die Norm der relativen Spannung der Elastomermatrix repräsentiert die Differenz zwischen der aktuellen und der anfänglichen Spannung, die zu Beginn eines Deformationszyklus auf die Probe ausgeübt wird [182]:

$$\hat{\sigma}_{R,\mu}(\varepsilon_\mu) \equiv \left| \sigma_{R,\mu}(\varepsilon_\mu) - \sigma_{R,\mu}(\partial\varepsilon_\mu / \partial t = 0) \right| \quad (3.86)$$

Durch die Normierung der relativen Spannung wird in die Formulierung einbezogen, dass die Cluster nur in positive Dehnungsrichtungen deformiert werden. Im Falle der Kompressionsrichtungen findet eine Reaggregation des Füllstoffs statt und die Cluster werden nicht weiter deformiert. Die Potenz „ $3 + d_{f,B}$ “ in Gleichung (3.85), in der die Spannung über die Elastomermatrix übertragen wird, zeigt im Vergleich zur Potenz „ $2 + d_{f,B}$ “ aus Gleichung (3.82), dass die Dehnung der Cluster

$\varepsilon_{A,\mu}$ schneller zunimmt als die Bruchdehnung $\varepsilon_{F,\mu}$ (hier für den dreidimensionalen Fall in die Raumrichtungen μ). Bei höheren Dehnungen ab etwa 1 % erfahren größere Cluster dementsprechend eine höhere Belastung als kleinere Cluster und brechen mit anwachsender Deformation zuerst. Ein Spannungsgleichgewicht zwischen der Elastomermatrix und den Clustern entsteht durch:

$$\varepsilon_{A,\mu}(\varepsilon_\mu, \xi_\mu) = \varepsilon_{F,\mu}(\xi_\mu) \quad (3.87)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.82) und (3.85) kann die maximale Größe der Cluster ε_μ im Elastomer ermittelt werden, die bei einer äußeren Dehnung der Stärke ε_μ im Elastomer existieren:

$$\xi_\mu(\varepsilon_\mu) = \frac{Q \cdot \varepsilon_B}{d^2 \cdot \hat{\sigma}_{R,\mu}(\varepsilon_\mu)} \quad (3.88)$$

Somit hängt die maximale Clustergröße ξ_μ auch von der Teilchengröße d ab, kleinere Teilchen erlauben größere Clustergrößen bei gleicher äußerer Dehnung ε_μ . Durch Gleichung (3.88) ist nun die Bestimmung der Einzelspannungen der gedehnten Füllstoffcluster möglich. Hierzu wird allerdings eine Größenverteilung der Cluster im Elastomer benötigt [182].

3.3.4 Spannungserweichung bei Elastomeren

Zur Erstellung des Röhrenmodells der Gummielastizität wird die freie Energiedichte für stark gedehnte Elastomere benötigt. Hierzu wird die Spannungserweichung betrachtet, die nach ihrem Entdecker auch Mullins-Effekt genannt wird [208, 209].

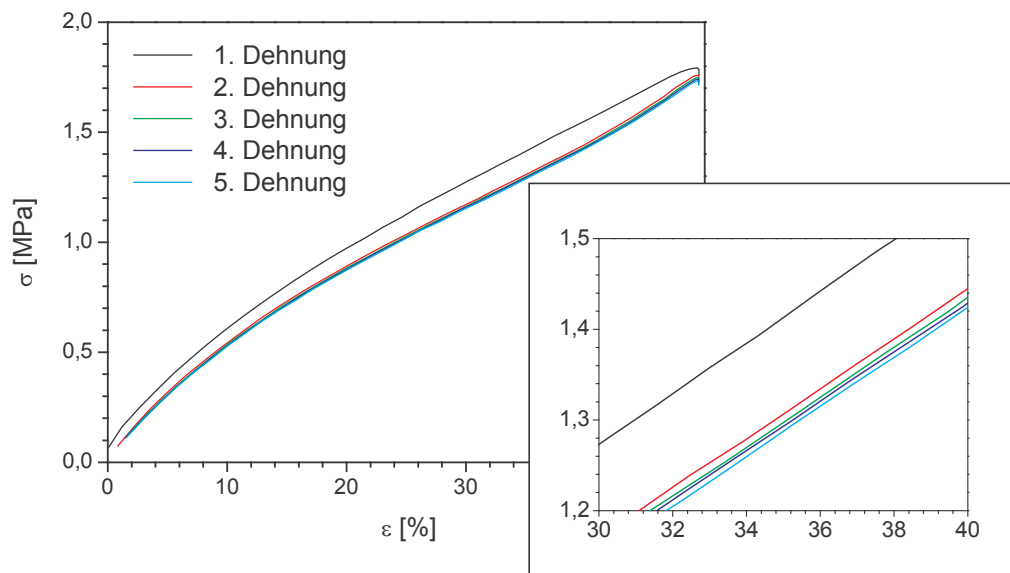


Abbildung 3.17: Mechanische Spannung σ in Abhängigkeit der Dehnung ε . Die linke Grafik zeigt fünf aufeinander folgende Dehnungen bis 50 % an einer Probe, und die gerahmte rechte Grafik einen Detailausschnitt.

Als Mullins-Effekt bezeichnet man den sukzessiven Rückgang der Spannungswerte des Elastomers mit wiederholter Dehnung. Abbildung 3.17 zeigt ein Beispiel für die Spannungserweichung bei ruß-

gefüllten Elastomeren. Die durch die Deformation ausgeübte mechanische Spannung σ wird in Abhängigkeit der Dehnung ε für die fünf ersten Belastungen einer Probe bis 50 % dargestellt. Abgebildet ist jeweils nur die Dehnungsphase. Insbesondere der Rückgang der Spannung von der ersten zur zweiten Dehnung zeigt deutlich, dass die meisten harten Bindungen zwischen den primären Aggregaten schon nach einer Vordehnung zerbrochen sind.

Im Detailausschnitt rechts in Abbildung 3.17 werden die zweite bis fünfte Dehnung prägnanter dargestellt. Auch hier fällt mit jeder weiteren Dehnung die mechanische Spannung sukzessive ab, was auf einen weiteren Rückgang der Anzahl harter Bindungen zwischen den Rußaggregaten hindeutet. Als harte Bindung bzw. harter Füllstoffcluster werden die Füllstoff-Füllstoff-Bindungen bezeichnet, die noch nie gebrochen wurden und in neuen Proben zu finden sind. Die Bezeichnung weiche Bindungen bzw. weicher Füllstoffcluster wird dagegen für reaggregierte Teilchen verwendet, die mit der Entlastung der Probe neu entstehen. Je nach Größe der Vordehnung verschiebt sich die mittlere Größe der harten Cluster zu kleineren Einheiten. Die weichen Bindungen sind schwächer, wie die Spannungs-Dehnungskurven aus Abbildung 3.17 zeigen.

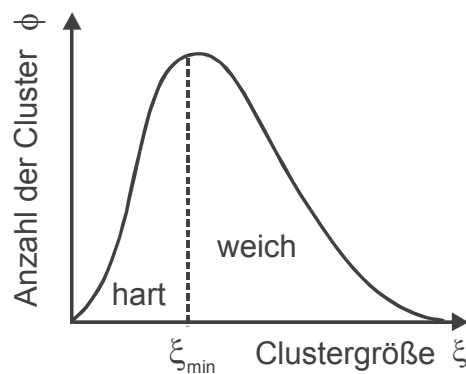


Abbildung 3.18: Clustergrößenverteilung mit Grenzgröße ξ_{\min} , unterhalb dieser Grenzgröße sind die Cluster noch hart, oberhalb existieren fast nur weiche Bindungen.

Abbildung 3.18 gibt einen Überblick zur Clustergrößenverteilung. Die Grenzgröße ξ_{\min} verschiebt sich mit steigender Dehnung zu kleineren Werten. Die Anzahl der harten Cluster sinkt somit zunehmend zu Gunsten der weichen Cluster ab. Die Grenzgröße ξ_{\min} folgt aus Gleichung (3.88). Der Verlauf der ersten Spannungs-Dehnungskurve einer neuen Probe wird durch die harten Cluster bestimmt. Bei einer weiteren Dehnung bis zu der vormaligen Vorkondition sind zwei mikromechanische Anteile relevant. Dies ist (I) die hydrodynamische Verstärkung der Elastomermatrix durch die harten Füllstoffcluster, die noch über stabile Bindungen verfügen, und (II) der Anteil der weichen Füllstoffcluster, deren schwächere Bindungen bereits wenigstens einmal gebrochen und reaggregiert sind. Die weichen Cluster besitzen nur einen geringen Beitrag zur hydrodynamischen Verstärkung, da sie sich unter der Spannung der umgebenden Elastomermatrix weit stärker verformen können als die ursprünglichen harten Pendanten. Das viskoelastische Verhalten der weichen Cluster beruht auf der während der Deformation gespeicherten Energie und deren Dissipation beim Clusterbruch. Hierdurch wird der zyklische Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven beschrieben.

Für die freie Energiedichte ergeben sich daraus zwei Anteile [182, 210]:

$$W(\varepsilon_\mu) = (1 - \Phi_{\text{eff}}) \cdot W_R(\varepsilon_\mu) + \Phi_{\text{eff}} \cdot W_A(\varepsilon_\mu) \quad (3.89)$$

Der erste Anteil beschreibt die Gleichgewichtsenergie der deformierten Elastomermatrix, die auch die hydrodynamische Verstärkung durch harte Cluster berücksichtigt. Dieser Beitrag wird im folgenden Kapitel beschrieben. Φ_{eff} ist der effektive Füllstoffanteil im Elastomer. Bei füllstofflosen Elastomeren ist Φ_{eff} dementsprechend null. Der zweite Anteil berücksichtigt die Energie, die in den stark deformierbaren Bindungen der weichen Füllstoffcluster gespeichert werden kann [182]:

$$W_A(\varepsilon_\mu) = \sum_{\mu} \frac{1}{2 \cdot d} \cdot \int_{\xi_{\mu,\min}}^{\xi_{\mu}(\varepsilon_\mu)} G_{A(\xi'_\mu)} \cdot \varepsilon_{A,\mu}^2(\xi'_\mu, \varepsilon_\mu) \cdot \phi(\xi'_\mu) \cdot d\xi'_\mu \quad (3.90)$$

wobei nur Energien aus einer positiven Dehnung einbezogen werden, wie die zeitliche Ableitung von ε über den Summenzeichen dokumentiert.

Die aus Abbildung 3.18 bekannte Größenverteilung der Füllstoffcluster in Raumrichtung μ des Hauptachsensystems ergibt sich zu [211]:

$$\phi(\xi_0) = \frac{4 \cdot d}{\langle \xi_\mu \rangle} \cdot \left(\frac{\xi_\mu}{\langle \xi_\mu \rangle} \right)^{-2 \cdot \Omega} \cdot e^{-\frac{(1-2 \cdot \Omega) \cdot \xi_\mu}{\langle \xi_\mu \rangle}}, \quad \text{für } \mu = 1 \text{ bis } 3 \quad (3.91)$$

Hierbei handelt es sich um eine reduzierte Gleichung für die Größenverteilung von großen Cluster und auch großen Zeiten [211], die unter Verwendung der Smoluchowski-Gleichung für die Kinetik der irreversiblen Cluster-Cluster-Aggregation von Kolloiden erstellt wurde [211-214]. Der Exponent Ω beschreibt Einzelheiten des Aggregationsprozesses und berechnet sich aus:

$$\Omega = \frac{\alpha' + d_f - 1}{2} \quad (3.92)$$

Der Parameter α' gibt den Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante Δ und der Teilchenzahl N_p der Cluster an. Die Diffusionskonstante kann dementsprechend folgend beschrieben:

$$\Delta \sim N_p^{\alpha'} \quad (3.93)$$

Der Exponent α' ist nicht bekannt und kann in einer einfachen Näherung als -1 betrachtet werden. Hierzu wird angenommen, dass die einzelnen Teilchen unabhängig voneinander diffundieren können. Als Intention zu dieser Vereinfachung dient das Rouse-Modell für lineare Polymerketten. Die Diffusionskonstante ist dann invers proportional zur Teilchenzahl N_A .

In Kapitel 3.3.1 wurde die fraktale Dimension der CCA-Cluster mit $d_f = 1,8$ identifiziert. Somit ergibt sich $2 \cdot \Omega = -0,44$ für CCA-Cluster. Das Integral in Gleichung (3.90) berücksichtigt nur die weichen Cluster im Elastomer, die kleiner als $\xi_\mu(\varepsilon_\mu)$ sind, d.h. es wird nur über weiche Cluster integriert, die bei der momentanen Dehnung zerbrochen sind und ihre gespeicherte Energie dissipiert haben. Harte Cluster werden in Gleichung (3.90) nicht berücksichtigt, da sie nicht zur gespeicherten Energie beitragen.

Die Rolle der harten Cluster fließt in den ersten Term W_R der Gleichung (3.89) ein, und bestimmt die hydrodynamische Verstärkung der Elastomermatrix. Der Zusammenhang zwischen der äußeren Deformation ε_μ der Probe und dem inneren Deformationsverhältnis λ_μ der Elastomermatrix lautet:

$$\lambda_\mu = 1 + X \cdot \varepsilon_\mu \quad (3.94)$$

wobei der Verstärkungsfaktor X aus der hydrodynamischen Verstärkung durch die harten Füllstoffcluster resultiert. Für ein Elastomer ohne verstärkenden Füllstoff kann X als eins betrachtet werden. Dieser Fall soll im folgenden Kapitel mittels des nichtlinearen Röhrenmodells zur Bestimmung der freien Energiedichte W_R verwendet werden.

Bei den vordeformierten Proben muss zusätzlich berücksichtigt werden, ob die aktuelle Dehnung ε_μ ober- oder unterhalb der Vordeformation $\varepsilon_{\mu,\max}$ liegt. Der Verstärkungsfaktor X hängt nun explizit von der Vordeformation $\varepsilon_{\mu,\max}$ ab. Nach den Ausführungen in einer Publikation von Klüppel und Heinrich [210] kann eine Beziehung zwischen dem Verstärkungsfaktor X und der aktuellen Dehnung ε_μ in Raumrichtung μ verwendet, die von Huber und Vilgis hergeleitet wurde [215, 216]:

$$X(\varepsilon_{\mu,\max}) = 1 + c \cdot \Phi_{\text{eff}}^{\frac{2}{3-d_f}} \cdot \sum_{\mu=1}^3 \frac{1}{d} \cdot \left\{ \int_0^{\xi_{\mu,\min}} \left(\frac{\xi'_\mu}{d} \right)^{d_w - d_f} \cdot \phi(\xi'_\mu) \cdot d\xi'_\mu + \int_{\xi_{\mu,\min}}^{\infty} \phi(\xi'_\mu) \cdot d\xi'_\mu \right\} \quad (3.95)$$

Wobei Φ_{eff} der effektive Füllstoffanteil, d die Partikelgröße, ξ_μ die Clustergröße, $\phi(\xi_\mu)$ die normalisierte Größenverteilung und $\xi_{\mu,\min}$ die Grenzgröße der Clustergrößenverteilung ist. Die fraktale Dimension d_f kann wieder näherungsweise als 1,8 gesetzt werden [210]. Der anomale Diffusionsexponent d_w beträgt ungefähr 3,1 für fraktale CCA-Cluster [210]. In die Gleichung geht zusätzlich ein Korrekturfaktor c der Ordnung eins ein.

3.3.5 Röhrenmodell der Gummielastizität

Das Deformationsverhalten ungefüllter Elastomere ist durch die nichtlineare Reaktion der Kautschukmatrix bei großen Dehnungen gekennzeichnet. Eine theoretische Beschreibung ermöglicht das nichtlineare Röhrenmodell. Dieses geht von der grundlegenden Annahme aus, dass Netzwerketten in verhakten Polymernetzwerken wegen Packungseffekten stark in ihrem Bewegungsraum eingeschränkt sind. Dies wird durch eine virtuelle Röhre beschrieben, innerhalb deren Dimensionen eine Polymerkette frei fluktuieren kann. Diese Vorstellungen basieren auf der quantenmechanischen Formulierung der entropischen Elastizität durch Edwards [217-220], durch die das Konzept einer nicht isotropischen Fluktuation der Kettensegmente innerhalb eines räumlich begrenzten Raumes möglich wurde.

Die obere Darstellung in Abbildung 3.19 zeigt dies für eine undeformierte Röhre, wie sie für eine unbelastete Kautschukmatrix realisiert ist. Der Röhrendurchmesser im undeformierten Zustand wird mit d_0 bezeichnet und beschreibt den maximalen Fluktuationsradius, der durch die Verhakungen der Ketten begrenzt wird. Bei einer äußeren Dehnung wird das Netzwerk gestreckt (Abbildung 3.19: untere Darstellung) und der resultierende Röhrendurchmesser d_μ in Raumrichtung μ des Hauptachsensystems hängt vom Deformationsverhältnis λ_μ der Kautschukmatrix ab.

Im nicht-affinen Röhrenmodell gilt [221, 222]:

$$d_{\mu} = d_0 \cdot \lambda_{\mu}^{\nu} \quad (3.96)$$

Der Exponent des Deformationsverhältnisses ν wird unter der Annahme einer nicht-affinen Röhrendeformation als $\nu = 1/2$ gefunden. Ursprünglich wurde diese Annahme aus grundlegenden molekularstatistischen Berechnungen abgeleitet [40, 221, 222], und konnte durch spätere Arbeiten mittels Skalierungsargumenten validiert werden [223-225]. Parallel zu diesen theoretischen Argumenten konnten experimentelle Befunde die nicht-affine Röhrendeformation bestätigen. Dies geschah in Experimenten mittels Neutronenstreuung an gedehnten Elastomeren [226], Spannungs-Dehnungsmessungen an geschwollenen Polymernetzwerken [227] und NMR-Untersuchungen [228].

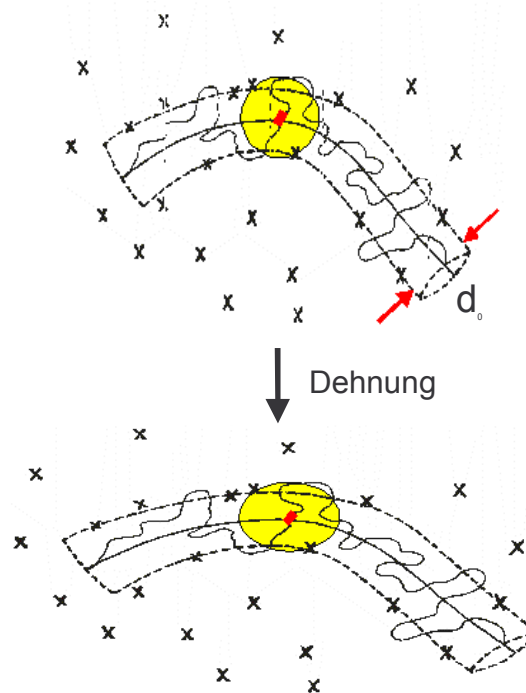


Abbildung 3.19: Die virtuelle Röhre des nichtlinearen Röhrenmodells vor und nach der Dehnung.

Die freie Energiedichte W_R für Polymernetzwerke mit nicht-affiner Röhrendeformation setzt sich aus zwei Teilen zusammen [40, 221, 222, 224],

$$W_R = W_c + W_e \quad (3.97)$$

wobei der Anteil der Vernetzung an der freien Energiedichte als W_c bezeichnet wird, und der Einfluss der Verhakung an der freien Energiedichte W_e beträgt.

$$W_c = \frac{G_c}{2} \cdot \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^2 - 3 \right) \quad (3.98)$$

$$W_e = 2 \cdot G_e \cdot \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_{\mu}^{-1} - 3 \right) \quad (3.99)$$

Neben dem Deformationsverhältnis λ_μ der Kautschukmatrix werden zwei materialspezifische Moduli benötigt. Dies sind der Vernetzungsmodul G_c und der topologische Behinderungsmodul G_e .

Der Elastizitätsmodul G_c berücksichtigt den Einfluss der Netzknoten. Zur Bestimmung des Moduls wird die Netzknotendichte μ_c benötigt. Die Netzknotendichte beträgt die Hälfte der Kettendichte ν_c , so dass gilt $\nu_c = 2 \mu_c$. Nur in einem idealen Netzwerk kann ν_c verwendet werden. In einem realen, nicht idealen Netzwerk leisten nicht alle Ketten einen Beitrag zum Elastizitätsmodul. Aufgrund von freien Kettenenden, schlaufenförmigen Strukturen und eingefangenen Verhakungen muss ein korrigierter Wert verwendet werden. Zur Bestimmung dieser effektiven mechanisch wirksamen Kettendichte ν_{mech} wird eine Näherung nach Mullins verwendet [229]:

$$\nu_{\text{mech}} = \nu_c - \frac{\rho \cdot N_A}{M_n} + \frac{A_e}{A_c} \cdot \nu_e \cdot T_e \quad (3.100)$$

Der zweite Term in dieser Gleichung berücksichtigt in einer Näherung die freien Kettenenden, die keinen Beitrag zur mechanisch wirksamen Kettendichte liefern. Hierzu wird neben der Avogadro-Zahl N_A und der Massendichte ρ das Molekulargewicht M_n der Polymerketten vor der Vernetzung benötigt. Dieser Anteil dezimiert die wirksame Kettendichte. Einen positiven Beitrag liefert dagegen der Einfluss der eingefangenen Verhakungen, der im dritten Term beschrieben wird. Dieser setzt sich aus dem Quotienten der Mikrostrukturfaktoren A_e und A_c zusammen, multipliziert mit der Kettendichte ν_e zwischen den aufeinander folgenden Verhakungen und dem Einfangfaktor T_e der Verhakungen ($0 < T_e < 1$). Der Mikrostrukturfaktor A_e bezieht die Fluktuationen der eingefangenen Verhakungen ein [230]. Der Mikrostrukturfaktor A_c berücksichtigt die Fluktuationen der Netzknoten und beträgt nach einer Berechnung von Kästner: $A_c \approx 0,67$ [231]. Unter Verwendung der mechanisch wirksamen Kettendichte ν_{mech} lautet der Vernetzungsmodul G_c [228]:

$$G_c = A_c \cdot \nu_{\text{mech}} \cdot k_B \cdot T \quad (3.101)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Neben der mechanisch wirksamen Kettendichte ν_{mech} wird der Mikrostrukturfaktor A_c verwendet, um den Einfluss der Fluktuation der Polymerketten zu berücksichtigen [231-232]. Aus dem Zusammenhang mit Gleichung (3.100) ist ersichtlich, dass der Vernetzungsmodul G_c stetig mit der Vernetzungsdichte ν_c zunimmt.

Der zweite Modul G_e beschreibt die topologische Röhrenbehinderung. Er ist proportional zur Verhakungsdichte μ_e und wird als topologischer Behinderungsmodul bezeichnet. Die topologische Behinderung resultiert aus den Verhakungen der Polymerketten mit den Netzknoten [36, 231, 233-235].

$$G_e = \frac{\rho \cdot N_A \cdot l_s^2 \cdot k_B \cdot T}{\sqrt{6} \cdot M_s \cdot d_0^2} \quad (3.102)$$

Hierbei ist ρ die Massendichte, N_A die Avogadro-Zahl, l_s die Länge eines statistischen Kettensegments und M_s die molare Masse eines Segments. Weiterhin ist d_0 der Röhrendurchmesser, dieser ist doppelt so groß wie der Fluktuationsradius der Segmente, welcher durch den mittleren Verhakungsabstand gegeben ist.

Der topologische Behinderungsmodul kann auch als

$$G_e = A_e \cdot v_e \cdot k_B \cdot T \quad (3.103)$$

geschrieben werden [230]. Diese Schreibweise offenbart den Zusammenhang zum Vernetzungsmodul G_c aus Gleichung (3.101). Es wird ebenfalls ein Mikrostrukturfaktor und eine Dichte verwendet, hier jedoch für die Verhakungen der Polymerketten. Die Verhakungsdichte v_e kann aus der Segmentdichte v_s berechnet werden. Als statistisches Segment wird der n -te Teil einer Polymerkette bezeichnet. Die Verhakungsdichte beträgt [230]:

$$v_e = \frac{l_s^2}{\langle R_0^2 \rangle_e} \cdot v_s = \frac{l_s^2}{(2 \cdot r_0)^2} \cdot v_s = \frac{l_s^2}{d_0^2} \cdot v_s \quad (3.104)$$

$\langle R_0^2 \rangle_e$ ist der gemittelte Endenabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verhakungen im unvernetzten Material. Dieser kann in den Fluktuationsradius r_0 oder den Röhrendurchmesser d_0 umgerechnet werden. Die Segmentdichte kann auch durch die Massendichte ρ und die molare Masse M_s eines Segments unter Einbeziehung der Avogadroschen Zahl ausgedrückt werden:

$$v_s = \frac{\rho \cdot N_A}{M_s} \quad (3.105)$$

Somit ergibt sich für die Dichte der Verhakungen:

$$v_e = \frac{l_s^2}{d_0^2} \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{M_s} \quad (3.106)$$

Diese Gleichung eingesetzt in Gleichung (3.103) ergibt unter Verwendung des Mikrostrukturfaktors $A_e = 6^{-1/2}$ wieder die oben beschriebene Gleichung (3.102) für den topologischen Behinderungsmodul.

Um das nicht-affine Röhrenmodell auch für große Deformationen anwenden zu können, muss eine Erweiterung vorgenommen werden. Diese berücksichtigt, dass die Netzwerkketten nur eine begrenzte Länge besitzen und nicht unendlich gedehnt werden können. Die Spannung in den Polymernetzwerken wird unendlich groß, wenn die Kettenabschnitte zwischen zwei nacheinander folgenden eingefangenen Verhakungen vollständig gestreckt werden [236, 237]. Das Abgleiten von eingefangenen Verhakungen wird durch die Vernetzungsstellen verhindert, wodurch die Verhakungspunkte elastisch aktiv werden. Die freie Energiedichte W_R des erweiterten, nicht-gaußschen Röhrenmodells mit nicht-affiner Röhrendeformation lautet [224, 225, 238]:

$$W_R(\epsilon_\mu) = \frac{G_c}{2} \cdot \left\{ \frac{\left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \cdot \left(1 - \frac{T_e}{n_e} \right)}{1 - \frac{T_e}{n_e} \cdot \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right)} + \ln \left[1 - \frac{T_e}{n_e} \cdot \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \right] \right\} + 2 \cdot G_e \cdot \left(\sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^{-1} - 3 \right) \quad (3.107)$$

Zwei zusätzliche Parameter werden für die Erweiterung benötigt, hierbei wird durch n_e die Anzahl der statistischen Kettensegmente zwischen zwei aufeinander folgenden Verhakungen der Polymerketten angegeben, während T_e der Einfangfaktor ist, der den Anteil der elastisch aktiven Verhakun-

gen beschreibt ($0 < T_e < 1$). Für den Fall $n_e / T_e = \sum \lambda_\mu^2 - 3$ resultiert für die freie Energiedichte eine Singularität, d.h. die freie Energiedichte W_R geht gegen unendlich. Dies korrespondiert mit einem unendlichen Energieaufwand, der nötig ist, um eine Polymerkette zwischen zwei nachfolgenden eingefangenen Verhakungen vollständig zu strecken. Die verwendete freie Energiedichte W_R in Gleichung (3.107) berücksichtigt somit eingefangene Verhakungen als eine Art physikalische Vernetzungspunkte, welche die Dehnbarkeit aufgrund der großen Anzahl an Verhakungen dominieren.

Zur Analyse der Spannungs-Dehnungskurven wird die nominelle Spannung in Abhängigkeit des Deformationsverhältnisses der Kautschukmatrix verwendet. Hierzu wird die freie Energiedichte W_R nach dem Deformationsverhältnis λ_μ der Kautschukmatrix in alle Raumrichtungen μ differenziert.

$$\sigma_{R,\mu} = \frac{\partial W_R}{\partial \lambda_\mu} \quad (3.108)$$

Für eine uniaxiale Dehnung von Elastomeren ohne Füllstoffe ergibt sich mit $\lambda_1 = \lambda$ (Dehnungsrichtung), $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2}$ (Stauchung, da Volumenerhaltung) aus Gleichung (3.107) folgende Beziehung zwischen nomineller Spannung σ_R und Dehnung λ :

$$\sigma_{R,1} = G_c \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \cdot \left\{ \frac{1 - \frac{T_e}{n_e}}{\left(1 - \frac{T_e}{n_e} \cdot \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)\right)^2} - \frac{\frac{T_e}{n_e}}{\left(1 - \frac{T_e}{n_e} \cdot \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)\right)} \right\} + 2 \cdot G_e \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda}} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (3.109)$$

3.3.6 Modellformulierung für rußgefüllte Elastomere

Im Gegensatz zu Gleichung (3.109), die für unverstärkte Elastomere Anwendung findet, muss für rußgefüllte Elastomere die Füllstoffverstärkung nach Gleichung (3.94) berücksichtigt werden. Für das Modell wird aus der freien Energiedichte (3.89) per Ableitung die technische Spannung für ein deformiertes Elastomer formuliert [239]:

$$\sigma_{0,\mu}(\varepsilon_\mu) = (1 - \Phi_{\text{eff}}) \cdot \sigma_{R,\mu}(\varepsilon_\mu) + \Phi_{\text{eff}} \cdot \sigma_{A,\mu}(\varepsilon_\mu) \quad , \quad \text{für } \mu = 1 \text{ bis } 3 \quad (3.110)$$

ε_μ gibt die aktuelle Dehnung in Raumrichtung μ an. Die beiden Spannungsanteile werden nach dem effektiven Füllstoffanteil Φ_{eff} gewichtet. Der erste Anteil liefert den Beitrag der Elastomermatrix und wird für eine uniaxiale Dehnung durch Gleichung (3.109) beschrieben. Der zweite Anteil wird durch die gestreckten Füllstoffcluster beigesteuert und über den Anteil weicher Füllstoffcluster integriert, die der aktuellen Matrixspannung widerstanden haben. Hierbei muss die Spannung zwischen dem Aufwärts- (up) und dem Abwärtszyklus (down) unterschieden werden.

Für die benötigte Fitfunktion ist es wiederum ausreichend die Spannung für uniaxiale Dehnungen zu betrachten. Die Aufwärts-Spannung lautet als Integral [240]:

$$\sigma_{A,1}^{\text{up}}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) \cdot \frac{\int_{\frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})}}^{\frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)}} \phi(x) \cdot dx}{\frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})}} \quad (3.111)$$

Eine analytische Lösung erfolgt mittels der Smoluchowski-Verteilung. Für die hier betrachtete uniaxiale Dehnung kann die Spannung im Aufwärtszyklus folgend ausgedrückt werden [240]:

$$\sigma_{A,1}^{\text{up}}(\varepsilon) = \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) \cdot \left\{ \left(\frac{2}{x_0} \cdot \frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{2}{x_0} \frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})}} - \left(\frac{2}{x_0} \cdot \frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{2}{x_0} \frac{Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)}} \right\} \quad (3.112)$$

Bei der uniaxialen Dehnung liefert lediglich die Deformationsrichtung ε_1 einen Beitrag. Dieser wird in der obigen Gleichung mit der Dehnung ε ausgedrückt. Für die Clusterspannung gilt nun [240]:

$$\hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) := \left| \sigma_{R,1}(\varepsilon) - \sigma_{R,1}(\varepsilon_{\min}) \right| \quad (3.113)$$

Der Beginn der Dehnung wird durch ε_{\min} ausgedrückt, so dass die Spannungserhöhung aus dem Betrag der Differenz zwischen der aktuellen Clusterspannung und der Clusterspannung bei ε_{\min} besteht.

Im Abwärtszyklus werden die Cluster in Dehnungsrichtung entlastet und liefern keinen Beitrag. Die Spannung errechnet sich nun aus den beiden gleichen Beiträgen der Lateralrichtungen [240]:

$$\sigma_{A,1}^{\text{down}}(\varepsilon) = -2 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) \cdot \frac{\int_{\frac{(1+\varepsilon)^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})}}^{\frac{(1+\varepsilon)^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)}} \phi(x) \cdot dx}{\frac{(1+\varepsilon)^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})}} \quad (3.114)$$

Die analytische Lösung erfolgt wieder über die Smoluchowski-Verteilung und lautet [240]:

$$\sigma_{A,1}^{\text{down}}(\varepsilon) = -2 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) \cdot \left\{ \left(\frac{2}{x_0} \cdot \frac{(1+\varepsilon_{\min})^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{1}{x_0} \frac{(1+\varepsilon_{\min})^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})}} - \left(\frac{2}{x_0} \cdot \frac{(1+\varepsilon)^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)} + 1 \right) \cdot e^{-\frac{1}{x_0} \frac{(1+\varepsilon)^{-3/2} \cdot Q_d \cdot \varepsilon_{d,b}}{d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon)}} \right\} \quad (3.115)$$

mit:

$$\tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon) := \left| \sigma_{R,1}(\varepsilon) - \frac{(1 - \varepsilon_{\max})^{3/2}}{1 + \varepsilon} \cdot \sigma_{R,1}(\varepsilon_{\min}) \right| \quad (3.116)$$

Der für die rußgefüllten Elastomere resultierende Verstärkungsfaktor kann ebenfalls analytisch gelöst werden und beträgt für uniaxiale Deformationen [240]:

$$\begin{aligned} X(\varepsilon_{\max}, \varepsilon_{\min}) = 1 + c \cdot \Phi_{\text{eff}}^{\frac{2}{3-d_f}} \cdot \left\{ e^{-\frac{2}{x_0} \frac{Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})}} \cdot \right. \\ \left. \left[x_0 - \left(\frac{2}{x_0} \cdot \left(\frac{Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})} \right)^2 + \frac{2 \cdot (1 - x_0^{-1}) \cdot Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{d^3 \cdot \hat{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\max})} + x_0 - 1 \right) \right] \right\} \\ + 2 \cdot c \cdot \Phi_{\text{eff}}^{\frac{2}{3-d_f}} \cdot \left\{ e^{-\frac{(1+\varepsilon_{\min})^{-3/2} \cdot Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{x_0 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})}} \cdot \left[x_0 - \left(\frac{2}{x_0} \cdot \left(\frac{(1 + \varepsilon_{\min})^{-3/2} \cdot Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{2 \cdot d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})} \right)^2 \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \left(\frac{(1 - x_0^{-1}) \cdot (1 + \varepsilon_{\min})^{-3/2} \cdot Q_v \cdot \varepsilon_{v,b}}{d^3 \cdot \tilde{\sigma}_{R,1}(\varepsilon_{\min})} + x_0 - 1 \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (3.117)$$

4 *Probenherstellung und experimentelle Details*

4.1 *Probenherstellung*

Zur Herstellung eines Elastomers sind drei Hauptarbeitsschritte notwendig:

- die Herstellung der Kautschukmischung aus den Rohstoffen,
- die Ermittlung der notwendigen Vulkanisationszeit für jede Mischung,
- die eigentliche Vulkanisation zur Erstellung des Elastomers.

4.1.1 *Mischungen*

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Kautschuke verwendet: zwei Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuke (kurz: L-SBR) der Sorten VSL2525-0, d.h. mit 25 % Vinyl- und 25 % Styrolgehalt (die Null bedeutet, das kein Öl enthalten ist), und VSL5025-0, mit 50 % Vinyl- und 25 % Styrolgehalt (der restliche Anteil ist jeweils Butadien), ein Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuk (E-SBR) der Sorte SBR1500; ein Butadien-Kautschuk (BR) der Sorte Buna CB25, ein Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM) der Sorte Keltan 512, ein Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) der Sorte Perbunan NT 3445, außerdem zwei Naturkautschuke (NR) der Sorten RSS1 (Ribbed Smoked Sheets) und SMR20 (Standard Malaysian Rubber).

Die Bestandteile der Mischungen werden in den folgenden Tabellen in „phr“ angegeben, einer in der Kautschukindustrie üblichen Notation. Das Kürzel „phr“ steht für „per hundred rubber“ und bezeichnet die Menge einer Komponente in Gramm bezogen auf 100 g Polymer. Daher lautet der Wert für den Kautschuk immer 100 phr. Ausnahmen sind mit Öl gestreckte Kautschuke, hierbei wird der Ölanteil auf die 100 phr aufgerechnet, oder Blends (Kautschukverschnitte), bei denen die 100 phr auf die jeweiligen Anteile aufgeteilt werden. Die Umrechnung zwischen Volumenbruch und phr-Wert erfolgt mit folgender Gleichung:

$$\Phi_T = \frac{\text{Teilvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = \frac{\frac{m_{T,\text{phr}}}{\rho_T}}{\sum_i \frac{m_{i,\text{phr}}}{\rho_i}} \quad (4.1)$$

wobei Φ_T den Volumenbruch und ρ_T die Dichte einer Teilkomponente bezeichnet. $m_{T,\text{phr}}$ und $m_{i,\text{phr}}$ sind Mengenangaben in phr.

Für die Analyse der Verglasungsdynamik wurden acht mit Schwefel vernetzte Elastomere verwendet. Hierzu wurde jeweils eine Mischung ohne Füllstoff entsprechend der Mengenangaben aus Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 hergestellt. Als Beschleuniger dient ein Cyclohexylbenzthiazolsulfenamid (CBS) und zum Teil ein Guanidine (DPG / N,N'-Diphenylguanidin). Weitere Inhaltsstoffe sind Stearinsäure, das die Füllstoffverteilung verbessert und zudem das Kleben der Mischungen auf den

Walzen vermeidet, und Zinkoxid. Dieses erhöht die Mischungsviskosität und dient als Aktivator bei der Schwefelvulkanisation. Für EPDM und NBR wurden jeweils auch rußgefüllte Varianten für Leitfähigkeitsmessungen hergestellt.

Tabelle 4.1: Rezepturen der Elastomer-Mischungen ohne Füllstoff. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. L-SBR25), die auf den Elastomertyp verweist. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet.

	L-SBR25	L-SBR50	E-SBR	BR	NR(R)	NR(S)
SBR (VSL2525-0)	100 phr					
SBR (VSL5025-0)		100 phr				
SBR1500 Krylene			100 phr			
BR (Buna CB25)				100 phr		
NR (RSS1)					100 phr	
NR (SMR20)						100 phr
Stearinsäure	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	2,0 phr
Zinkoxid	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	
CBS	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	1,5 phr
Schwefel	1,7 phr	1,7 phr	1,7 phr	1,7 phr	1,7 phr	1,5 phr
6-PPD	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	

Tabelle 4.2: Rezepturen der Elastomer-Mischungen ohne und mit Ruß N330. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. EPDM/40), die auf den Elastomertyp verweist und als Zusatz, falls Ruß beigemischt ist, den Rußanteil in „phr“ enthält. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet.

	EPDM	EPDM/40	NBR	NBR/40	NBR/50
EPDM (Keltan 512)	100 phr	100 phr			
NBR (Perbunan NT3445)			100 phr	100 phr	100 phr
Ruß (N330)		40 phr		40 phr	50 phr
Stearinsäure	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr
Zinkoxid	5,0 phr	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr
CBS	0,4 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr	2,5 phr
DPG		1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
ZBEC-70	0,43 phr				
Schwefel	3,6 phr	1,7 phr	1,7 phr	1,7 phr	1,7 phr

In Tabelle 4.3 werden vier SBR-Mischungen beschrieben, deren Zweck eine Variation des Vernetzungssystem ist. CV steht hierbei für ein konventionelles Vernetzungssystem, das erheblich mehr Schwefel als Beschleuniger enthält. Das Pendant dazu ist ein semieffizientes Vernetzungssystem (kurz: SEV), das mehr Beschleuniger als Schwefel enthält. Beide Vernetzungssysteme liegen jeweils als reines Elastomer (Isolator) und rußgefülltes Elastomer (Leiter) vor. Die der verwendeten

Probenbezeichnung beigefügte Zahl dient zur Unterscheidung zwischen diesen zwei Varianten mit (01) oder ohne (02) Ruß.

Tabelle 4.3: Rezepturen der SBR-Mischungen ohne Alterungsschutz. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. SBR/CV01), die den Elastomertyp (SBR) und das Vernetzungssystem (CV bzw. SEV) benennt. Die Zahl dient zur Unterscheidung zwischen den Varianten mit (01) oder ohne (02) Ruß. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet.

	SBR/CV01	SBR/CV02	SBR/SEV01	SBR/SEV02
SBR (VSL2525-0)	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Ruß (N330)	40 phr		40 phr	
Stearinsäure	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr
Zinkoxid	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr
CBS	0,7 phr	0,7 phr	2,5 phr	2,5 phr
Schwefel	3,6 phr	3,6 phr	1,7 phr	1,7 phr

Um den Alterungsprozess zu verlangsamen wird üblicherweise ein Alterungsschutzmittel wie das IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin) verwendet. Dieses Antioxidant dient als Radikalfänger und unterbindet für einen gewissen Zeitraum den schädigenden Sauerstoffeinfluss auf das Elastomer. Eine vorzeitige Versprödung und Verlust der elastischen Eigenschaften soll so vermieden werden.

Tabelle 4.4: Rezepturen der SBR-Mischungen mit Alterungsschutzmittel. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. SBR/CV03), die den Elastomertyp (SBR) und das Vernetzungssystem (CV bzw. SEV) benennt. Die Zahl dient zur Unterscheidung zwischen den Varianten mit (03) oder ohne (04) Ruß und unterscheidet diese zudem von den Proben ohne Alterungsschutz. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet.

	SBR/CV03	SBR/CV04	SBR/SEV03	SBR/SEV04
SBR (VSL2525-0)	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Ruß (N330)	40 phr		40 phr	
Stearinsäure	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr
Zinkoxid	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr
CBS	0,7 phr	0,7 phr	2,5 phr	2,5 phr
Schwefel	3,6 phr	3,6 phr	1,7 phr	1,7 phr
IPPD	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr

In Tabelle 4.4 sind die Rezepturen, der um das Alterungsschutzmittel erweiterten Modellmischungen, aufgeführt. Die neuen Mischungen unterscheiden sich nur durch das Alterungsschutzmittel IPPD von den SBR-Mischungen aus Tabelle 4.3. Eine Vergleichsmöglichkeit zwischen den Proben aus beiden Tabellen ist somit gewährleistet. Die Probenbezeichnung beinhaltet wieder den Elastomertyp (SBR) und das Vernetzungssystem (CV bzw. SEV). Die zusätzliche Zahl dient zur Diffe-

renzung zwischen den Varianten mit (03) oder ohne (04) Ruß und unterscheidet diese zudem von den Proben ohne Alterungsschutz.

Zur Untersuchung der Rolle des Füllstoffanteils auf die Leitfähigkeit wurden vier Mischungen (Tabelle 4.5) mit steigender Rußmenge hergestellt. Als Polymer wurde wieder ein SBR verwendet. Beim SBR/20 (L-SBR mit 20 phr Ruß) liegt der Füllstoffanteil weit unterhalb, beim SBR/40 knapp oberhalb der Perkolationsschwelle. Die Mischungen mit 60 phr und 80 phr N330 liegen weit oberhalb der Perkolationsschwelle. Die Probenbezeichnung beinhaltet den Elastomertyp (SBR) und den Rußanteil in „phr“ (20, 40, 60 bzw. 80).

Tabelle 4.5: Rezepturen der SBR-Mischungen mit variierten Füllgraden. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. SBR/20), die den Elastomertyp (SBR) und den Rußanteil in „phr“ beinhaltet. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet.

	SBR/20	SBR/40	SBR/60	SBR/80
SBR (VSL2525-0)	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Ruß (N330)	20 phr	40 phr	60 phr	80 phr
Stearinsäure	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr	1,0 phr
Zinkoxid	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr	3,0 phr
CBS	0,7 phr	0,7 phr	0,7 phr	0,7 phr
Schwefel	3,6 phr	3,6 phr	3,6 phr	3,6 phr

Im Gegensatz zum Ruß ist Kieselsäure nichtleitend, und ermöglicht somit eine Untersuchung des Einflusses der Füllstoffkonzentration auf die Glasdynamik. Ein Prozess, der bei rußgefüllten Elastomeren fast vollständig durch die hohe Leitfähigkeit überdeckt wird. Verwendet wird die hochdispersive Kieselsäure Ultrasil 7000GR von Degussa. Um eine bessere Bindung des aktiven Kieselsäurefüllstoffs an das Elastomer zu erreichen, werden Silane genutzt. Diese Füllstoffaktivatoren gehen eine chemische Reaktion mit den Silanol-Gruppen der Kieselsäure ein, und verstärken mittels dieses „Hydrophobierungseffekts“ die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer wesentlich. Si69 dient als klassisches Verstärkungsadditiv in Verbindung mit Kieselsäure, und Si216 ist ein monofunktionelles Silan zur Modifizierung der Kieselsäureoberfläche und Verringerung der Mischungviskosität. Die Menge des beigefügten Silans ist abhängig von der Kieselsäurekonzentration, dies gilt ebenso für den basischen Beschleuniger Vulkacit D, der für die Einarbeitung hochaktiver Füllstoffe, wie die Kieselsäure, notwendig ist.

Neben einer Mischungsserie ohne Silane (NR/2-2 bis NR/2-7) wurde zwei weitere Serien mit Silan als Aktivator untersucht. NR/3-2 bis NR/3-7 enthält Si216, und bei NR/4-2 bis NR/4-7 wurde Si69 eingemischt. Mischung NR/2-1 dient als ungefüllte Referenzprobe für alle drei Mischungsserien und enthält nur die für die Vulkanisation notwendigen Chemikalien. Tabelle 4.6 listet die Bestandteile der Elastomer-Kieselsäure Mischungen auf (Vulkacit CZ ist eine Handelsbezeichnung für CBS). Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen, die den Elastomertyp (NR) be-

nennt, und zudem die Mischungsvariante („2“: nur mit Kieselsäure, „3“: mit Kieselsäure und mit Silan Si216, „4“: mit Kieselsäure und mit Silan Si69) und den Anteil der Kieselsäure mit Nummern („2“: 5 phr, „3“: 10 phr, „4“: 20 phr, „5“: 30 phr, „6“: 40 phr, „7“: 50 phr) identifiziert.

Tabelle 4.6: Rezepturen der Mischungen mit Kieselsäure. Jeder Mischung wurde eine Probenbezeichnung zugewiesen (z.B. NR/2-2), die den Elastomertyp (NR), die Mischungsvariante („2“: nur mit Kieselsäure, „3“: mit Kieselsäure und mit Silan Si216, „4“: mit Kieselsäure und mit Silan Si69) und den Anteil der Kieselsäure (mit den Nummern „2“ bis „7“) identifiziert. In der jeweiligen Spalte sind die verwendeten Bestandteile aufgelistet (NR/2-1 enthält keinen Füllstoff und dient als Referenzprobe).

	NR/2-1	NR/2-2	NR/2-3	NR/2-4	NR/2-5	NR/2-6	NR/2-7
NR (SMR20)	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Kieselsäure		5 phr	10 phr	20 phr	30 phr	40 phr	50 phr
Stearinsäure	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr
Vulkacit CZ	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
Vulkacit D		0,13 phr	0,25 phr	0,5 phr	0,75 phr	1,0 phr	1,25 phr
Schwefel	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
		NR/3-2	NR/3-3	NR/3-4	NR/3-5	NR/3-6	NR/3-7
NR (SMR20)		100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Kieselsäure		5 phr	10 phr	20 phr	30 phr	40 phr	50 phr
Silan (Si 216)		0,75 phr	1,5 phr	3,0 phr	4,5 phr	6,0 phr	7,5 phr
Stearinsäure		2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr
Vulkacit CZ		1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
Vulkacit D		0,13 phr	0,25 phr	0,5 phr	0,75 phr	1,0 phr	1,25 phr
Schwefel		1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
		NR/4-2	NR/4-3	NR/4-4	NR/4-5	NR/4-6	NR/4-7
NR (SMR20)		100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Kieselsäure		5 phr	10 phr	20 phr	30 phr	40 phr	50 phr
Silan (Si 69)		0,4 phr	0,8 phr	1,6 phr	2,4 phr	3,2 phr	4,0 phr
Stearinsäure		2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr	2,0 phr
Vulkacit CZ		1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr
Vulkacit D		0,13 phr	0,25 phr	0,5 phr	0,75 phr	1,0 phr	1,25 phr
Schwefel		1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr	1,5 phr

Die Herstellung der fertigen Mischung erfolgte in zwei Schritten. Als erstes wurden in einem Innenmischer Kautschuk, Füllstoff (falls benötigt) und weitere Bestandteile, die nicht zum Vernetzungssystem gehören, vermengt. Dieses Zwischenprodukt wird häufig auch „Masterbatch“ genannt. Für diesen Vorgang standen zwei Innenmischer zur Verfügung. Für kleinere Mengen wurde ein Rheomix 3000E (Firma Haake) und für größere Mischungsmengen ein GK1,5E (Werner & Pfleiderer) verwendet. Im zweiten Arbeitsschritt wurden die Bestandteile des Vernetzungssystems, Beschleuniger (CBS, bzw. Vulkacit CZ) und Schwefel beigelegt, und auf einer Walze gleichmäßig im

Masterbatch verteilt. Diese Arbeitsschritte sind getrennt, um eine Vorvernetzung im Innenmischer, in dem hohe Temperaturen während des Mischens entstehen, zu vermeiden.

4.1.2 Vulkanisation

Bei einer thermisch initiierten Vulkanisation steuert die Heiztemperatur in der Presse, in der üblicherweise bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C und einem Druck von 100 bis 300 bar die Vernetzung stattfindet, die Geschwindigkeit des Vorgangs. Zu hohe Temperaturen führen zu einer Schädigung der Elastomerketten (abhängig vom Kautschuktyp), während niedrige Temperaturen, insbesondere für die Industrie, wegen des erheblich größeren Zeitbedarfs unwirtschaftlich sind. Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde eine Vulkanisationstemperatur von 160 °C verwendet.

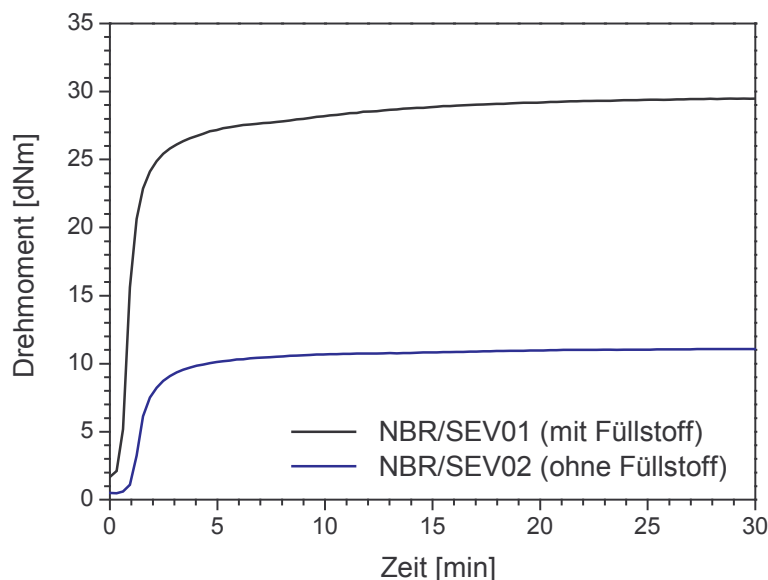


Abbildung 4.1: Beispiele für Vulkameterkurven: NBR/SEV01 zeigt eine Vulkameterkurve mit Ruß als Füllstoff, NBR/SEV02 besitzt keinen Füllstoff. Beide Kurve haben einen sogenannten „marching modulus“.

Um eine Über- oder eine Untervulkanisation zu vermeiden, ist es notwendig die genaue Vulkanisationszeit zu ermitteln. Diese hängt von vielen Kriterien ab, wie z.B. dem Elastomer, dem Vernetzungssystem, dem Füllstoff und dessen Konzentration. Somit muss für jede angefertigte Mischung eine Messung zur Bestimmung der Vulkanisationszeit vorgenommen werden, und kann nicht einfach einer Tabelle entnommen werden [241].

Die hierfür benötigten Vulkanisationsmessgeräte werden in zwei grundlegende Gerätearten unterschieden. Das ältere Linearschub-Vulkameter und das heute meist gebräuchliche Torsionsschub-Vulkameter [242, 243]. Für die Bestimmung der Vulkameterkurven (Beispiele in Abbildung 4.1) der vorgestellten Mischungen wurden drei verschiedene Torsionsschub-Vulkameter (im folgenden kurz Vulkameter genannt) des Herstellers Monsanto verwendet. Dieses waren ein Rubber Process

Analyzer RPA2000, ein Mooney MV2000E und ein Rheometer MDR2000E [244, 245]. Das grundlegende Messprinzip ist bei allen drei Geräten gleich. Die Mischungsprobe liegt eingeklemmt zwischen zwei horizontal liegenden, geriffelten Prüfkammerhälften, die auf die benötigte Vulkanisationstemperatur aufgeheizt sind. Beide Hälften rotieren mit einer vorgegebenen Frequenz um einen bestimmten Winkel, wobei das Drehmoment in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen wird. Abbildung 4.1 zeigt die Messkurven am Beispiel eines ruß- und eines ungefüllten Elastomers. Während dieses Vorgangs wird im Vulkameter der Kautschuk wie in der Vulkanisationspresse vernetzt, und geht vom viskosen in den elastischen Zustand über. Im Fall der größten Elastizität erreicht auch das Drehmoment sein Maximum.

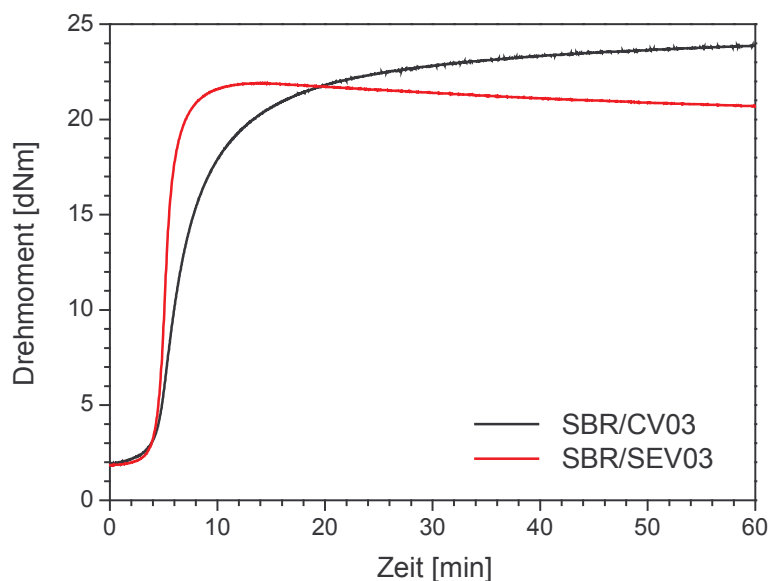


Abbildung 4.2: Beispiele von Vulkameterkurven für zwei rußgefüllte Mischungen: SBR/SEV03 zeigt eine Reversion, SBR/CV03 besitzt einen „marching modulus“.

In Abbildung 4.2 sind die beiden grundsätzlich vorkommenden Fälle dargestellt. Die schwarze Vulkameterkurve zeigt bei größeren Zeiten weiterhin einen Anstieg des Drehmoments. Dieser Vorgang wird „marching modulus“ genannt. Bei der roten Kurve steigt das Drehmoment auf ein Maximum an, bevor es in Reversion übergeht. Dementsprechend unterscheidet sich die Auswahl der Vulkanisationszeit. T_{95} entspricht der Zeit, bei der 95 % (M_{95}) des maximalen Drehmoments M_{\max} vorliegt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich T_{95} als Vulkanisationszeit verwendet, häufig werden aber auch T_{90} oder T_{80} aus Gründen der Zeitersparnis benutzt. Im Fall der Reversion wird der Wert vor dem Maximum verwendet, eine Übervulkanisation hätte hier einen Rückgang der Elastizität zur Folge. Beim „marching modulus“ wird M_{\max} nicht erreicht, so dass der maximal gemessene Werte (abhängig von der Messdauer) am Ende der Zeitskala für M_{\max} Anwendung findet. Eine Übervulkanisation ist in diesem Fall nicht möglich, wobei sich zu lange Zeiten nicht nur aus Gründen der Wirtschaftlichkeit verbieten, sondern auch um eine unnötige thermische Alterung zu vermeiden. Eine Untervulkanisation hätte in beiden Fällen zur Folge, dass Teile des Materials noch im viskosen Zustand sind, und das Elastomer beim Zug-Dehnungsversuch fließt.

Für die in Tabelle 4.3 und in Tabelle 4.4 gezeigten Mischungen mit variiertem Vernetzungssystem wurde eine andere Vorgehensweise bei der Bestimmung der Vulkanisationszeiten für die SBR/CV-Mischungen gewählt. Um eine gleiche Vernetzungsdichte jeweils für die konventionell und semiefizient vernetzten Vergleichsstücke, die sich nur im Schwefel- und Beschleunigeranteil unterscheiden, zu erreichen, wurde für die SEV-Varianten auf die obig beschriebene Weise M_{95} für die in Reversion übergehende Vulkameterkurve bestimmt. Anschließend wurde mit dem ermittelten Drehmoment M_{95} für beide Vergleichsmischungen (CV und SEV) die Vulkanisationszeit aus dem Kurvenverlauf abgelesen.

4.2 Thermische und mechanische Alterung

Unter Alterung werden Veränderungen der Materialeigenschaften verstanden, die einen Werkstoff, in diesem Fall ein Elastomer, ohne Mitwirkung von Chemikalien im Laufe der Zeit verändern. Als Ursachen für die Materialalterung müssen zwei in der Praxis meist zusammenhängende Erscheinungen unterschieden werden. Die im wörtlichen Sinn eigentliche Alterung ist ein fortschreitender, irreversibler Prozess, der sich bei Gummiprodukten im Rückgang der Elastizität und einer Versprödung des Werkstoffs zeigt. Bei der Ermüdung kommt es durch eine mechanische Beanspruchung zu einer meist negativen Veränderung der physikalischen Eigenschaften [246].

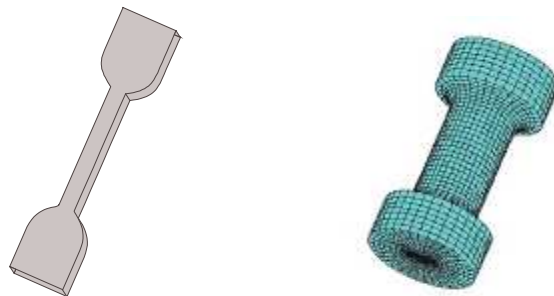


Abbildung 4.3: Verwendete Probengeometrien für die mechanischen Zug-Dehnungsmessungen, links ein S2-Stab, rechts ein Hantelprüfkörper.

Für die irreversible Alterung sind hauptsächlich die umgebenden Medien, wie z.B. Luft, Wasser, Öle, usw., verantwortlich. Diese Auswirkungen unterscheiden sich abhängig vom Elastomertyp, Vernetzungssystem und weiteren Bestandteilen der Mischung, wie z.B. Alterungsschutzmittel, die als Antioxidantien, UV-Absorber und andere Zwecke eingesetzt werden [98-105].

4.2.1 Thermische Alterung

Der Begriff Alterung beschreibt im engeren Sinne die Wirkung von Sauerstoff und Wärme auf das Material [247]. Dieser Prozess tritt schon bei Raumtemperatur und ohne mechanische Einwirkungen auf. Höhere Umgebungstemperaturen und die thermische Aufheizung eines Bauteils während der Anwendung können diesen Prozess drastisch beschleunigen. Um Voraussagen über die Lebensdauer, also die technische Einsatzfähigkeit eines Elastomers zu erhalten, werden Prüfkörper bei

verschiedenen höheren Temperaturen in einer Wärmekammer künstlich gealtert, und anschließend mittels einer Arrhenius-Darstellung auf die Gebrauchstemperatur extrapoliert [248-250].

In dieser Arbeit konnte auf eine Extrapolation auf Raumtemperatur verzichtet werden, da die relativen Veränderungen der Materialeigenschaften ausreichende Informationen lieferten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde alle Proben (unabhängig vom Elastomertyp) unter 120 °C im Wärmeschrank gelagert. Eine Exposition der Proben auf einem Gitter ermöglicht ein Einwirken der umgebenden Luft gleichmäßig von allen Seiten. Die Alterungsdauer betrug 1, 2, 4, 7 und teilweise 14 Tage. Thermisch gealtert wurden jeweils Proben für die Härtemessungen, S2-Stäbe (Abbildung 4.3 links), die für Zug-Dehnungsmessungen verwendet wurden, und die Proben für die dielektrischen Messungen.

4.2.2 Mechanische Ermüdung

Um Dauerbeanspruchungen und die daraus resultierenden Veränderungen an den Materialeigenschaften zu testen, werden Proben in speziellen Prüfmaschinen mechanischen Langzeitbelastungen in Form definierter Amplituden und Perioden ausgesetzt. Verwendung fanden servohydraulische Prüfmaschinen vom Typ MTS des Herstellers MTS Systems und vom Typ Tear-Analyser vom Hersteller Coesfeld [251, 252]. Die MTS ermöglicht die gleichzeitige mechanische Beanspruchung von 50, der Tear-Analyser von 10 Prüfkörpern, die eine Probengeometrie von 100 mm * 15 mm besitzen. Dies ermöglicht die spätere Präparation von Proben für Zug-Dehnungsmessungen und dielektrische Analysen. Als Puls wurde eine Frequenz von 10 Hz verwendet, und die Verformung lag bei 30 % Dehnung. Standardmäßig wurden 1000, 10000, 100000 und 1 Million Zyklen gefahren, falls die Probe nicht vorher gerissen war. Bei den Zugversuchen erfolgt die Dehnung parallel zur vorherigen mechanischen Beanspruchung. Im Fall der dielektrischen Messungen liegt die Spannung allerdings orthogonal zu der Dehnungsrichtung an. Die interessante Variante eines Stromflusses parallel zur Dehnungsrichtung konnte für Gleichstrom-Messungen an sogenannten Hantelprüfkörpern (Abbildung 4.3 rechts) realisiert werden.

4.3 Messmethoden

In dieser Arbeit wurden zwei grundlegend verschiedene Untersuchungsmethoden verwendet. Die klassischen mechanischen Messungen liefern Auskünfte über die Veränderungen der Materialeigenschaften wie Härte, Steifigkeit und Dehnbarkeit. Hierzu wurden Messungen der Shore-Härte und Zug-Dehnungsmessungen genutzt. Im weiteren Sinne auch Vulkametermessungen, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurden. Innovative Anwendungen wie die Multihysterese-Messung liefern zusätzliche Informationen über das Rußnetzwerk im Elastomer. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen Leitfähigkeitsmessungen, größtenteils an statischen Proben, aber auch während einer Deformation.

4.3.1 Messung der Shore-Härte A

Bei einer Härtemessung wird der Widerstand eines Prüfkörpers gegen das Eindringen eines harten Objekts, meist einer Metallnadel, getestet. Nach einer ersten Definition von Hertz ist die Härte genau der Druck, der in einer kugelförmigen Druckfläche erreicht werden muss, damit wenigstens in einem Punkt des Prüfkörpers die Elastizitätsgrenzen erreicht werden [253]. Dieses Verfahren hat sich, insbesondere bei Elastomeren, als unpraktikabel erwiesen, da der Übergang zwischen Fließen und Elastizität nicht genau bestimmbar ist. Heute existieren zwei verschiedene Definitionen. Im ersten Fall definiert man die Härte als Eindringtiefe eines genau festgelegten Objekts unter einer festen Kraft in den Prüfkörper. Diese Methode findet z.B. Anwendung bei der Weichheitsprüfung [254], der British-Standard-Hardness [255] oder der ASTM-Hardness [256]. Einen anderen Weg geht die Härtemessung nach Shore, und bestimmt die Härte des Prüfkörpers über den Federdruck [257]. Dieses Verfahren ist nicht so präzise wie z.B. die Weichheitsprüfung, da die Federcharakteristik wohl definiert sein muss. Ansonsten wäre die Skalierung relativ willkürlich [258].

Als Eindringkörper, der als Indentor bezeichnet wird, dient bei Shore-Härte A und C ein Kegelstumpf, bei Shore-Härte D eine Kegelspitze [250, 259, 260]. Je nach Härte des Prüfkörpers wird die am Indentor befestigte Feder eingedrückt. Die maximale Belastung ist Shore-Härte 100, hierbei wird die Feder maximal zusammengedrückt. Bei Unterschreiten einer Mindestlast beträgt die Shore-Härte genau 0. Shore-Härte A wird für Weichgummi verwendet, die Mindestlast beträgt 56 g und die maximale Belastung 822 g. Shore-Härte C und D dienen zur Untersuchung von Hartgummi und besitzen eine andere Federcharakteristik mit einer maximalen Belastung von 4500 g [261]. Um Messfehler auszuschließen und statistische Abweichungen einzubeziehen werden mindestens fünf Härtemessungen an verschiedenen Positionen der Gummiprobe vorgenommen.

4.3.2 Zug-Dehnungsmessungen

Mechanische Zugversuche sind das bekannteste und auch gebräuchlichste Verfahren um die Eigenschaften von Gummiprüfungen zu testen.

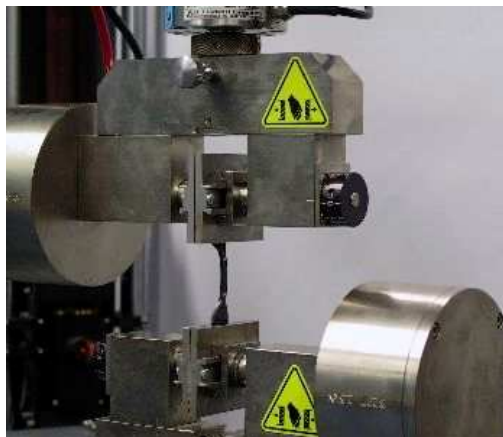


Abbildung 4.4: Prüfmaschine des Typs Zwick Z010 mit eingebautem S2-Stab.

Zugmaschinen, die auch Zerreimaschinen genannt werden, dienen der Bestimmung von Verformungseigenschaften, wie z.B. der Zug- und Reißfestigkeit, der Bruchdehnung, der Hystereseschleifen und des Weiterrei-Widerstands. Früher waren in den europäischen Ländern vor allem sogenannte Normringe als Proben gebräuchlich [261]. Heute werden meistens Stabproben verwendet, ein Beispiel wird links in Abbildung 4.3 gezeigt. Diese existieren in verschiedenen Geometrien, bestehen aber grundsätzlich aus einer flachen Probe (1 bis 3 mm) mit einem dünnen Steg zwischen den breiteren Enden, die zur Befestigung der Klemmen dienen. Durch diese Geometrie wird gewährleistet, dass der größte Teil der ausgeübten Kraft auf den Steg wirkt. Für diese Arbeit wurden ausschließlich S2-Stäbe verwendet, die eine Gesamtlänge von 75 mm und eine Stegbreite von 4 mm besitzen. Die genauen Definitionen finden sich in verschiedenen Industrienormen [262].

Für die Zug-Dehnungsmessungen standen zwei verschiedene Prüfmaschinen des Herstellers Zwick zur Verfügung. Die beiden Geräte des Typs Zwick 1445 und Zwick Z010 unterscheiden sich nur im Aufbau, nicht aber in der Versuchsdurchführung. Daher wird bei den experimentellen Ergebnissen nicht explizit zwischen beiden Geräten unterschieden. Der S2-Stab wird, wie in Abbildung 4.4 für die Zwick Z010 dargestellt, zwischen zwei Klemmen eingespannt und bis zum Riss gedehnt. Eine Messdose, oben im Bild, nimmt die jeweils zur Dehnung gehörende Kraft auf. Die aktuelle Dehnung wird optisch gemessen. Hierzu sind auf dem Probensteg zwei Reflektoren im Abstand L_0 von 20 mm (bei S2-Stäben) befestigt. Mit zwei Laserstrahlen kann nun der genaue Abstand L der Reflektoren ausgemessen und in die aktuelle Dehnung ε , entweder in Prozent oder als Faktor, umgerechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Die Ergebnisse der Messungen werden üblicherweise in Spannungs-Dehnungskurven dargestellt. Hierbei wird die Spannung der Probe in Abhängigkeit der Dehnung aufgetragen. Die Spannung σ wird aus der ausgeübten Kraft F und dem Querschnitt A_0 der ungedehnten Probe berechnet.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (4.3)$$

Die Dimensionsangabe erfolgt üblicherweise in MPa. Zur Bestimmung der Reißfestigkeit σ_R wird in Gleichung (4.3) statt F die Kraft beim Probenbruch eingesetzt, die als Reißkraft F_R bezeichnet wird.

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_0} \quad (4.4)$$

Die Bruchdehnung ε_R folgt aus Gleichung (4.2), wobei statt L die Messlänge L_R beim Bruch der Probe verwendet wird.

$$\varepsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad (4.5)$$

Um Inhomogenitäten im Material zu berücksichtigen werden je Material fünf Einzelmessungen geführt. Dazu wurde eine Traversengeschwindigkeit von 20 mm/min verwendet, was einer Deh-

nungsgeschwindigkeit von $9,5 * 10^3 \text{ s}^{-1}$ entspricht. Um die Temperaturabhängigkeit des Elastomers nicht zu vernachlässigen, wurden alle Versuche in einem klimatisierten Labor bei exakter Raumtemperatur (23 °C) ausgeführt [263]. Bei Raumtemperatur ist F_R meistens die maximale Kraft, die auf die Probe ausgeübt wird [250]. Somit ist in diesen Fällen die Zugfestigkeit, die aus der maximalen Kraft resultiert, mit der Reißfestigkeit identisch. In Grafiken wird daher häufig die Zugfestigkeit simultan zur Reißfestigkeit verwendet. Allerdings sind die Möglichkeiten einer Charakterisierung von Elastomeren im Zugversuch begrenzt, wie eine Publikation von Kilian aufweist [264].

4.3.3 Multihysterese-Messungen

Multihysterese-Messungen an S2-Stäben (Abbildung 4.3 links) unterscheiden sich im Versuchsaufbau nicht wesentlich von den zuvor beschriebenen Zug-Dehnungsmessungen. Für die hantelförmigen Prüfkörper (Abbildung 4.3 rechts) werden allerdings andere Klemmen zur Befestigung der Proben in der Zugmaschine benötigt. Die eingebauten Proben, unabhängig von ihrer Geometrie, werden mehrfach bis zu einer Dehnungsstufe gezogen und dann wieder entlastet. Jeweils eine Dehnung und Entlastung wird als Zyklus bezeichnet. Im Experiment erwiesen sich fünf Zyklen als ausreichend, um ein relativ stabiles Hystereseverhalten ohne ein weiteres ausgeprägtes Absinken der Spannung zu erreichen (Beispiel in Abbildung 3.17). Die Theorie zur Spannungserweichung und Hystereseverhalten wird in Kapitel 3.3 beschrieben. Diese zyklische Belastung der Proben wird für die folgenden Dehnungsstufen wiederholt.

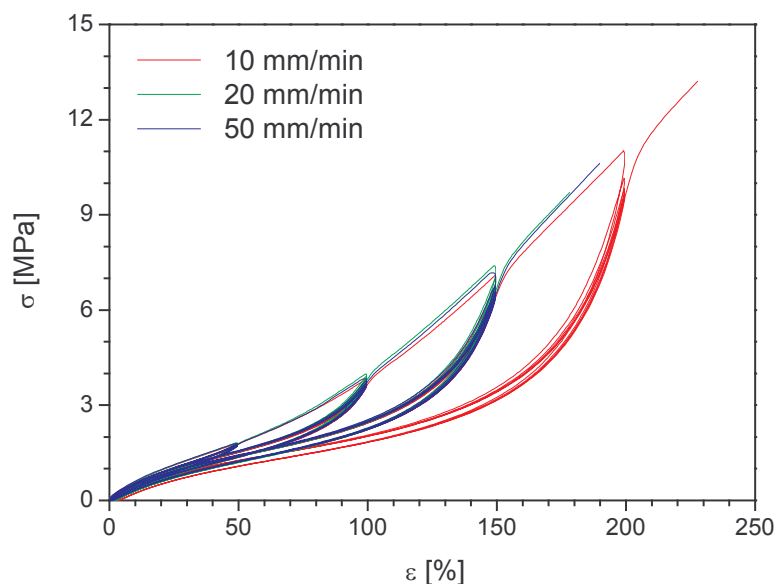


Abbildung 4.5: Beispiele von Multihysterese-Messungen an S2-Stäben für drei verschiedene Traversengeschwindigkeiten am SBR/SEV01 (VSL2525-0).

Beispiele werden in Abbildung 4.5 für S2-Stäbe aus dem Elastomer SBR/SEV01 (VSL2525-0) gezeigt. Für drei verschiedene Traversengeschwindigkeiten sind die gemessenen Spannungen in Abhängigkeit der Dehnungen aufgetragen. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der Spannungsdehnungs-

messung für eine Dehnungsgeschwindigkeit von 10 mm/min. Mit wachsender Dehnungsgeschwindigkeit, die grüne Kurve zeigt den Verlauf mit 20 mm/min und die blaue Kurve mit 50 mm/min als Traversengeschwindigkeit, kann die Probe früher zerreißen. Zudem finden sich in diesen Fällen auch höhere Zugspannungen, wie die etwas steileren Verläufe bei 20 und 50 mm/min zeigen. Nur bei der ersten Dehnung folgt die Kurve dem Verlauf einer klassischen Spannungs-Dehnungskurve, um bei den folgenden Zyklen auf ein niedrigeres Spannungsniveau abzufallen. Dieses Verhalten wird Mullins-Effekt genannt [265-267] und ermöglicht die Analyse der Verstärkung des Elastomers durch das Rußnetzwerk. In Abbildung 4.5 findet sich das Dehnungsverhalten einer neuen unbelasteten Probe in den oberen Kurvenverläufen. Der zyklische Ablauf der folgenden Entlastungen und Dehnungen zeigt sich bei den stärker gekrümmten Kurven.

Wenn als Beispiel die Dehnung einer Probe auf 200 % betrachtet wird, in diesem Fall also eine der roten Kurven, so lag die bisherige Vordehnung bei 150 %. Damit folgt die Kurve von 0 bis 150 % dem stärker gekrümmten Verlauf der vordefinierten Probe, um von 150 bis 200 % dem oberen Verlauf einer bis dato unbelasteten Probe aufzuweisen. Die einzelne obere rote Kurve zwischen 150 und 200 % ist in Abbildung 4.5 gut zu erkennen. Dieses Verhalten begründet sich, den Beschreibungen aus Kapitel 3.3.4 folgend, durch den Bruch der Ruß-Cluster. Durch die Vordeformation auf 150 % sind harte Cluster oberhalb einer Grenzgröße zerbrochen, und nur die weichen neuaggregierten Cluster liefern einen Spannungsbeitrag. Beim Überschreiten der Vordeformation von 150 % tragen nun auch wieder harte Ruß-Cluster ihren Anteil bei. Die noch ungebrochenen harten Bindungen dieser Cluster können durch eine größere Spannung belastet werden, als die weichen Bindungen, die zuvor durch Reaggregation zerbrochener Cluster entstanden sind. Während der nachfolgenden Dehnung zerbrechen weitere harte Cluster, und deren Clustergröße verschiebt sich zu einer kleineren Grenzgröße. Somit liefern bei der zweiten Dehnung auf 200 % nur noch die weichen Cluster, die bei der Probenentlastung durch Reaggregation entstanden sind, ihren Beitrag zur gemessenen Spannung, da die bisher harten Cluster dieser Größenordnung zerbrochen sind.

Bei einer Erhöhung der Dehnungsstufe auf 250 % folgt der Verlauf wieder der gekrümmten Spannungsdehnungskurve bis 200 %, um beim Überschreiten dieses Punktes bis zum Probenriss das Verhalten einer neuen Probe aufzuweisen. Dementsprechend kann bei Multihysterese-Messungen zwischen dem Bruch der ursprünglich harten Cluster bei der ersten Dehnung, und dem zyklischen Zerbrechen und Reaggregieren der weichen Cluster bei Wiederholungsdehnungen unterschieden werden.

4.3.4 Dielektrische Messungen

Für die dielektrischen Messungen wurde ein dielektrischer Analysator der Firma Novocontrol verwendet, der gleichzeitig frequenz- und temperaturabhängige Messungen erlaubt. Die Temperatur wurde von -100 °C bis maximal 150 °C erhöht. Zur Kühlung und Temperaturregulierung verwendet dieses Gerät flüssigen Stickstoff. Bei rußgefüllten Proben wurde die Temperatur jeweils um 10 K erhöht und eine Genauigkeit von 0,5 K während des Frequenzdurchlaufs eingehalten. Bei isolatorischen Proben, wie z.B. ungefüllten oder kieselsäuregefüllten Materialien, ist die Temperatur in 5 K Schritten erhöht worden. Für diese Proben wurde nur eine maximale Abweichung von 0,3 K von der Solltemperatur erlaubt. Bei jeder Temperaturstufe wurde ein Frequenzdurchlauf von 10^{-1} Hz bis

10^7 Hz (beginnend bei der höchsten Frequenz) mit 46 Einzelfrequenzen verwendet, so dass eine dreidimensionale Abbildung für das Leitfähigkeits- bzw. Permittivitätsverhalten möglich ist.

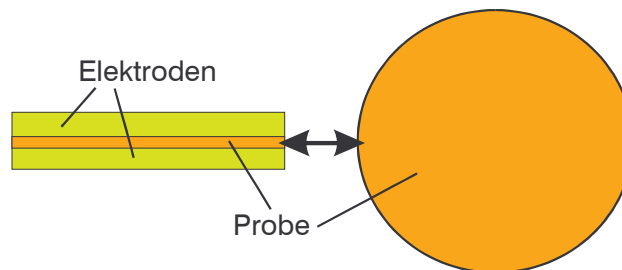


Abbildung 4.6: Schema der scheibenförmigen Probe zwischen den zwei Elektroden.

Bedingt durch die Geometrie der Elektroden (Abbildung 4.6) wurden scheibenförmige Proben verwendet, wobei die Dicke und der Durchmesser von den genutzten Materialien und der vorherigen Alterungsmethode bestimmt wurden. Bei isolierenden Proben, wo die Probe als Dielektrikum fungiert, wurden möglichst dünne Scheiben zwischen 1 und 1,5 mm verwendet. Geringere Schichtdicken wurden angestrebt, konnten aber wegen den dann auftretenden zu großen Abweichungen bei der Dicke einer Probe nicht realisiert werden. Bei leitfähigen Materialien sind dickere Proben sinnvoll, und es wurden Stärken zwischen 2 bis 2,5 mm verwendet. Die Inkonsistenz der Probendicke ist durch die Vulkanisation begründet, bei der Abweichungen von der geplanten Plattendicke auftreten. Somit ist es erforderlich die Probendicke explizit zu messen. Für den Probendurchmesser wurde standardmäßig 20 mm verwendet, nur für die mechanisch ermüdeten Proben (siehe Kapitel 4.2.2) wurde technisch bedingt ein kleinerer Durchmesser von 14 mm genutzt.

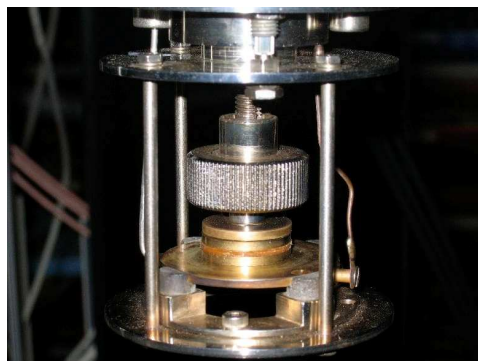


Abbildung 4.7: Probenzelle mit eingebauter Probe zwischen zwei Messingelektroden.

Die Messvorrichtung entspricht der eines Kondensators, wobei die Probe als Dielektrikum zwischen zwei Elektroden eingebaut ist. Messgrößen sind der Betrag des elektrischen Widerstandes und die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung, woraus die komplexe Leitfähigkeit und Permittivität der Probe im Plattenkondensator berechnet werden kann (siehe Kapitel 3.1). Abbildung 4.7 zeigt die Probenzelle mit einer zwischen den Elektroden eingebauten Probe. Diese wird im Kryostaten versenkt und unter Stickstoffdampf abgekühlt bzw. die Temperatur reguliert. Der dielektrische Analysator ermöglicht somit eine frequenz- und temperaturabhängige Charakterisierung des Polarisations- und Leitfähigkeitsverhaltens elastomerer Werkstoffe in einem elektrischen Wechsel-

feld über zwölf Frequenzdekaden (10^{-5} bis 10^7 Hz). Somit können sowohl Langzeitrelaxationen, wie z.B. Kriechprozesse hochpolymerer Schmelzen, als auch das Hochfrequenzverhalten von Elastomeren, wie der Glasprozess, mit einer einzigen Messmethode erfasst werden.

4.3.5 Gleichstromleitfähigkeitsmessungen

Für die Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ , bzw. der spezifischen Leitfähigkeit σ , wurde ein Keithley Elektrometer (Model 6517) verwendet, das auch als Spannungsquelle dient. Für die Messung des spezifischen Widerstands an Probenplatten wurde ein standardisierter Versuchsaufbau genutzt, während für die Online-Messungen bei laufender Deformation eine einfache Messdurchführung konstruiert wurde. Für die Messung des spezifischen Widerstands stand eine spezielle Messbox (Keithley 8009 Resistivity Test Fixture) zur Verfügung, die durch ihr isolierendes Gehäuse eine gefahrlose Verwendung von Spannungen bis zu 1000 V erlaubt [268]. Die Spannungsversorgung und das Auslesen des resultierenden Stroms erfolgt über das Keithley Elektrometer.

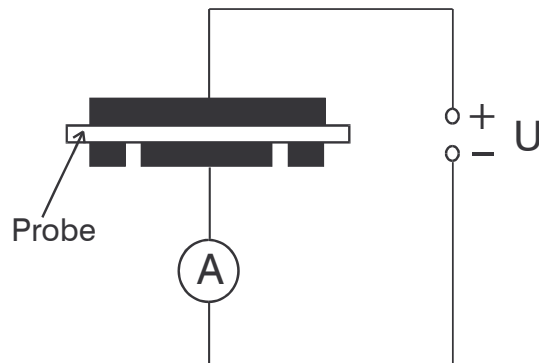


Abbildung 4.8: Versuchsaufbau für Leitfähigkeitsmessungen durch einen Probekörper.

Mit der Messbox kann der spezifische Durchgangswiderstand und der spezifische Oberflächenwiderstand gemessen werden, im zweiten Fall wird die Spannung zwischen der unteren Zentrums- und der Ringelektrode angelegt. Der Versuchsaufbau für die Leitfähigkeitsmessungen wird in Abbildung 4.8 gezeigt. Die Probe besteht aus einer vulkanisierten Elastomerplatte von ca. 80 mm * 80 mm mit einer Dicke von bis zu 3,2 mm. Somit können Proben aus der gleichen vulkanisierten Platte verwendet werden, die auch für S2-Stäbe der Zug-Dehnungsmessungen und für Scheibenproben der dielektrischen Messungen genutzt worden sind.

Der Durchgangswiderstand R wird aus der angelegten Spannung U und dem gemessenen Strom I nach dem ohmschen Gesetz berechnet:

$$R = \frac{U}{I} \quad (4.6)$$

Für den spezifischen Durchgangswiderstand ρ_D wird außerdem die Probendicke d und die Kontaktfläche K_D der unteren Zentrums- und der Ringelektrode benötigt ($K_D = 22,9 \text{ cm}^2$, laut [268]).

$$\rho_D = \frac{K_D}{d} \cdot R \quad (4.7)$$

Bei den Online-Messungen wird der Stromfluss durch einen Hantelprüfkörper gemessen. Hierzu werden die Ober- und Unterseite des Prüfkörpers mit Gold gesputtert, und dienen als Elektroden. Der Messaufbau ist vergleichbar mit Abbildung 4.8, nur dass sich statt der Messbox die Hantelprobe im Stromkreis befindet. Die jeweilige Kontaktierung der Elektroden erfolgt über das aufgesplittete Drahtende der Kabel. Da die hier verwendeten rußgefüllten Elastomere oberhalb der Perkolationschwelle liegen, konnten aufgrund der guten Leitfähigkeit niedrige Spannungen angelegt werden, üblicherweise 0,5 oder 1 V. Höhere Voltzahlen führten bei diesen Probekörpern zu einer Überschreitung der Strombegrenzung des Keithley Elektrometers.

Für die Berechnung des spezifischen Widerstands eines Hantelprüfkörpers muss die Gleichung (4.7) entsprechend der neuen Probengeometrie modifiziert werden:

$$\rho_H = \left(2 \cdot \frac{l_K^2}{V_K} + \frac{l_S^2}{V_S} \right)^{-1} \cdot R \quad (4.8)$$

wobei V_K das Volumen und l_K die Länge eines Hantelkopfes, und entsprechend V_S das Volumen und l_S die Länge des Hantelsteges ist. Im Gegensatz zum Faktor in Gleichung (4.7) ist hier der Umrechnungsfaktor nicht konstant, da sich die Probengeometrie während der Deformation verändert. Ausgehend davon, dass das Volumen bei einer elastischen Verformung konstant bleibt und die Längenänderung der Hantelköpfe marginal ist, muss für die Umrechnung des gemessenen Widerstands in den spezifischen Widerstand die aktuelle Länge des Steges für jedes R bekannt sein:

$$l_S = l_{S,0} + \Delta l_S = l_{S,0} + \frac{\varepsilon}{100\%} \cdot l_{S,0} = \left(1 + \frac{\varepsilon}{100\%} \right) \cdot l_{S,0} \quad (4.9)$$

wobei $l_{S,0}$ die ursprüngliche Steglänge, Δl_S die Änderung der Steglänge und ε die aktuelle Dehnung in Prozent ist.

5 *Verglasungsdynamik bei Elastomeren*

Als Trägermatrix für die leitfähigen nanoskopischen Partikel dienen Elastomere, wobei deren Materialeigenschaften maßgeblich von der Verglasungsdynamik bestimmt werden. Im folgenden Kapitel soll mit Hilfe dielektrischer Messungen der Übergang zwischen dem verglasten und dem elastomeren Zustand eines Kautschuks nachgewiesen, und außerdem einige materialspezifische Parameter der Glastransition mittels den in Kapitel 3.1 vorgestellten Analysemethoden bestimmt werden. Eine Variation der Mikrostruktur unter Verwendung sieben grundlegender Typen von Kautschuk, darunter Naturkautschuk und drei Varianten des Styrolbutadienkautschuks, soll die Möglichkeiten der Messmethode aufzeigen, den Glasübergang und andere Faktoren, wie z.B. die Polarität des Materials, ermitteln zu können. Eine weitere Fragestellung ist der Einfluss von Füllstoffen auf den Glasübergang. Da leitfähige Füllstoffe, wie der später verwendete Ruß, derartige Effekte überdecken, wurde für diesen Zweck speziell ein nichtleitender Füllstoff (Kieselsäure) verwendet.

5.1 *Variation der Mikrostruktur*

Um ein Vergleich der dielektrischen Eigenschaften verschiedener Elastomere zu ermöglichen, wurden sieben unterschiedliche Kautschuke verwendet. Neben dem Naturkautschuk (NR) wurden sechs synthetische Elastomere genutzt, die aus den zwei verschiedenen Polymerisationsverfahren stammen. Aus der Emulsionspolymerisation resultieren der Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und auch der Emulsions-Styrolbutadien-Kautschuk (E-SBR). Mittels der Lösungspolymerisation werden der Butadien-Kautschuk (BR), der Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM) und der Lösungs-Styrolbutadien-Kautschuk (L-SBR) hergestellt. Letzterer liegt in zwei Varianten mit unterschiedlichem Vinylanteil (25 % bzw. 50 %) vor.

5.1.1 *Einfluss der Mikrostruktur des Elastomers auf die Permittivität*

Im Theorieteil wurde in Abbildung 3.3 am Beispiel eines L-SBRs des Typs VSL2525-0 der Realteil der Permittivität ϵ' in Abhängigkeit von der Frequenz (10^{-1} bis 10^6 Hz) und der Temperatur (-100 bis 150 °C) gezeigt. Die Permittivität ϵ' wird hier als dimensionslose Größe verwendet (die elektrische Feldkonstante ϵ_0 wurde zuvor heraus gerechnet) und entspricht der Permittivitätskonstante ϵ_r . Erkennbar sind zwei Prozesse, zum einen zeigt sich eine Stufe bei etwa -40 °C, die sich mit steigenden Frequenzen zu höheren Temperaturen verschiebt, zum anderen ein leichter Anstieg bei hohen Temperaturen und kleinen Frequenzen. Für Temperaturen unterhalb der Stufe liegt die Permittivitätszahl auf einem Niveau, für den hier gezeigten L-SBR beträgt dieses etwa $\epsilon_r = 3$. Oberhalb der Stufe erweist sich die Permittivität als eine von der Temperatur abhängige Größe, und fällt mit steigender Temperatur ab. Ein Verhalten, das bei allen untersuchten Proben gefunden werden konnte. Somit können zwei Arten von Polarisation des Elastomers im elektrischen Wechselfeld beobachtet werden. Bei der Verschiebungspolarisation werden durch das elektrische Feld Dipolmomente induziert, indem elektrische Ladungen in neutralen Atomen bzw. Molekülen verschoben werden. Diese

Polarisation ist unabhängig von der Temperatur, und kann als Plateau unterhalb der Stufe beobachtet werden. Oberhalb der Stufe addiert sich zu dem Anteil der Permittivität, der aus der Verschiebungspolarisation stammt, ein temperaturabhängiger und ebenfalls frequenzabhängiger Term. Dieser Anteil entsteht durch eine Orientierungspolarisation.

Bei der Orientierungspolarisation werden permanente Dipolmomente im elektrischen Feld ausgerichtet, wobei die thermisch induzierte Fluktuation der Dipole mit steigenden Temperaturen deren Ausrichten in Feldrichtung beeinträchtigt und ein Rückgang der Permittivität ϵ' bewirkt. Eine zunehmende Wechselfrequenz des anliegenden elektrischen Feldes verringert zudem die Anzahl der Dipole, die sich im elektrischen Feld ausrichten können. Die Stufe in Abbildung 3.3 bildet somit einen Übergang zwischen beweglichen Dipolen, die sich im Wechselfeld ausrichten, und unbeweglichen Dipolen, die im eingefrorenen Zustand keinen Beitrag zur Permittivität liefern. Somit ist diese Glasstufe mit der Glasübergangstemperatur identisch, bei deren Überschreitung ein Kautschuk von dem glasartigen in den elastischen Zustand übergeht. Abbildung 3.4 zeigte den Imaginärteil ϵ'' der Permittivität (auch Verlustanteil genannt) ebenfalls als dimensionslose Größe in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz. Neben der Elektrodenpolarisation, die sich bei kleinen Frequenzen und höheren Temperaturen finden lässt, verläuft ein Verlustmaximum über das gesamte Frequenzspektrum. Der Verlauf ist parallel zum Anstieg der Glasstufe aus Abbildung 3.3.

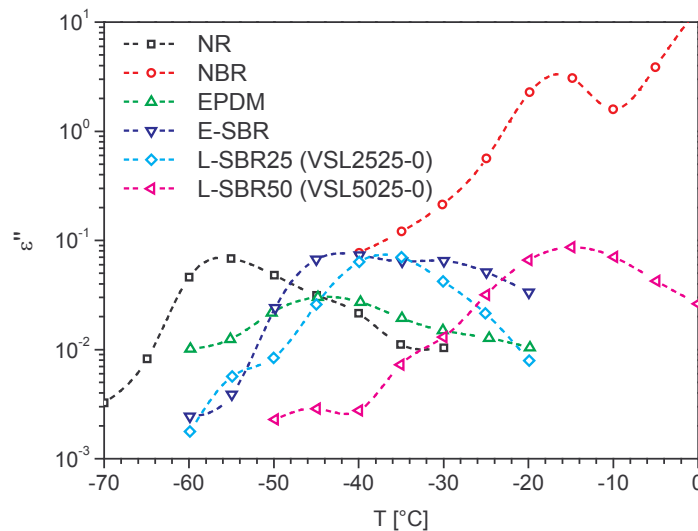


Abbildung 5.1: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Elastomere bei einer Frequenz von 0,1 Hz.

Der größte Verlustanteil der Permittivität kann somit genau in der Aufschmelzphase des Elastomers gefunden werden. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die Elastomerketten und somit auch die zyklischen Molekülanbindungen, die für die Dipole verantwortlich sind, eingefroren. Somit kann nur aus der Verschiebungspolarisation ein geringfügiger Verlust resultieren. Oberhalb des Glasübergangs sind die beschriebenen elektrischen Dipole frei beweglich, und nur ein sehr geringer Energieaufwand ist für ihre Orientierung im elektrischen Feld notwendig. Der Glasübergang stellt dagegen eine Übergangszone da, in der die elektrischen Dipole einen erhöhten Energiebedarf besit-

zen. Die wachsende Zahl nicht mehr vollständig verglasteter Molekulanbindungen, die sich nun teilweise im elektrischen Feld ausrichten können, führt zu einem höheren Verlustanteil. Mit zunehmender Beweglichkeit der Dipole beim Rückgang der Verglasung sinkt der Energiebedarf und somit der Verlustanteil der Permittivität wieder ab. Dies zeigt, dass der Glasübergang kein Stufenprozess ist, sondern über einen größeren Temperaturbereich abläuft.

Um die Breite dieses Übergangsbereichs für verschiedene Elastomere vergleichen zu können, wird in Abbildung 5.1 der Verlustteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Hierzu werden nur die Werte für eine Frequenz von 0,1 Hz betrachtet, bei der per Definition die dielektrische Glasübergangstemperatur als Maximum der imaginären Permittivität zu finden ist. Die gestrichelten Linien dienen nur einer besseren Übersichtlichkeit. Auffällig ist die Höhe des Verlustmaximums beim NBR, dies begründet sich in der hohen Polarität dieses Kautschuks, was auch zu einer um etwa vier Dekaden höheren Leitfähigkeit und einer erheblich höheren Dipolstärke im Vergleich zu nicht polaren Elastomeren führt. Die nicht polaren Dien-Kautschuke und der ebenfalls nicht polare Naturkautschuk (NR) liegen, abgesehen vom EPDM, auf dem gleichen Niveau, wobei ϵ'' von etwa 0,002 auf 0,07 im Maximum ansteigt. Die Breite des Verlustmaximums für den L-SBR25 (VSL2525-0) liegt bei etwa 40 K.

Da bei einigen Elastomeren die mit der Temperatur zunehmende Gleichstromleitfähigkeit die rechte Flanke des Maximums überdeckt, ist eine Bestimmung der Breite nur eingeschränkt möglich. Dies ist besonders beim polaren NBR der Fall, wo nur die Spitze des Verlustmaximums erkennbar bleibt. Die in Abbildung 5.1 vorliegenden Daten der nicht polaren Elastomere zeigen aber, dass die Übergangszonen wenigstens 40 K betragen. Ausgehend von der Annahme, dass die Spitze des Verlustmaximums etwa bei der Mitte der Breite liegt, kann die rechte Flanke des Verlustmaximums etwa 20 bis 30 K betragen. Somit muss in diesem Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur mit einer Beeinträchtigung der elastischen Eigenschaft des Kautschuks gerechnet werden. Weiterhin ist aus Abbildung 5.1 gut erkennbar, dass die Glasübergangstemperatur eine materialspezifische Größe des Kautschuks ist, wie seit langem durch zahlreiche Untersuchungsmethoden bekannt ist.

5.1.2 Analyse der Messdaten mit der Havriliak-Negami-Funktion

Zur Bestimmung von materialspezifischen Größen aus den Messdaten wird die in Kapitel 3.1.5 vorgestellte Havriliak-Negami-Funktion verwendet. Hierzu werden die experimentellen Ergebnisse jeweils für eine Temperatur in frequenzabhängige Kurven zerlegt. Abbildung 5.2 zeigt dies für den Imaginärteil ϵ'' der Permittivität bei sechs Temperaturen am Beispiel des L-SBR25 (ein Lösungs-SBR des Typs VSL2525-0, siehe Tabelle 4.1). Die Symbole zeigen die experimentellen Daten, die grünen Kurven die Anteile der Teilfunktionen und die roten Kurven die resultierende Fitfunktion. Für den Realteil ergeben sich Stufenkurven, wie das Beispiel eines NBRs in Abbildung 5.4 zeigt. Schon aus Abbildung 3.4 war ersichtlich, dass das Verlustmaximum mit steigenden Frequenzen zu höheren Temperaturen verschoben wird. Für die Temperaturschnitte ergibt sich infolgedessen eine Verschiebung des Verlustmaximums über das Frequenzspektrum von links nach rechts.

Die Definition der drei Fitparameter der Havriliak-Negami-Funktion aus Gleichung (3.24) erfordert die Positionierung des Maximums im verwendeten Frequenzfenster. Im Falle des hier gezeigten L-SBR25 ist dies ein Spektrum von 10^{-2} bis 10^6 Hz.

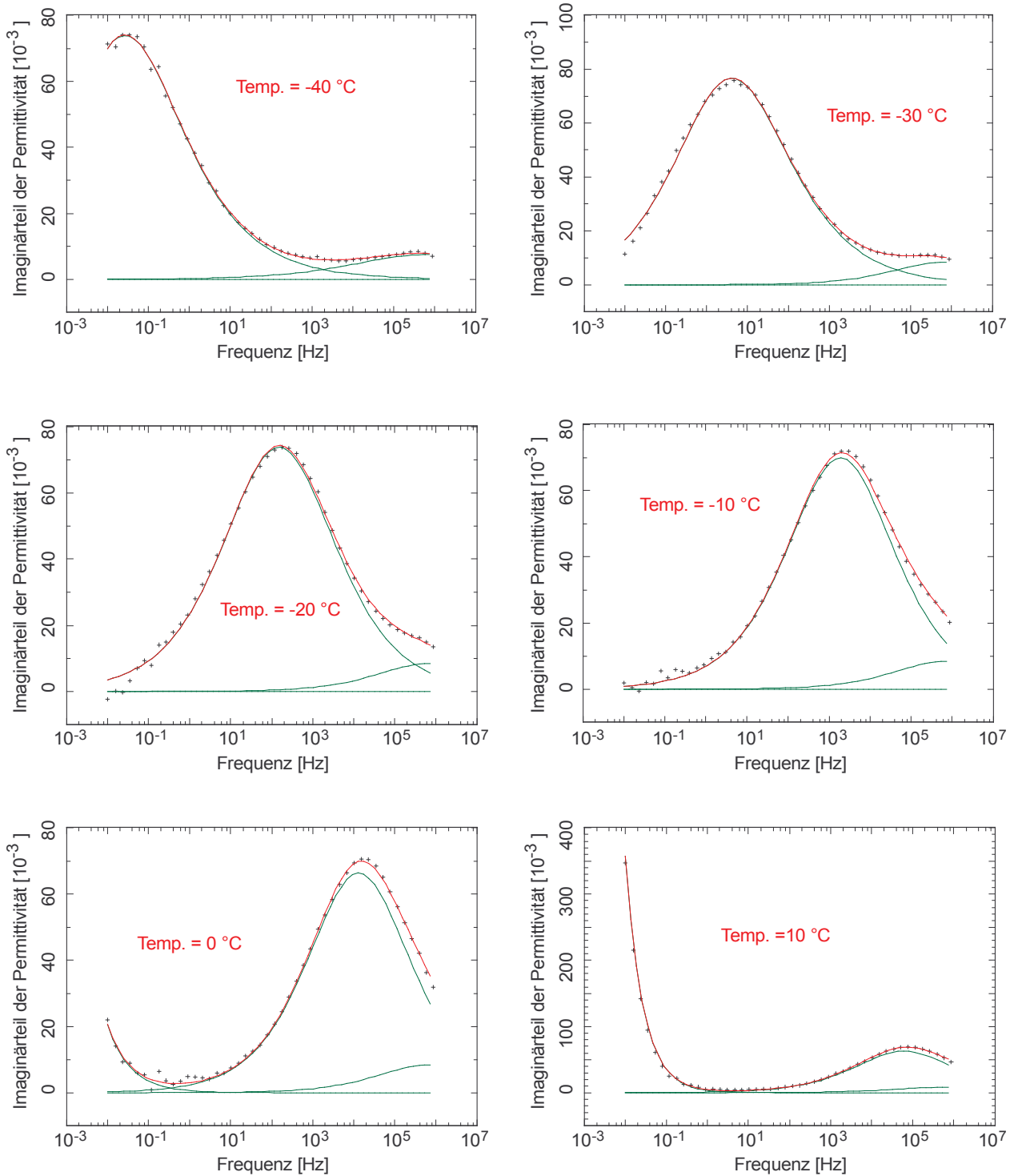


Abbildung 5.2: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von der Frequenz für verschiedene Temperaturen (-40 bis 10 °C) beim L-SBR des Typs VSL2525-0, inklusive Havriliak-Negami-Kurvenfits.

Für die Bestimmung der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ muss die Höhe des Maximums erkennbar sein, wie es in Abbildung 5.2 für -40 °C gerade noch der Fall ist. Für den Breitenparameter α , und insbesondere für den Asymmetriefaktor β , müssen beide Flanken des Maximums vollständig zur Verfügung stehen, um mit einer ausreichenden Genauigkeit diese Parameter ermitteln zu können.

Die rote Anpassungsgerade in Abbildung 5.2 addiert sich aus drei Teilfunktionen, die durch die grünen Linien dargestellt sind. In ihrer komplexen Schreibweise lautet die Fitfunktion:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega) = -i \cdot \left(\frac{\sigma_0}{\omega \cdot \epsilon_0} \right)^N + \epsilon_{\text{HN}}^*(\omega) + \epsilon_{\text{CC}}^*(\omega) \quad (5.1)$$

Die komplexe Darstellung der Funktion verdeutlicht, dass der reale und der imaginäre Anteil der Permittivität ϵ^* parallel gefittet werden. Die drei Teilfunktionen bestehen aus den in Klammern gesetzten Gleichstromterm, der Havriliak-Negami-Funktion aus Gleichung (3.24) und der Cole-Cole-Funktion aus Gleichung (3.22). Für die praktische Durchführung werden jeweils deren Real- bzw. Imaginärteile betrachtet, die ebenfalls im Theorieteil aufgeführt sind. Alle drei Funktionen hängen von der Kreisfrequenz ω ab, und neben den aus Kapitel 3.1.5 bekannten Parametern gehen in den zusätzlich benötigten Term die Gleichstromleitfähigkeit der Probe σ_0 und die dielektrische Permittivität des Vakuums ϵ_0 (elektrische Feldkonstante) ein. N ist ein Exponentialfaktor, der maßgeblich die Steigung des Gleichstromanteils der Permittivität beschreibt. Abbildung 5.2 (Grafiken für $T = 0\text{ °C}$ und $T = 10\text{ °C}$) zeigt sehr deutlich diesen Anteil links im Kurvenverlauf.

Das eigentliche Verlustmaximum wird durch die Havriliak-Negami-Funktion beschrieben. Dieses Maximum wandert von ca. 10^{-1} Hz bei -40 °C nach 10^5 Hz bei 10 °C . Ein weiterer scheinbarer Relaxationsprozess ist bei höheren Frequenzen (ca. 10^5 Hz) zu beobachten. Dieser ist im Gegensatz zum Verlustmaximum stationär bei einer Frequenz und verläuft quer über alle Temperaturen. Bei höheren Temperaturen wird der zweite Prozess allerdings durch das Verlustmaximum überdeckt. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen systembedingten parasitären Effekt des Messgeräts. Eine Cole-Cole-Funktion, hierbei wird nur der Breitenparameter nicht aber der Asymmetriefaktor verwendet, berücksichtigt dies und auch das Abflachen der Kurve im Bereich des Plateaus. Dieses stammt, wie obig geschildert, von der Verschiebungspolarisation.

Der massive Anstieg der imaginären Permittivität ϵ'' am linken Rand der Grafiken in Abbildung 5.2 für 0 und 10 °C resultiert aus der Gleichstromleitfähigkeit bei hohen Temperaturen und kleinen Frequenzen, und wird durch den Gleichstromterm beschrieben. Dieser Anstieg findet sich bei allen derartigen Messungen und folgt aus dem frequenzabhängigen Zusammenhang zwischen imaginärer Permittivität und realer Leitfähigkeit. Bei polaren Elastomeren mit einer besseren Leitfähigkeit ist dementsprechend auch die imaginäre Permittivität ϵ'' höher. Abbildung 5.3 zeigt dies für den polaren NBR mit einem ϵ'' von ca. 10^7 bei 150 °C und $0,1\text{ Hz}$, während ϵ'' beim nicht polaren L-SBR (VSL2525-0) bei entsprechender Temperatur und Frequenz vier Dekaden niedriger liegt.

Um die Havriliak-Negami-Funktion für einen größeren Temperaturbereich anwenden zu können, beim L-SBR25 (VSL2525-0) war dies nur zwischen -40 °C und 30 °C möglich, muss ein größeres Frequenzspektrum vorhanden sein. Dies ist insbesondere für die Anwendung der Vogel-Fulcher-Funktion hilfreich. Kleinere Frequenzen führen pro Dekade zu einer Vervierfachung der Messzeit,

bei einer Untergrenze von 10^{-2} Hz beträgt diese etwa 16 h, so dass Zeit- und Kostenfaktoren diesen Weg limitieren. Höhere Frequenzen sind nur mit einer anderen Messmethode möglich, da der Impedanz-Analysator nur bis 10 MHz verwendbar ist. Für Frequenzen von 1 MHz bis 3 GHz wurde daher zusätzlich ein Koaxialwellen-Reflektormeter verwendet. Die beiden Messungen werden, wie in Abbildung 5.3 für den NBR dargestellt, zusammengesetzt und vergrößern so das Frequenzspektrum um zwei Dekaden. Unterhalb von 1 MHz finden sich in Abbildung 5.3 die Messergebnisse des Impedanz-Analysators. Ab 1 MHz werden die Resultate des Koaxialwellen-Reflektormeters gezeigt, die in einem kleineren Temperaturbereich gemessen worden sind.

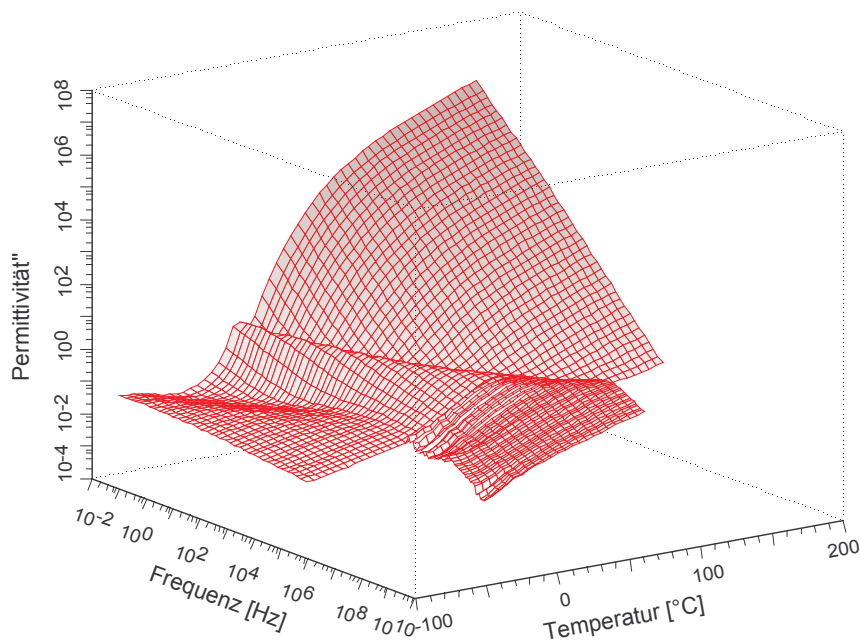


Abbildung 5.3: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz für den NBR, inklusive Hochfrequenzterm zwischen 1 MHz und 3 GHz.

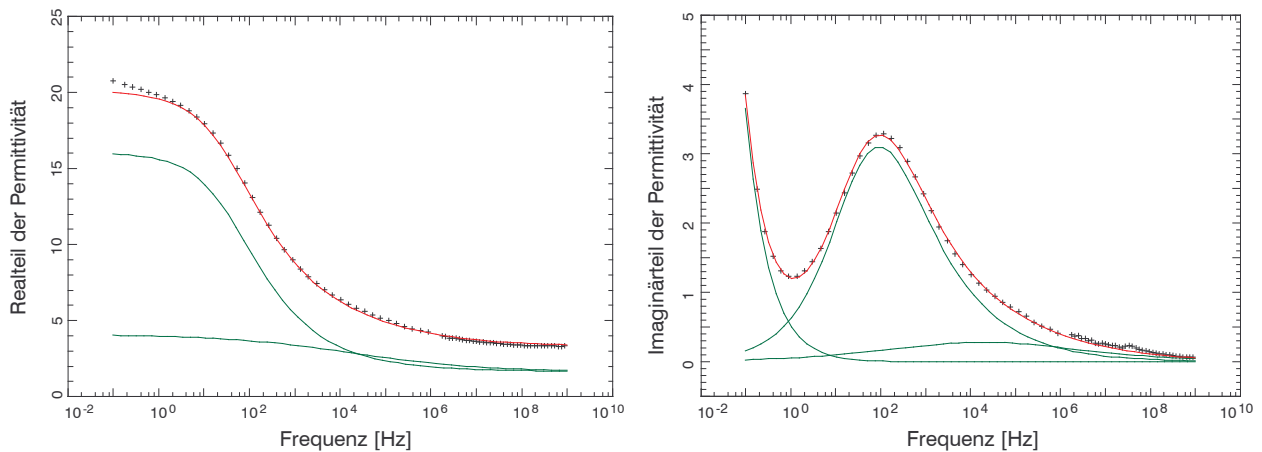


Abbildung 5.4: Realteil ϵ' und Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz für den NBR bei einer Temperatur von -5 °C. Die Symbole zeigen die gemessenen Daten, die roten Linien die Fitkurven und die grünen Linien die Einzelterme.

Für kleinere Temperaturen ist diese Ergänzung marginal. Abbildung 5.4 zeigt dies für einen NBR bei -5 °C jeweils für den Real- und Imaginärteil der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur. Beide Anpassungskurven (rot) addieren sich aus der Havriliak-Negami-Funktion, der Cole-Cole-Funktion und dem Gleichstromterm.

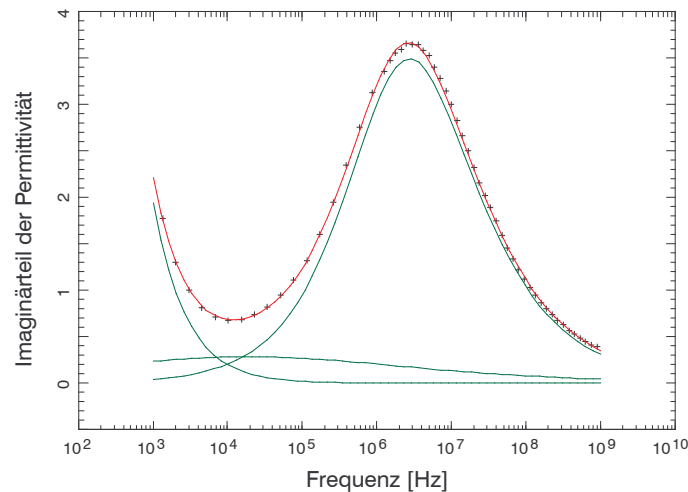


Abbildung 5.5: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit der Frequenz für den NBR bei einer Temperatur von 45 °C . Die Symbole zeigen die gemessenen Daten, die rote Linie die Fitkurve und die grünen Linien die Einzelterme.

In Abbildung 5.5 zeigt sich der Vorteil des größeren Frequenzspektrums am Beispiel für 45 °C . Dargestellt wird der Kurvenverlauf zwischen 10^3 und 10^9 Hz. Bei tieferen Frequenzen kann nur der Anstieg der Gleichstromleitfähigkeit gefunden werden. Mit dem zusätzlichen Hochfrequenzbereich kann auch für diese Temperatur ein vollständiges Verlustmaximum dargestellt und mittels Havriliak-Negami-Funktion ausgewertet werden. Für den gezeigten NBR konnten so Messdaten bei Temperaturen zwischen -20 °C und 80 °C analysiert werden. Im Verlauf der Hochfrequenzmessungen mit dem Koaxialwellen-Reflektormeter oberhalb von 1 MHz konnte mit der gewählten Probengeometrie, wobei der Durchmesser durch die Messvorrichtung vorgegeben ist, nur beim polaren Werkstoff NBR sinnvolle Ergebnisse erzielt werden. Bei den nicht polaren Elastomeren lag die Impedanz der Probe außerhalb des Messbereichs.

Aus der Havriliak-Negami-Teilfunktion der Anpassungskurve, die das Verlustmaximum der Permittivität beschreibt, entstammen die im Folgenden verwendeten Parameter. Dies sind die Relaxationszeit τ_{HN} , die Dipolstärke $\Delta\epsilon$, der Breitenparameter α und der Asymmetriefaktor β . Die Werte für den Asymmetriefaktor β lagen zumeist beim oberen Grenzwert und lieferten somit keine verwertbaren Ergebnisse.

5.1.3 Dipolstärke und Breitenparameter für unterschiedliche Elastomertypen

Die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ wird in Abbildung 5.6 für die sieben untersuchten Elastomere in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die ermittelten Fitparameter werden als Symbole dargestellt, und die Kurven dienen nur einer besseren Übersichtlichkeit. Die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ kann nur für einen Tempera-

turbereich ermittelt werden, in dem sich die Glasübergangstemperatur T_g und das daraus resultierende Verlustmaximum der Permittivität befindet. Dies zeigt sich insbesondere für den BR (Butadien-Kautschuk), der eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur aufweist. Der polare NBR (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk) besitzt eine Dipolstärke, die oberhalb von 10 zu finden ist. Die übrigen nicht polaren Elastomere weisen dagegen Werte zwischen 0,1 und 0,7 auf, wobei die drei Styrolbutadienkautschuke dicht beieinander liegen. Diese sehr starke Polarisierbarkeit beim NBR weist auf die große Anzahl an polaren Bindungen hin, die in diesem Kautschuk vorhanden sind [71].

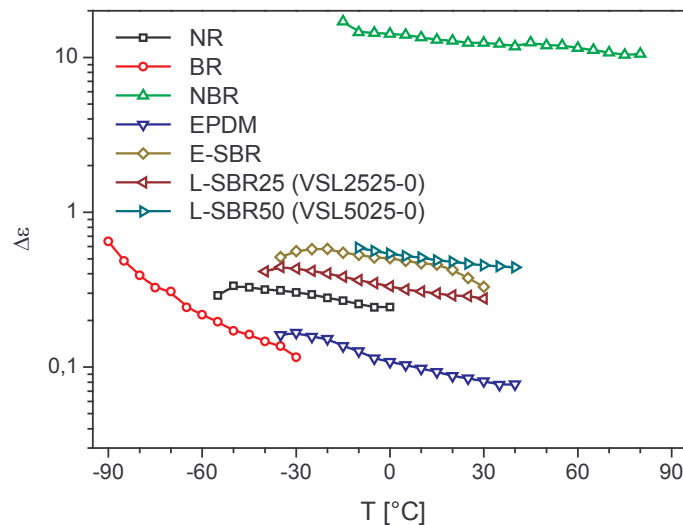


Abbildung 5.6: Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit der Temperatur für sechs nicht polare Elastomere und ein stark polares Elastomer (NBR).

Ein Vergleich der beiden L-SBR Varianten zeigt, dass ein höherer Vinylanteil zu einer höheren Dipolstärke führt. Beim L-SBR mit 50 % vinyl-Butadien liegt $\Delta\epsilon$ um mehr als 50 % oberhalb der anderen L-SBR Variante mit 25 % vinyl-Butadien. Eine höhere Anzahl von vinyl-Seitengruppen an der Hauptkette des Elastomers könnte somit zur Folge haben, dass innerhalb eines elektrischen Feldes die Kettenfluktuation des Elastomers eingeschränkt wird, und dies einen Beitrag zur Dipolstärke liefert.

Für alle sieben Elastomere, unabhängig davon ob diese polar oder nicht polar sind, kann ein Abfall der Dipolstärke mit steigender Temperatur beobachtet werden. Dies erklärt sich mit einer thermischen Fluktuation der Dipole, was die Ausrichtung der Dipole im elektrischen Feld mit steigenden Temperaturen zunehmend erschwert. Insbesondere für den BR kann ein sehr starker Abfall der Dipolstärke mit steigender Temperatur gefunden werden. Trotz der relativ niedrigen Temperaturen (von -90 °C bis -30 °C), für die beim BR die Dipolstärke vorliegt, findet sich hier der stärkste Rückgang von $\Delta\epsilon$ im Vergleich zu den anderen untersuchten Elastomeren. Somit erweist sich die Stärke des Abfalls als materialspezifische Größe. Ansonsten wäre ein paralleler Verlauf der Dipolstärke in Abbildung 5.6 zu erwarten gewesen. Vermutlich variiert die Beweglichkeit der für die Dipolmomente verantwortlichen Moleküle.

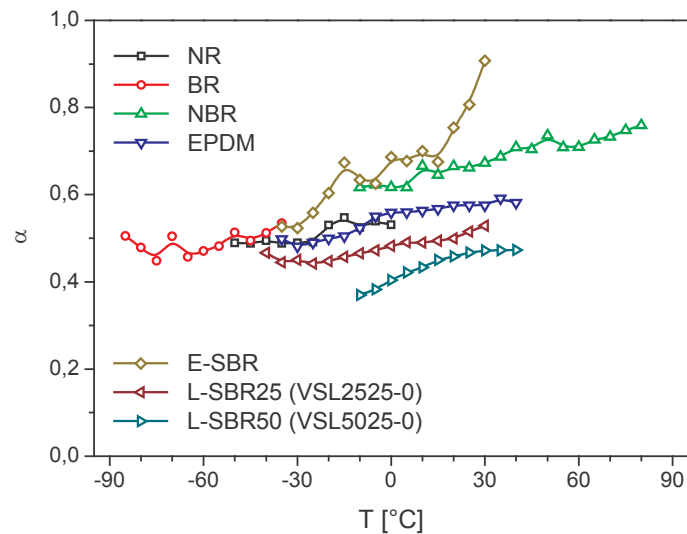


Abbildung 5.7: Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur für sechs nicht polare Elastomere und ein stark polares Elastomer (NBR).

Der Breitenparameter α wird in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit der Temperatur für die sieben untersuchten Elastomertypen gezeigt. Bei einigen Elastomeren konnte α zum Teil nicht so präzise wie die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ bestimmt werden. Dies erklärt sich mit dem Problem die genaue Breite, der z.B. in Abbildung 5.2 gezeigten Verlustmaxima, bei fehlender linker oder rechter Flanke bestimmen zu können. Die vorhandenen Daten reichen aber aus, um einen Anstieg von α mit steigender Temperatur beobachten zu können, d.h. das beobachtete Verlustmaximum wird zunehmend schmaler. Die Polarität der Elastomere wirkt sich nicht auf den Breitenparameter aus, so liegen die nicht polaren Elastomere BR und E-SBR auf dem selben Niveau wie der polare NBR, wenn die temperaturabhängige Steigung von α berücksichtigt wird. Die Unterschiede von α bei den verschiedenen Elastomeren weisen aber auf die Vielfalt der Ursachen für die Dipolmomente hin. Nur Dipolmomente eines Typs besitzen eine gemeinsame Relaxationszeit. Durch eine Debye-Funktion wird somit gerade ein Typus an Dipolmomenten beschrieben.

Bei Elastomeren können verschiedenste Molekülgruppen zur Dipolstärke beitragen, so dass im Endeffekt nur die Summe gemessen werden kann, und eine Aufteilung nach Dipoltypen nicht möglich ist. Die Breite des Verlustmaximums, und damit der Wert des daraus bestimmten Breitenparameters α , liefert aber einen Hinweis auf die Vielfalt der Relaxationsprozesse im Elastomer. Für die in Abbildung 5.7 gezeigten Elastomere bedeutet dies, dass bei Proben mit einem höheren Breitenparameter α eine geringere Vielfalt an Dipoltypen vorliegt, als bei denjenigen Proben mit einem kleineren α . Der Grenzwert $\alpha = 1$ würde die Existenz nur eines einzigen Dipoltyps bedeuten. Die größte Vielfalt an Dipoltypen findet sich bei Betrachtung von Abbildung 5.7 bei dem L-SBR mit 50 % Vinylanteil, gefolgt vom L-SBR mit 25 % Vinylanteil. Eine erheblich geringere Vielfalt an Dipoltypen liegt dagegen beim E-SBR vor, der aus einer Emulsionspolymerisation stammt.

Für die Temperaturabhängigkeit des Breitenparameters α , die bei allen sieben Proben zum Teil sehr prägnant beobachtet werden kann, können nur Vermutungen angebracht werden. Bei der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ konnte die Temperaturabhängigkeit durch eine thermische Fluktuation der Dipole begründet werden, deren Ausrichtung im elektrischen Wechselfeld mit zunehmender Temperatur behindert wird. Ein Zusammenhang zum Breitenparameter α ist möglich. Ein Anstieg des Breitenparameters mit wachsender Temperatur deutet scheinbar daraufhin, dass die Anzahl an unterschiedlichen Typen von Dipolmomenten abnimmt. Dies sollte eigentlich nicht der Fall sein. Somit kann bei höheren Temperaturen nur eine geringere Typenvielfalt nachgewiesen werden, als eigentlich vorhanden sein sollte. Dies legt nahe, dass nicht nur weniger Dipolmomente im elektrischen Feld ausgerichtet werden, wie die Betrachtung der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ zeigte, sondern dass auch bestimmte Typen von Dipolmomenten, die durch ihre Relaxationszeit definiert werden, nicht mehr in der Lage sind, dem elektrischen Wechselfeld zu folgen. Leider sind zu dieser Annahme keine vergleichbaren Studien bekannt.

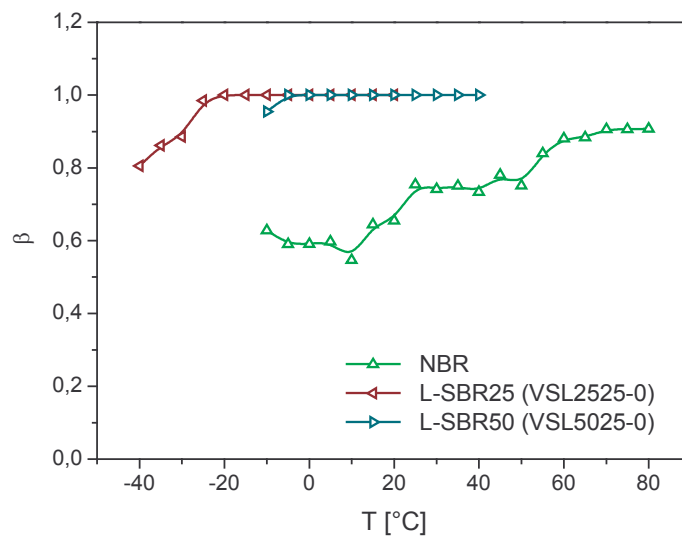


Abbildung 5.8: Asymmetriefaktor β in Abhängigkeit der Temperatur für zwei nicht polare Elastomere und ein stark polares Elastomer (NBR).

Abbildung 5.8 zeigt die Entwicklung des Asymmetriefaktors β mit wachsender Temperatur. Dargestellt sind nur drei exemplarische Elastomere, da der Asymmetriefaktor β bei den Kurvenanpassungen fast immer den oberen Grenzwert eins erreichte, so dass eine weitergehende Betrachtung nicht sinnvoll erscheint. Auffällig ist, dass nur beim stark polaren NBR die gefundenen Werte durchgehend unterhalb von eins liegen. Wie schon beim Breitenparameter α steigt der Asymmetriefaktor β mit wachsender Temperatur an. Bei den nicht polaren Elastomeren der Typen VSL2525-0 und VSL5025-0 wird dagegen sehr schnell der Grenzwert erreicht. Die verwertbaren Daten an ermittelten Asymmetriefaktoren β weisen somit ebenfalls einen Anstieg mit der Temperatur auf.

5.1.4 Anwendung der Vogel-Fulcher-Funktion bei verschiedenen Elastomeren

Der vierte Parameter aus der Havriliak-Negami-Funktion beschreibt die Relaxationszeit τ_{HN} des Relaxationsprozesses. Wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, hängt dieser Wert von den Parametern α und β ab, so dass τ_{HN} bei kleineren Zeiten liegt als die Relaxationszeit τ_{max} des maximalen Verlustes. Den Zusammenhang zwischen τ_{HN} und τ_{max} liefert Gleichung (3.25).

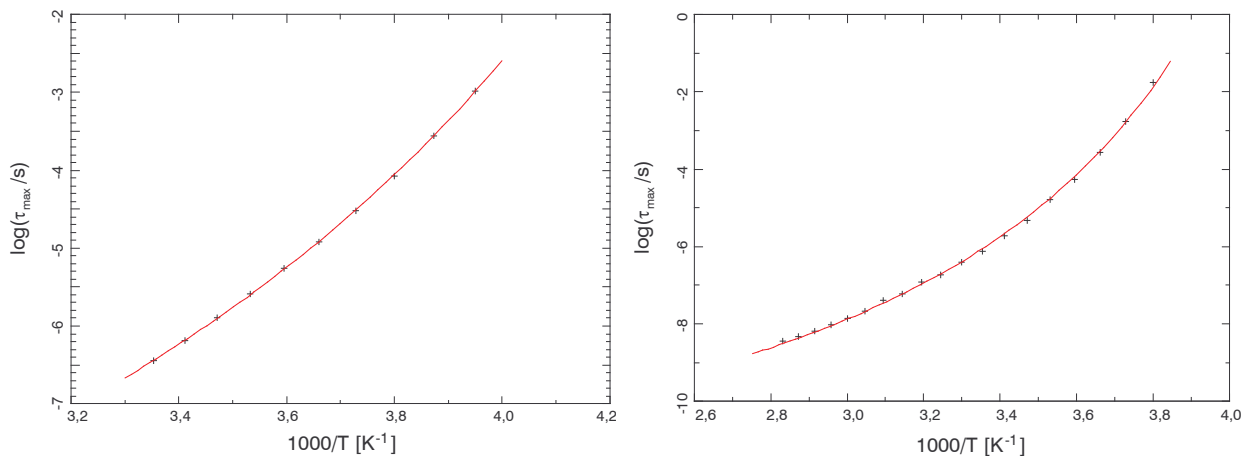


Abbildung 5.9: Relaxationszeit τ_{max} in Abhängigkeit der inversen absoluten Temperatur für einen (links) L-SBR (VSL2525-0) und einen (rechts) NBR, schwarze Symbole: Parameter der Havriliak-Negami-Kurvenfits, rote Linien: Vogel-Fulcher-Kurvenfits.

In Abbildung 5.9 sind zwei Beispiele für den Verlauf der Relaxationszeit τ_{max} über die inverse Temperatur dargestellt. Für τ_{max} wird der Logarithmus verwendet. Die schwarzen Symbole zeigen die mit der Havriliak-Negami-Funktion bestimmten Parameter für τ_{max} . Die mittels der Vogel-Fulcher-Funktion nach Gleichung (3.34) erstellte Anpassungskurve ist rot eingezeichnet. Von den drei Parametern der Vogel-Fulcher-Funktion wurden nur zwei freigegeben. Die Grenzfrequenz wurde, wie in Kapitel 3.1.6 erläutert, auf $\nu_0 = 3,2 \cdot 10^{12}$ Hz festgesetzt. Aufgrund der Hochfrequenzmessungen sind beim NBR fast die doppelte Anzahl von Kurvenpunkten vorhanden, was eine größere Präzision der Anpassungskurve erwarten lässt. Die beiden freien Parameter, die mit der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} eine ideale Glasübergangstemperatur und mit der Aktivierungsenergie E_A eine für den Übergang benötigte Energie repräsentieren, werden für die untersuchten Elastomere in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Aus den ermittelten Parametern T_{VF} , E_A und der festen Grenzfrequenz ν_0 werden mit der Vogel-Fulcher-Funktion die Kurvenverläufe der Frequenz des maximalen Verlustes ν_{max} für einen größeren Temperaturbereich berechnet, und für den NR, BR, NBR und EPDM in Abbildung 5.10 dargestellt. Für hohe Temperaturen streben die Kurven der Grenzfrequenz ν_0 entgegen. Zudem bildet die Vogel-Fulcher-Temperatur eine Polstelle. Unterhalb dieser Temperatur ist die Funktion physikalisch nicht definiert, da hier alle Polymerketten eingefroren und keinerlei Bewegungsabläufe möglich sind. Nach der Theorie des freien Volumens besitzen hier die Polymerketten keinen Bewe-

gungsspielraum mehr, da kein freies Volumen mehr existent ist. Im Gegensatz zu der idealen Glasübergangstemperatur T_{VF} (Vogel-Fulcher-Temperatur), die wie die Aktivierungsenergie E_A eine materialspezifische Größe für jedes Elastomer liefert, ist die Glasübergangstemperatur T_g ein frequenzabhängiger Wert. Dementsprechend ist T_{VF} eine feststehende Temperatur, die jeweils nur vom verwendeten Elastomer abhängt. Die „reale“ Glasübergangstemperatur T_g wird häufig auch als feste Größe betrachtet, insbesondere in anwendungsorientierter Literatur. Eine Methode zur Bestimmung der Glastemperatur T_g ist die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), bei der Veränderungen der Wärmemenge einer Probe benutzt werden, um diesen Temperaturpunkt zu bestimmen [51]. Auch hier hängt der gefundene Wert von einer Heizrate ab, allerdings wird durch eine feste Definition dieser Heizrate eine eindeutige Temperatur dem realen Glasübergang zugeordnet. Um ebenfalls mit den dielektrischen Messungen eine feste Größe für die Glastemperatur T_g bestimmen zu können, muss eine feste Frequenz gewählt werden. Die schwarze horizontale Linie in Abbildung 5.10 zeigt die hierzu definierte Frequenz von 0,1 Hz. Die Kenntnis der realen Glasübergangstemperatur T_g ist nicht unbedeutend, da beim realen Glasübergang der unterhalb liegende spröde energieelastische Bereich vom oberhalb liegenden entropieelastischen Bereich, also dem eigentlichen gummielastischen Anwendungsbereich, getrennt wird. Die ideale Glasübergangstemperatur kann demgegenüber als theoretische Größe betrachtet werden, die in der praktischen Anwendung von Elastomeren eine untergeordnete Rolle spielt. Dies wird ebenfalls durch die Theorie des freien Volumens beschrieben, die für eine Fluktuation der Polymerketten ein Mindestvolumen voraussetzt.

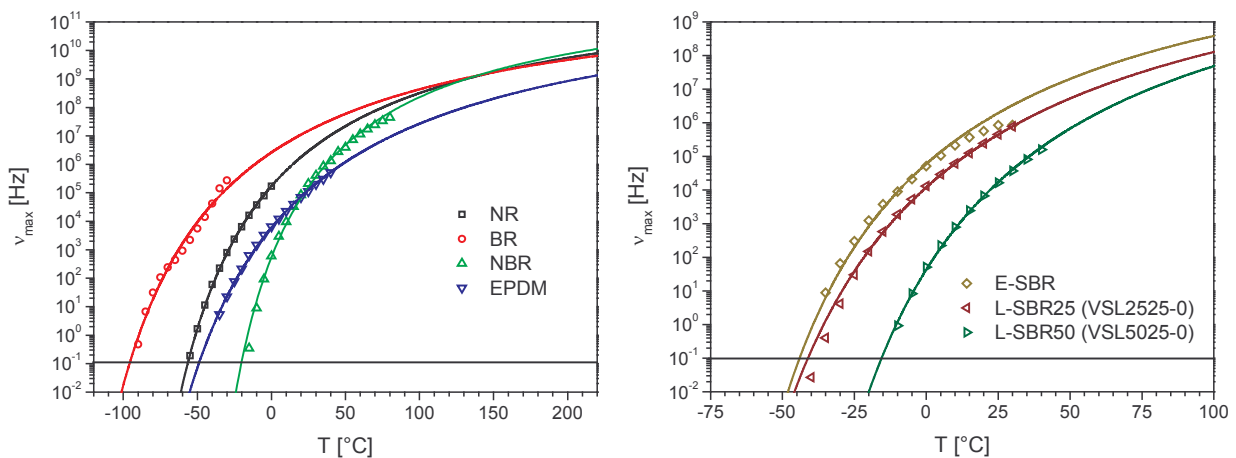


Abbildung 5.10: Frequenz v_{\max} des Verlustmaximums in Abhängigkeit der Temperatur. Die Symbole resultieren aus den Havriliak-Negami-Kurvenfits und die Kurven sind das Ergebnis der Vogel-Fulcher-Kurvenfits.

Aus den Schnittpunkten der Linie bei 0,1 Hz mit den Vogel-Fulcher-Kurven für die verschiedenen Elastomere ergeben sich die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Werte für die dielektrischen Glasübergangstemperaturen. Die Ergebnisse für die T_g aus den dielektrischen Messungen unterscheiden sich prinzipiell von denen aus anderen Untersuchungsmethoden. Um z.B. eine Korrelation mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) zu ermöglichen [51, 269, 270], muss ein Umrechnungsfaktor zwischen der Heizrate pro Minute bei der DSC und der Glasfrequenz v_{\max} bei der Dielektrik be-

kannt sein. Durch die Definition von 0,1 Hz als Schnittlinie konnten Temperaturen für die T_g mittels der dielektrischen Messungen bestimmt werden, die denen aus der DSC, die in verschiedenen Literaturquellen zu finden sind, sehr nahe kommen. Eine genauere Definition der nötigen Frequenz ist möglich, aber unter Berücksichtigung von material- und auch analysebedingten Schwankungen nicht unbedingt erforderlich. Somit kann der obig definierte Schnittpunkt als die Glasübergangstemperatur T_g der jeweiligen Elastomere betrachtet werden. Dies ermöglicht eine einfach anzuwendende Methode, um eine weitere materialspezifische Größe den dielektrischen Messungen entnehmen zu können.

Tabelle 5.1: Aktivierungsenergie E_A , Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und Glasübergangstemperatur T_g für die untersuchten Elastomere.

Kautschuk	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
NR (RSS1)	0,177	150,6	-122,6	-56,5	66,1
BR (CB25)	0,211	98,7	-174,5	-95,8	78,7
NBR (Perbunan 3445)	0,143	199,5	-73,7	-20,3	53,4
EPDM (Keltan 512)	0,241	134,3	-138,9	-49,1	89,8
E-SBR (SBR1500)	0,158	170,2	-103,0	-44,1	58,9
L-SBR25 (VSL2525-0)	0,183	163,8	-109,4	-41,1	68,3
L-SBR50 (VSL5025-0)	0,172	193,5	-79,7	-15,5	64,2

Im Gegensatz zur Glasübergangstemperatur T_g gibt es für die ideale Glastemperatur bzw. die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} nur wenig Referenzmaterial. Methodenbedingt können die möglichen Schwankungen bei der T_{VF} erheblich sein als bei der T_g . Nach Ferry [271] sollte die Differenz zwischen der idealen und der „realen“ Glastemperatur für alle Sorten von Elastomeren (insbesondere bei Dien-Kautschuken) üblicherweise bei 50 K liegen, so dass auch ohne den oben verwendeten Ansatz die Glasübergangstemperatur T_g aus der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} ermittelt werden kann. Ob diese Theorie grundsätzlich für alle Elastomere gilt, und ob die Temperaturdifferenz bei 50 K liegt, ist allerdings nicht gesichert. Auch die von Ferry in [271] aufgelisteten Kautschuke weisen erhebliche Abweichungen von diesem Wert auf. In den obig beschriebenen Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.1 aufgeführt sind, zeigen sich beträchtliche Unterschiede zwischen den Elastomeren. Die rechte Spalte in der Tabelle zeigt den resultierenden Differenzwert zwischen der T_g und der T_{VF} . Beim EPDM liegt die Differenz zwischen dem theoretischen Wert T_{VF} und der praxisnahen Größe T_g bei 90 K, beim NBR dagegen nur bei 53 K. Alle ermittelten Differenzwerte liegen über 50 K und sind zudem ohne Systematik, so dass kein Hinweis auf eine feste Temperaturdifferenz zwischen der T_g und der T_{VF} gefunden werden konnte.

Ein weiterer ermittelter Parameter ist die Aktivierungsenergie E_A des Elastomers, die für den Glasübergang benötigt wird. Die niedrigste Aktivierungsenergie E_A findet sich beim polaren NBR, und der höchste Wert mit 0,25 eV kann beim nicht polaren EPDM festgestellt werden, der zudem die niedrigste ermittelte Dipolstärke aufweist. Bei zwei Elastomeren, darunter eine SBR-Variante, liegen die Werte für E_A im Bereich von 0,14 bis 0,16 eV. Somit konnte ein Bereich zwischen 0,14 und 0,24 eV für die verschiedenen Elastomere bestimmt werden. Um die Qualität der gefundenen Werte verifizieren zu können, muss eine größere Reihe von gleichartigen Material betrachtet werden, wie dies im folgenden Kapitel an mit Kieselsäure versehenen Naturkautschuken geschehen soll.

5.2 Einfluss von Füllstoffen (Kieselsäure)

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Untersuchungsmethoden explizit an sieben Elastomeren angewandt worden sind, soll nun der Einfluss von Füllstoff auf die materialspezifischen Größen untersucht werden. Da die hohe Leitfähigkeit von mit Ruß gefüllten Elastomeren auch eine hohe imaginäre Permittivität ϵ'' zur Folge hat, und somit das Verlustmaximum überdeckt, muss auf einen anderen Füllstoff ausgewichen werden. Deshalb wird eine nichtleitende Kieselsäure als Füllstoff verwendet. Als Elastomer dient ein Naturkautschuk (NR) des Typs SMR20. Die Rezepturen der drei verwendeten Konzentrationsreihen werden in Kapitel 4.1.1 aufgelistet.

5.2.1 Entwicklung der realen und imaginären Permittivität

Abbildung 5.11 (a) zeigt den Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz für die Referenzprobe ohne Füllstoff. Hierzu ist anzumerken, dass es sich um einen anderen NR-Typ als im vorherigen Abschnitt handelt. Auffällig im Vergleich zu Abbildung 3.4, die einen L-SBR (VSL2525-0) zeigt, ist die Existenz eines zweiten Maximums bei höheren Temperaturen. Dieses weitet sich bei niedrigen Frequenzen zu einem Plateau aus, und ist zudem ein frequenzunabhängiger Relaxationsprozess. Beim eigentlichen Verlustmaximum, das für eine Frequenz von 0,1 Hz bei ca. -60 °C liegt, kann mit steigender Frequenz die übliche Verschiebung zu höheren Temperaturen beobachtet werden. Infolgedessen überlagern sich beide Prozesse, und können messtechnisch nicht mehr aufgelöst werden. Abbildung 5.11 (b) zeigt den gleichen NR wie in (a), allerdings nun mit 50 phr Kieselsäure als Füllstoff. Das zweite Maximum ist hierbei vollständig verschwunden. Ob dies an einer höheren Permittivität liegt, die das zweite Maximum überdeckt, ist aus dem Vergleich der beiden dreidimensionalen Grafiken nur bedingt zu entnehmen.

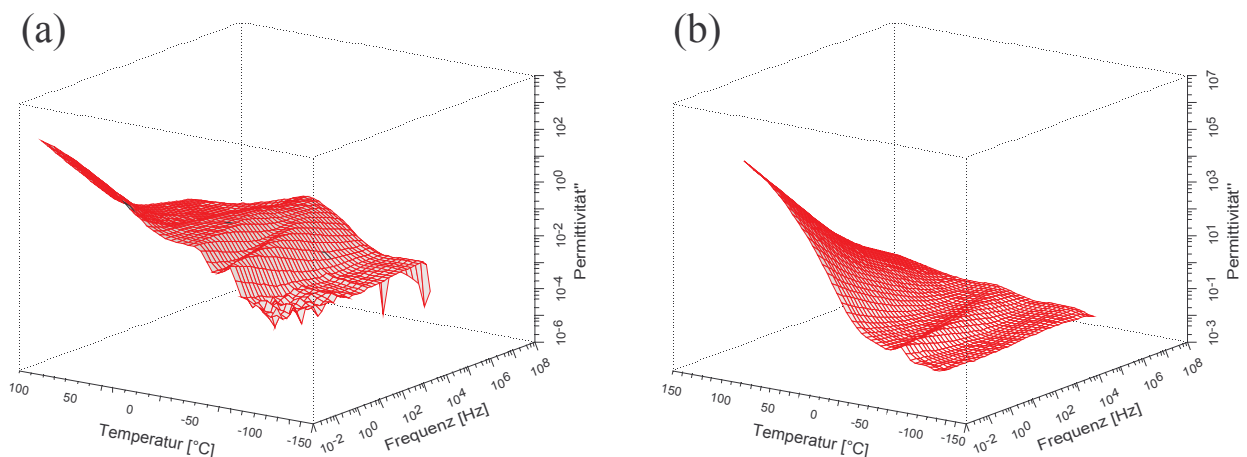


Abbildung 5.11: Dreidimensionale Darstellung des Imaginärteils ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz für den NR (SMR20) ohne Füllstoff (a) und mit 50 phr Kieselsäure als Füllstoff (b).

Um die Entwicklung des Imaginärteils ϵ'' der Permittivität, inklusive einer möglichen Veränderung des Verlustmaximums, mit steigender Füllstoffkonzentration besser beurteilen zu können, wird in Abbildung 5.12 die Permittivität ϵ'' der Referenzprobe ohne Füllstoff und für eine Konzentrationsreihe von 5 bis 50 phr gezeigt. Hierzu wird eine Frequenz von 0,1 Hz gewählt, bei der laut Definition die dielektrische Glasübergangstemperatur T_g zu finden ist. Die Kurvenverläufe der Permittivität ϵ'' liefern vier Informationen. Für kleine Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur findet sich mit steigendem Füllgrad ein Anstieg von ϵ'' . Dieses Verhalten resultiert aus dem veränderten Dielektrikum im elektrischen Feld infolge der Kieselsäure.

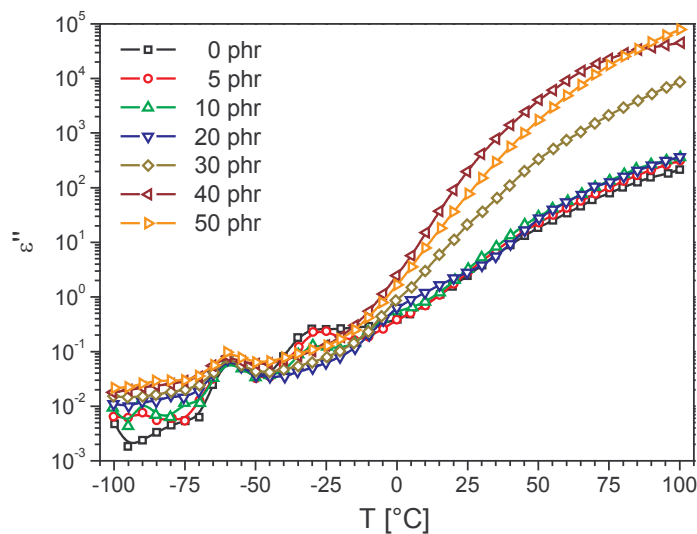


Abbildung 5.12: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für den NR (SMR20) mit Kieselsäure und ohne Silan.

Abbildung 5.13 (kleine Grafik) zeigt eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante von ca. 3,1 (0 phr Silica) auf 3,5 (50 phr Silica). Diese Zunahme des Speicheranteils wirkt sich auch auf den Verlustanteil der Permittivität aus. Für die Verlustmaxima in Abbildung 5.12 sind keine wesentlichen Veränderungen mit steigendem Kieselsäureanteil erkennbar. Allenfalls zeigt eine Detailbetrachtung bei hohen Füllgraden eine Verschiebung des Verlustmaximums um 1 K zu niedrigeren Temperaturen. Allerdings ist eine derartige Bestimmung nicht sehr präzise, da 5 K Schritten zwischen den Messungen einen entsprechenden Fehler implizieren. Eine genauere Analyse des Verlustmaximums sollen dagegen Havriliak-Negami- und Vogel-Fulcher-Anpassungskurven ermöglichen.

Ein weiterer interessanter Aspekt aus Abbildung 5.12 ist das zweite Maximum bei höheren Temperaturen, das auch in Abbildung 5.11 (a) über das ganze Frequenzspektrum beobachtet werden kann. Für die ungefüllte Referenzprobe voll ausgeprägt, und für 5 phr Kieselsäureanteil nur leicht abgeschwächt, zeigt sich bei 10 phr nur noch ein sehr kleines zweites Maximum, bevor es bei höheren Füllgraden vollständig verschwunden ist. Die Existenz dieses zweiten Maximums kann auch in den beiden Messreihen mit Silan Si216 und Si69 beobachtet werden, wobei im Falle des in Abbildung 5.14 gezeigten Si69 dieses Maximum auch noch bei 20 phr vorhanden ist. Allerdings findet sich dieser zweite Relaxationsprozess nur beim NR des Typs SMR20, und nicht beim ebenfalls unter-

suchten RSS1. Wodurch dieser Prozess verursacht wird, konnte nicht geklärt werden. Die Messergebnisse implizieren aber, dass ein steigender Kieselsäureanteil diesen Effekt unterdrückt.

Für höhere Temperaturen findet sich in Abbildung 5.12 ein Anstieg der Permittivität ϵ'' beim NR, wie er üblicherweise bei diesen Temperaturen beobachtet werden kann. Verantwortlich hierfür kann neben einer Elektronenleitung auch eine Ionenleitung sein. Um auf die Existenz von frei beweglichen Ionen als Ursache für den Anstieg schließen zu können, muss für das Elastomer der Realteil ϵ' der Permittivität betrachtet werden. Im Fall der Referenzprobe ohne Kieselsäure steigt ϵ' bei höheren Temperaturen nicht an. Somit existieren im NR keine freien Ionen, und es liegt nur eine reine Elektronenleitung vor. Der Anstieg in ϵ'' erklärt sich hier aus $\epsilon''(\omega) = \sigma_0 / (\epsilon_0 * \omega)$, wobei σ_0 die Gleichstromleitfähigkeit und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante repräsentieren.

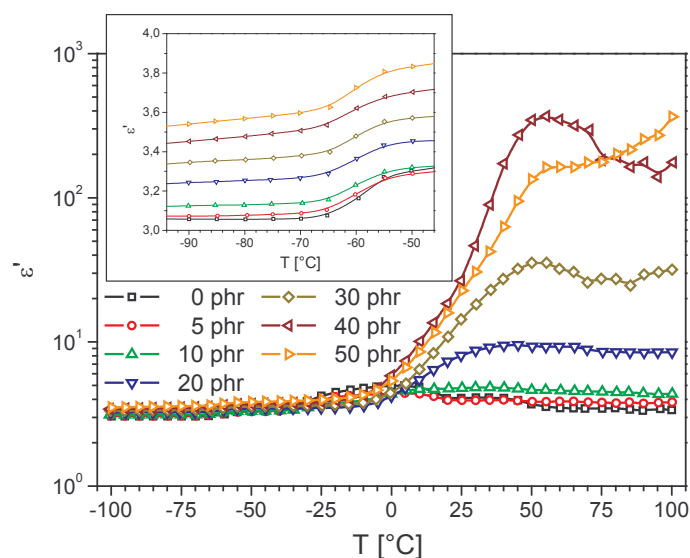


Abbildung 5.13: Realteil ϵ' der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für den NR (SMR20) mit Kieselsäure und ohne Silan. Die eingeschobene kleine Grafik zeigt die Entwicklung der Permittivität ϵ' unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g .

Bei den NR-Proben mit Kieselsäure kann dagegen ein Anstieg von ϵ' bei höheren Temperaturen und kleinen Frequenzen beobachtet werden. Abbildung 5.13 zeigt dies für 0,1 Hz. In diesem Temperatur-Frequenz-Bereich besitzen Ionen eine hohe thermische Beweglichkeit und ein ausreichendes Zeitfenster um entsprechend des angelegten elektrischen Feldes durch das Material zu driften. Da die Ionen nicht in die Metallelektroden eindringen können, kommt es zur Ansammlung von Ionen an den Elektrodengrenzflächen und somit zu einer Elektrodenspolarisation. Die aus dieser Elektrodenspolarisation resultierenden Verluste addieren sich zu dem Beitrag aus der Elektronenleitung. Somit kann die wachsende Erhöhung des Anstiegs von ϵ'' in Abbildung 5.12 bei den kieselsäurehaltigen Elastomeren mit freien Ionen begründet werden, die ihre Ursache im Füllstoff finden. Um etwa drei Dekaden steigt ϵ'' mit der Zunahme des Kieselsäureanteils von 0 auf 50 phr an. Für die Dielektrizitätszahl ergibt sich eine Erhöhung von ca. 3 (eine für Elastomere übliche Größe) auf 350.

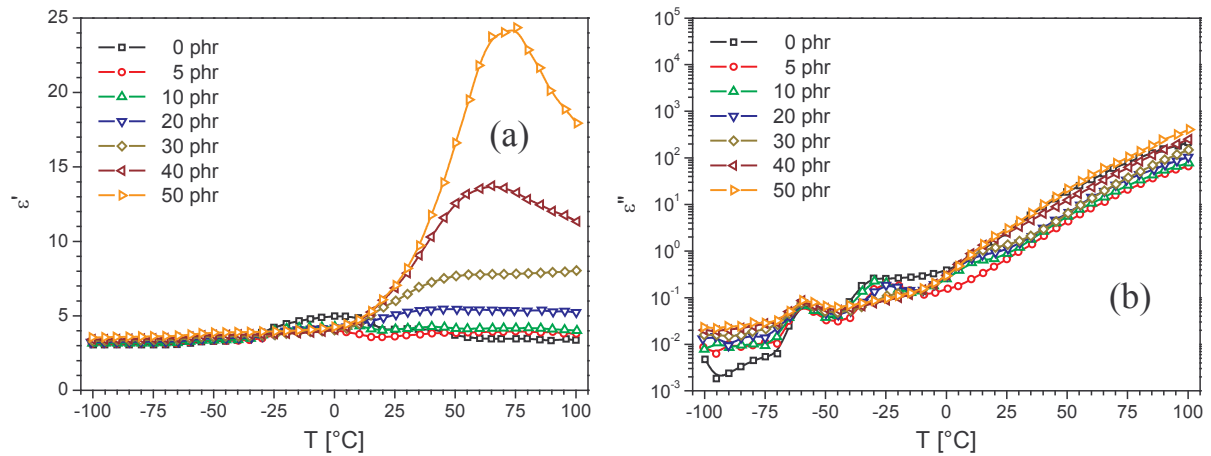


Abbildung 5.14: (a) Realteil ϵ' und (b) Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für den NR (SMR20) mit Kieselsäure und Silan Si69.

Ähnliches kann bei den beiden Mischungsreihen beobachtet werden, die zusätzlich zur Kieselsäure ein Silan enthalten. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich allerdings beim kleineren Anstieg der Dielektrizitätszahl. ϵ' steigt bei der Mischungsreihe mit Si216 von 3 auf 9 und mit Si69 von 3 auf 25 an. Daraus resultiert auch ein nur geringer Einfluss der Elektrodenpolarisation auf den dielektrischen Verlust, wie Abbildung 5.14 (b) dokumentiert. Der Wert für 5 phr liegt hier im Bereich des Anstiegs von ϵ'' sogar unter dem der Referenzprobe. Beim nicht explizit abgebildeten Si216 ist dagegen ab 30 phr ein kleiner Anstieg deutlich zu erkennen.

Die beiden Silane behindern somit deutlich die Entstehung von freien Ionen durch die Kieselsäure (KS) im Elastomer. Dies zeigt der Vergleich der maximalen Dielektrizitätszahl deutlich:

NR: 3, NR+KS: 350, NR+KS+Si69: 25, NR+KS+Si216: 9.

5.2.2 Bestimmung der Dipolstärke mit der Havriliak-Negami-Funktion

Für die folgenden Analysen des Verlustmaximums mittels der Havriliak-Negami-Funktion (HN) musste auch das zweite Maximum berücksichtigt werden. Hierzu wird die Fitfunktion aus der Gleichung (5.1) um eine zweite Havriliak-Negami-Funktion erweitert, die das zweite Maximum beschreibt.

Die ergänzte Fitfunktion in komplexer Schreibweise lautet dementsprechend:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \cdot \epsilon''(\omega) = -i \cdot \left(\frac{\sigma_0}{\omega \cdot \epsilon_0} \right)^N + \epsilon_{HN,1}^*(\omega) + \epsilon_{HN,2}^*(\omega) + \epsilon_{CC}^*(\omega) \quad (5.2)$$

Der Leitfähigkeitsterm um σ_0 beschreibt den linken Kurvenanstieg in den Grafiken für 20, 30 und 40 phr in Abbildung 5.15.

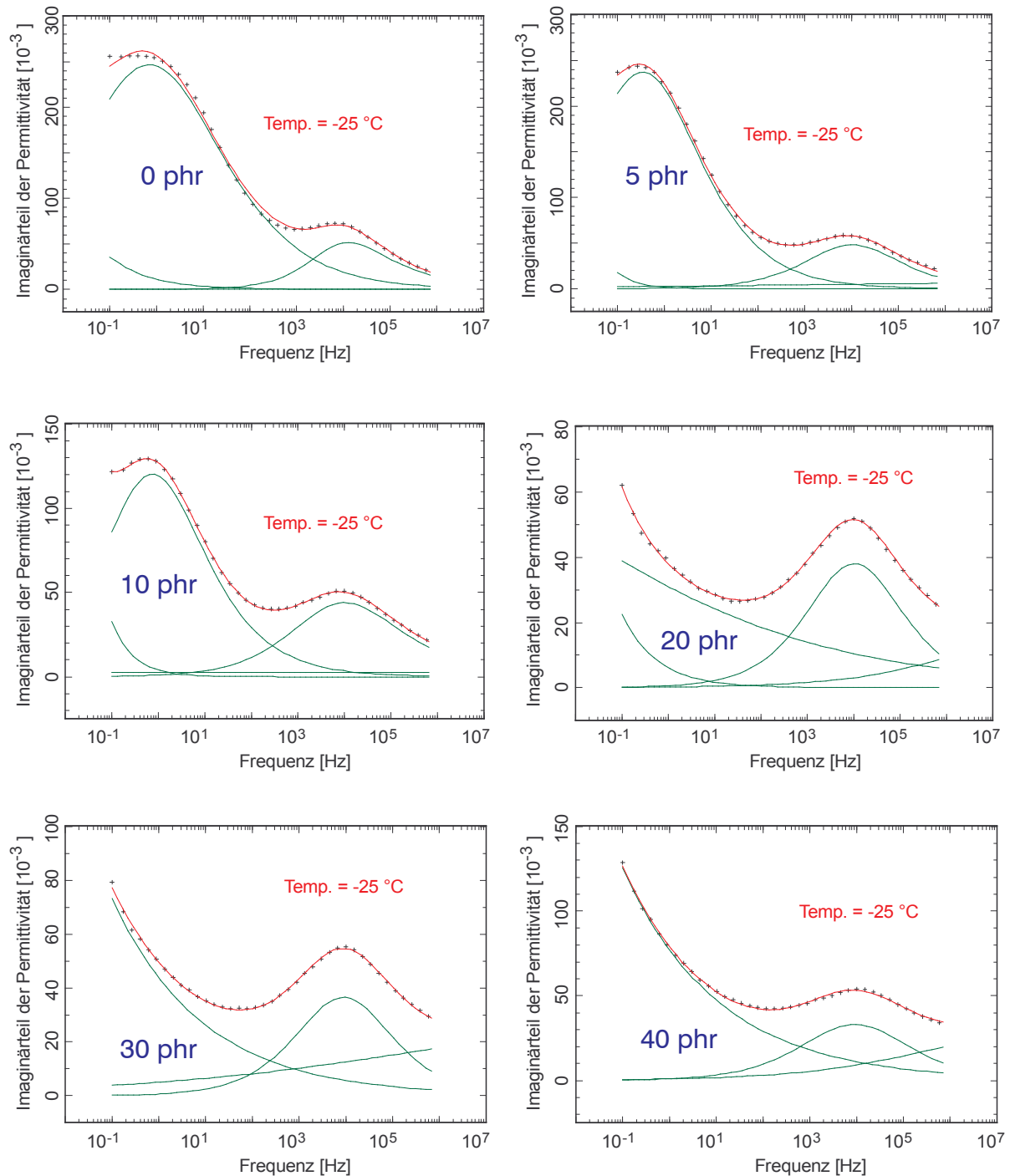


Abbildung 5.15: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität in Abhängigkeit von der Frequenz für den NR (SMR20) für verschiedene Kieselsäureanteile ohne Silan bei -25 °C .

Die erste HN-Funktion nach Gleichung (3.24) dient zur Anpassung der Fitkurve an das Verlustmaximum bei 10^4 Hz, und die zusätzliche zweite HN-Funktion zur Anpassung der Fitkurve an das Verlustmaximum bei ca. 1 Hz. Dieses zweite Maximum kann nur bei 0 phr, 5 phr und 10 phr beobachtet werden. Bei höheren Anteilen an Füllstoff wird es durch den Gleichstromanteil der Permittivität überdeckt. Der vierte Term in Gleichung (5.2) ist eine Cole-Cole-Funktion (CC) nach Gleichung (3.22), und berücksichtigt, wie in Kapitel 5.1.2 geschildert, mögliche systembedingte parasi-

täre Effekte am rechten Rand der Kurve. Die Bezeichnung Havriliak-Negami-Funktion für die gesamte Fitfunktion resultiert aus der Verwendung von prinzipiell nur drei HN-Funktionen für die Kurvenanpassung (abgesehen von dem Gleichstromterm), da die CC-Funktion nur eine um einen Exponenten vereinfachte HN-Funktion darstellt.

Das zweite Maximum wird somit durch eine zusätzliche HN-Funktion beschrieben, wie Abbildung 5.15 zeigt. In den sechs Grafiken wird die imaginäre Permittivität ϵ'' in Abhängigkeit der Frequenz für sechs Füllgrade von 0 bis 40 phr Kieselsäure (ohne Silan) bei -25 °C gezeigt. Während die Position beider Maxima konstant bleibt, fällt die Höhe des zweiten Maximums (bei 1 Hz) deutlich ab, bis der Einfluss der Gleichstromleitfähigkeit dominiert. Die Ausläufer an der rechten Flanke beider Prozesse, also des zweiten Maximums bei niedrigen Füllgraden und des Leitfähigkeitsterms bei höheren Füllgraden, überlagern sich mit dem Verlustmaximum (bei 10^4 Hz) des Elastomers. Dies beeinflusst nicht unwesentlich den Rückgang des Verlustmaximums. Die Entwicklung des zweiten Maximums (links in den Grafiken) mit wachsendem Füllstoffanteil konnte in Kapitel 5.2.1 dargestellt werden, so dass für die folgende Betrachtung der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ für die verschiedenen Probenreihen nur das erste Maximum (rechts in den Grafiken), das bei allen Füllstoffanteilen (von 0 bis 50 phr Kieselsäure) gefunden werden kann, verwendet wird.

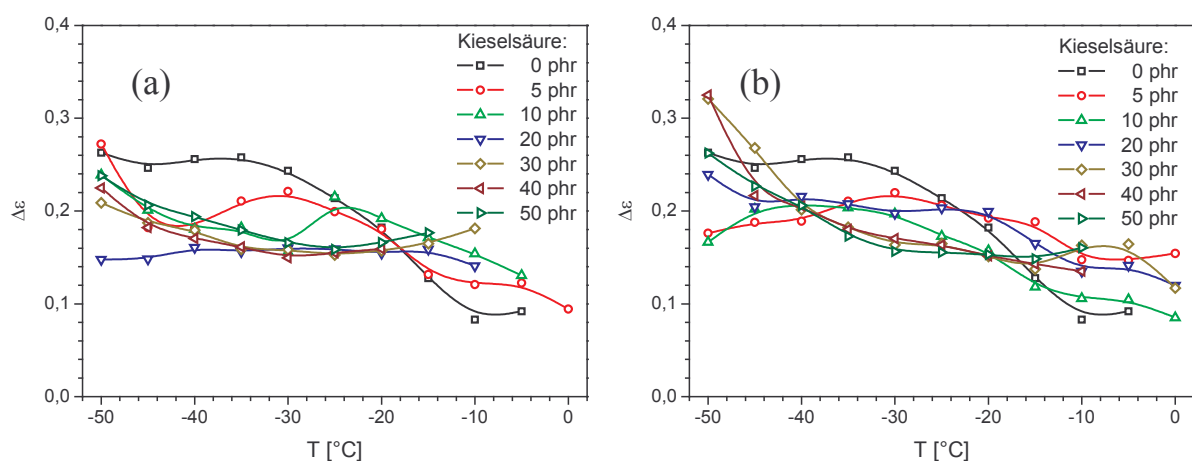


Abbildung 5.16: Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit der Temperatur für einen NR (SMR20) mit unterschiedlichem Anteil an Kieselsäure (a) ohne Silan und (b) mit Silan Si69.

Die Ergebnisse der HN-Kurvenfits für den NR mit Kieselsäure aber ohne ein Silan als Additiv werden für die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abbildung 5.16 (a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Eine klare Entwicklung der Dipolstärke mit steigendem Füllgrad ist schwer herauszulesen. Deutlich erkennbar ist nur, dass die höchsten Werte für $\Delta\epsilon$ beim NR ohne Füllstoff zu finden sind. Die mit Kieselsäure gefüllten NR-Proben besitzen tendenziell eine niedrigere Dipolstärke als die Referenzprobe ohne Kieselsäure. Für die auch in Abbildung 5.15 verwendete Temperatur von -25 °C findet sich für 0 phr ein $\Delta\epsilon = 0,21$ und für 50 phr ein $\Delta\epsilon = 0,16$. Die Differenz ist mit 0,05 sehr gering und liegt im Bereich eines möglichen Fehlers, resultierend aus statistischen Abweichungen bei den Proben, aber vor allem auch Schwankungen, die bei der Erstellung der Anpassungskurven auftreten können. Allerdings kann der tendenzielle Rückgang mit wachsendem Kieselsäureanteil auch bei

den silanhaltigen NR-Probenreihen im Bereich von -25 °C beobachtet werden, wie Abbildung 5.16 (b) zeigt. Wie schon bei den vorherigen Messungen zeigt sich für die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ ein erheblicher Rückgang mit wachsender Temperatur, deren Ursachen in Kapitel 5.1.3 erläutert worden sind, und bei allen derartigen Messungen beobachtet werden kann. Dieser Effekt der thermischen Fluktuation behindert die Bestimmung eines Mittelwerts für die Dipolstärke erheblich. Um die Entwicklung von $\Delta\epsilon$ mit steigendem Füllstoffgehalt anhand von Zahlenmaterial vergleichen zu können, wurde der Mittelwert von $\Delta\epsilon$ bei alle Proben über das gleiche Temperaturspektrum bestimmt. Hierzu wurde der Bereich von -50 °C bis -20 °C verwendet. Bei höheren Temperaturen konnten nicht für alle Proben die entsprechenden Dipolstärken ermittelt werden. In Tabelle 5.2 werden die Ergebnisse für die drei Serien aufgelistet, wobei der Wert für 0 phr (gleiche Probe und Messung) in allen drei Serien identisch ist.

Tabelle 5.2: Mittelwert der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ für die drei NR-Serien, berechnet aus den temperaturabhängigen Werten für $\Delta\epsilon$ von -50 °C bis -20 °C (je 7 Werte).

Füllgrad [phr]	NR ohne Silan	NR mit Si216	NR mit Si69
	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon$	$\Delta\epsilon$
0	0,238	0,238	0,238
5	0,207	0,261	0,197
10	0,195	0,217	0,187
20	0,155	0,183	0,210
30	0,172	0,192	0,207
40	0,172	0,206	0,202
50	0,187	0,183	0,190

Bei allen drei Serien fällt die Dipolstärke bei 50 phr Kieselsäure auf etwa 80 % des Wertes ab, der bei einem NR ohne Füllstoff erreicht wird. Allerdings findet sich kein annähernd lineares Verhalten in der Entwicklung der Dipolstärke mit wachsendem Füllstoffgehalt. Beim NR ohne Silan können bei geringeren Füllgraden zum Teil noch kleinere Werte für $\Delta\epsilon$, insbesondere bei 20 phr Kieselsäure, beobachtet werden. Beim NR mit zusätzlichem Silan Si216 (die Menge hängt vom Kieselsäureanteil ab) kann bei 5 phr sogar ein Maximum der Dipolstärke gefunden werden. Für den NR mit Silan Si69 zeigt sich dagegen nur ein Abfall von $\Delta\epsilon$ zwischen 0 und 5 phr Füllstoffanteil, danach ein fast konstanter Wert.

Zusammenfassend kann nur ein geringer Einfluss der Füllstoffmenge auf die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ gefunden werden. Dieser zeigt sich zudem schon bei geringem Kieselsäureanteil. Bei größeren Mengen sind meist nur leichte Schwankungen von $\Delta\epsilon$ erkennbar. Ein gesonderter Einfluss der Silane kann nicht beobachtet werden.

5.2.3 Analyse der Glasfrequenz mit der Vogel-Fulcher-Funktion

Die aus den HN-Kurvenuntersuchungen erhaltenen Glasfrequenzen für die untersuchten Temperaturen werden mittels der Vogel-Fulcher-Funktion (VF) auf Veränderungen der Aktivierungsenergie E_A , Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und Glasübergangstemperatur T_g untersucht. Abbildung 5.17 zeigt die Glasfrequenz in Abhängigkeit von der Temperatur für den NR (SMR20) ohne Silan. Die

ermittelten Parameter aus der HN-Funktion liegen für alle Füllstoffkonzentrationen sehr dicht beieinander. Dementsprechend überlagern sich die Vogel-Fulcher-Kurven, und nur eine Detailvergrößerung (kleine Grafik) im Bereich der Schnittpunkte mit der 0,1 Hz Linie lassen Abweichungen der Kurven erkennen. In der Detailvergrößerung zeigt sich eine deutliche, wenn auch nur geringfügige Verschiebung der Schnittpunkte mit steigendem Füllstoffanteil zu kleineren Temperaturen. Wie in Kapitel 5.1.4 geschildert, repräsentieren die Schnittpunkt per Definition die dielektrische Glasübergangstemperatur T_g . Abweichungen in der Reihenfolge sind erkennbar, wobei die Differenz der Schnittpunkte in diesen Fällen nur etwa 0,2 K beträgt, also in einem akzeptablen Fehlerbereich liegt. Die Ergebnisse für den NR (SMR20) ohne Silan sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Aktivierungsenergie E_A steigt von 0,150 eV (0 phr) auf 0,169 eV (50 phr) an. Der Energieaufwand für den Übergang zwischen dem verglasten und dem elastischen Zustand wird somit deutlich höher, wenn der Füllstoffanteil wächst.

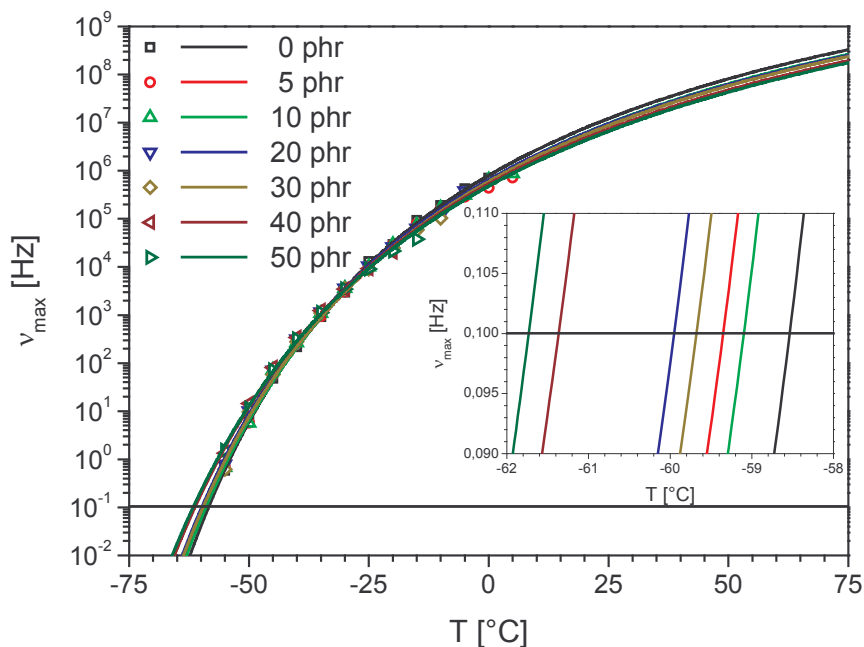


Abbildung 5.17: Frequenz ν_{\max} des Verlustmaximums in Abhängigkeit der Temperatur für die sieben NR-Mischungen (SMR20) mit steigendem Kieselsäureanteil. Die Symbole resultieren aus den Havriliak-Negami-Kurvenfits und die Kurven sind das Ergebnis der Vogel-Fulcher-Kurvenfits. Die Schnittpunkte der Linie bei 0,1 Hz mit den Kurven ergeben die jeweiligen Glasübergangstemperaturen.

Für die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} ist ein Absinken um 10 K feststellbar, insbesondere zwischen 30 und 40 phr erfolgt ein starker Abfall um 4 K. Für die ermittelte Glasübergangstemperatur T_g fällt die Veränderung geringer aus. Für den ungefüllten Elastomer ergibt sich eine ermittelte T_g von $-58,5\text{ °C}$. Dieser Wert für den NR des Typs SMR20 unterscheidet sich nicht wesentlich von der T_g des Typs RSS1 mit $-56,5\text{ °C}$ (siehe Tabelle 5.1). Die Veränderungen beim NR des Typs SMR20 mit geringen Kieselsäuremengen sind nur unwesentlich. Für 50 phr Füllstoffanteil liegt die T_g bei

etwa $-61,7\text{ °C}$, und somit circa 3 K unterhalb des ursprünglichen Wertes. Die Differenz zwischen T_{VF} und T_g liegt bei ca. 56 K, also ungefähr bei der von Ferry beschriebenen Größenordnung [271]. Dem gegenüber liefern die Ergebnisse für die mit Silan Si216 und mit Silan Si69 versehenen Mischungsreihen andere Ergebnisse. Die ermittelten Vogel-Fulcher-Kurven überdecken sich ebenso wie beim NR mit Kieselsäure (KS) ohne Silan. Die Schnittpunkte mit der 0,1 Hz Linie streuen aber derart, insbesondere bei der Si69-Reihe, dass eine eindeutige Tendenz kaum feststellbar ist.

Die Aktivierungsenergie E_A für den NR/KS mit Si216 in Tabelle 5.3 ist zwischen 5 und 40 phr Kieselsäure kaum verändert. Auch die Veränderungen der T_g liegen in einer möglicherweise fehlerbedingten Schwankungsbreite, wenn auch eine Tendenz zu niedrigeren Temperaturen vorliegt. Der Rückgang der T_{VF} ist dagegen deutlich ausgeprägt, so dass der Differenzwert von T_{VF} und T_g mit steigendem Füllgrad zunimmt. Beim NR/KS mit Si69 ist die Aktivierungsenergie über alle Füllgrade fast unverändert, und nur zwischen der ungefüllten und der mit 5 phr KS gefüllten Probe ist ein deutlicher Anstieg zu beobachten. Für die mit Kieselsäure gefüllten Proben weisen die Werte für T_{VF} und T_g nur Schwankungen im messtechnisch bedingten Fehlerbereich auf, und ihre Differenz liegt bei ca. 61 K.

Tabelle 5.3: Ergebnisse für den NR (SMR20) ohne Silan, mit Silan Si216 und mit Silan Si69.

ohne Silan						
Mischung	Kieselsäure [phr]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
s2m1	0	0,150	158,8	-114,4	-58,5	55,9
s2m2	5	0,158	155,0	-118,2	-59,3	58,9
s2m3	10	0,156	156,0	-117,2	-59,1	58,1
s2m4	20	0,158	154,4	-118,8	-59,9	58,9
s2m5	30	0,159	154,3	-118,9	-59,7	59,2
s2m6	40	0,166	150,0	-123,2	-61,4	61,8
s2m7	50	0,169	148,5	-124,7	-61,7	63,0
Silan 216						
Mischung	Kieselsäure [phr]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
s2m1	0	0,150	158,8	-114,4	-58,5	55,9
s3m2	5	0,160	154,8	-118,4	-58,8	59,6
s3m3	10	0,162	153,3	-119,9	-59,6	60,3
s3m4	20	0,163	152,6	-120,6	-59,9	60,7
s3m5	30	0,166	151,2	-122,0	-60,2	61,8
s3m6	40	0,164	152,3	-120,9	-59,8	61,1
s3m7	50	0,171	148,6	-124,6	-60,9	63,7
Silan 69						
Mischung	Kieselsäure [phr]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
s2m1	0	0,150	158,8	-114,4	-58,8	55,6
s4m2	5	0,162	152,4	-120,8	-60,4	60,4
s4m3	10	0,163	152,0	-121,2	-60,5	60,7
s4m4	20	0,164	152,4	-120,8	-59,7	61,1
s4m5	30	0,165	151,8	-121,4	-59,9	61,5
s4m6	40	0,167	150,5	-122,7	-60,5	62,2
s4m7	50	0,165	152,2	-121,0	-59,5	61,5

Aus den Untersuchungen ergibt sich ein scheinbar uneinheitliches Bild. Für den NR mit Kieselsäure und ohne Silan kann eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_A , der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und der Glasübergangstemperatur T_g vom Kieselsäureanteil beobachtet werden. Beim NR/KS mit Si69 ist keine, und beim NR/KS mit Si216 nur eine geringfügige Abhängigkeit vom KS-Anteil

feststellbar. Dies Verhalten korreliert allerdings mit der zuvor beschriebenen Elektrodenpolarisation, die beim NR/KS ohne Silan im erheblich größeren Umfang vorliegt.

Für die Aktivierungsenergie E_A scheint somit eine geringe Menge an Kieselsäure ausreichend zu sein, um E_A spürbar zu erhöhen. Allerdings liegt von der Probe s2m1, die als Referenz ohne Kieselsäure für alle drei Probenserien dient, nur eine Messung vor. Mit wachsendem Füllstoffanteil sind die weiteren Veränderungen relativ gering und liegen bei maximal 0,011 eV. Im Vergleich zu den bei unterschiedlichen Elastomertypen in Kapitel 5.1.4 gefundenen Werten für E_A , die dort Variationen um 0,08 eV aufweisen, ist eine allgemeine Tendenz für E_A nur schwer zu beurteilen.

Ebenfalls in Kapitel 5.1.4 wurde die Bedeutung der frequenzabhängigen Glasübergangstemperatur T_g für praktische Anwendungen in der Industrie im Gegensatz zum theoretischen Wert der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} erläutert. Die in Tabelle 5.3 aufgelisteten Werte für die Glasübergangstemperatur T_g fallen mit zunehmendem Kieselsäureanteil zwar ab, aber selbst bei 50 phr Füllstoff sind die Veränderungen nicht derart massiv, als dass signifikante Einflüsse auf die Materialeigenschaften des Elastomers nur durch diese Verschiebung der T_g resultieren sollten. Insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass Variationen bei der Herstellung eines Elastomergrundtyps ebenfalls Abweichungen bei der Glasübergangstemperatur in dieser Größenordnung auslösen können, und in der industriellen Anwendung meist eine Standardgröße je Elastomertyp eingesetzt wird.

5.3 Interpretation und Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieses Kapitels stand die Untersuchung der Verglasungsdynamik von Elastomeren und die Auswirkung von Füllstoff hierauf. Dadurch sollte ein grundlegender Einblick in diesen Prozess gegeben und außerdem die Analysemethoden an exemplarischen Proben vorgestellt werden. Hierzu wurden sieben grundlegende Elastomertypen mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie vermessen, und anschließend einer Datenanalyse unterzogen. Es konnte gezeigt werden, dass die Havriliak-Negami-Funktion eine sehr präzise Bestimmung der Dipolstärke ermöglicht. Signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Elastomeren konnten gefunden werden. Insbesondere zwischen polaren und nicht polaren Werkstoffen wiesen die Dipolstärken erwartungsgemäß deutliche Unterschiede auf. Bei dem Breitenparameter, der einen Hinweis auf das Spektrum der Dipoltypen in der Probe liefert, war die polare Eigenschaft des Materials dagegen ohne Einfluss. Beide Parameter erwiesen sich zudem als temperaturabhängig.

Die Anwendung der Vogel-Fulcher-Funktion erlaubte eine Analyse der Glasfrequenzkurve, die den frequenzabhängigen Übergang zwischen dem verglasten und dem elastischen Zustand kennzeichnet. Die benötigten Daten resultieren ebenfalls aus der Kurvenanpassung nach Havriliak-Negami. Die für den Glasprozess notwendige Aktivierungsenergie konnte mit der Vogel-Fulcher-Funktion für die sieben exemplarischen Elastomere ermittelt werden, und liefert eine Einschätzung der Größenordnungen. Diese Daten sind insbesondere als Referenz für die Alterungsversuche relevant. Durch die frequenzunabhängige ideale Glastemperatur des Elastomers, die auch als Vogel-Fulcher-Temperatur bezeichnet wird, konnte die Temperatur bestimmt werden, unterhalb der kein freies Volumen mehr für die Polymerketten zur Verfügung steht. Im Gegensatz dazu lieferte die ermittelte frequenzabhängige Glasübergangstemperatur die Temperatur, ab der ein ausreichendes Volumen

für Kettenfluktuationen vorhanden ist. Durch den Schnittpunkt der Vogel-Fulcher-Kurve mit einer Frequenzlinie bei 0,1 Hz konnte die Glasübergangstemperatur auf einen frequenzabhängigen Wert reduziert werden. Die Definition dieser Frequenzlinie ist somit ein entscheidendes Kriterium für die ermittelte dielektrische Glasübergangstemperatur. Die Temperaturdifferenz zwischen der idealen und der dielektrischen Glasübergangstemperatur ist daher eine relative Größe. Aber auch unter dieser Einschränkung variieren die Differenzwerte derart, die größte Differenz wurde bei 89,8 K (EPDM) und die kleinste Differenz bei 53,4 K (NBR) gefunden, dass ein fester Abstand zwischen der idealen und der realen Glasübergangstemperatur als recht unwahrscheinlich angenommen werden kann.

Eine weitere Fragestellung bestand in dem Einfluss von Füllstoff auf die Glasdynamik. Da rußgefüllte Elastomere eine zu hohe Leitfähigkeit aufweisen, hierdurch werden die Relaxationsprozesse im Elastomer weitestgehend überdeckt, wurde die nichtleitende Kieselsäure für diese Untersuchungen als Füllstoff verwendet. Im Gegensatz zu der Variation des Elastomertyps war die Einwirkung des Füllstoffs auf die Dipolstärke relativ gering. Prinzipiell konnte ein leichter Rückgang mit steigendem Füllstoffanteil gefunden werden, dieser lag aber im Bereich einer probenbedingten Toleranz. Eine Analyse der Glasfrequenz mit der Vogel-Fulcher-Funktion zeigte dagegen für die Aktivierungsenergie einen deutlichen Anstieg mit wachsendem Füllstoffanteil, und somit einen steigenden Energiebedarf für den Glasprozess. Die gefundene dielektrische Glasübergangstemperatur war im Rahmen der Fehlertoleranz sehr stabil, so dass auch bei 50 phr Kieselsäure keine prägnante Verschiebung dieser Temperatur beobachtet werden konnte. Im Gegensatz dazu waren die Schwankungen bei der Vogel-Fulcher-Temperatur nicht unerheblich. Zusammenfassend zeigte sich hierin eine bemerkenswert hohe Präzision der Auswertungsmethode für die dielektrische Glasübergangstemperatur, während die Vogel-Fulcher-Temperatur nur recht ungenau ermittelt werden konnte.

6 *Thermische Alterung von Elastomeren*

Für schwefelvernetzte Elastomere stellt die anaerobe Umwandlung der Netzknotenstruktur und die thermisch-oxidative Spaltung von Polymerketten eine der Hauptursachen für die Alterung und die damit verbundene Änderung der elastischen Eigenschaften dar. Die Restrukturierung des Polymernetzwerks von polysulfidischen zu mono- und disulfidischen Netzknoten sowie die Bildung von zyklischen Sulfiden ist vor allem bei hohen Gebrauchstemperaturen problematisch, da die dynamische (Riss-) Beständigkeit hierdurch sukzessive abnimmt. Dieser auch mit fortschreitender Vulkanisation auftretende Abbau der polysulfidischen Netzknoten ist auf ihre vergleichsweise geringe Bindungsenergie zurückzuführen [272]. Eine hohe Verschleißfestigkeit ist aber offensichtlich gerade durch die „Flexibilität“ der polysulfidischen Netzknoten unter harmonischer Belastung gewährleistet [41]. Durch den Einsatz von Alterungsschutzmitteln, wie z.B. IPPD, lässt sich diese Umstrukturierung der Netzknotenstruktur, und die damit verbundene anaerobe Alterung, nur wenig beeinflussen [273]. Dagegen wird die thermisch-oxidative Alterung durch Alterungsschutzmittel wie IPPD als Radikalfänger stark inhibiert. Dabei werden vor allem die bei Kettenspaltung und anderen aeroben chemischen Modifikationen des Polymernetzwerks mitwirkenden Peroxidradikale in Nitroxylverbindungen umgewandelt. Diese Thematik wurde in zahlreichen Arbeiten mit unterschiedlichen Messmethoden insbesondere auch an Styrolbutadienkautschuk untersucht, z.B. von Hauck et al. durch ESR-Spektroskopie (Elektronen-Spin-Resonanz) [277] und Modrow et al. durch XANES-Spektroskopie (X-Ray-Absorption-Near-Edge-Structure) [278].

6.1 *Variation des Vernetzungssystems*

Nachdem zuvor der Einfluss des Elastomertyps und eines Füllstoffs (Kieselsäure) auf materialspezifische Größen, wie z.B. Dipolstärke $\Delta\epsilon$, Aktivierungsenergie E_A oder Glasübergangstemperatur T_g vorgestellt worden ist, soll in diesem Kapitel die Auswirkung einer thermischen Alterung auf das Elastomer am Beispiel eines Lösungs-Styrolbutadienkautschuks (L-SBR) des Typs VSL2525-0 diskutiert werden. Die bisher vorgestellten Untersuchungsmethoden werden für den L-SBR bei unterschiedlichen Vernetzungssystemen angewandt. Zum einen ist dies eine schwefelreiche Mischung, die als konventionelles System (CV) bezeichnet wird. Zum anderen wird eine schwefelarme Mischung verwendet, die mehr Beschleuniger als Schwefel enthält (Rezeptur in Kapitel 4.1.1). Diese zweite Mischung wird üblicherweise als semieffizientes System (SEV) bezeichnet.

6.1.1 *Auswirkung der thermischen Alterung auf die Permittivität*

In Abbildung 3.3 wurde am Beispiel der ungealterten Probe der Realteil ϵ' der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur und Frequenz für den SBR/CV02 (VSL2525-0) gezeigt. Die Bezeichnung SBR/CV02 ist für einen konventionell vernetzten L-SBR ohne Füllstoff gewählt worden. Um einen Vergleich des Realteils ϵ' und des Imaginärteils ϵ'' der Permittivität für verschiedene Alterungsstufen zu ermöglichen, wird die temperaturabhängige Entwicklung der Permittivität in den

folgenden Grafiken nur für eine Frequenz von 0,1 Hz dargestellt. Dies entspricht bei der Abbildung 3.3 und auch der Abbildung 3.4 der kleinsten verwendeten Frequenz.

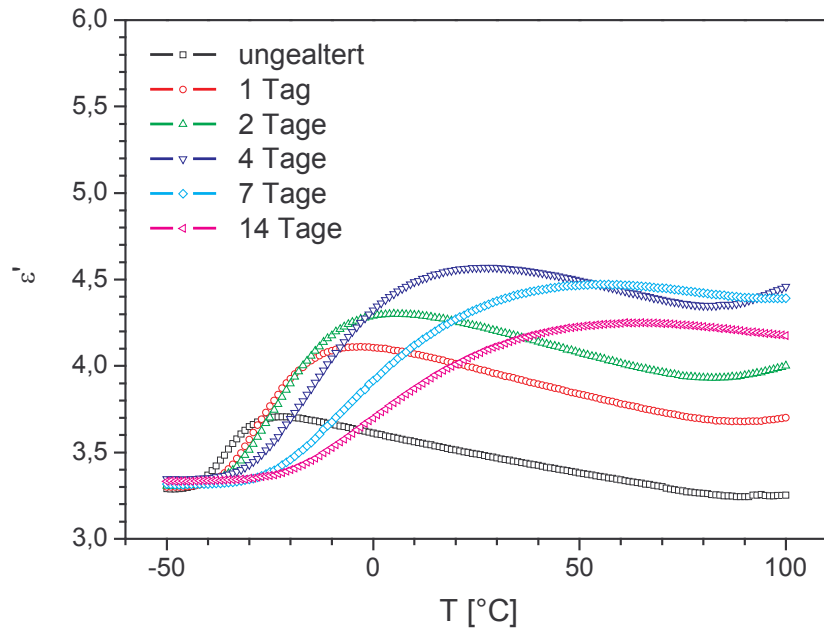


Abbildung 6.1: Realteil ϵ' der dielektrischen Permittivität bei 0,1 Hz in Abhängigkeit der Temperatur für den SBR/CV02 (VSL2525-0) bei verschiedenen Alterungsstufen.

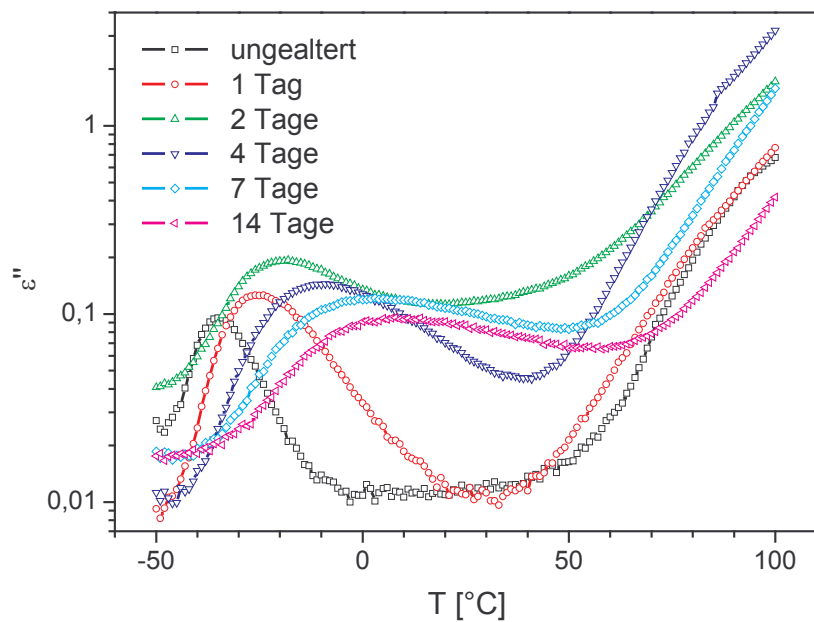


Abbildung 6.2: Imaginärteil ϵ'' der dielektrischen Permittivität bei 0,1 Hz in Abhängigkeit der Temperatur für den SBR/CV02 (VSL2525-0) bei verschiedenen Alterungsstufen.

Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 zeigen die Auswirkung der thermischen Alterung auf den Real- und den Verlustteil der Permittivität in Abhängigkeit der Proben temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz. Beim Realteil der Permittivität ϵ' steigt die Höhe der Polarisationsstufe bis zur viertägigen Alterung signifikant an. Unterhalb der Stufe bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ liegt ϵ' für alle sechs Alterungszeiten einheitlich bei ca. 3,3, und erst bei höheren Temperaturen divergieren die Kurven. Die Dielektrizitätszahl ϵ_r , die gleichbedeutend mit dem hier verwendeten Realteil ϵ' der Permittivität ist, erweist sich oberhalb der Glasstufe als temperaturabhängige Größe. Bei der ungealterten Originalprobe steigt ϵ_r zeitweise von 3,3 auf 3,7 an, noch stärkere Schwankungen können bei den gealterten Proben gefunden werden. Im Vergleich dazu ist für ein Vakuum $\epsilon_r = 1$, und kann auch für Luft näherungsweise als eins betrachtet werden. Ausgehend von diesem Verhalten addiert sich die Permittivität aus zwei Anteilen, die auf einer von der Temperatur unabhängigen bzw. abhängigen Polarisation beruhen. Unterhalb des Glasübergangs überwiegt die temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation, wobei diese für alle sechs Alterungsstufen ungefähr auf dem gleichen Niveau liegt. Dies legt nahe, dass die gemessene Erhöhung der Permittivität ϵ' von der Orientierungspolarisation hervorgerufen wird. Dazu müssen mit der thermischen Alterung zusätzliche Dipolmomente im Elastomer entstanden sein.

Bei den beiden weiteren Alterungsstufen (sieben- und vierzehntägig) ist ein Absinken der Stufenhöhe zu beobachten, scheinbar nimmt die Dipoldichte wieder ab. Da aber diese Stufen zu weit höheren Temperaturen verschoben wurden, liegen sie nun im Bereich stärkerer thermischer Fluktuationen der Dipole, so dass ein exakter Vergleich nur für eine um die thermische Fluktuation bereinigte Permittivität möglich wäre. Beim Verlustteil der Permittivität (Abbildung 6.2) zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen. Außerdem ist eine mit der Alterung zunehmende Verbreiterung des Verlustmaximums zu erkennen. Die Veränderung der Glasübergangstemperatur T_g (Temperaturwert für das Verlustmaximum) ist deutlich ausgeprägt. Für die ungealterte Probe ergibt sich für die Glastemperatur ein Wert von $-35\text{ }^\circ\text{C}$, die maximal gealterte Probe besitzt eine T_g von $8\text{ }^\circ\text{C}$. Somit ergibt sich für eine vierzehn Tage bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft gealterte Probe eine Verschiebung der T_g um $43\text{ }^\circ\text{C}$, was ein sichtbarer Hinweis auf die veränderten Materialeigenschaften ist.

Als weiteres Phänomen ist in Abbildung 6.2 ein massiver Anstieg von ϵ'' für hohe Temperaturen und kleine Frequenzen zu erkennen. Dieser dissipative Prozess wird von freien Ladungsträgern (Ionen) im Material verursacht. Diese sind bei hohen Temperaturen zunehmend beweglicher und führen im Bereich kleiner Frequenzen zu einer signifikanten Ionenleitung. Der ionische Charakter der Ladungsträger macht sich im simultanen Anstieg von ϵ' im Grenzbereich hoher Temperaturen und kleiner Frequenzen bemerkbar (siehe Abbildung 6.1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich die Ionen bei genügend großer Periodendauer einer Polungsrichtung an den Grenzflächen zu den metallischen Elektroden anreichern (Elektronenpolarisation). Analoge Effekte der Ionenleitung bzw. Elektronenpolarisation sind auch in Abbildung 6.1 bzw. Abbildung 6.2 im Bereich hoher Temperaturen zu erkennen. Beide Effekte nehmen mit der Alterung zunächst zu, dann aber wieder ab. Dies lässt auf eine Zunahme der Ionenkonzentration bzw. Ionenbeweglichkeit mit der Alterung schließen, was bei den hohen Alterungsstufen jedoch wieder kompensiert wird.

6.1.2 Dipolstärke und Breitenparameter bei gealterten Elastomeren

Zur spezifischen Charakterisierung der Alterungsphänomene, z.B. durch die Bestimmung der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ und des Breitenparameters α für die unterschiedlich lang gealterten Proben, wird die auch in Kapitel 5 genutzte Havriliak-Negami-Funktion verwendet. Abbildung 6.3 gibt die parallel am Realteil und Imaginärteil vorgenommenen Kurvenfits am Beispiel des ungealterten L-SBR/CV-Systems (VSL2525-0) wieder. Die Symbole zeigen die experimentellen Messergebnisse und die Linien die ermittelten Anpassungskurven. In diesem Fall konnten elf Temperaturen zwischen -30 °C und 10 °C (5 K Schritte) ausgewertet werden, für kleinere bzw. höhere Temperaturen liegt das Verlustmaximum außerhalb des Frequenzfensters der Messung. Anzumerken ist, dass für die folgenden Untersuchungen nur Messungen mit 5 K Temperaturschritten verwendet werden. Kleinere Temperaturschritte, wie in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 mit 1 K Abständen zwischen den Messungen, erwiesen sich messtechnisch als zu zeitaufwendig. Zudem führen, wie in Kapitel 5.1 geschildert, nicht kleinere Temperaturschritte sondern größere Frequenzspektren zu qualitativ besser auswertbaren Daten.

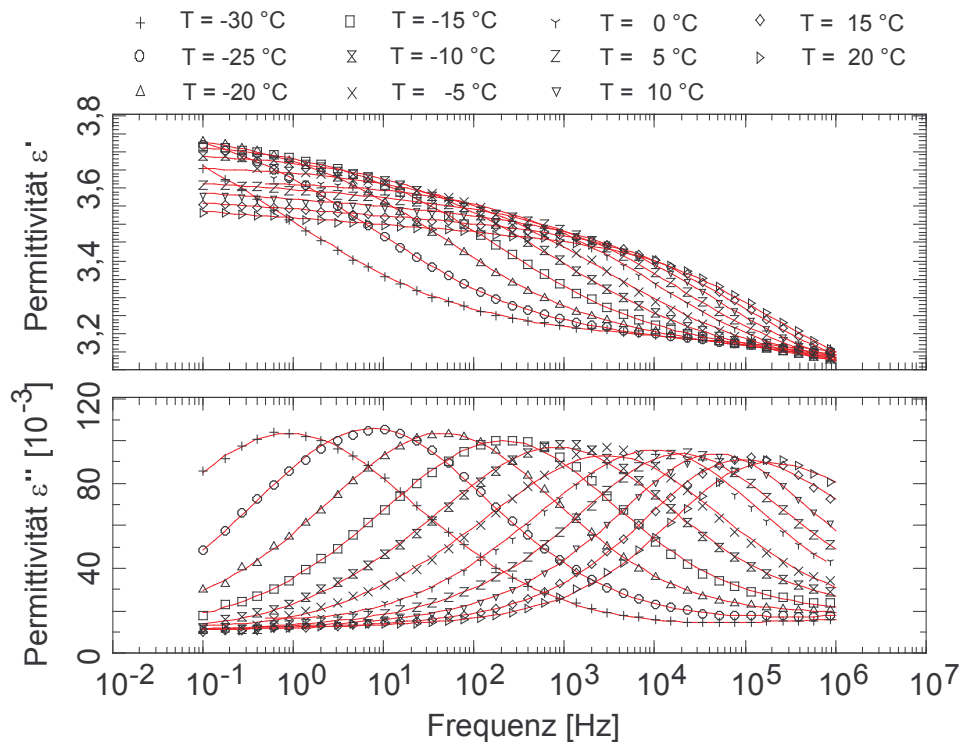


Abbildung 6.3: Experimentelle Daten (Symbole) und Anpassungskurven für verschiedene Temperaturen am Beispiel des ungealterten SBR/CV02 (VSL2525-0), oben: Realteil ϵ' der Permittivität, unten: Imaginärteil ϵ'' der Permittivität.

Die ermittelten Anpassungskurven addieren sich aus zwei Teilfunktionen und dem Term für den Leitungsverlust bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen [279]. Das jeweilige Verlustmaximum einer Kurve wird durch die Havriliak-Negami-Funktion nach Gleichung (3.24) beschrieben. Um den Abfall von ϵ' im Hochfrequenzbereich wiedergeben zu können, wird dieser Bereich

zusätzlich durch eine Cole-Cole-Funktion unterlegt. Dieser Hochfrequenz-Prozess soll hier nicht weiter untersucht werden, da er weitestgehend außerhalb des Messbereichs liegt.

Abbildung 6.4 zeigt die ermittelten Dipolstärken $\Delta\epsilon$ für fünf verschiedene Alterungsstufen der beiden Vernetzungssysteme in Abhängigkeit der inversen Proben­temperatur. Wie oben beschrieben, verschiebt sich das auswertbare Frequenzspektrum mit der thermischen Alterung zu höheren Temperaturen, so dass auch die zugehörigen Parameter erst bei höheren Temperaturen zu finden sind. Für die ungealterte konventionelle L-SBR-Probe (SBR/CV02) beträgt $\Delta\epsilon$ im Mittel etwa 0,5. Schon nach eintägiger Alterung beträgt $\Delta\epsilon$ im Mittel ca. 1 und bei viertägiger Alterung 1,5. Neben den als Symbole dargestellten Parametern für die Dipolstärke $\Delta\epsilon$, beschreiben die Linien den Abfall des Realteils der Permittivität mit steigenden Temperaturen. Die thermisch induzierte Dephasierung der Dipole resultiert aus der zunehmenden thermischen Dipolfuktuation bei steigender Temperatur.

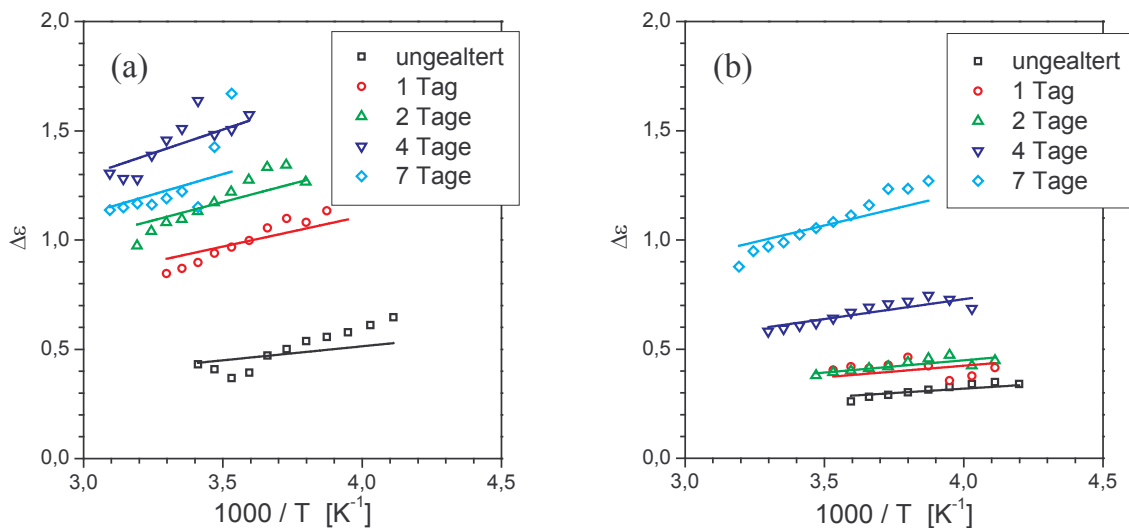


Abbildung 6.4: Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur für die Modellsysteme aus L-SBR ohne Alterungsschutz {Symbole: mit Havriliak-Negami-Funktion ermittelte Werte, Linien: Kurven nach Onsager}: (a) SBR/CV02, (b) SBR/SEV02.

Die Dipolmomente werden somit nicht vollständig in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet, sondern zum Teil „zurückgeklappt“, d.h. die Ausrichtung der molekularen Dipole im elektrischen Wechselfeld wird durch thermische Fluktuationen mit steigender Temperatur zunehmend unterdrückt. Dies äußert sich in einer Abnahme von $\Delta\epsilon$ mit steigender Temperatur oberhalb der Glas­temperatur (vgl. Abbildung 6.1). Ein Rückgang bis auf den Wert der verbleibenden Verschiebungspolarisation ist im Fall der ungealterten Probe erkennbar.

Eine temperaturabhängige Beschreibung dieses Effekts ist durch die Onsager-Gleichung gegeben [280, 281]:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{3 \cdot \epsilon_0} \cdot F \cdot \frac{\mu^2}{k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \quad (6.1)$$

Neben den Naturkonstanten ε_0 (elektrische Feldkonstante) und k_B (Boltzmann-Konstante) enthält die Gleichung die absolute Temperatur T , die Zahlendichte N/V der Dipole und das molekulare Dipolmoment μ . F bezeichnet den Onsager-Faktor.

Der Ursprung dieser Funktion zur Beschreibung der Dipolstärke in Abhängigkeit der Temperatur liegt im Zusammenhang zwischen der makroskopischen Polarisation \vec{P} und den mikroskopischen Dipolmomenten \vec{p}_i der Anzahl i in einem Volumen V [280]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \cdot \sum_i \vec{p}_i \quad (6.2)$$

Die mikroskopischen Dipolmomente können induziert oder permanent sein. Die induzierten Dipolmomente, auch als innere Dipoleffekte bezeichnet, werden mit \vec{P}_∞ zusammengefasst. Die permanenten Dipolmomente werden zur Unterscheidung mit $\vec{\mu}_i$ bezeichnet, so dass die makroskopische Polarisation auch folgend formuliert werden kann [280]:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \cdot \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty \quad (6.3)$$

Unter der Vereinfachung, dass nur eine Art von Dipolmoment im jeweiligen Material vorliegt, kann Gleichung (6.3) auch geschrieben werden als:

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \cdot \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty = \frac{\mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \cdot \vec{E}_L + \vec{P}_\infty, \text{ wobei } \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \vec{E}_L \quad (6.4)$$

N gibt die Anzahl der permanenten Dipolmomente $\langle \vec{\mu} \rangle$ an, die mit der lokalen elektrischen Feldstärke \vec{E}_L zusammenhängen [280]. Neben dem mikroskopischen Dipolmoment μ und der absoluten Temperatur T geht die Boltzmann-Konstante in die Gleichung ein.

Die Polarisation \vec{P} ist über die dielektrische Suszeptibilität χ mit dem elektrischen Feld \vec{E} verbunden:

$$\vec{P} = \chi^* \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} = (\varepsilon^* - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} = \frac{\mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \cdot \vec{E}_L + \vec{P}_\infty \quad (6.5)$$

Näherungsweise wird zudem angenommen, dass das lokale Feld \vec{E}_L aus Gleichung (6.4) mit dem makroskopischen Feld \vec{E} identisch ist. Unter Verwendung der für die Polarisation \vec{P} wirksamen realen Permittivität ε' folgt:

$$(\varepsilon' - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} = \frac{\mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \cdot \vec{E} + \chi_\infty \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (6.6)$$

bzw.

$$(\varepsilon_s - 1) \cdot \varepsilon_0 = \frac{\mu^2}{3 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} + (\varepsilon_\infty - 1) \cdot \varepsilon_0 \quad (6.7)$$

Die inneren Dipoleffekte \vec{P}_∞ werden durch die Suszeptibilität χ_∞ mit dem elektrischen Feld \vec{E} verbunden. Wobei $\chi_\infty = \varepsilon_\infty - 1$ beträgt, und die Anteile der Verschiebungspolarisation zur Permittivität liefert. ε_∞ ist zudem der Grenzwert für ε' bei unendlich großen Frequenzen, während ε_s den statischen Fall für ε' beschreibt, wobei die Frequenz gegen Null strebt.

Aus Gleichung (6.6) kann nun unter der bekannten Definition der Dipolstärke $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ eine Funktion zur Beschreibung der Dipolstärke in Abhängigkeit der Temperatur erstellt werden:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{\mu^2}{3 \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \cdot \frac{N}{V} \quad (6.8)$$

Diese Funktion kann allerdings nur für Materialien mit geringer Dichte angewendet werden, da eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dipolen vernachlässigt wird. Weiterhin wurde nicht berücksichtigt, dass die permanenten Dipole durch umgebende Partikel vom äußeren elektrischen Feld abgeschirmt werden. Diese lokalen Feldeffekte wurden schon im 19. Jahrhundert in Arbeiten von Lorentz [282], Clausius [283] und Mossotti [284] behandelt. Die allgemeinste Erweiterung von Gleichung (6.8) ermöglicht eine Formulierung von Onsager [281]. Hierin wird die Erhöhung des permanenten Dipolmoments durch die Polarisation des Umfelds beschrieben. Diese Erhöhung wird durch die beiden Grenzwerte ε_s und ε_∞ beeinflusst, so dass ein Korrekturfaktor F resultiert, der als Onsager-Faktor bezeichnet wird. Der Onsager-Faktor F berücksichtigt somit die Wirkung der Polarisation der Umgebung auf den permanenten Dipolmoment μ eines Moleküls, wobei F wie folgt berechnet wird:

$$F = \frac{\varepsilon_s \cdot (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3 \cdot (2 \cdot \varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \quad (6.9)$$

Durch die Ergänzung von F zu Gleichung (6.8) ergibt sich nun die Onsager-Funktion aus Gleichung (6.1). Der Dipolmoment μ variiert zudem im Material, so dass μ als Mittelwert von μ_i aufzufassen ist. Der Index i beschreibt hierbei die unterschiedlichen Dipoltypen, die in der jeweiligen Probe zu finden sind. Die Gesamtzahlendichte N/V der Dipole ist nicht bekannt, und auch F konnte nicht exakt berechnet werden, da ε_∞ vom zweiten Relaxationsprozess beeinflusst wird. Beide Prozesse können erst bei hohen Frequenzen ($\nu > 1$ MHz) eindeutig getrennt werden. Aus diesem Grund wurde $F \mu^2 N/V$ als Fitparameter gewählt.

In Abbildung 6.4 sind Anpassungsgeraden auf Basis von Gleichung (6.1) gezeigt. Der von Onsager vorausgesagte Temperaturverlauf wird für alle Systeme tendenziell wiedergegeben. Für die oberhalb der Glastemperatur gemessene Permittivität dominiert im Elastomer die Orientierungspolarisation der Dipole. Die dortige Dipolstärke $\Delta\varepsilon$ kann sich dementsprechend nur durch ein Anwachsen der Dipolanzahl im Material erhöhen. Als Ursache für die Zunahme der Dipole kann eine Oxidation der Elastomerketten mit der thermischen Alterung angenommen werden. Mittels Infrarotspektroskopie [285, 286] konnte in einer leider nur als Forschungsbericht vorliegenden Arbeit [287] bei gealterten Elastomeren ein Anwachsen der unterschiedlichen Oxidationsprodukte in den Proben nachgewiesen werden. Zudem kann auch eine Umlagerung der Schwefelbrücken von S_X ($X > 1$) nach S_1 zu einer Zunahme der Dipolstärke führen. Ab vier Tagen Alterung scheint die CV-Probe

nicht weiter zu oxidieren, bzw. auf andere Weise die Anzahl der permanenten Dipole zu erhöhen, d.h. die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ strebt einen Grenzwert entgegen.

Die SEV-Proben in Abbildung 6.4 unterscheiden sich nur im Vernetzungssystem von den obig beschriebenen CV-Proben. Die Dipolstärke liegt bei der ungealterten SEV-Probe (SBR/SEV02) deutlich unterhalb der Werte der ungealterten CV-Probe. Als Ursache hierfür kann der kleinere Schwefelanteil in den SEV-Proben angenommen werden, was offensichtlich eine geringere Anzahl an permanenten Dipolen zur Folge hat. Dies deutet auch auf die Rolle potenzieller Schwefeldipole hin. Während bei den CV-Proben die Dipolstärke schon nach eintägiger thermischer Alterung deutlich angestiegen ist, bleibt sie beim SEV bis zur zweitägigen Alterung fast unverändert. Dies lässt eine geringere Oxidationsanfälligkeit der semieffizienten Vernetzungssysteme als sehr wahrscheinlich erscheinen. Erst nach sieben Tagen Alterung erreicht die Dipolstärke bei beiden Vernetzungssystemen fast das gleiche Niveau.

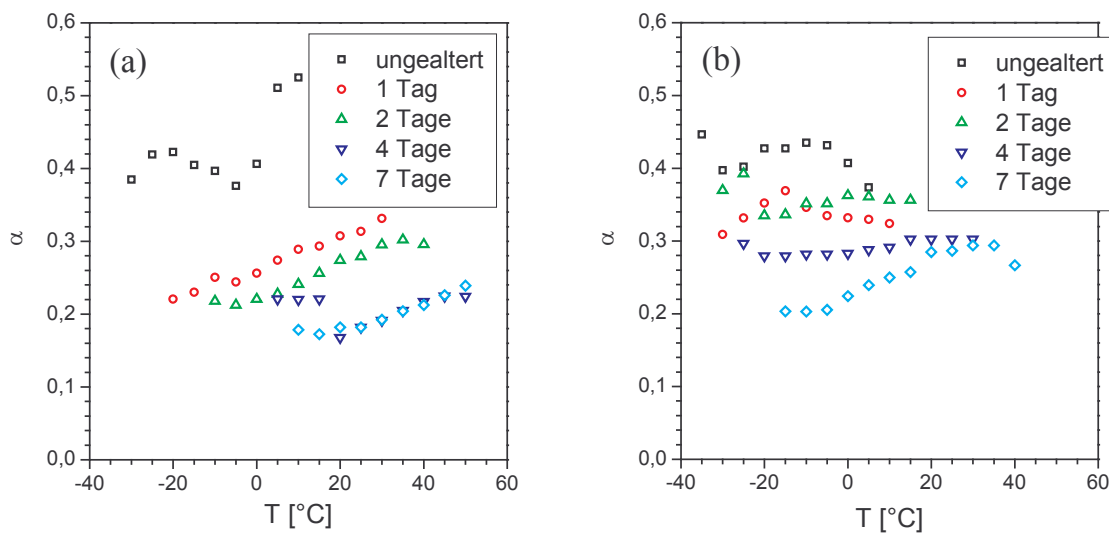


Abbildung 6.5: Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur für die zwei Modellsysteme aus L-SBR ohne Alterungsschutz: (a) SBR/CV02, (b) SBR/SEV02.

In Abbildung 6.5 wird der Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Eine zunehmende Verbreiterung des Verlustmaximums der Permittivität ϵ'' wird durch einen abnehmenden Parameter α ausgedrückt. Für beide Vernetzungssysteme kann ein signifikanter Rückgang des Breitenparameters α beobachtet werden. Bei der CV-Probe ist eine starke Verbreiterung des Verlustmaximums der Permittivität zwischen der ungealterten und der eintägig gealterten Probe zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist bei der SEV-Probe der Rückgang des Breitenparameters α in diesem Bereich nicht so stark ausgeprägt. Ein Vergleich zwischen den Werten von CV und SEV zeigt, dass die Ergebnisse für die ungealterten Proben mit ca. $\alpha = 0,45$ fast auf dem gleichen Niveau liegen. Allerdings fallen die Werte für CV erheblich schneller ab, und erreichen nach siebentägiger Alterung mit ca. $\alpha = 0,20$ einen kleineren Wert als beim SEV mit ca. $\alpha = 0,25$.

Die Ergebnisse für die ungealterten Proben zeigen, dass die Breite des Verlustmaximums nicht nachweislich von der höheren Schwefelmenge in der CV-Mischung beeinflusst wird. Der ermittelte

Breitenparameter α , der aus dem Verlustmaximum der Permittivität ϵ'' bestimmt wird, beschreibt die Breite des Spektrums an Relaxationszeiten τ der Dipole im Elastomer. Auch bei diesen beiden Messserien kann ein Anstieg von α mit wachsender Temperatur beobachtet werden, wie dies schon im vorherigen Kapitel geschildert wurde. Die Relaxationszeit τ_{HN} liefert hierbei den durchschnittlichen Wert, der für ein Material über das gesamte Spektrum bestimmt wird. Für ein ideales Material, das nur eine Relaxationszeit τ besitzt, wäre die Breite α genau eins. Im realen Material variiert die Relaxationszeit, d.h. die Dipole benötigen unterschiedliche Zeiträume um sich im elektrischen Feld auszurichten.

Die Verbreiterung des Relaxationszeitspektrums und der zugehörige Rückgang des Breitenparameters α mit der thermischen Alterung zeigt somit eine zunehmende Aufspreizung der Relaxationszeiten an. Nachdem die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ als Maß für die ansteigende Oxidation der Elastomerketten gewertet werden kann, erweist sich der Rückgang des Breitenparameters α als ein Hinweis auf die zunehmende Vielfalt der für die Dipole verantwortlichen Molekülstrukturen, die sich an den Ketten anlagern. Mit zunehmender Alterung erhöht sich somit nicht nur die Anzahl der Dipole, auch die Art der entstehenden Dipole muss mit wachsender Zahl variieren.

6.1.3 Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion

Mit Gleichung (3.25) lässt sich aus der Havriliak-Negami-Relaxationszeit τ_{HN} die Glasfrequenz ν_{max} berechnen.

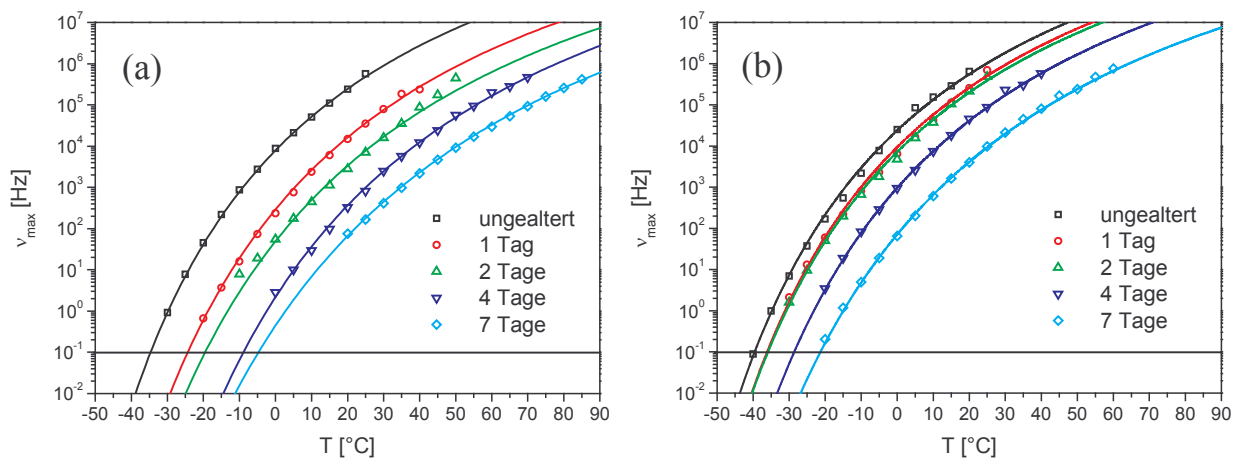


Abbildung 6.6: Glasfrequenz ν_{max} des Verlustmaximums der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für einen L-SBR des Typs VSL2525-0 mit (a) konventioneller Vernetzung (SBR/CV02) und mit (b) semieffizienter Vernetzung (SBR/SEV02).

Die Glasfrequenz entspricht der Position des Verlustmaximums der Permittivität. Dieser Punkt der maximalen Energiedissipation befindet sich im Bereich der größten Steigung des Realteils ϵ' und wird als dielektrische Glasübergangstemperatur bezeichnet. Abbildung 6.6 (a) zeigt den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der aus den Messdaten bestimmten Glasfrequenz ν_{max} für den SBR/CV02 (VSL2525-0). Die Symbole geben die aus den experimentellen Daten ermittelten Glas-

frequenzen der Havriliak-Negami-Funktion wieder, und die Kurven sind die Resultate der Vogel-Fulcher-Funktion (VF). Da die Glasfrequenz mit der Glastemperatur korreliert, kann aus dieser Darstellung die Entwicklung der Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit von Frequenz und Alterungsdauer abgelesen werden.

Für alle Proben zeigt sich die bekannte Abhängigkeit der Glastemperatur von der Frequenz. Ein Verhalten, das ebenfalls aus frequenzabhängigen mechanischen Messungen bekannt ist. Auf die Theorie des freien Volumens bezogen, bedeutet dies, dass bei höheren Frequenzen die Polymerketten nach Gleichung (3.37) größere Eigenvolumina benötigen. Deutlich kann in Abbildung 6.6 eine Verschiebung der Glasfrequenzkurve zu höheren Temperaturen gefunden werden. Somit erweist sich die Glasübergangstemperatur im Falle des L-SBR/CV-Systems als extrem alterungsabhängig. Eine derart hohe Verschiebung der Glasübergangstemperatur ist ein Anzeichen für eine wesentliche Veränderung der Materialeigenschaften. Das sehr schwefelreiche Elastomer ist somit schon nach kurzen thermischen Alterungsdauern nicht mehr mit dem ursprünglichen Material vergleichbar. Insbesondere für Elastomere, die knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur zum Einsatz gebracht werden, ist dies ein entscheidender Faktor für die Sicherheit einer Anwendung.

Tabelle 6.1: Aktivierungsenergie E_A , Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und Glasübergangstemperatur T_g für den thermisch gealterten SBR/CV02 und SBR/SEV02 (VSL2525-0).

SBR/CV02					
Alterung [Tage]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
0	0,163	177,7	-95,5	-34,7	60,8
1	0,189	178,3	-94,9	-24,4	70,5
2	0,210	175,3	-97,9	-19,5	78,4
4	0,216	183,7	-89,5	-8,9	80,6
7	0,251	174,8	-98,4	-4,8	93,6
SBR/SEV02					
Alterung [Tage]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
0	0,160	173,9	-99,3	-39,6	59,7
1	0,166	175,1	-98,1	-36,2	61,9
2	0,171	173,5	-99,7	-35,9	63,8
4	0,183	176,3	-96,9	-28,7	68,2
7	0,213	172,4	-100,8	-21,3	79,5

Aus der Vogel-Fulcher-Funktion nach Gleichung (3.34) folgen die Aktivierungsenergie E_A und die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} , die in Tabelle 6.1 für den SBR/CV02 aufgelistet werden. Für E_A kann ein deutlicher Anstieg mit der thermischen Alterung beobachtet werden. Von 0,163 eV für die ungealterte Probe erhöht sich E_A bis auf 0,251 eV nach einer siebentägigen Alterung. Anzumerken ist, dass der hier gefundene Wert für den ungealterten L-SBR nicht unerheblich mit etwa 0,02 eV von der vergleichbaren Probe aus Kapitel 5.1 abweicht. Die Präzision zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, aber vor allem auch die Reproduzierbarkeit einer Probe bei seiner Herstellung, darf somit nicht überbewertet werden.

Da die obigen Proben aus einer Produktionsreihe stammen, kann ein relativer Vergleich durchgeführt werden. Das gefundene Ergebnis deutet auf eine erschwerte Kettenbeweglichkeit hin [288]. Ein größerer Energieaufwand erscheint, wenn eine zusätzliche Behinderung durch die größere Dipolanzahl angenommen wird, logisch.

Die Ergebnisse von T_{VF} sind dagegen nicht eindeutig und streuen stark. Dies konnte auch schon als Resultat aus Kapitel 5 festgehalten werden. Eine prägnante Abhängigkeit von der Alterung zeigt sich somit nicht. Aus dem Schnittpunkt der Vogel-Fulcher-Kurve mit der 0,1 Hz Linie ergibt sich die präzisere dielektrische Glasübergangstemperatur T_g für eine festgelegte Frequenz (Tabelle 6.1). Die ermittelten Werte für die T_g steigen mit der Alterung konstant an und vermitteln anschaulich die starke Alterungsanfälligkeit des konventionellen Vernetzungssystems. Von ca. -35 °C erhöht sich diese auf -5 °C . Dieses Verhalten konnte rein anschaulich in Abbildung 6.6 in der Verschiebung der Glasfrequenzkurve gefunden werden, die mit der frequenzabhängigen Glasübergangstemperatur identisch ist. Die Vogel-Fulcher-Temperatur bleibt dagegen fast unverändert, somit streben alle Glasübergangskurven mit sinkender Frequenz einen einheitlichen Grenzwert entgegen. Dieser Grenzwert scheint somit nur vom Polymertyp, nicht aber von der Alterungsdauer abzuhängen. Dementsprechend erweist sich die Differenz von T_g und T_{VF} als nicht konstant und steigt von ca. 61 K auf ca. 94 K an. Da eine feste Grenzfrequenz für die Vogel-Fulcher-Funktion verwendet wurde, und die Vogel-Fulcher-Temperatur sich scheinbar als konstant mit der Alterung erweist, ist eine Verschiebung der dielektrischen Glasübergangstemperatur mit wachsender Aktivierungsenergie die logische Konsequenz.

Als Vergleich zum konventionell vernetzten L-SBR wird in Abbildung 6.6 (b) für den SBR/SEV02 (VSL2525-0) die Glasfrequenz ν_{\max} in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Symbole zeigen wieder die Ergebnisse der HN-Funktion und die Linien die VF-Kurven. Deutlich sichtbar ist die geringere Verschiebung der Glasübergangskurven zu höheren Temperaturen im Vergleich zum CV-System. Die Aktivierungsenergie E_A steigt langsamer als beim CV-System an. Ausgehend davon, dass eine thermische Alterung eine Erhöhung der gegenseitigen Behinderung der Polymerketten beim Ausrichten im elektrischen Feld bewirkt, die wiederum mit der Aktivierungsenergie E_A korreliert, deutet der geringere Anstieg von E_A auf eine höher gebliebene Beweglichkeit bei gleicher Alterungsdauer hin. Die gefundenen Ausgangswerte sind bei den ungealterten Proben der beiden Vernetzungssysteme fast identisch. Somit ist die Entwicklung der Aktivierungsenergie ein guter Hinweis für eine geringere Alterungsanfälligkeit beim semieffizient vernetzten Elastomer als beim konventionell vernetzten Elastomer.

Die VF-Temperatur ist nahezu konstant, was dem gefundenen Bild beim konventionellen Vernetzungstyps entspricht. Eine Zufälligkeit des Ergebnisses ist somit gering, und die Vermutung, dass die Vogel-Fulcher-Temperatur nur vom Polymertyp und auch der Vernetzungsvariante, nicht aber von der Alterung abhängt, liegt nahe. Dies würde bedeuten, dass das freie Volumen unabhängig von der thermischen Alterung ist. Die Glasübergangstemperatur T_g erweist sich dagegen wieder als alterungsabhängig und steigt um etwa 20 K binnen einer siebentägigen Alterung an (zum Vergleich: beim CV-System ca. 30 K). Somit wird ein größeres Eigenvolumen für das gealterte Polymer benötigt, wenn die Theorie des freien Volumens betrachtet wird. Auch für den SBR/SEV02 kann wieder in Tabelle 6.1 ein Anstieg der Differenzwerte $T_g - T_{VF}$ mit wachsender Alterungsdauer gefunden werden. Eine Entwicklung, die immer zu erwarten ist, falls die Alterungsunabhängigkeit der Vogel-Fulcher-Temperatur zutreffen sollte.

Wie schon bei der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ und dem Breitenparameter α ist die Veränderung beim schwefelreichen CV-System am größten. Das schwefelreiche CV-Elastomer ist hinsichtlich aller drei mit der

HN-Funktion ermittelten materialspezifischen Größen ($\Delta\varepsilon$, α , v_{\max}) deutlich alterungsanfälliger als das SEV-Elastomer. Auffällig ist, dass die Glasübergangstemperatur, nicht aber die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} verschoben wird. Der Asymmetriefaktor β strebt wieder gegen den definitionsbedingten Grenzwert und wird deshalb in diesem Kapitel nicht betrachtet.

6.2 Wirkung eines Alterungsschutzmittels

Durch die Beimischung eines Alterungsschutzmittels (IPPD) soll das Elastomer alterungsresistenter werden, woraus eine Verringerung der in Kapitel 6.1 beschriebenen Veränderungen mit der thermischen Alterung resultieren sollte. Auswirkungen auf die Aktivierungsenergie E_A und daher auch auf die gefundene Glasübergangstemperatur T_g können vermutet werden. Die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} sollte dagegen, wenn die Überlegungen aus dem vorherigen Abschnitt stimmen, wiederum nicht von den Auswirkungen der thermischen Alterung betroffen sein.

6.2.1 Dipolstärke und Breitenparameter unter Einfluss eines Antioxidants

Die Grafiken (a) und (b) in Abbildung 6.7 zeigen die ermittelten Dipolstärken (Symbole) und die Onsagerkurven nach Gleichung (6.1) für die mit Alterungsschutzmittel (IPPD) versehenen Mischungen.

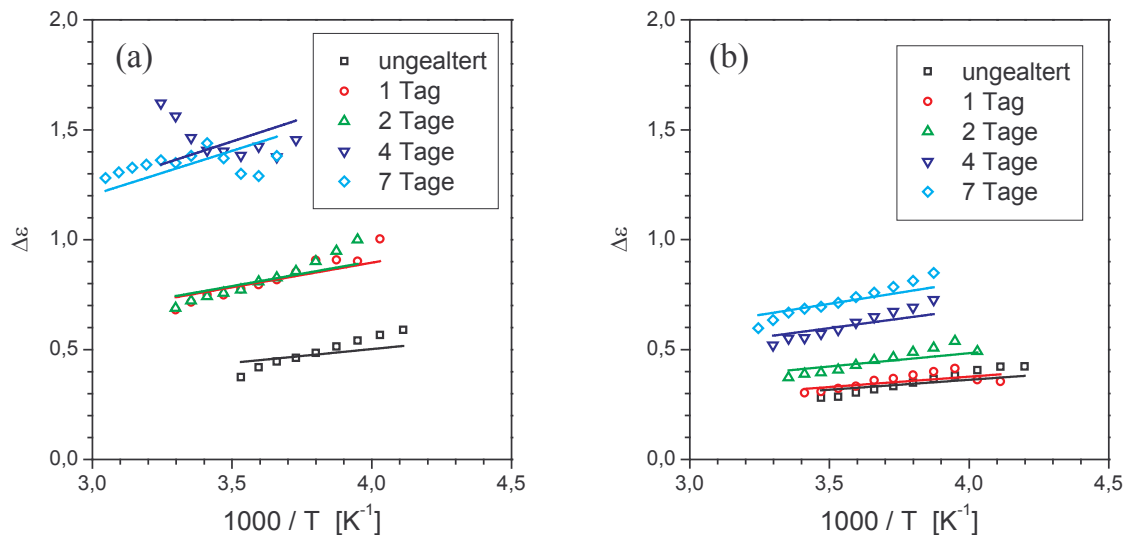


Abbildung 6.7: Dipolstärke $\Delta\varepsilon$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur für die Modellsysteme mit Alterungsschutzmittel {Symbole: mit Havriliak-Negami-Funktion ermittelte Werte, Linien: Kurven nach Onsager}: (a) SBR/CV04, (b) SBR/SEV04.

Die Ergebnisse der konventionell vernetzten Proben (CV) unterscheiden sich nur geringfügig von denen in Abbildung 6.4 ohne Alterungsschutz, d.h. das Alterungsschutzmittel hat nur eine geringfügige Wirkung beim CV-System. Bei den semieffizienten Mischungen (SEV) verringert das Alte-

rungsschutzmittel dagegen über einen erheblichen Zeitraum die Oxidation bzw. die Ursachen für die Zunahme der Dipole. Bei der eintägigen Alterung sind nahezu keine neuen Dipole an den Elastomerketten entstanden, und auch nach sieben Tagen thermischer Alterung ist die Dipolstärke der SEV-IPPD-Probe (SBR/SEV04) erheblich geringer als bei der SEV-Probe ohne Alterungsschutz (SBR/SEV02). Die Dipolstärke zeigt somit deutlich, dass das mit weniger Schwefel vernetzte semi-effiziente Elastomer eine geringere Anfälligkeit für Oxidationsprozesse besitzt, als das schwefelreichere konventionell vernetzte Elastomer. Auch erweist sich das verwendete Alterungsschutzmittel nur in den SEV-Proben als wirksam.

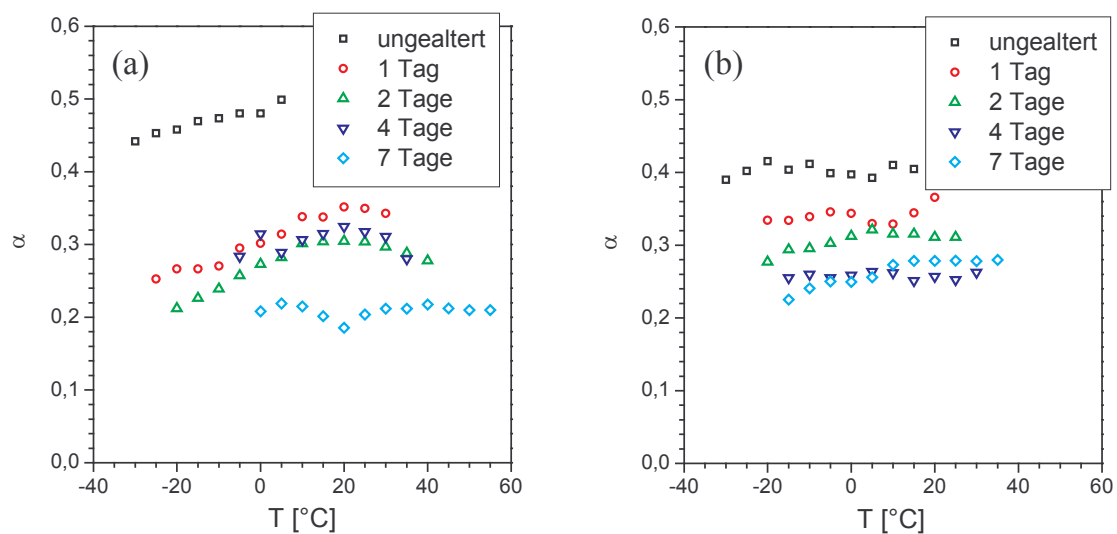


Abbildung 6.8: Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur für die Modellsysteme aus L-SBR mit Alterungsschutzmittel: (a) SBR/CV04, (b) SBR/SEV04.

Die Entwicklung des Breitenparameters α mit der Temperatur wird für beide Vernetzungssysteme mit Alterungsschutzmittel in Abbildung 6.8 gezeigt. Beim ungealterten SBR/CV04 liegt α auf einem etwas höheren Niveau als beim SBR/SEV04. Der Rückgang von α mit der thermischen Alterung unterscheidet sich nicht wesentlich von den in Abbildung 6.5 gezeigten Ergebnissen der Systeme ohne Alterungsschutz. Für die Breite des Relaxationszeitspektrums und den daraus resultierenden Spektrum an Dipolmomenten bedeutet dies einen unwesentlichen Einfluss durch das Alterungsschutzmittel. Allerdings zeigt dieses Ergebnis auch, dass diese grundlegende Entwicklung von α reproduziert werden kann und eine systematische Folge der thermischen Alterung darstellt.

Für beide Parameter, die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ und der Breitenparameter α , kann auch hier die typische Temperaturabhängigkeit beobachtet werden, wenn auch in Abbildung 6.8 (b) nicht derart ausgeprägt. Für die Dipolstärke konnte die Ursache in Kapitel 5 mit einer thermischen Fluktuation der Dipole begründet werden. Beim Breitenparameter kann dagegen vermutet werden, dass mit fallender Dipolstärke auch die Vielfalt an Dipoltypen abnimmt, die im elektrischen Wechselfeld ausgerichtet werden können.

6.2.2 Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion

Der dritte Parameter τ_{HN} aus der Havriliak-Negami-Funktion wird mit der Vogel-Fulcher-Funktion (VF) ausgewertet. Mit den ermittelten Werten für die Aktivierungsenergie E_A und für die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} , und unter Einbeziehung der als konstant für alle Elastomertypen angenommenen Sprungfrequenz ν_0 kann nach Gleichung (3.34) (Vogel-Fulcher-Funktion) ein Kurvenverlauf über den gesamten Temperaturbereich erstellt werden. Aus den Schnittpunkten dieser Kurven mit einer 0,1 Hz Linie werden wiederum Referenzwerte für die Glasübergangstemperatur T_g ermittelt, die im Gegensatz zur eigentlich frequenzabhängigen T_g als Vergleichswerte dienen können.

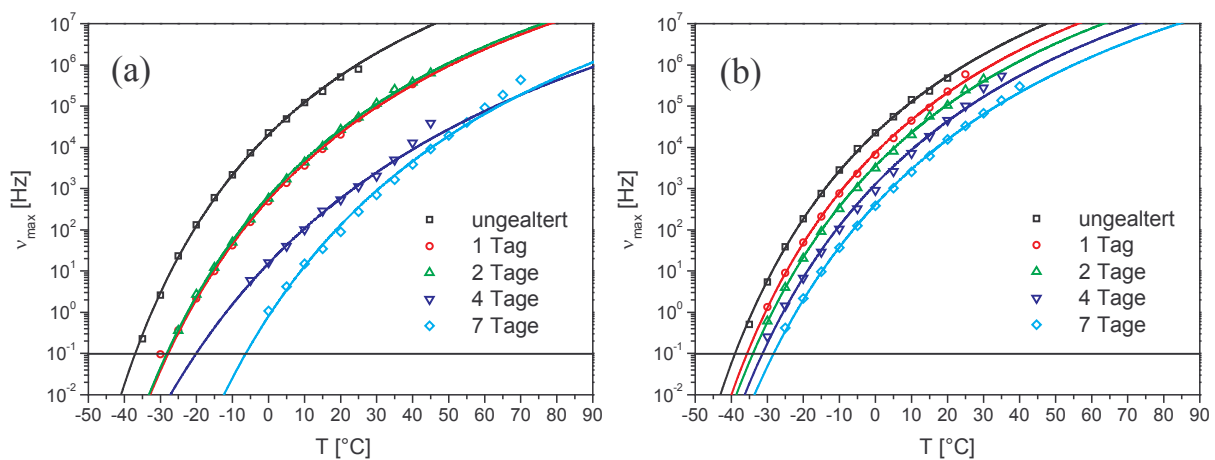


Abbildung 6.9: Frequenz ν_{\max} des Verlustmaximums der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für den (a) konventionellen SBR mit Alterungsschutzmittel (SBR/SEV04) und den (b) semieffizienten SBR mit Alterungsschutzmittel (SBR/SEV04).

Abbildung 6.9 (a) zeigt für den SBR/SEV04 die Frequenz ν_{\max} in Abhängigkeit der Temperatur. Auffällig ist die Überkreuzung der VF-Kurven für die vier- und siebentägige thermische Alterung. Üblich ist ein paralleler Verlauf der Kurven, wie er bei den sonstigen Auswertungen gefunden werden konnte. Ein Fehler bei der Messung oder auch der Probenpräparation für die viertägig gealterte Probe kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, da die bisherige Systematik zu eindeutig war. Ein fast deckungsgleicher Verlauf für die ein und zwei Tage gealterten Proben konnte auch bei den entsprechenden Proben für den SBR/SEV02 in Abbildung 6.6 (b) beobachtet werden. In wieweit Unregelmäßigkeiten bei der Alterung der Proben oder materialbedingte Effekte hierfür verantwortlich sind, ist nur unsicher zu beurteilen. Allerdings wurden die in Abbildung 6.9 (b) gezeigten Proben für den semieffizient vernetzten SBR/SEV04 parallel zum SBR/SEV04 gealtert, so dass ein Fehler im Wärmeschrank ausgeschlossen werden kann, da beim SBR/SEV04 eine systematische Verschiebung der Kurvenverläufe mit der Alterungsdauer gefunden werden kann. Zusätzlich muss aber berücksichtigt werden, dass nicht eine Probe für alle Alterungsstufen verwendet wurde, sondern jeweils ein eigenes Exemplar für jede Messung. Diese wurden zeitgleich in den Wärmeschrank gelegt und nach der entsprechenden Zeitdauer wieder entnommen.

Theoretisch wäre es sinnvoller gewesen nur eine Probe zu nutzen, und diese nach der jeweiligen Messung wieder in den Wärmeschrank für die erforderliche nächste Alterungsdauer zu legen. Praktisch erwies sich dies wegen der zu langwierigen Geräteauslastung als nicht praktikabel. Ebenfalls spricht eine mögliche Schädigung der Probe bei der Messung gegen diese Vorgehensweise.

Abweichungen bei den ursprünglichen Proben, die zwar alle aus der selben Probenherstellung entnommen worden sind, könnten z.B. durch eine unregelmäßige Verteilung des Alterungsschutzmittels oder anderer Bestandteile bedingt sein. Die Systematik über die gesamte Probenserie, von ungealtert bis siebentägig gealtert, wird hierbei sichtbar nicht beeinflusst, wie die obigen Messungen zeigen.

Die ermittelten Daten für die Aktivierungsenergie E_A und die verschiedenen materialspezifischen Temperaturen sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Für die Aktivierungsenergie E_A sollen nur die drei Proben für ungealtert, zwei- und dreitägig gealtert betrachtet werden.

Tabelle 6.2: Aktivierungsenergie E_A , Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und Glasübergangstemperatur T_g für den thermisch gealterten SBR/CV04 und SBR/SEV04 (VSL2525-0).

SBR/CV04					
Alterung [Tage]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
0	0,153	179,1	-94,1	-37,0	57,1
1	0,195	172,6	-100,6	-27,9	72,7
2	0,192	173,3	-99,9	-28,3	71,6
4	0,278	149,4	-123,8	-20,1	103,7
7	0,235	179,2	-94,0	-6,3	87,7
SBR/SEV04					
Alterung [Tage]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
0	0,159	174,9	-98,3	-38,9	59,4
1	0,169	174,5	-98,7	-35,6	63,1
2	0,179	172,4	-100,8	-34,0	66,8
4	0,192	170,2	-103,0	-31,4	71,6
7	0,207	167,7	-105,5	-28,3	77,2

E_A wächst hier von 0,153 über 0,192 auf 0,235 eV mit steigender Alterungsdauer an, wobei E_A für die ungealterte Probe SBR/CV04 etwas geringer ausfällt als bei der Probe SBR/CV02 (gleiche Mischung, jedoch ohne Alterungsschutzmittel). Eine Abweichung von nur 0,01 eV liegt aber im Rahmen einer möglichen Schwankung. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_g von -37,0 °C (ungealtert) auf -6,6 °C (sieben Tage gealtert) liegt bei knapp 30 K. Dies ist fast der gleiche Betrag wie beim SBR/CV02 (Proben ohne Alterungsschutz). Beim SBR/CV04 kann somit kein entscheidender Einfluss des Alterungsschutzmittels IPPD gefunden werden.

Ein anderes Bild liefern die in Abbildung 6.9 (b) gezeigten VF-Kurven für das schwefelarme Vernetzungssystem mit IPPD (SBR/SEV04). Die hier ebenfalls gefundene Verschiebung der Glasfrequenzkurven zu höheren Temperaturen ist erheblich geringer ausgeprägt als bei allen anderen analysierten Systemen. Die Glasübergangstemperatur T_g , die aus dem Schnittpunkt der VF-Kurve mit der 0,1 Hz Linie bestimmt wurde, weist nur einen Anstieg von 10 K im siebentägigen Alterungszeitraum auf, wie ein Blick in Tabelle 6.2 zeigt. Dies ist die geringste Verschiebung der T_g zu höheren Temperaturen, die bei den untersuchten Systemen gefunden werden konnte. Im Gegensatz zur T_g fällt die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} um etwa 7 K ab. Bei den anderen Messreihen waren die ermittelten Vogel-Fulcher-Temperaturen trotz thermischer Alterung innerhalb einer zwar sehr deut-

lichen Schwankungsbreite relativ konstant geblieben. Beide möglichen Entwicklungen dieser Temperatur, ob konstant oder sinkend, korrelieren nicht mit der steigenden Glasübergangstemperatur. Erwartet wurde eigentlich eine konstante Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen, die jeweils eine ideale und eine reale Glasübergangstemperatur repräsentieren. Dies sollte einer Theorie von Wrana [169] zufolge für alle Dien-Kautschuke, wie z.B. Butadien oder Styrolbutadien, zutreffend sein. Hierzu wäre eine steigende VF-Temperatur erforderlich, die allerdings bei keinem der untersuchten Systeme gefunden werden konnte. Dieser Widerspruch kann allerdings daran liegen, dass eine Umwandlung des ursprünglich elastischen Materials in einen nicht elastischen Zustand erfolgt, insbesondere 14-tägig gealterte Proben zerbrachen unter geringen Deformationen, so dass die Bezeichnung Elastomer für dieses Probenmaterial nicht mehr verwendet werden kann. Der systematische Anstieg des Differenzwertes $T_g - T_{VF}$, ausgelöst durch die konstante VF-Temperatur, kann somit als Hinweis gesehen werden, dass ein Elastomer seinen elastischen Zustand verliert. Die Aktivierungsenergie E_A steigt beim SBR/SEV04 (mit Alterungsschutz) fast genauso stark an wie beim SBR/SEV02 (ohne Alterungsschutz). Somit scheint nur das verwendete Vernetzungssystem, nicht aber das beigemischte Alterungsschutzmittel, die Aktivierungsenergie E_A zu beeinflussen. Da das beigefügte Antioxidant die Anlagerung von Sauerstoffatomen an den Polymerketten unterbindet, und somit die Polymerketten beim SBR/SEV04 beweglicher bleiben sollten, wäre für diese Proben eine geringere Aktivierungsenergie E_A bei den jeweiligen Alterungsstufen zu erwarten gewesen. Somit kann nur eine generelle Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie E_A und der möglichen Kettenbeweglichkeit angenommen werden. Als Bezug zur mikroskopischen Kettenbeweglichkeit wurde das makroskopische Spannung-Dehnungsverhalten der Proben näherungsweise verwendet. Dieses soll in Kapitel 6.5 erläutert werden.

6.3 Einfluss der umgebenden Medien

Um den Einfluss von Sauerstoff auf die Eigenschaften des Elastomers beurteilen zu können, wurden Proben aus dem CV-System (ohne Alterungsschutz) unter einer Stickstoffatmosphäre thermisch gealtert. Allerdings zeigte sich, dass durch die Vulkanisation Sauerstoff in die Proben eingebracht worden ist. Somit kann die Wirkung von Sauerstoffmolekülen bei der thermischen Alterung nicht völlig unterbunden werden.

6.3.1 Dipolstärke und Breitenparameter für unter Stickstoff gealterte Elastomere

Abbildung 6.10 (links) zeigt die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur für den in einer Stickstoffatmosphäre gealterten SBR/CV02 (VSL2525-0). Als Referenz werden rechts noch einmal die Ergebnisse für die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ für die thermische Alterung unter einer gewöhnlichen Luftatmosphäre gezeigt. Anzumerken ist, dass die Daten der ungealterten Probe in beiden Grafiken aus einer Messung stammen. Für die Dipolstärke kann ein Anstieg mit der Alterung beobachtet werden, wenn auch nicht so ausgeprägt wie bei dem unter einer Luftatmosphäre gealterten SBR/CV02. Insbesondere nach einem Tag Alterung ist dies deutlich sichtbar.

Die Annahme, dass der im Elastomer befindliche Sauerstoff nach kurzer Zeit aufgebraucht ist, und wegen der umgebenden Stickstoffatmosphäre kein externer Sauerstoff in das Material eindringen kann, legt die Vermutung nahe, dass freie Schwefelmoleküle zum Anstieg der Dipolstärke beitragen können. Der enthaltene Schwefel bildet bei der Vulkanisation vor allem polysulfidische Brücken. Die thermische Alterung bewirkt eine zunehmende Verkürzung dieser Schwefelbrücken, wobei der größte Teil des freiwerdenden Schwefels für neue, zumeist monosulfidische Brücken aufgebraucht wird. Aus dem Anstieg der Dipolstärke kann gefolgert werden, dass die Schwefelmoleküle neue freihängende Anbindungen an den Kohlenstoffketten des Elastomers bilden, und somit weitere Dipole entstehen. Falls diese Annahme Gültigkeit besitzt, würden Schwefelmoleküle erst nach längerfristigen Alterungsdauern einen wirksamen Beitrag zur Dipolstärke liefern.

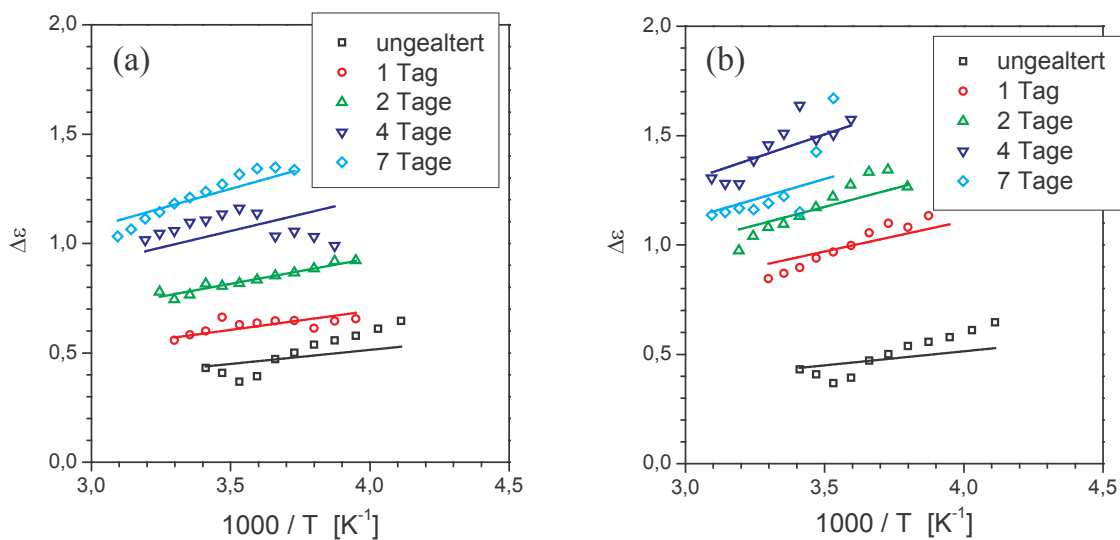


Abbildung 6.10: (a) Dipolstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur für einen unter Stickstoffatmosphäre gealterten SBR/CV02 (VSL2525-0). Als Vergleich wird in (b) $\Delta\epsilon$ für die unter Sauerstoff gealterten Proben (ebenfalls SBR/CV02) gezeigt.

Ein rein quantitativer Vergleich der beiden Grafiken aus Abbildung 6.10 zeigt zwischen den Kennlinien, diese wurden wieder mit der Onsager-Funktion erstellt, für ein Tag und zwei Tage Alterung, und auch für zwei Tage und vier Tage Alterung eine relativ ähnliche Distanz. Die Kennlinie für sieben Tage Alterung in Grafik (b) fällt aus diesem Rahmen. Die Distanz zwischen den Kennlinien für die ungealterte und die eintägig gealterte Probe fällt dagegen in Grafik (a) deutlich geringer aus. Da leider nur eine Probenserie unter Stickstoffatmosphäre gealtert und anschließend dielektrisch vermessen werden konnte, ist die folgende Annahme sehr spekulativ. Da der Sauerstoffvorrat in der Messserie aus Grafik (a) wegen der Stickstoffatmosphäre begrenzt ist, dürfte die zusätzliche Erhöhung der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ bis zur eintägigen thermischen Alterung in Grafik (b) auf den extern eindringenden Sauerstoff zurückzuführen sein. Der Anteil in Grafik (a) sollte dagegen aus dem internen Sauerstoffvorrat und den Schwefelumgruppierungen resultieren. Längerfristig scheint dagegen vor allem der Schwefel als Quelle für neue permanente Dipole dominant zu sein. Eine Möglichkeit

diese Überlegungen weiter zu qualifizieren, soll eine Auswertung der mechanischen Messungen in Kapitel 6.5 bringen.

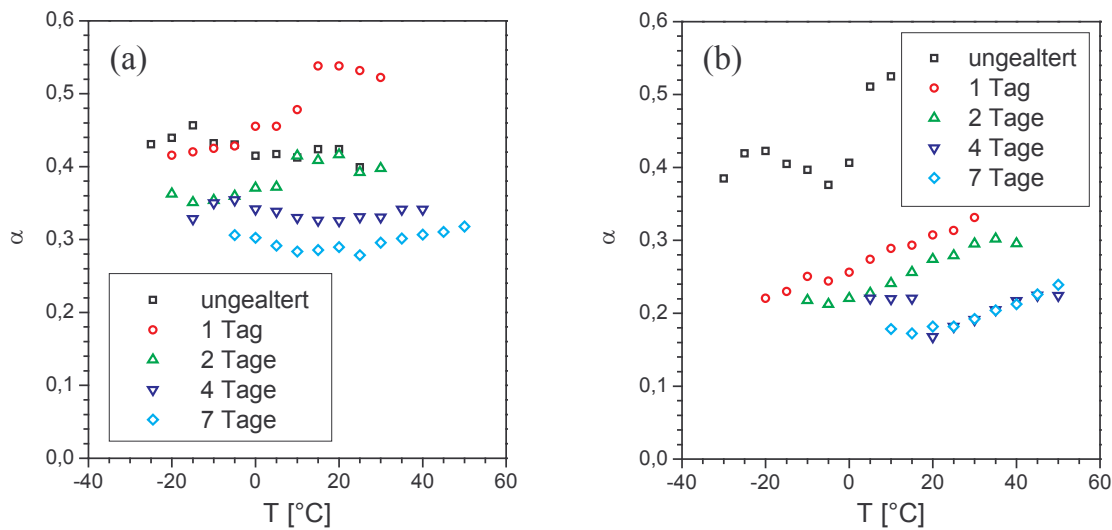


Abbildung 6.11: (a) Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur für einen unter Stickstoffatmosphäre gealterten SBR/CV02 (VSL2525-0). Als Vergleich wird in (b) α für die unter Sauerstoff gealterten Proben (ebenfalls SBR/CV02) gezeigt.

Der Breitenparameter α in Abhängigkeit der Temperatur für den in einer Stickstoffatmosphäre gealterten SBR/CV02 (VSL2525-0) wird in Abbildung 6.11 (a) dargestellt, rechts daneben zeigt Grafik (b) wieder die Referenzmessungen am SBR/CV02 unter einer Sauerstoffumgebung. Für den ermittelten Breitenparameter α wird unter einer Stickstoffatmosphäre ein geringerer Rückgang als bei allen unter einer Luftatmosphäre thermisch gealterten Proben gefunden. Dies ist vor allem beim direkten Vergleich der beiden Grafiken (a) und (b) zwischen der ungealterten und der eintägig gealterten Probe der Fall. Aber auch nach der maximalen Alterungsdauer, die hier gezeigt wird, liegt α in Grafik (a) noch immer auf einem deutlich höheren Niveau. Somit entsteht unter einer Stickstoffatmosphäre bei gleicher Alterungsdauer ein geringeres Spektrum an Relaxationszeiten τ . Dieses Spektrum korreliert mit der Entwicklung des Breitenparameters α .

Durch die Existenz von Sauerstoff in den Proben ist es nicht möglich gewesen, dessen Wirkung auf das Elastomer völlig auszuschließen und das interne Alterungsverhalten qualifizieren zu können. Dieses sollte nur durch Kettenspaltungen und vor allem durch Umgruppierungen des Schwefels bestimmt werden. Die Annahme, dass der Sauerstoffvorrat in einer Probe begrenzt ist, erlaubt allerdings eine ungefähre Einschätzung. Aus dem Anwachsen der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ auch unter einer Stickstoffatmosphäre kann ein maßgeblicher Anteil der Schwefelmoleküle an der Zunahme der permanenten Dipole im Elastomer mit der Alterung interpretiert werden. Allerdings ist auch die Rolle der Sauerstoffmoleküle wesentlich, wie die Entwicklung der Dipolstärke nach einem Tag Alterung aufzeigt. Auch die geringe Breite des Verlustmaximums, das mit einem hohen Breitenparameter α korreliert, weist darauf hin, dass eine geringere Vielfalt an Dipoltypen in dem unter Stickstoff gealterten Elastomer existiert. Zusätzlich eindringender Sauerstoff kann somit nicht nur die Dipolstärke,

also die Anzahl der wirksamen Dipolmomente, erhöhen, sondern auch deren Vielfalt an Typen. Ein Dipoltyp wird durch seine Relaxationszeit definiert.

Für eine entgültige Beurteilung wären zusätzliche Messungen erforderlich gewesen, insbesondere ist es sinnvoll Proben herzustellen, die intern keinen Sauerstoff enthalten. Dies ist allerdings technisch nur sehr schwer bei der Vulkanisation des Materials zu realisieren.

6.3.2 Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion

Im folgenden Abschnitt soll der Verlauf des Verlustmaximums auch für die unter Stickstoffatmosphäre thermisch gealterten Proben mittels der Vogel-Fulcher-Funktion analysiert werden. Die ermittelte Glasfrequenz ν_{\max} in Abhängigkeit der Temperatur für die unter Stickstoffatmosphäre gealterten Proben des konventionellen Vernetzungssystems (SBR/CV02) in Abbildung 6.12 besitzt eine geringere Verschiebung zu höheren Temperaturen als das unter Luft gealterte Pendant. Wobei die Verschiebung der Glasfrequenzkurve größer als beim semieffizient vernetzten Elastomer mit beigemischem Alterungsschutzmittel (SBR/SEV04) ausfällt.

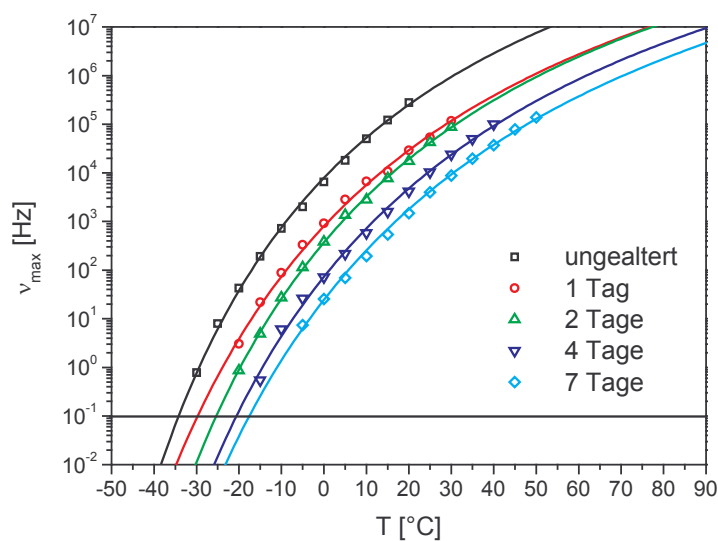


Abbildung 6.12: Frequenz ν_{\max} des Verlustmaximums der Permittivität in Abhängigkeit der Temperatur für den unter Stickstoffatmosphäre gealterten SBR/CV02 (VSL2525-0).

Für eine Detailbetrachtung werden wieder die aus der Kurvenanpassung ermittelten Parameter verwendet, die auch als Grundlage für die Simulation der obigen Kurvenverläufe über ein größeres Temperaturspektrum dienen. Die Glasübergangstemperatur T_g wird wieder als Schnittpunkt mit einer Geraden bei 0,1 Hz definiert, um so eine frequenzunabhängige Größe festlegen zu können. Die ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie E_A , die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} , die Glasübergangstemperatur T_g (über den Schnittpunkt definiert) und auch die Differenz zwischen den beiden Temperaturen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 6.3: Aktivierungsenergie E_A , Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} und Glasübergangstemperatur T_g für den unter Stickstoffatmosphäre thermisch gealterten SBR/CV02.

SBR/CV02(N)					
Alterung [Tage]	E_A [eV]	T_{VF} [K]	T_{VF} [°C]	T_g [°C]	$T_g - T_{VF}$ [K]
0	0,161	178,9	-94,3	-34,2	60,1
1	0,196	170,3	-102,9	-29,7	73,2
2	0,189	177,3	-95,9	-25,4	70,5
4	0,205	176,1	-97,1	-20,6	76,5
7	0,219	173,9	-99,3	-17,5	81,8

Für die in Tabelle 6.3 aufgeführten Glasübergangstemperaturen T_g ergibt sich zwischen der ungealterten und der siebentägig gealterten Probe ein Unterschied von ca. 17 K. Ein Wert der geringer ist als beim SBR/CV02 oder SBR/CV04 mit jeweils ca. 30 K, aber größer als beim SBR/SEV04 mit ca. 10 K, die alle drei unter Luft thermisch gealtert worden sind. Die Vogel-Fulcher-Temperatur besitzt wiederum eine verhältnismäßig große Schwankungsbreite, so dass eine relative Alterungsunabhängigkeit angenommen werden kann. Insbesondere wenn T_{VF} mit der sukzessiv steigenden T_g verglichen wird. Die Differenz zwischen beiden Werten steigt wie bei allen anderen Messserien an. Interessant ist, dass die Aktivierungsenergie E_A ihren stärksten Anstieg bis zur eintägigen Alterung aufweist, und danach fast konstant bleibt. Dies korreliert mit dem Ergebnis der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ und weist auf dem im Elastomer eingeschlossenen Sauerstoff hin, der trotz der umgebenden Stickstoffatmosphäre einen Beitrag bei kürzeren Alterungsdauern liefert. Dies deutet darauf hin, bezogen auf einen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_A und der Beweglichkeit der Polymerketten, dass vor allem am ersten Tag der thermischen Alterung die Beweglichkeit, und damit die Möglichkeit der Dipole sich im elektrischen Wechselfeld auszurichten, absinkt. Dies kann als Anzeichen gewertet werden, dass Sauerstoffanlagerungen an den Polymerketten eine primäre Rolle bei der gegenseitigen Behinderung der Polymerketten spielen.

6.4 Ergebnisse der Onsager-Gleichung

Abbildung 6.13 zeigt den mit der Onsager-Gleichung nach Gleichung (6.1) ermittelten Wert des Fitparameters $F \mu^2 N / V$ (molekulare Dipolenergie) in Abhängigkeit der Alterungsdauer für alle fünf untersuchten Probenvarianten. Eine Bestimmung des Dipolmoments μ war nicht möglich, da weder die Gesamtzahlendichte N / V der Dipole bekannt war, noch der Onsager-Faktor F exakt berechnet werden konnte.

In Grafik (a) werden die beiden Vernetzungssysteme CV und SEV verglichen. Mit 02 sind die Probenreihen ohne und mit 04 die Probenreihen mit dem Alterungsschutzmittel IPPD gekennzeichnet. Beim SBR/CV02 ist ein schneller Anstieg zu Beginn der Alterung erkennbar, bei langen Alterungszeiten geht die Kurve in ein Sättigungsniveau über. Für den SBR/SEV02 kann ein erheblich langsamerer Anstieg beobachtet werden, ein mögliches Sättigungsniveau wird auch nach siebentägiger Alterung nicht erreicht. Das Alterungsschutzmittel IPPD ist unerwartet ohne großen Einfluss auf die Ergebnisse. Allerdings finden sich Abweichungen beim SBR/CV04 für kurze Alterungszeiten (ein und zwei Tagen) und beim SBR/SEV04 für Alterungszeiten ab vier Tagen im Vergleich zu ihren Varianten ohne IPPD. Dieser Vergleich des Fitparameters zeigt noch einmal deutlich, dass beim

konventionell vernetzten SBR das Alterungsschutzmittel nach einer gewissen Zeit, spätestens aber nach vier Tagen, aufgebraucht ist, und vermutlich ein Sättigungsniveau erreicht wird.

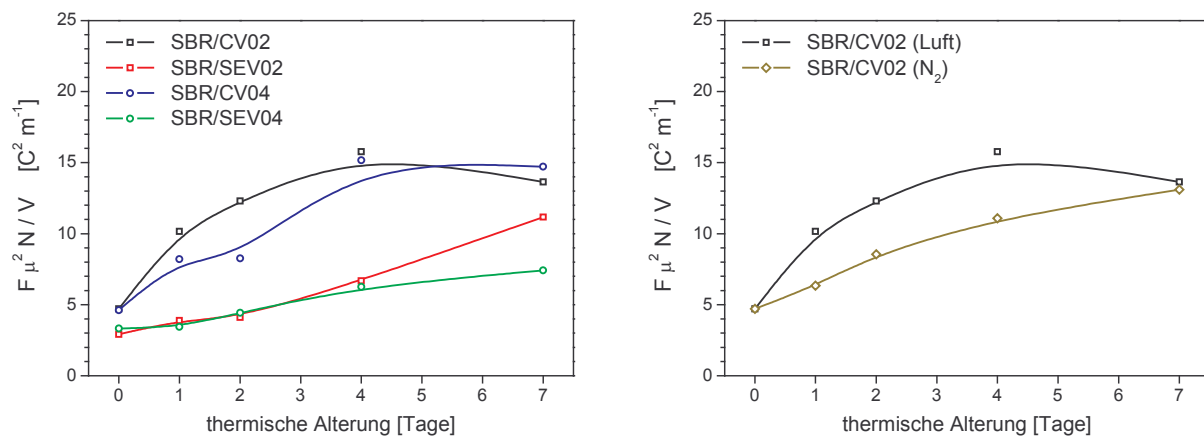


Abbildung 6.13: Entwicklung des Parameters aus der Onsager-Gleichung mit der thermischen Alterung für die verschiedenen Modellsysteme und Umgebungen. Grafik (a): Vergleich der zwei Vernetzungssysteme (CV02 und SEV02) und Wirkung eines Alterungsschutzmittels (CV04 und SEV04) unter Luft, Grafik (b): Vergleich der Einwirkung der beiden Atmosphären Luft und Stickstoff.

Dagegen zeigt sich beim semieffizienten Vernetzungssystem ein Unterschied der beiden Kennlinien erst nach einer viertägigen thermischen Alterung. Da das Alterungsschutzmittel in seiner Eigenschaft als Antioxidant Sauerstoffmoleküle bindet, können für den sukzessiven Anstieg der beiden Kennlinien bis zum vierten Tag nur neu gebildete Schwefeldipole verantwortlich sein. Würden auch Sauerstoffmoleküle hierzu beitragen, müsste die Kennlinie für den SBR/SEV04 niedriger ausfallen, da das Antioxidant gerade den Beitrag des Sauerstoffs unterdrückt. Näherungsweise kann der stetige Anstieg beim SBR/SEV04 den Beitrag der neu gebildeten Schwefeldipole auch im SBR/SEV02 beschreiben, während die Differenz zwischen den beiden Kurven oberhalb von etwa drei Tagen den Beitrag neu entstehender Sauerstoffdipole liefert. Dies setzt als Ansatz allerdings voraus, dass das Alterungsschutzmittel auch nach sieben Tagen noch wirksam ist. Ein kontinuierlicher Anstieg der Schwefeldipole kann nicht vorausgesetzt werden, somit kann auch beim SBR/SEV04 oberhalb von ungefähr drei Tagen Sauerstoff als Urheber für neue permanente Dipolmomente wirksam sein.

Graphik (b) zeigt einen Vergleich der Alterungsvorgänge in den beiden unterschiedlichen Atmosphären. Hierfür stehen leider nur Messungen der konventionellen Mischung CV zur Verfügung. Eine unter Stickstoff gealterte semieffiziente Probenserie hätte z.B. Informationen zur Aufspreizung zwischen den beiden Kennlinien SBR/SEV02 und SBR/SEV04 aus Grafik (a) liefern können. Der Kurvenverlauf für das unter Stickstoff gealterte CV-System (ebenfalls VSL2525-0), die Messserie ist in Grafik (b) mit SBR/CV02 (N₂) bezeichnet worden, liegt ebenfalls deutlich unterhalb des in einer Luftatmosphäre gealterten CV-Systems. Gut erkennbar ist der fehlende starke Anstieg zu Beginn der Alterung. Dies erlaubt die Folgerung, dass die Dipolbildung durch Sauerstoffoxidation bei kürzeren Alterungszeiten im CV-System dominiert, während Umlagerungen der Schwefelbrücken vor allem längerfristig die Dipolenergie erhöhen, falls bis dahin noch keine Sättigung eingetreten ist.

Weitere interessante Ergebnisse könnten Proben liefern, die keinerlei Sauerstoffreservoir beinhalten. Bei einer Alterung unter Stickstoffatmosphäre könnte dann der Beitrag der Schwefel- und Sauerstoffdipole genauer qualifiziert werden. Hierzu müssten allerdings Proben unter Ausschluss von Luft vulkanisiert werden.

6.5 *Analyse der Zug-Dehnungsmessungen*

Neben dielektrischen Analysen sollen mechanische Messungen an den thermisch gealterten Modellsystemen des Lösungs-Styrolbutadienkautschuks verwendet werden, um Alterungseffekte im Polymer nachweisen und analysieren zu können. Unter Verwendung des nicht-affinen Röhrenmodells, das in Kapitel 3.3.5 beschrieben wurde, können aus den Spannungs-Dehnungskurven Elastizitätsmoduli ermittelt werden. Aus diesen Parametern lassen sich anschließend molekulare Netzwerkparameter, wie die mechanisch wirksame Kettendichte und der Fluktuationsradius der Elastomerketten, berechnen [40, 228]. Diese Netzwerkparameter des Elastomers können unter Korrelation mit den Ergebnissen der dielektrischen Breitbandspektroskopie eine bessere Beschreibung der Alterungsvorgänge im Material ermöglichen. Dies betrifft insbesondere die Neubildung von sulfidischen Vernetzungsbrücken, die im dielektrischen Experiment nicht nachgewiesen werden können.

6.5.1 *Beschreibung der Messkurven für verschiedene Vernetzungssysteme*

In Abbildung 6.14 (a) wird die nominelle Zugspannung σ in Abhängigkeit von der Dehnung ε für das konventionelle Vernetzungssystem ohne Alterungsschutz (SBR/CV02) gezeigt. Für jede Alterungsstufe sind drei gemessene Spannungs-Dehnungskurven dargestellt. Für die ungealterten S2-Stäbe finden sich Bruchdehnungen um ca. 200 %, schon nach eintägiger thermischer Alterung bei 120 °C fällt dieser Wert auf knapp über 100 % ab und nach viertägiger Alterung liegt die Bruchdehnung bei ca. 50 %. Zugdehnungsmessungen bei länger gealterten Proben ergaben einen sehr steilen Verlauf. Der Probenbruch erfolgte bei wenigen Prozent und konnte messtechnisch nicht mehr aufgenommen werden. Die Bruchspannung für den SBR/CV02 (VSL2525-0), die in diesem Fall mit der maximal ausgeübten Zugspannung identisch ist, zeigt erst einen leichten Rückgang, um dann bei den viertägig gealterten Proben auf Werte oberhalb der für die ungealterten S2-Stäben zu steigen.

Eine weniger ausgeprägte Zunahme der Steigung bei den Spannungs-Dehnungskurven findet sich in Abbildung 6.14 (b) für die untersuchte Mischung mit Alterungsschutzmittel (SBR/CV04). Die gemessene Bruchdehnung der ungealterten Proben liegt bei etwa 200 % und unterscheidet sich somit nicht signifikant vom SBR/CV02. Die Bruchspannung beim ungealterten SBR/CV04 liegt ca. 0,1 MPa niedriger als beim SBR/CV02. Diese Abweichung ist ca. zehnmal so groß wie die statistische Schwankung zwischen den fünf Proben eines Materials. Im Gegensatz zu den Proben ohne Alterungsschutz zeigt sich hier ein systematischer Anstieg der Bruchspannung mit der thermischen Alterung. Nur bei der zweitägigen Alterung liegt eine Ausnahme von der Systematik vor. Bruchdehnung und -spannung liegen deutlich oberhalb der Resultate ohne Alterungsschutzmittel.

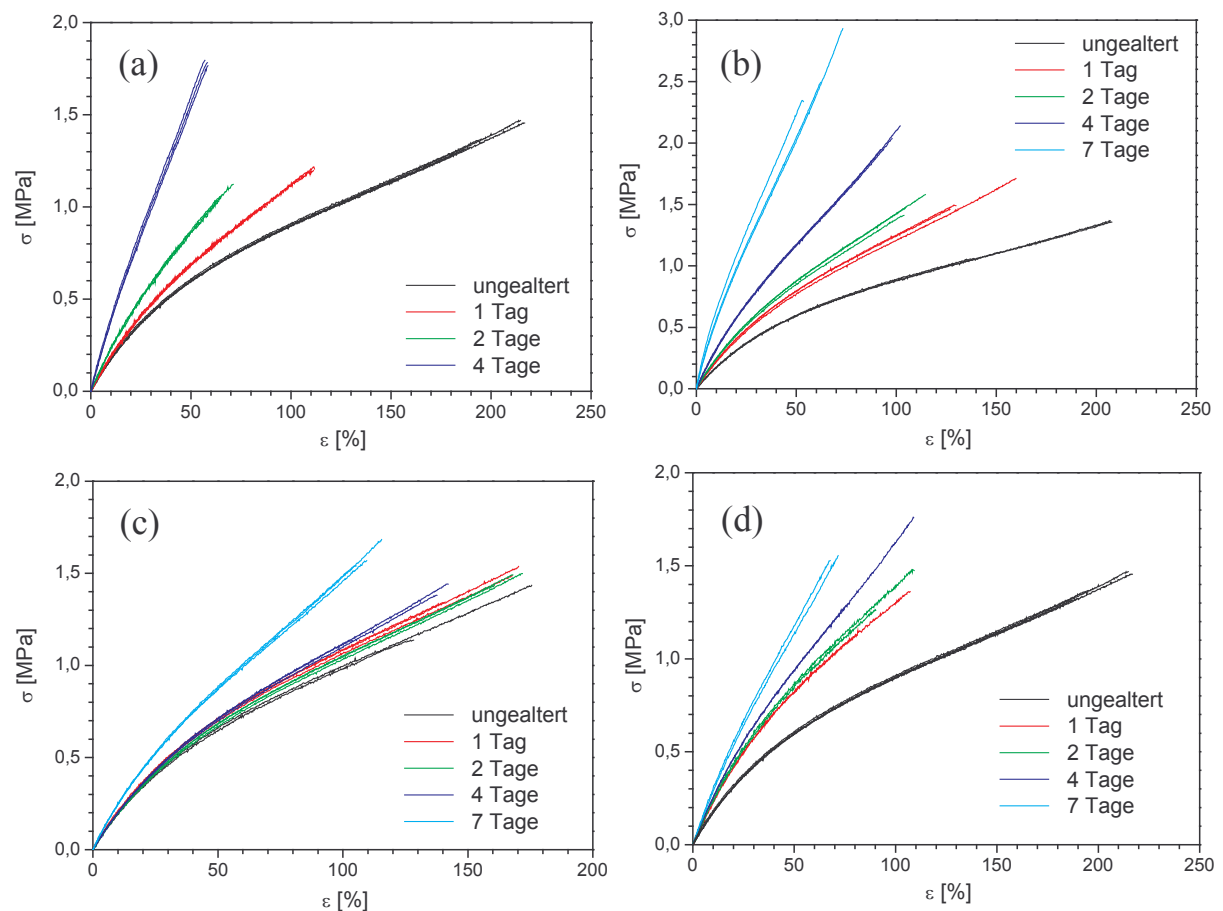


Abbildung 6.14: Mechanische Spannung σ in Abhängigkeit von der Dehnung ε für unter Umluft thermisch gealterte Proben (a) SBR/CV02, (b) SBR/CV04, (c) SBR/SEV04 und für unter Stickstoffatmosphäre thermisch gealterte Proben (d) SBR/CV02.

Beim SBR/SEV04 (semieffizient vernetzter SBR mit IPPD) in Abbildung 6.14 (c) kann bis zum zweiten Tag der thermischen Alterung ein nur geringer Rückgang der Bruchdehnung nachgewiesen werden. Erst bei der siebentägigen Alterung ist ein merklicher Rückgang der Bruchdehnung zu beobachten. Die Bruchdehnung liegt aber immer noch auf einem Niveau, das beim SBR/CV02 nach eintägiger und beim SBR/CV04 nach zweitägiger Alterung erreicht wird. Das semieffizient vernetzte Elastomer, also die Variante mit weniger Schwefel, erweist sich auch bei Zugdehnungsmessungen als erheblich weniger anfällig für die Auswirkungen der thermischen Alterung.

Neben der thermisch-oxidativen Alterung in einer Luftatmosphäre wurden SBR/CV02-Proben in einer Stickstoffatmosphäre gealtert. Zu erwarten ist ein erheblich geringerer Rückgang der Bruchdehnung aufgrund des fehlenden Sauerstoffs als Hauptursache für eine oxidative Schädigung. Die Ergebnisse in Abbildung 6.14 (d) zeigen jedoch erst ab der eintägigen Alterung einen verlangsamt Rückgang der Bruchdehnung im Vergleich zu dem unter Luftatmosphäre gealterten CV-System. Der anfänglich starke Rückgang der Bruchdehnung unterscheidet sich kaum von der Auswirkung bei der thermisch-oxidativen Alterung und liefert einen Hinweis auf den im Elastomer eingeschlos-

senen Sauerstoff. Die Unterdrückung der oxidativen Alterung in der N_2 -Atmosphäre macht sich offensichtlich erst bei längeren Temperzeiten bemerkbar.

6.5.2 Analyse der Messkurven mit dem erweiterten Röhrenmodell

Zur Bestimmung der alterungsbedingten Änderungen im Polymernetzwerk soll nun das vorgestellte erweiterte Röhrenmodell verwendet werden. Für uniaxiale Dehnungen, wie sie in Abbildung 6.14 gezeigt werden, kann Gleichung (3.109) als Beschreibung der gemessenen Spannungs-Dehnungskurven verwendet werden. Das Deformationsverhältnis der Kautschukmatrix folgt mittels der Gleichung $\lambda = (\varepsilon / 100 \%) + 1$ aus der Dehnung. In Abbildung 6.15 sind Anwendungsbeispiele von Gleichung (3.109) für den SBR/CV02 (VSL2525-0) dargestellt. Um statistische Abweichungen der Proben zu berücksichtigen, wurden jeweils für drei Spannungs-Dehnungskurven die Elastizitätsmoduli bestimmt und dann gemittelt. Die maximale Abweichung vom Mittelwert wird in Abbildung 6.16 als Fehlerbalken gezeigt.

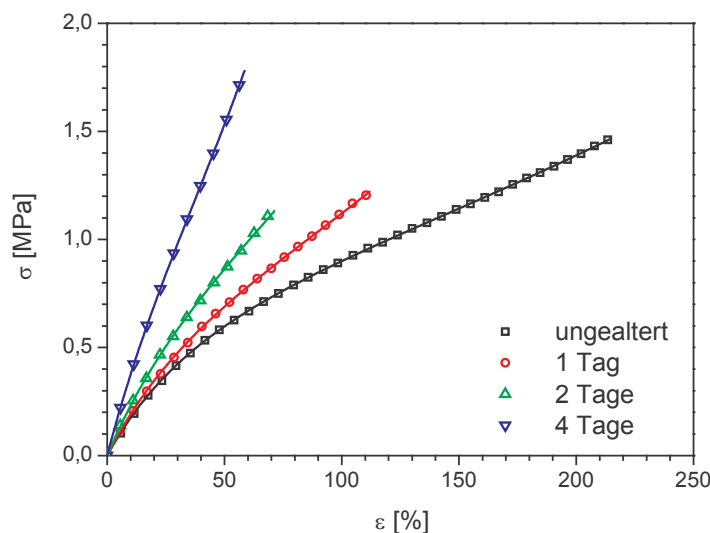


Abbildung 6.15: Mechanische Spannung σ vs. Dehnung ε für vier Anwendungsbeispiele des erweiterten Röhrenmodells (Symbbole: experimentelle Daten, Linien: Fitkurven) für den SBR/CV02 (konventionell vernetzter VSL2525-0).

Ein Vergleich der beiden grundlegenden Vernetzungssysteme ist in Abbildung 6.16 (a) dargestellt. Hierzu werden die beiden Elastizitätsmoduli für das konventionell und das semieffizient vernetzte Elastomer in Abhängigkeit von der thermischen Alterung gezeigt. Der Anstieg des Vernetzungsmoduls G_c ist besonders für den schwefelreichen SBR/CV04 ausgeprägt, während die schwefelarme Variante SBR/SEV04 nur ein geringes Anwachsen von G_c aufweist. Da G_c proportional zu der Vernetzungsdichte ist, kann eine Neubildung von Netzknoten im gealterten Elastomer gefolgert werden, die dementsprechend besonders hoch beim schwefelreichen Vernetzungssystem auftritt.

Der zweite Modul ist der topologische Behinderungsmodul G_e . Für den konventionellen SBR/CV04 kann ein leichter Anstieg ermittelt werden, beim semieffizienten SBR/SEV04 lässt sich dagegen ein leichter Abfall erkennen. Der Modul G_e ist proportional zur Verhakungsdichte und ist ein Maß für die Segmentfluktuation im untersuchten Material. Eine Zunahme von G_e beim SBR/CV04 und somit der Verhakungsdichte bedeutet eine verringerte Fluktuation der Ketten. Dies korreliert mit dem Anstieg von G_c , da eine starke Zunahme der Netzknoten im Material die Kettenbeweglichkeit einschränkt. Das Verhalten von G_e beim SBR/SEV04 weist auf einen weiteren Prozess hin. So kann die gefundene höhere Segmentbeweglichkeit mit einer alterungsbedingten Kettenspaltung erklärt werden. Die Kettenspaltung ist ein bekannter Prozess bei thermischen Alterungen, wobei die daraus resultierende höhere Segmentbeweglichkeit meistens durch eine zusätzliche Behinderung aufgehoben wird, die durch neue Netzknoten entsteht. Dies gilt insbesondere für die hier gezeigten schwefelvernetzten Elastomere. Eine explizite Berechnung der jeweiligen Fluktuationdurchmesser d_0 und der mechanisch wirksamen Vernetzungsdichte ν_{mech} nach Gleichung (3.101) bzw. (3.102) erfolgt für alle Alterungsstufen in Kapitel 6.5.3.

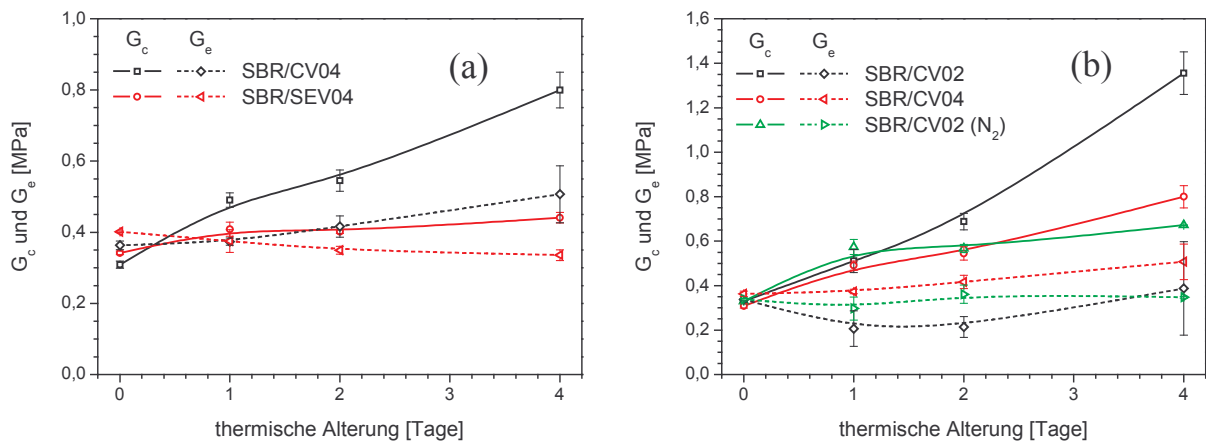


Abbildung 6.16: (a) Vernetzungsmodul G_c und topologischer Behinderungsmodul G_e in Abhängigkeit der thermischen Alterung für die zwei grundlegenden Vernetzungssysteme, konventionell (CV) und semieffizient (SEV), basierend auf einem VSL2525-0. (b) Vernetzungsmodul G_c und topologischer Behinderungsmodul G_e in Abhängigkeit der thermischen Alterung unter Luft: SBR/CV02 bzw. SBR/CV04, und unter Stickstoffatmosphäre: SBR/CV02 (N₂).

In Abbildung 6.16 (b) werden die Elastizitätsmoduli G_c und G_e in Abhängigkeit von der thermischen Alterung für die verschiedenen CV-Varianten gezeigt. Als erstes werden die beiden unter Umluft thermisch gealterten Probenreihen betrachtet. Beim SBR/CV02, das ohne Alterungsschutzmittel hergestellt wurde, ist der Anstieg von G_c besonders nach einem Tag erheblich größer als beim SBR/CV04, also der Variante mit Alterungsschutzmittel, und erreicht nach vier Tagen einen Wert von fast 1,4 MPa. Im Gegensatz dazu findet sich beim SBR/CV04 nach einer ebenfalls vier Tage dauernden Alterung ca. 0,8 MPa. Da bei beiden Materialien die Schwefelmenge identisch ist, die bei einer ungealterten Probe größtenteils als polysulfidische Brücken vorliegt [289], kann der unterschiedlich starke Anstieg von G_c auf der Menge des aus den polysulfidischen Brücken freige-

setzten Schwefels beruhen. Der Anstieg des Vernetzungsmoduls G_c sollte demnach unmittelbar mit der Umstrukturierung der polysulfidischen Schwefelbrücken korrelieren. Dieser aus verschiedenen Literaturquellen [272, 273] bekannte Prozess konnte neuerlich ebenfalls mit chemischen Analysemethoden bestätigt werden [290].

Beim topologischen Behinderungsmodul G_e zeigt sich für den SBR/CV02 zudem die Überlagerung der obig beschriebenen zwei Prozesse. Der Abfall von G_e während der ersten zwei Tage weist auf eine deutlich gestiegene Beweglichkeit der Kettensegmente hin, wofür der oben erläuterte Bruch der Elastomerketten verantwortlich ist. Dies bewirkt als Folge eine größere Fluktuation der Kettensegmente. Der spätere Wiederanstieg von G_e kann wiederum mit einem Anwachsen der Vernetzungsdichte und der damit einhergehenden Einschränkung der Segmentbeweglichkeit erklärt werden. Somit kann der alterungsbedingte Effekt der Kettenspaltung mit dem Röhrenmodell indirekt nachgewiesen werden, wobei dieser beim CV-System ohne Alterungsschutz innerhalb einer Luftatmosphäre besonders ausgeprägt ist.

Eine Variation der umgebenden Atmosphäre durch Verwendung einer Stickstoffatmosphäre sollte zudem den oxidativen Einfluss auf die alterungsbedingten Änderungen der Netzknottedichte und Segmentbeweglichkeit zeigen. Der Anstieg von G_c erreicht bis zum ersten Tag fast das gleiche Niveau wie bei den beiden unter Luftatmosphäre gealterten Varianten (vgl. Abbildung 6.16). Danach kann für die Stickstoffvariante eine sehr geringe Zunahme des Vernetzungsmoduls beobachtet werden. Es bildet sich fast ein Plateau aus. Dies deutet daraufhin, dass die Neubildung von Netzknotten nach eintägiger thermischer Alterung weitestgehend vernachlässigt werden kann. Als Ursache für den anfänglichen Anstieg von G_c kann eine nicht unerhebliche Menge an Sauerstoff im Elastomer angenommen werden, die bei der Vulkanisation ins Material eingebracht wurde. Somit können in der Anfangsphase der Alterung identische thermisch-oxidative Prozesse unter beiden Atmosphären ablaufen. Das Ausbilden des Quasiplateaus deutet an, dass ab diesem Zeitpunkt keine oxidative Alterung auftritt. Dies korreliert mit den Ergebnissen von G_e , da durch fehlende neue Vernetzungsknoten keine weitere Einschränkung der Segmentbeweglichkeit resultieren kann, und somit nur der Kettenbruch bei der längerfristigen thermischen Alterung die Entwicklung von G_e dominiert.

Der Rückgang von G_e zwischen der zwei- und viertägigen thermischen Alterung ist sehr gering und liegt im Bereich eines möglichen Messfehlers, wie die Fehlerbalken zeigen. Eine massiv auftretende Kettenspaltung würde einen stärkeren Rückgang von G_e zur Folge haben, dies kann z.B. beim SBR/SEV04 unter Umluft beobachtet werden (siehe Abbildung 6.16), nicht aber unter der Stickstoffatmosphäre. In einer Stickstoffatmosphäre scheinen die Kettenbrüche nur von untergeordneter Bedeutung zu sein, wie die Entwicklung von G_e andeutet. Somit liefern die mittels des erweiterten Röhrenmodells ausgewerteten Spannungs-Dehnungskurven einen weiteren Hinweis auf die thermisch-oxidativen Ursachen für Kettenspaltung und Neubildung von Netzknotten.

6.5.3 Berechnung der mikroskopischen Materialparameter

Aus den Gleichungen (3.101) und (3.102) können zwei mikroskopische Materialparameter ermittelt werden, die Kettendichte des Netzwerks und die Größe des Fluktuationsbereichs der Kettensegmente. Aus dem Vernetzungsmodul G_c folgt zunächst unter Verwendung der bekannten Parameter A_c , k_B und T die mechanisch wirksame Kettendichte ν_{mech} . Um den Fluktuationsdurchmesser d_0 aus

dem topologischen Behinderungsmodul bestimmen zu können, werden neben diesen Parametern und der Dichte des Styrolbutadienkautschuks ($\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$) die Masse M_s und die Länge l_s eines statistischen Segments benötigt. Die Bestimmung dieser Materialparameter soll hier etwas ausführlicher beschrieben werden, da sie von essentieller Bedeutung für die Statistik der Polymerketten sind. Die statistische Segmentlänge l_s und Segmentmasse M_s einer Polymerkette ist über die Zufallswegstatistik des Endenabstands nach dem Kuhnschen Wurzelgesetz definiert. Beide Parameter lassen sich aus der gemessenen Knäueldimension (Endenabstand) im Gleichgewicht bei gegebener Molmasse berechnen. Dieser Zusammenhang wird in der Literatur häufig als das von Flory eingeführte charakteristische Verhältnis C_∞ angegeben. So gilt für das mittlere Quadrat des Endenabstands einer Polymerkette im Gleichgewicht [291]:

$$\langle R^2 \rangle_0 = N \cdot l_s^2 = C_\infty \cdot n \cdot l_0^2 \quad (6.10)$$

Außerdem gilt für die maximal gestreckte Polymerkette mit Endenabstand R_{\max} :

$$R_{\max} = N \cdot l_s = \frac{M}{M_m} \cdot l_m \quad (6.11)$$

wobei N die Anzahl der statistischen Kettensegmente, M_m die Monomermasse und l_m die Monomerlänge im gestreckten Zustand der Kette ist. Die Segmentzahl N hängt wie folgt mit der Molmasse der Polymerkette und der Masse eines Kettensegments M_s zusammen:

$$N = \frac{M}{M_s} \quad (6.12)$$

Weiterhin ist l_0 die mittlere C-C-Bindungslänge, und n ist die Anzahl der C-C-Bindungen im Rückgrad der Polymerkette. Mit m_0 als mittlere Masse pro Bindung des Rückgrads gilt:

$$n = \frac{M}{m_0} \quad (6.13)$$

Der Umrechnungsfaktor in Gleichung (6.10) zwischen $N l_s^2$ und $n l_0^2$ ist das charakteristische Verhältnis C_∞ und kann durch Einsetzen der Gleichung (6.13) in (6.10) bestimmt werden:

$$C_\infty = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{M} \cdot \frac{m_0}{l_0^2} \quad (6.14)$$

C_∞ ist also eine dimensionslose Kennzahl, die bei gegebener Mikrostruktur den linearen Zusammenhang zwischen $\langle R^2 \rangle_0$ und M charakterisiert, denn l_0 und m_0 sind immer elementar berechenbare Größen.

Das verwendete Polymer VSL2525-0 besteht aus vier Komponenten, Styrol (25 %), vinyl-Butadien (25 %), cis-Butadien (20 %) und trans-Butadien (30 %), deren Monomereinheiten in Abbildung 6.17 gezeigt werden. Für diese Komponenten können aus den Monomerstrukturen und den Bindungswinkeln die Parameter von M_s und l_s ermittelt werden. Die Monomermasse M_m ergibt sich aus der Anzahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, jeweils multipliziert mit deren Atomgewicht. So beträgt z.B. die Monomermasse für Polystyrol (PS) mit 8 C-Atomen und 8 H-Atomen $M_m = 104 \text{ g/mol}$. Die mittlere Bindungsmasse m_0 wird mit M_m / n_B berechnet, wobei n_B die Anzahl

der C-C-Bindungen pro Monomer im Rückgrad der Hauptkette ist. Für PS folgt mit zwei C-C-Einfachbindungen $m_0 = 52$.

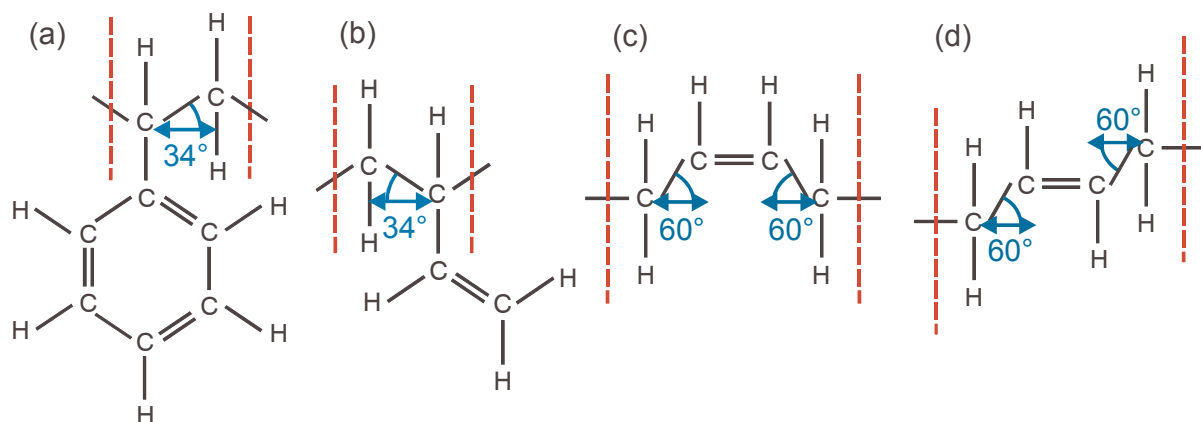


Abbildung 6.17: Monomerstrukturen für ein (a) Styrol, (b) vinyl-Butadien, (c) cis-Butadien und (d) trans-Butadien. Rote Linien: Übergang zum nächsten Monomer.

Die mittlere Bindungslänge l_0 wird als arithmetisches Mittel aus der Länge der jeweiligen Anzahl an C-C-Einfach- ($l_E = 0,154$ nm) und C-C-Doppelbindungen ($l_D = 0,133$ nm) des Monomerrückgrads berechnet. Für PS, dessen Rückgrad aus zwei Einfachbindungen besteht, gilt dementsprechend $l_0 = l_E = 0,154$ nm. Für cis-Polybutadien (cis-PB) und ebenso beim trans-Polybutadien (trans-PB) ergibt sich die mittlere Bindungslänge als arithmetischer Mittelwert der drei Einfachbindungen und der einen Doppelbindung als $l_0 = (3 l_E + l_D) / 4 = 0,149$ nm. Die Monomerlänge l_m wird aus der effektiven Länge des Monomers berechnet und ergibt sich für den PS und den vinyl-Polybutadien (vinyl-PB) wie folgt: $l_m = 2 l_E \cos(\theta/2) = 0,255$ nm mit $\theta/2 = 34^\circ$. Die Strukturen für diese beiden Monomere werden in Abbildung 6.17 (a) und (b) gezeigt.

Die Rückgradstruktur des cis-PB in Abbildung 6.17 (c) unterscheidet sich im Bindungswinkel von den beiden anderen Monomeren, und mit $\theta/2 = 60^\circ$ beträgt $l_m = l_E + l_D + 2 l_E \cos(\theta/2) = 0,441$ nm. Schließlich ergibt sich für das trans-PB aus Abbildung 6.17 (d) im maximal gestreckten Zustand der Kette für die Monomerlänge $l_m = ((l_E + l_D + 2 l_E \cos(\theta/2))^2 + (2 l_E \sin(\theta/2))^2)^{1/2} = 0,515$ nm. In Tabelle 6.4 sind die berechneten Werte zusammengefasst.

Tabelle 6.4 Aus den Monomerstrukturen ermittelte statistische Längen und molare Massen der Kettensegmente der vier Komponenten des VSL2525-0.

	PS	cis-PB	trans-PB	vinyl-PB
C Atome	8	4	4	4
H Atome	8	6	6	6
M_m [g/mol]	104	54	54	54
m_0 [g/mol]	52	13,5	13,5	27
l_m [nm]	0,255	0,441	0,515	0,255
l_0 [nm]	0,154	0,149	0,149	0,154
C_∞	9,52	4,62	6,51	7,35
l_s [nm]	1,77	0,93	1,12	1,37
M_s [g/mol]	720	114	117	289

Die hier verwendeten Werte für $\langle R^2 \rangle_0 / M$ des PS und des cis-PB wurden mit Neutronenstreuungsexperimenten ermittelt und einer Arbeit von L. J. Fetters et al. entnommen [292]. Danach resultiert mit Gleichung (6.14) für PS ein charakteristisches Verhältnis $C_\infty^{\text{PS}} = 9,52$, und für cis-PB ergibt sich $C_\infty^{\text{cis}} = 4,62$. Für vinyl-PB und trans-PB erfolgt in [292] keine Angabe für $\langle R^2 \rangle_0 / M$, so dass zur Bestimmung von C_∞ eine lineare Mischungsregel für zwei aufgeführte Copolymere verwendet werden muss. Das in [292] als 1,4-PBd bezeichnete Copolymer enthält 50 % trans-, 40 % cis- und 10 % vinyl-PB, und das 62-PBd enthält 30 % trans-, 8 % cis- und 62 % vinyl-PB. Um das charakteristische Verhältnis C_∞ für das Copolymer 1,4-PBd bzw. 62-PBd nach Gleichung (6.14) aus den bekannten $\langle R^2 \rangle_0 / M$ zu berechnen, werden die jeweiligen m_0 und l_0 als Mittelwerte entsprechend der Anteile an cis-, trans- und vinyl-PB bestimmt. Für das Copolymer 1,4-PBd resultiert dann ein charakteristisches Verhältnis $C_\infty^{1,4\text{-PBd}} = 5,84$, und für 62-PBd ergibt sich $C_\infty^{62\text{-PBd}} = 6,88$. Für die beiden Copolymere gilt entsprechend der linearen Mischungsregel für das charakteristische Verhältnis C_∞ :

$$C_\infty^{\text{Copolymer}} = X^{\text{trans}} \cdot C_\infty^{\text{trans}} + X^{\text{cis}} \cdot C_\infty^{\text{cis}} + X^{\text{vinyl}} \cdot C_\infty^{\text{vinyl}} \quad (6.15)$$

wobei X den Anteil des jeweiligen Monomers am Copolymer angibt. Somit enthalten die beiden linearen Gleichungen für 1,4-PBd und 62-PBd nur zwei unbekannte Größen, da die C_∞ für cis-PB und die Copolymere 1,4-PBd bzw. 62-PBd zuvor berechnet wurden. Durch Auflösung der zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten folgt für $C_\infty^{\text{trans}} = 6,51$ und $C_\infty^{\text{vinyl}} = 7,35$.

Die statistische Segmentlänge l_s berechnet sich aus C_∞ durch Einsetzen von Gleichung (6.11) und (6.14) in Gleichung (6.10):

$$l_s = \frac{C_\infty \cdot M_m \cdot l_0^2}{m_0 \cdot l_m} \quad (6.16)$$

Die Masse eines statistischen Kettensegments M_s berechnet sich durch Einsetzen von Gleichung (6.12) und (6.14) in Gleichung (6.10):

$$M_s = \frac{m_0 \cdot l_s^2}{C_\infty \cdot l_0^2} \quad (6.17)$$

Aus den in Tabelle 6.4 aufgelisteten Zahlen für l_s und M_s lassen sich die Werte für den VSL2525-0 bestimmen, wobei der PS zu 25 %, der vinyl-PB zu 25 %, der trans-PB zu 30 % und der cis-PB zu 20 % beitragen. Daraus ergibt sich für die statistische Segmentlänge $l_s = 1,30$ nm und für die molare Masse eines statistischen Segments $M_s = 310$ g/mol.

Der Fluktationsdurchmesser d_0 (Röhrendurchmesser) ergibt sich jetzt unter Verwendung der obig berechneten Werte von l_s und M_s aus Gleichung (3.102). Die ermittelten Elastizitätsmoduli G_e , G_e und die daraus berechneten Werte für die mechanisch wirksame Kettendichte v_{mech} und den Fluktationsdurchmesser d_0 sind in Tabelle 6.5 aufgelistet. Die aus G_e berechneten Werte für den Fluktationsdurchmesser d_0 der Polymerketten sind erwartungsgemäß für alle Vernetzungssysteme und Alterungsstufen größer als die statistische Segmentlänge l_s des L-SBRs. Die größte Zunahme beim Fluktationsdurchmesser konnte mit ca. 1,1 nm beim eintägig gealterten SBR/CV02 und die größte

Abnahme mit ca. 0,6 nm beim viertägig gealterten SBR/CV04 ermittelt werden (beide unter Luftatmosphäre thermisch gealtert).

Tabelle 6.5: Ermittelte molekulare Netzwerkparameter für die untersuchten Vernetzungssysteme und Alterungsstufen (thermische Alterung bei 120 °C).

Material	Alterung	G_c [MPa]	G_e [MPa]	n_e / T_e	v_{mech} [nm ⁻³]	d_0 [nm]
SBR/CV02 (Luft gealtert)	keine	0,33	0,34	109	0,12	3,88
	1 Tag	0,51	0,21	88	0,19	4,96
	2 Tage	0,69	0,21	29	0,25	4,87
	4 Tage	1,36	0,39	9	0,50	3,62
SBR/CV04 (Luft gealtert) (mit IPPD)	keine	0,31	0,36	126	0,11	3,74
	1 Tag	0,49	0,37	52	0,18	3,69
	2 Tage	0,55	0,42	28	0,20	3,49
	4 Tage	0,80	0,51	15	0,29	3,16
SBR/SEV04 (Luft gealtert) (mit IPPD)	keine	0,34	0,40	54	0,13	3,56
	1 Tag	0,41	0,38	78	0,15	3,68
	2 Tage	0,40	0,35	67	0,15	3,81
	4 Tage	0,44	0,34	53	0,16	3,89
SBR/CV02(N) (Stickstoff gealtert)	keine	0,33	0,34	109	0,12	3,88
	1 Tag	0,57	0,30	61	0,21	4,13
	2 Tage	0,57	0,36	45	0,21	3,75
	4 Tage	0,67	0,35	21	0,25	3,82

Ursache für die Zunahme von d_0 , d.h. eine verstärkte Segmentfluktuation, sind alterungsbedingte Kettenbrüche, die zu einem höheren Anteil an Kettenenden führen, so dass die Segmentfluktuationen weniger stark behindert werden. Die Abnahme von d_0 deutet auf eine Einschränkung der Segmentfluktuationen hin, was im Allgemeinen mit einer starken Zunahme der Vernetzungsdichte korreliert. Offensichtlich tritt in dem in Luft gealterten CV-System ohne Alterungsschutz (SBR/CV02) im Bereich moderater Alterung ein stärkerer Kettenbruch auf als in den anderen Systemen. Bei höheren Alterungsstufen wird die resultierende größere Segmentfluktuation jedoch durch eine starke Zunahme der Vernetzung kompensiert.

Beim SBR/SEV04 tritt dagegen eine sukzessive Zunahme des Fluktuationsbereichs bzw. der Segmentbeweglichkeit mit der Alterung unter Luft auf. Das in Stickstoff gealterte CV-System zeigt nur geringe Veränderungen des Fluktuationsdurchmessers, d.h. ein Kettenbruch findet hier offensichtlich nicht statt. Die gleiche Folgerung gilt für den unter Luft gealterten SBR/CV04, wo eine sukzessive Abnahme von d_0 beobachtet wird. Anzumerken bleibt, dass die verwendeten Zahlenangaben für die statistischen Segmentlängen der Einzelkomponenten des VSL2525-0 von ungealterten Materialien stammen. Eine Veränderung dieser Werte mit der thermischen Alterung kann nicht ausgeschlossen werden.

Ein zusätzliches Bild der Alterung liefert die mechanisch wirksame Kettendichte v_{mech} . Bei allen vier Modellsystemen kann eine Zunahme für v_{mech} mit der Alterung gefunden werden. Am stärksten ist dies beim unter Luft gealterten SBR/CV02 der Fall, wo eine Vervierfachung der Ketten- bzw. Netzknotendichte auftritt. Das Alterungsschutzmittel verringert die Zunahme von v_{mech} signifikant. Entscheidend für die Entwicklung der mechanisch wirksamen Kettendichte mit der thermischen Alterung ist jedoch das verwendete Vernetzungssystem. Dies ergibt sich z.B. aus einem Vergleich von SBR/SEV04 mit SBR/CV04, wobei der SEV04 eine deutlich geringere Zunahme von v_{mech} be-

sitzt. Der Parameter n_e / T_e konnte aufgrund des nur wenig ausgeprägten Upturns der Spannungs-Dehnungskurven nicht präzise genug bestimmt werden und wurde deshalb nicht weiter analysiert. Die nur geringe Entwicklung des Upturns ist die Folge der niedrigen Dehnungen, bei denen die Proben gerissen sind.

6.6 Interpretation und Zusammenfassung

Um den Einfluss einer thermischen Alterung auf die Eigenschaften eines Elastomers zu ermitteln, wurden Proben mittels mechanischer Zug-Dehnungsmessungen und dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Als Grundlage wurde ein Styrolbutadienkautschuk (L-SBR) genutzt. Mit beiden Mess- und Analysemethoden, der dielektrischen Breitbandspektroskopie und der mechanischen Zug-Dehnungsmessung inkl. der Auswertung mit dem Röhrenmodell, konnten beim konventionell vernetzten Styrolbutadienkautschuk SBR/CV02 (VSL2525-0) die größte Veränderung und beim semieffizient vernetzten SBR/SEV04 (ebenfalls ein VSL2525-0) die geringste Veränderung für die Dipolstärke $\Delta\epsilon$ und den Vernetzungsmodul G_c gefunden werden. Der erheblich geringere Anstieg des Vernetzungsmoduls G_c beim schwefelarmen SEV-Vernetzungssystem im Vergleich zu den beiden schwefelreichen Varianten SBR/CV02 und SBR/CV04 zeigte, dass die bei der Mischungsherstellung eingebrachte Schwefelmenge maßgeblich für die Neubildung von Netzknoten während der thermischen Alterung verantwortlich ist. Dies konnte ebenso aus der Entwicklung des topologischen Behinderungsmoduls G_e abgelesen werden, da die geringere Neubildung von Netzknoten nur eine minimale Einschränkung der Segmentbeweglichkeit impliziert, so dass der Prozess der Kettenbrüche dominiert, und einen größeren Fluktuationsdurchmesser d_0 zur Folge hat. Der Fluktuationsdurchmesser resultiert aus dem topologischen Behinderungsmodul. Analog zu dieser Entwicklung konnte beim SBR/SEV04 ein signifikanter Anstieg der Dipolstärke $\Delta\epsilon$ gefunden werden. Unter der Annahme, dass Schwefel im gleichen Maße für die Bildung neuer Netzknoten und Dipole im Polymer verantwortlich ist, sollte in diesem System der Hauptanteil an neuen Dipolen durch Sauerstoff hervorgerufen werden. Die gleichen Alterungsbedingungen bei den Elastomeren SBR/CV04 und SBR/SEV04 sollten zudem eine vergleichbare Anzahl von neuen oxidischen Dipolen implementieren. Die höhere Dipolstärke $\Delta\epsilon$ beim SBR/CV04 konnte daher mit neu entstehenden Schwefeldipolen erklärt werden. Der hierzu notwendige Schwefel wurde dementsprechend aus den ehemals polysulfidischen Brücken freigesetzt und vor allem auch für neue Netzknoten aufgebraucht, was den beobachteten Anstieg der Kettendichte zur Folge hatte. Die zusätzlichen Netzknoten behinderten die Kettenfluktuation signifikant und überlagerten eine durch Kettenbrüche induzierte höhere Beweglichkeit.

Zusammenfassend ergaben sich mit der thermischen Alterung massive Veränderungen in den Materialeigenschaften eines Elastomers, die in diesem Kapitel exemplarisch an einem L-SBR des Typs VSL2525-0 untersucht worden sind. Insbesondere die Glasübergangstemperatur, die eine ultimative Eigenschaft des Elastomers darstellt, verschob sich signifikant zu höheren Temperaturen. Dieser Effekt konnte bei allen untersuchten Materialvarianten gefunden werden, wobei die Verwendung eines Alterungsschutzmittels als Antioxidant diese Verschiebung verringerte. Dies war insbesondere bei dem schwefelarmen Vernetzungssystem der Fall. Eine Analyse der Glasfrequenzkurve mit der Vogel-Fulcher-Funktion zeigte für die Aktivierungsenergie des Glasprozesses eine deutliche Zu-

nahme mit der thermischen Alterung. Interessanterweise war die Veränderung der idealen Glasübergangstemperatur bei allen Probenserien gering. Entscheidend für die Auswirkungen der thermischen Alterung war somit vor allem das Vernetzungssystem. Ein hoher Schwefelanteil bewirkte bei allen gefundenen Parametern, wie z.B. Dipolstärke, Glasübergangstemperatur und Vernetzungsmodul, massive Veränderungen mit der thermischen Alterung. Die sehr starke Alterungsanfälligkeit des schwefelreichen Materials lässt somit dieses System als ideale Trägermatrix für die folgenden Untersuchungen an rußgefüllten Elastomeren erscheinen.

7 *Dielektrische Analyse von rußgefüllten Elastomeren*

In diesem Kapitel soll die Leitfähigkeit rußgefüllter Elastomere untersucht werden. Insbesondere unter dem Einfluss einer thermischen Alterung im Wärmeschrank und einer mechanischen Materialermüdung, wie sie in Kapitel 4.2.2 erläutert wurde. Zahlreiche Aspekte beeinflussen die Leitfähigkeit eines Elastomers, wie z.B. der Elastomertyp, die Rußsorte (Partikelgröße, Struktur) und der Füllstoffanteil. Um die Vielfalt der Materialkonstellationen einzuschränken, soll nur ein Elastomertyp und eine Rußsorte verwendet werden. Hierbei handelt es sich um den in Kapitel 6 ebenfalls genutzten Lösungs-Styrolbutadienkautschuk (L-SBR) des Typs VSL2525-0. Als leitfähiger Füllstoff dient N330, ein Ruß mittlerer Partikelgröße und durchschnittlicher Aggregatstruktur (siehe Kapitel 2.4). Durch diesen nanostrukturierten, leitfähigen Füllstoff und die umgebende, isolierende Elastomermatrix resultieren recht komplexe Ladungstransporte im Material, die auf quantenmechanischen Effekten beruhen. Der Ruß wird durch die verschiedenen Alterungsmethoden nicht beeinflusst, anders verhält es sich mit der umgebenden Elastomermatrix. Deren Anfälligkeit bezüglich einer thermischen Alterung konnte im vorherigen Kapitel nachgewiesen werden. Veränderungen der Materialeigenschaften des elastomeren Werkstoffs sollten somit auch Auswirkungen auf die Leitfähigkeit eines rußgefüllten Elastomers zeigen, insbesondere wenn der Rußanteil oberhalb der Perkolationschwelle liegt.

7.1 *Einfluss einer thermischen Alterung auf die Leitfähigkeit*

Eine wichtige Materialeigenschaft eines Elastomers ist dessen Leitfähigkeit, insbesondere wenn ein leitfähiger Füllstoff wie Ruß beigemischt ist. Ein bekannter Effekt ist die aus dem Füllstoffanteil resultierende Perkolationschwelle, die ausführlich in Kapitel 3.2.2 beschrieben wurde. Bei Standarduntersuchungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit werden zumeist neuwertige Elastomere verwendet, und somit alterungsbedingte Veränderungen vernachlässigt. Um mögliche Auswirkungen auf die Leitfähigkeit ermitteln zu können, werden rußgefüllte L-SBR-Proben nach den in Kapitel 4.2.1 geschilderten Bedingungen thermisch gealtert. Im folgenden ersten Abschnitt wird die Rußmenge variiert, im zweiten Abschnitt kommen zwei unterschiedliche Vernetzungssysteme zur Verwendung, die aus Kapitel 6.1 bekannt sind. Im Anschluss wird der Einfluss eines Alterungsschutzmittels auf die Entwicklung der Leitfähigkeit mit der thermischen Alterung betrachtet.

7.1.1 *Variation der verwendeten Rußmenge im Elastomer*

Für die Untersuchungen wurden vier Füllstoffkonzentrationen derart gewählt, dass bei einem Elastomer (SBR/20) die Rußmenge zweifelsfrei unterhalb der Perkolationschwelle liegt. Die übrigen Rußanteile sollten oberhalb dieser Grenze angesiedelt sein. In Tabelle 4.5 sind die Bestandteile aller vier Mischungen aufgelistet, die auf einem Elastomer des Typs VSL2525-0 basieren. Vier Beispiele von dielektrischen Messungen aus der rußgefüllten Probenserie werden als dreidimensionale Grafiken in Abbildung 7.1 aufgeführt. Die gemessene reale Leitfähigkeit σ' wird in Abhängigkeit der

Temperatur (-100 °C bis 150 °C) und der Frequenz (0,1 Hz bis 10 MHz) gezeigt. Grafik (a) gibt die Ergebnisse vom SBR/20 (ungealtert) wieder und unterscheidet sich nicht wesentlich von Messungen an füllstofflosen SBR-Proben des gleichen Typs. Erkennbar ist bei niedrigen Frequenzen die erhöhte Leitfähigkeit bei -40 °C, resultierend aus dem Glasübergangsprozess, und der Anstieg bei hohen Temperaturen, der mit einer steigenden Ionenleitung begründet werden kann. Insgesamt liegt die Leitfähigkeit bei der für die späteren Auswertungen relevanten Frequenz von 0,1 Hz auf einem sehr niedrigen Niveau, das dem eines ungefüllten Elastomers entspricht.

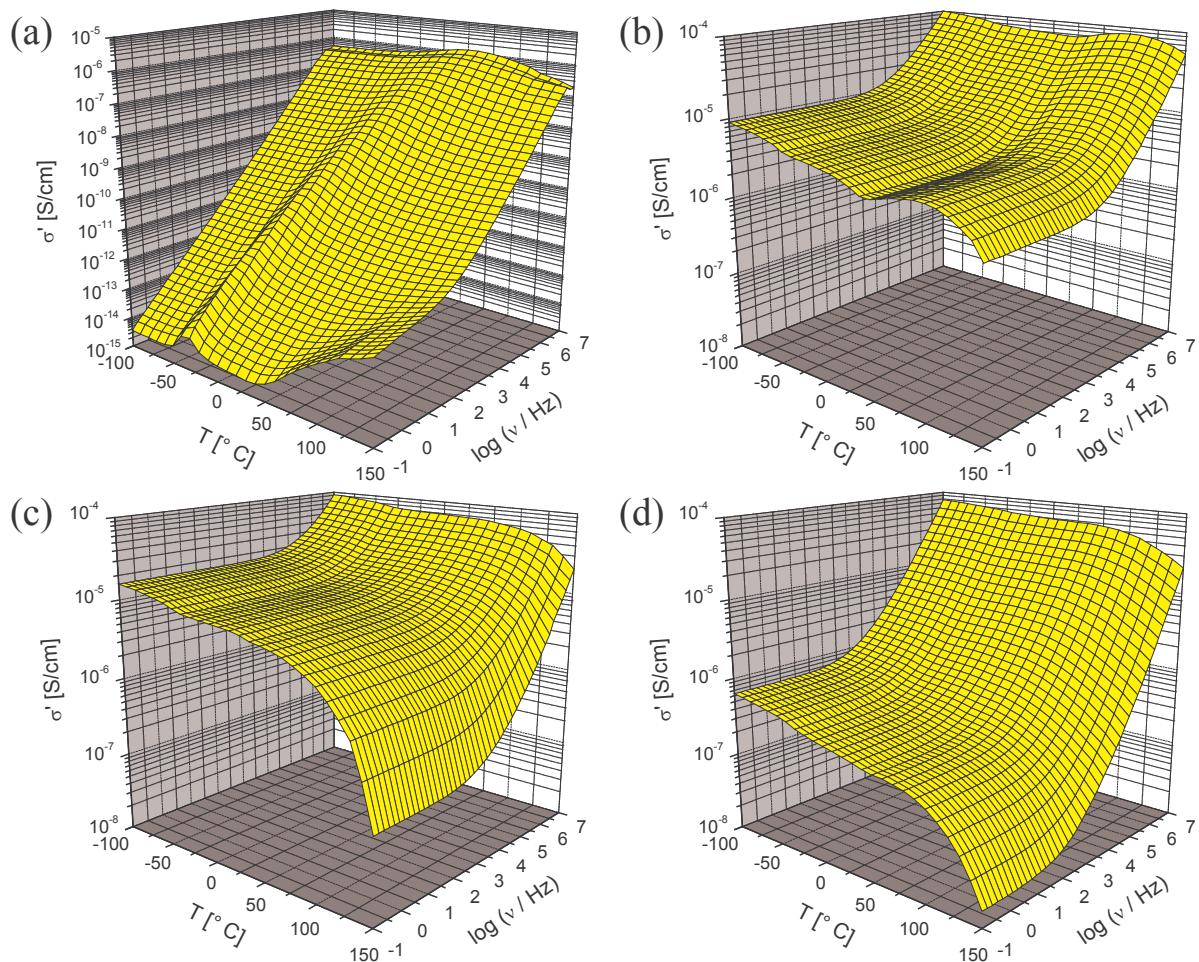


Abbildung 7.1: Beispiele von dielektrischen Messungen in einer dreidimensionalen Darstellung. Die reale Leitfähigkeit wird in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz gezeigt. Grafik (a) stammt vom ungealterten SBR/20, Grafik (b) vom ungealterten SBR/40, Grafik (c) vom eintägig und Grafik (d) vom vierzehntägig gealterten SBR/40.

Grafik (b) zeigt eines der beiden typischen Bilder, die bei leitfähigen Elastomeren mit einem Rußgehalt oberhalb der Perkolationschwelle beobachtet werden können. Es handelt sich um einen ungealterten SBR/40. Dieser enthält 40 phr Ruß N330 und liegt knapp oberhalb der Perkolationschwelle. Bei niedrigen Temperaturen unter etwa 0 °C findet sich ein leicht abfallendes Plateau, danach mit steigenden Temperaturen ein Wiederanstieg und schließlich ein Rückgang der Leitfähig-

keit. Dieses Verhalten der Leitfähigkeit lässt sich durch eine quasi Reihenschaltung von leitenden Rußpartikeln und isolierenden Elastomerbereichen beschreiben, welche die Rußpartikel umgeben. Um einen Stromfluss durch die Probe zu gewährleisten, muss ein Ladungstransport über die Lücken zwischen den Rußpartikeln möglich sein. Bei zu breiten Lücken, wie dies zum Beispiel in Grafik (a) bei einer unzureichenden Rußmenge der Fall ist, finden sich Leitfähigkeiten von 10^{-15} S/cm. Die Probe ist dann ein Isolator. Um die gemessene Leitfähigkeit in Grafik (b) zu ermöglichen, müssen Elektronen die Lücken durchqueren. Dies geschieht durch Tunnelströme, wobei sich mit steigender Temperatur nicht nur die Probe ausdehnt, sondern auch infolgedessen die Lücken gestreckt werden. Das abfallende Plateau in Grafik (b) spiegelt diese Entwicklung wieder. Bei einer ausreichenden thermischen Anregung der Elektronen kann ein weiterer Ladungstransport wirksam werden. Hierbei überspringen Elektronen die Lücken zwischen den leitfähigen Rußpartikeln. Der Wiederanstieg der Leitfähigkeit in Grafik (b) ist eine Folge dieses Ladungstransports. Bei zu großen Lückenbreiten bricht schließlich auch dieser Ladungstransport zusammen, wie oberhalb von 100 °C gut erkennbar ist. Eine genauere Begründung hierzu lieferte Kapitel 3.2 über Leitungsmechanismen in rußgefüllten Elastomeren.

In Grafik (c) wird die Leitfähigkeit eines eintägig gealterten SBR/40 gezeigt. Im Gegensatz zu Grafik (b) findet sich hier kein Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen. Ein Anzeichen dafür, dass der obig beschriebene Ladungstransport per thermisch angeregtem Elektronenhüpfen nicht immer dominant auftreten muss. Das gleiche Ergebnis liefert der vierzehntägig gealterte SBR/40 in Grafik (d). Unterhalb von etwa 90 bis 100 °C, also für die Temperatur bei der in Grafik (b) das Maximum des Wiederanstiegs zu finden ist, besteht für die Leitfähigkeit σ' ein Plateau. Dieses setzt sich zudem über die Frequenz fort und bildet nahezu eine Ebene in der dreidimensionalen Darstellung. Bei höheren Temperaturen bricht die Leitfähigkeit ein, was einen Hinweis auf die thermische Ausdehnung der isolierenden Lücken zwischen den leitfähigen Rußaggregaten liefert. Mit wachsender Frequenz geht das Gleichstromplateau in eine Steigung über. Für die folgenden Untersuchungen ist es ausreichend die Leitfähigkeit im Gleichstromplateau zu betrachten. Nur das eigentliche Elastomer, nicht der leitende Füllstoff, wird durch eine thermische Alterung geschädigt, und kann dementsprechend die Leitfähigkeit des gesamten Materials verändern.

Die Ergebnisse der dielektrischen Messungen an den vier rußgefüllten Elastomeren werden für eine Frequenz von 0,1 Hz in Abbildung 7.2 verglichen. Dies ist die kleinste verwendete Frequenz, und liegt zudem im sogenannten Gleichstromplateau. Die Temperatur ist in 10 K Schritten von -100 °C auf 150 °C erhöht worden. Dieser Temperaturbereich wurde für alle rußgefüllten Elastomere verwendet. Der Realteil σ' der Leitfähigkeit wird logarithmisch in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt und ermöglicht so einen Überblick über 12 Dekaden der Leitfähigkeit. Deutlich kann ein Anstieg der Leitfähigkeit zwischen den Proben SBR/20 (20 phr Ruß N330) und SBR/40 (40 phr N330) beobachtet werden. Dieser resultiert aus dem Übergang zwischen dem nichtleitenden und dem leitfähigen System, der in Kapitel 3.2.2 über die Perkolationsschwelle bei rußgefüllten Elastomeren genauer beschrieben wurde. Eine weitere Zunahme der verwendeten Rußmenge auf 60 phr N330 (SBR/60) führt zu einem Anstieg der Leitfähigkeit um eine Dekade bzgl. der Probe mit 40 phr N330. Bei 80 phr N330 (SBR/80) kann ein leichter Rückgang der Leitfähigkeit gefunden werden. Dies widerspricht scheinbar der Erwartung, dass ein höherer Rußgehalt im Elastomer zu mehr Leitungspfaden und somit zu einer höheren Leitfähigkeit führt. Die Unterschiede der Leitfähigkeit

zwischen den Proben SBR/60 und SBR/80 sind allerdings nur gering und liegen im Schwankungsbereich, der aus der Probenherstellung resultieren kann, wie im Anhang (Kapitel 10.1) über die Reproduzierbarkeit von dielektrischen Messungen dokumentiert wird.

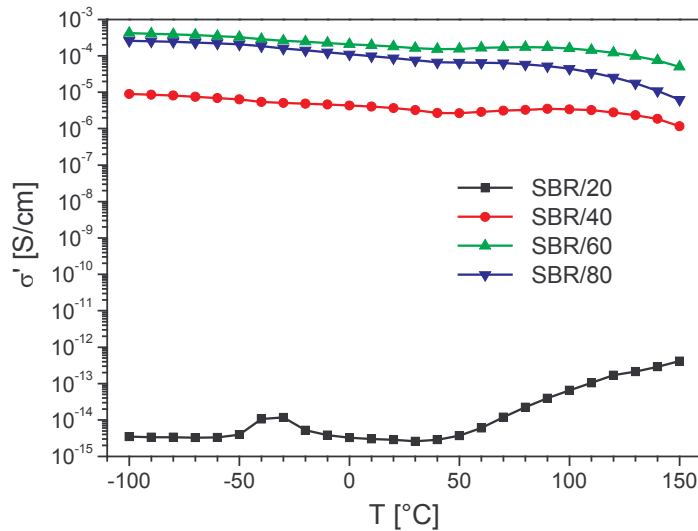


Abbildung 7.2: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur für ungealterte L-SBR-Proben des Typs VSL2525-0 mit steigendem Füllstoffgehalt (20 bis 80 phr Ruß N330) im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz.

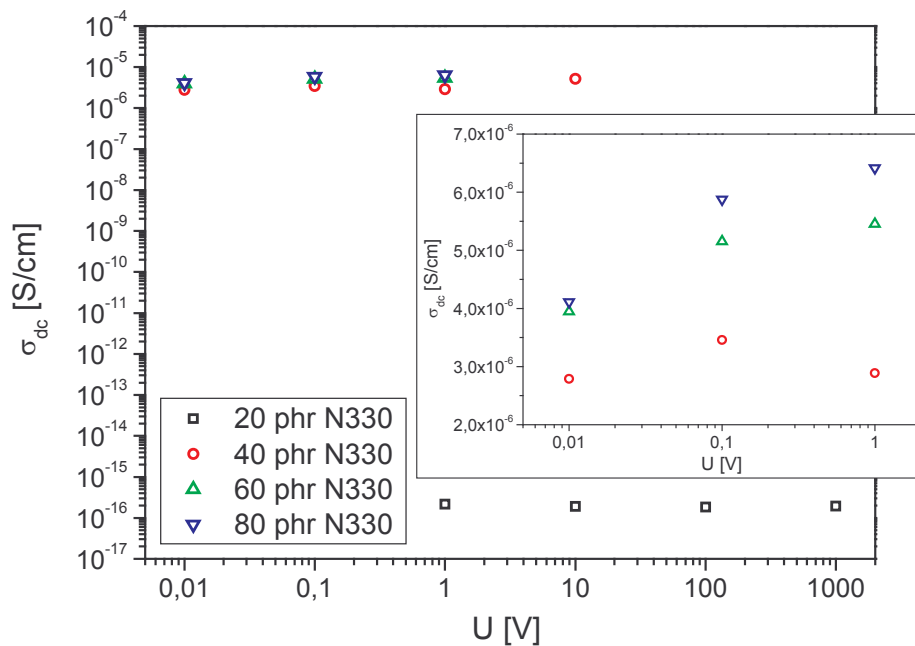


Abbildung 7.3: Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} der rußgefüllten L-SBR-Proben (VSL2525-0) mit steigendem Füllstoffanteil in Abhängigkeit der Spannung U . Die kleine Grafik zeigt die Ergebnisse der Proben oberhalb der Perkolationschwelle.

Eine Plateauausbildung für die Leitfähigkeit bei Füllstoffmengen oberhalb der Perkolationsschwelle zeigt sich insbesondere bei Gleichstrom-Messungen, wie sie in Kapitel 4.3.5 beschrieben wurden. Für die vier Füllstoffmengen des verwendeten Styrolbutadienkautschuks des Typs VSL2525-0 werden in Abbildung 7.3 die gemessenen Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} in Abhängigkeit der anliegenden Spannung U dargestellt. Hierzu wurde U von 0,01 V bis 1000 V variiert. Bei leitfähigen Füllgraden oberhalb der Perkolationsschwelle zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von σ_{dc} von der verwendeten Spannung.

Die kleine Grafik in Abbildung 7.3 zeigt eine Detailvergrößerung für diese drei Füllgrade. Aufgrund der Limitierung des Stroms bei dem Messgerät konnten beim SBR/40 nur Spannungen bis 10 V und beim SBR/60 bzw. SBR/80 bis 1 V verwendet werden. Höhere Spannungen führen aufgrund der Nichtlinearität der Tunnelströme zu einer größeren Leitfähigkeit. Dies korreliert mit dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Modell der Rußnetzwerke. Eine Erhöhung der anliegenden Spannung U hebt die Elektronen auf ein höheres Energieniveau und steigert somit die Wahrscheinlichkeit der Elektronen die nichtleitende Barriere zu durchdringen oder zu überspringen.

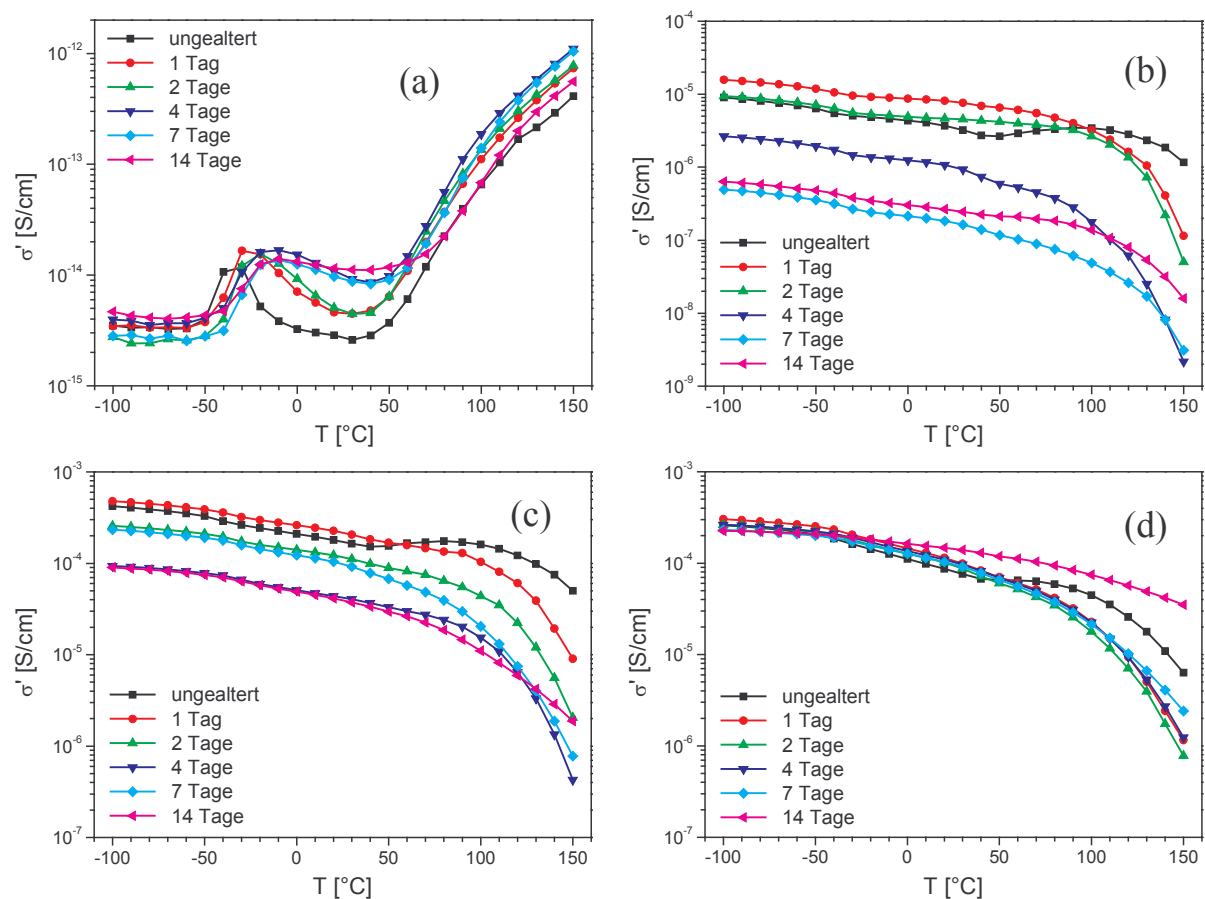


Abbildung 7.4: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur für thermisch gealterte L-SBR-Proben des Typs VSL2525-0 im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz: (a) 20 phr N330, (b) 40 phr N330, (c) 60 phr N330, (d) 80 phr N330.

Die Materialvarianten mit steigendem Rußgehalt wurden thermisch bis zu 14 Tagen im Wärmeschrank gealtert. Abbildung 7.4 zeigt die reale Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für die fünf verwendeten Alterungsstufen im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz. Grafik (a) gibt die Ergebnisse für den SBR/20 (20 phr Ruß N330), (b) für den SBR/40 (40 phr N330), (c) für den SBR/60 (60 phr N330) und (d) für den SBR/80 (80 phr N330) wieder.

Für die in Abbildung 7.4 (a) gezeigten Messungen an einem L-SBR mit 20 phr Ruß N330 (SBR/20) liegen die gemessenen Leitfähigkeiten um durchschnittlich zehn Dekaden niedriger als bei den drei Varianten oberhalb der Perkolationsschwelle, und sind vergleichbar mit den Werten eines Elastomers ohne leitfähigen Füllstoff. Die dortigen Ergebnisse können mit der Entwicklung in Abbildung 7.4 (a) verglichen werden, insbesondere findet sich hier ebenfalls eine sukzessive Verschiebung des lokalen Maximums zu höheren Temperaturen. Dies zeigt, dass beim SBR/20 die geringe verwendete Rußmenge von 20 phr nicht die Leitfähigkeitseigenschaften der elastomeren Probe beeinflusst. Dominierend ist die isolatorische Wirkung des Polymers. Durchgehende Leitungspfade aus Rußaggregaten existieren nicht im Material.

Der SBR/40 (VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N330) besitzt eine um zehn Dekaden höhere Leitfähigkeit als der SBR/20, wie Abbildung 7.2 zeigt. Der Ruß als leitfähiger Füllstoff ist nun maßgeblich relevant für die Leitfähigkeit der Proben. Das Elastomer als Trägermatrix beeinflusst nur indirekt die Leitfähigkeit in Form von isolierenden Lücken zwischen den leitenden Rußaggregaten (vgl. Kapitel 3.2.3). Bei einer thermischen Alterung wird das Elastomer geschädigt, nicht aber die leitfähigen Rußpartikel, so dass eine Veränderung der Leitfähigkeit auf die indirekte Wirkung des Elastomers schließen lässt. Abbildung 7.4 (b) zeigt für den SBR/40 neben der Leitfähigkeit der ungealterten Probe die Ergebnisse für fünf Alterungsstufen zwischen ein und vierzehn Tagen. Die reale Leitfähigkeit σ' liegt für die ungealterte Probe knapp unter 10^{-5} S/cm. Bis etwa 40 °C ist ein kontinuierlicher Abfall von σ' zu beobachten, danach findet sich ein lokales Maximum bei ungefähr 100 °C bevor σ' wieder absinkt. Dieser signifikante Einbruch der Leitfähigkeit resultiert aus der thermischen Expansion des Polymers und kann als ein Leiter-Isolator-Übergang beschrieben werden. Nach einer eintägigen thermischen Alterung liegt die gemessene Leitfähigkeit auf einem höheren Niveau als bei der ungealterten Probe, σ' hat sich fast verdoppelt. Erst bei höheren Temperaturen (etwa 100 °C) fällt σ' sehr stark ab, und unterschreitet den Wert einer ungealterten Probe. Die thermische Expansion der Polymermatrix scheint somit bei der gealterten Probe stärker aufzutreten. Ein lokales Maximum kann nicht beobachtet werden. Nach einer zweitägigen Alterung liegt σ' für Temperaturen unterhalb von 20 °C wieder auf dem Niveau der ungealterten Probe. Der allgemeine Verlauf, erst ein langsamer kontinuierlicher Rückgang bis etwa 100 °C, dann ein sehr schneller Abfall der Leitfähigkeit, unterscheidet sich nicht wesentlich von dem Verlauf der eintägig gealterten Probe, aber auch nicht von den zum Teil wesentlich länger gealterten Proben. Bei der viertägig gealterten Probe beträgt σ' noch etwa 25 %, nach einer siebentägigen Alterung nur noch 5 % des ursprünglichen Wertes, bezogen auf den Temperaturbereich unterhalb von 50 °C. Die vierzehntägig gealterte Probe weist durchgehend eine etwas höhere Leitfähigkeit als die siebentägige Probe auf. Somit kann bei dem SBR/40 eine Alterungsabhängigkeit der Leitfähigkeit beobachtet werden.

Nicht derart eindeutig wie beim SBR/40 sind die Messergebnisse für den SBR/60, die in Abbildung 7.4 (c) gezeigt werden. Für die ungealterte Probe ist ein vergleichbares Verhalten wie beim SBR/40 zu beobachten, wenn auch die Leitfähigkeit auf einem höheren Niveau liegt. Erst sinkt σ' kontinu-

ierlich, um ab etwa 40 °C wieder anzusteigen. Ein lokales Maximum liegt bei ungefähr 90 °C, danach fällt σ' zunehmend ab. Die eintägig thermisch gealterte Probe besitzt wieder eine höhere Leitfähigkeit als das ungealterte Material, um nach zwei Tagen auf die Hälfte und nach vier Tagen auf ca. ein Fünftel des ursprünglichen Wertes abzusinken. Bei der siebentägig gealterten Probe liegt die Leitfähigkeit wieder oberhalb der viertägig gealterten Probe, um dann nach vierzehn Tagen abermals das Niveau der viertägigen Probe zu erreichen. Dieser erneute Abfall der Leitfähigkeit unterscheidet sich markant von anderen Messungen. Hierzu müssen die im Anhang erläuterten Schwankungen berücksichtigt werden, die selbst bei Proben aus einer Vulkanisationsplatte zu finden sind. Die zum Teil inhomogene Verteilung des Füllstoffs im Elastomer kann zu erheblichen Abweichungen der realen Leitfähigkeit führen. Das 0,5- bis 2-fache eines Wertes liegt im Toleranzbereich. Die in Abbildung 7.4 (d) gezeigten realen Leitfähigkeiten σ' der Proben aus der Herstellungsreihe SBR/80 besitzen mit 80 phr N330 einen sehr hohen Rußanteil und damit eine Vielzahl an Leitungspfaden im Elastomer. Für die ungealterte Probe unterscheidet sich die Höhe von σ' nicht wesentlich vom SBR/60. Auch das Verhalten mit wachsender Temperatur gleicht dem beim SBR/40 und /60. Ein lokales Maximum ist nach der thermischen Alterung nicht mehr existent. Die Kurvenverläufe für die ein- bis siebentägig gealterten Proben besitzen eine große Ähnlichkeit, so dass mit dielektrischen Messungen keine Alterungserscheinungen bis auf die Annihilation des lokalen Maximums nachgewiesen werden können. Erst die vierzehntägig thermisch gealterte Probe besitzt ab einer Messtemperatur von ca. 0 °C einen höheren Verlauf von σ' . Insbesondere der markante Abfall der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen ist kaum ausgeprägt.

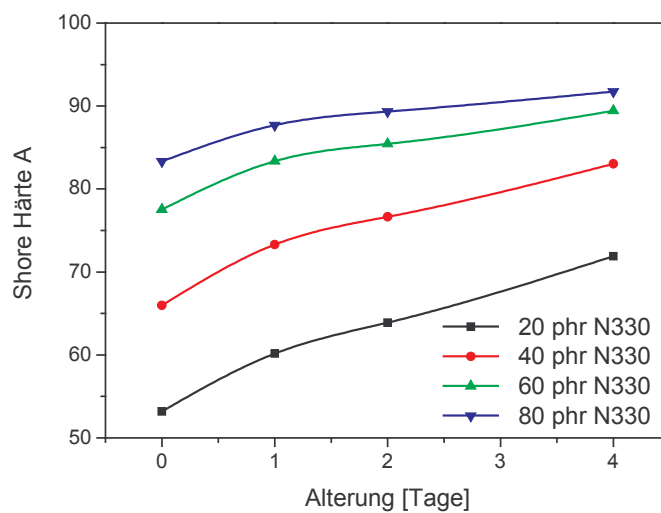


Abbildung 7.5: Entwicklung der Shore-Härte A mit der thermischen Alterung bei 120 °C für vier Füllstoffmengen (VSL2525-0 mit 20 bis 80 phr N330).

Bei hohen Rußfüllgraden können somit keine Auswirkungen der thermischen Alterung auf die Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Das dieser fehlende Nachweis nur an der Messmethode liegt, nicht aber durch fundamental andere Materialeigenschaften hervorgerufen wird, sollen mechanische Messmethoden zeigen. Zum einen die Shore-Härte A (Kapitel 4.3.1), die einen definierten Wert für die Härte eines Elastomers liefert, zum anderen Zugdehnungsmessungen (Kapitel 4.3.2), aus denen

die Reißdehnung und -festigkeit eines Gummis ermittelt werden kann. Als Ursache für den geringen Einfluss der thermischen Alterung auf die Leitfähigkeit σ' beim SBR/80 kann der hohe Rußanteil angenommen werden, so dass aufgrund der Vielzahl an primären Rußaggregaten der Abstand zwischen diesen leitfähigen Teilchen nicht signifikant anwachsen kann.

Abbildung 7.5 zeigt die Shore-Härte A in Abhängigkeit der Dauer der thermischen Alterung für die vier verwendeten Probenreihen. Ein Vergleich der ungealterten Proben zeigt den erwarteten Anstieg der Shore-Härte mit zunehmendem Rußanteil. Für einen ungefüllten L-SBR konnte eine Härte von 45 gemessen werden, somit liegt die Härte des mit 20 phr N330 gefüllten Elastomers mit etwa 53 deutlich höher und erreicht bei 80 phr eine Größe von knapp 83. Abbildung 7.5 verdeutlicht zudem, dass die Härte eines Gummis nicht nur von dem Füllstoffgehalt, sondern auch von dem Alterungsgrad abhängt.

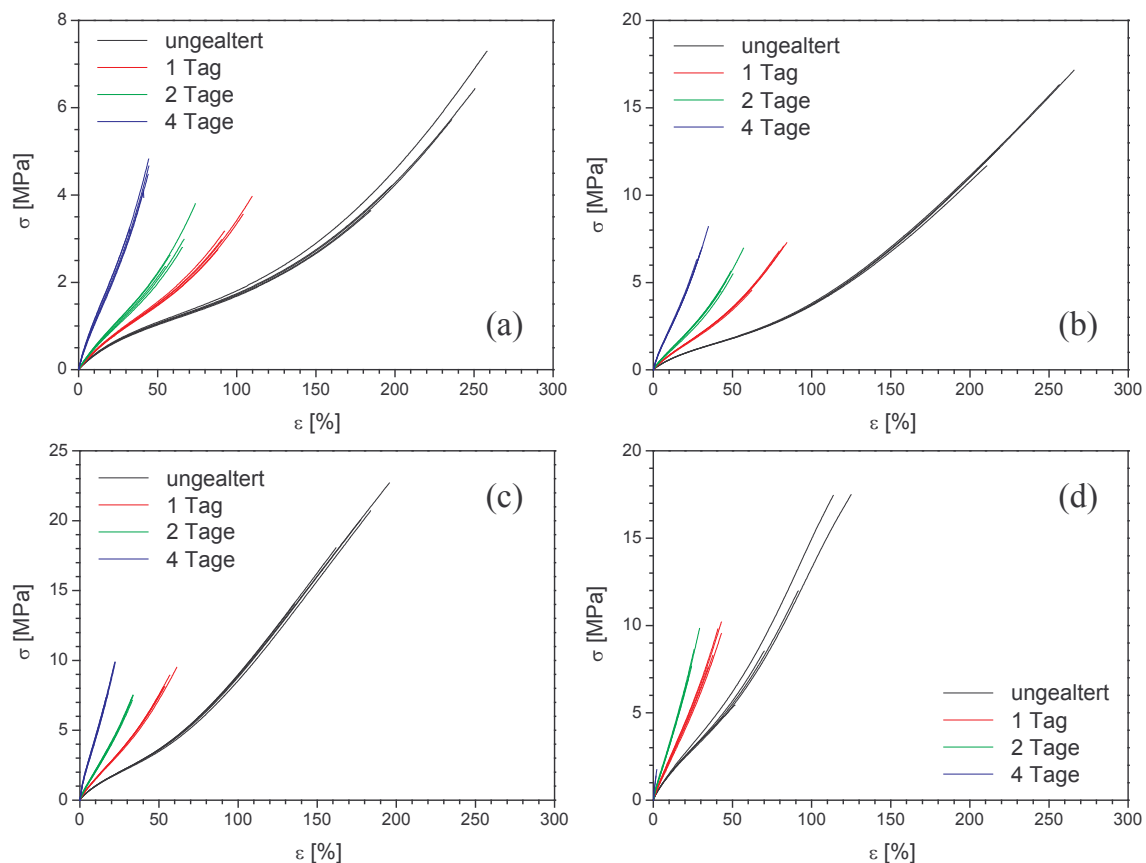


Abbildung 7.6: Spannungs-Dehnungskurven mit jeweils fünf Kurven pro Alterungsstufe für den L-SBR (VSL2525-0) mit (a) 20 phr, (b) 40 phr, (c) 60 phr und (d) 80 phr N330.

Die verstärkende Wirkung des Füllstoffs Ruß zeigt sich insbesondere bei Zugdehnungsmessungen. In Abbildung 7.6 wird die gemessene Zugspannung in Abhängigkeit der Dehnung gezeigt. Für jede Alterungsstufe, von ungealtert bis viertägig gealtert, wurden jeweils fünf S2-Proben bis zum Riss gedehnt und als einzelne Kurven dargestellt. In Grafik (a) sind die Messungen mit den SBR/20-Proben, in (b) mit den SBR/40-Proben, in (c) mit den SBR/60-Proben und in (d) mit den SBR/80-

Proben zusammengefasst. Die Streuung der Kurvenverläufe für eine Alterungsstufe ist relativ gering, allerdings kann der Riss einer Probe unterschiedlich schnell auftreten. Besonders starke Unterschiede finden sich beim ungealterten SBR/80. Dies spricht für die starke Inhomogenität der Proben.

Ein Vergleich der Spannungs-Dehnungskurven von ungealterten Proben mit Ruß (Abbildung 7.6, schwarze Kurven) und entsprechendem Material ohne Ruß (siehe Abbildung 6.14) zeigt eine prägnante Erhöhung der Reißfestigkeit durch die Beimischung von Ruß. Dieser Wert für die Zugspannung beim Riss der Probe steigt von 1,5 MPa beim L-SBR ohne Ruß als Füllstoff, auf 5,5 MPa beim SBR/20, auf 14,5 MPa beim SBR/40 und schließlich auf 19 MPa beim SBR/60 an. Beim SBR/80, der den größten verwendeten Rußanteil enthält, fällt die Reißfestigkeit wieder auf 12 MPa ab. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit kann auch unterhalb der Perkolationschwelle eine signifikante Veränderung nachgewiesen werden.

Für die Höhe der Reißdehnung bei den ungealterten Proben sind die Auswirkungen der Füllstoffzunahme bis 40 phr Ruß nur marginal, danach sinkt die maximale Dehnung ab, und die elastischen Eigenschaften des Materials verschlechtern sich zunehmend. Die gleiche Entwicklung kann auch bei einer thermischen Alterung beobachtet werden. Für die weitere Analyse werden die aus den Kurven ermittelten Reißdehnungen und Reißfestigkeiten verwendet.

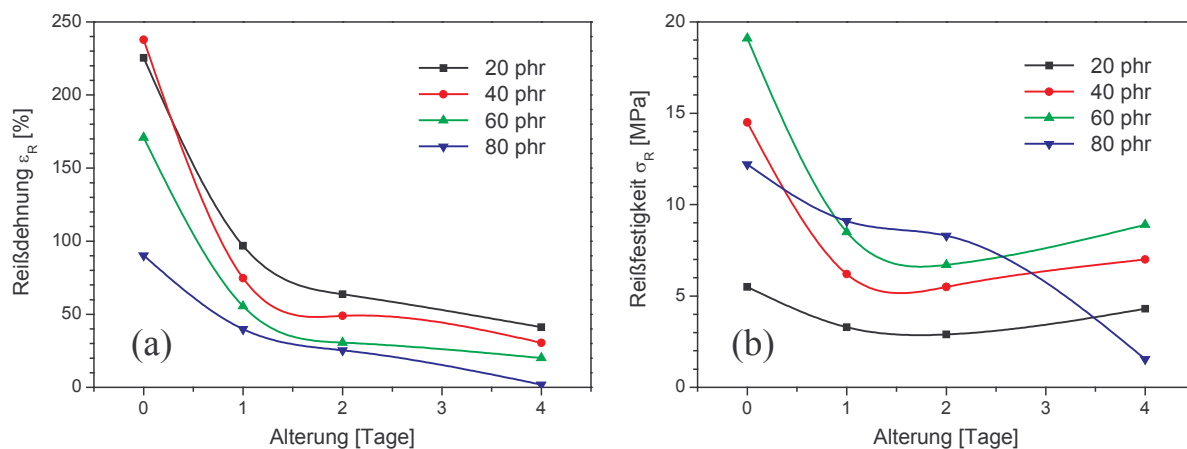


Abbildung 7.7: (a) Reißdehnung und (b) Reißfestigkeit in Abhängigkeit der thermischen Alterung für die Füllstoffvarianten (20 bis 80 phr N330) beim Styrolbutadienkautschuk.

Abbildung 7.7 (a) zeigt die Reißdehnung für alle vier Probenserien in Abhängigkeit der thermischen Alterungszeit. Die Linien dienen nur einer besseren Illustration der vier Alterungsstufen. Für alle vier Füllgrade kann ein Abfall der Reißdehnung beobachtet werden, wobei der größte Rückgang bis zur eintägigen Alterung stattfindet. Entscheidend für die Höhe der Reißdehnung ist der jeweilige Füllstoffanteil. Bis auf eine Überschneidung beim SBR/20 und SBR/40 liegen die Werte für die Reißdehnung mit steigendem Füllstoffanteil auf einem niedrigeren Niveau. Bei 80 phr N330 finden sich die niedrigsten Werte, nach einer viertägigen thermischen Alterung ist die Reißdehnung auf nahezu 0 % abgefallen. Elastische Eigenschaften sind zu diesem Zeitpunkt nicht mehr existent.

Die Reißfestigkeit in Abbildung 7.7 (b) ist ebenfalls über die Alterungsdauer aufgetragen. Bis auf den blau dargestellten SBR/80 kann eine gleichmäßige Entwicklung der Reißfestigkeit beobachtet werden. Bei den übrigen Probenserien zeigt sich ein starker Abfall bis zum ersten Tag der Alterung, dann nach zwei Tagen ein leichter Wiederanstieg. Für den SBR/20 ist der Abfall nicht so stark ausgeprägt. Eine gewisse Übereinstimmung kann zwischen dem Verhalten der Reißfestigkeit beim SBR/40, SBR/60 und den zugehörigen dielektrischen Messungen beobachtet werden. Die Leitfähigkeiten dieser beiden Serien zeigten ebenfalls erst einen Abfall mit der Alterung und dann einen Wiederanstieg, wenn auch bei unterschiedlichen Alterungsdauern.

Eine Erklärung hierfür kann in der unterschiedlichen Wirkungsweise beider Messmethoden liegen. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit, für die der mittlere Abstand zwischen den Rußaggregaten relevant ist, hängt die Zugfestigkeit eines rußgefüllten Elastomers unmittelbar mit der Festigkeit der Bindungen zwischen den primären Rußaggregaten zusammen. Bei den Zugdehnungsmessungen wirken sich nur die Dehnungen parallel zur Zugrichtung auf die Festigkeit einer Probe aus. Eine Schädigung der parallel zur Zugrichtung liegenden Bindungen führt schließlich zum Riss. Die thermische Alterung führt nachweislich zum Rückgang der Reißfestigkeit bei rußgefüllten Elastomeren, wie Abbildung 7.7 deutlich zeigt. Ein Vergleich mit Spannungs-Dehnungskurven von Elastomeren ohne Füllstoff (Abbildung 6.14) zeigt, dass ein derartiger Rückgang mit der thermischen Alterung ein Phänomen bei rußgefüllten Elastomeren ist, und somit auf die Bindungen zwischen den primären Rußaggregaten zurückverfolgt werden kann. Die in Kapitel 6 geschilderte Schädigung der Elastomermatrix führt somit zu einer Schwächung der Ruß-Ruß-Kontakte.

7.1.2 Beitrag des Vernetzungssystems zur Veränderung der realen Leitfähigkeit

Im vorherigen Kapitel konnte eine Veränderung der realen Leitfähigkeit σ' durch die thermische Alterung nachgewiesen werden. Dieser Effekt resultiert aus der Schädigung des Polymers und wird bei sehr hohen Füllstoffanteilen aus leitfähigem Ruß fast vollständig unterbunden. Die Intention für die folgende Probenauswahl ist es, die Alterungsanfälligkeit des Elastomers mit der Entwicklung der Leitfähigkeit in Zusammenhang zu bringen.

Im Gegensatz zu den Rußaggregaten wird das Elastomer, das als Trägermatrix fungiert, durch die thermische Alterung geschädigt. Kapitel 6.5 beschreibt dies anhand der mechanisch wirksamen Kettendichte. Diese Alterungserscheinungen sollten sich auch auf das in den Lücken zwischen den Rußaggregaten eingeschlossene Elastomer auswirken. Kapitel 3.2.3 beschreibt die entsprechenden Modellvorstellungen, die den folgenden Untersuchungen und Interpretationen zu Grunde liegen. Verwendet wurde wieder ein Styrolbutadienkautschuk des Typs VSL2525-0, der mit zwei unterschiedlichen Vernetzungssystemen hergestellt worden ist. Dies ist ein schwefelreiches System, das als SBR/CV01 bezeichnet wurde, und ein schwefelarmes System mit der gewählten Bezeichnung SBR/SEV01. Die Rezepturen werden in Tabelle 4.3 aufgeführt. Das konventionell vernetzte Elastomer sollte wegen seines hohen Schwefelanteils alterungsanfälliger sein als die entsprechende semieffizient vernetzte Variante. Um dies zu bestätigen werden außerdem Zugdehnungsmessungen durchgeführt.

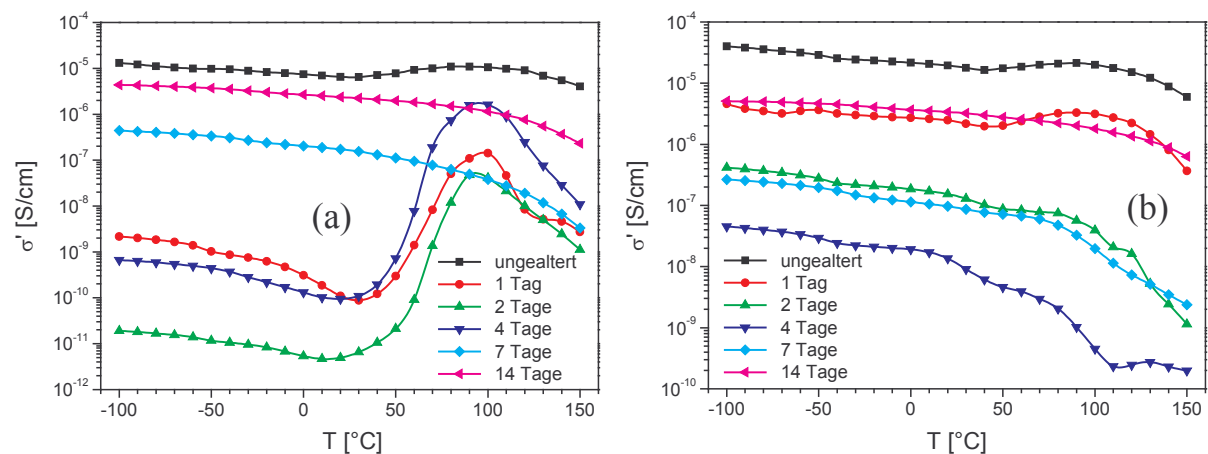


Abbildung 7.8: Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für sechs untersuchte Alterungsstufen des (a) konventionell vernetzten Styrolbutadienkautschuks mit 40 phr N330 (SBR/CV01) und des (b) semieffizient vernetzten Styrolbutadienkautschuks mit 40 phr N330 (SBR/SEV01).

Beim SBR/CV01 ist der Wiederanstieg der Leitfähigkeit σ' bei hohen Temperaturen auch für die gealterten Proben zu finden, wie Abbildung 7.8 (a) für eine Frequenz von 0,1 Hz zeigt. Nach einem langsamen Rückgang der Leitfähigkeit unterhalb von 0 °C fällt σ' bis 30 °C schnell auf ein Minimum ab. Danach ist ein sehr deutlich ausgeprägter Wiederanstieg von σ' zu finden. Das lokale Maximum von σ' , das bei dieser Alterungsstufe auch ein globales Maximum für die Frequenzen im Gleichstromplateau ist, liegt bei 100 °C. Danach fällt die reale Leitfähigkeit sehr schnell ab.

Die Leitfähigkeit unterhalb von 0 °C zeigt mit der thermischen Alterung eine eindeutige Entwicklung. Wie erwartet findet sich der höchste Wert für σ' bei der ungealterten Probe. Schon nach dem ersten Tag liegt σ' nur noch knapp oberhalb von 10^{-9} S/cm und somit vier Dekaden niedriger. Nach einer zweitägigen thermischen Alterung ist σ' um weitere zwei Dekaden abgesunken, und liegt bei etwa 10^{-11} S/cm. Die viertägige Alterung bewirkt dagegen eine deutliche Erhöhung von σ' , das nun fast das Niveau der eintägigen Probe erreicht und knapp unterhalb von 10^{-9} S/cm liegt. Die letzten beiden Alterungsstufen, sieben und vierzehn Tage, setzen diese Entwicklung fort, so dass die vierzehntägig gealterte Probe fast das Niveau der originalen ungealterten Probe erreicht. Unterschiedlich ist dagegen die Entwicklung der Leitfähigkeit mit der Temperatur. Ein Minimum bei etwa 30 °C und ein Maximum bei etwa 100 °C finden sich nur bei der ungealterten Probe und den ein-, zwei- und viertägig gealterten Proben. Die sieben- und vierzehntägig gealterten Proben zeigen dagegen einen durchgehenden Abfall von σ' , der bei hohen Temperaturen zunimmt.

Anzumerken ist, dass die Mischungsbestandteile der Probenserie SBR/CV01 identisch mit denen vom SBR/40 sind. Der Unterschied liegt in der Herstellung. Die Mischungsherstellung, Bestimmung der Vulkanisationszeit, Produktion der Gummipplatten mittels Vulkanisation und auch die thermische Alterung im Wärmeschrank geschahen unabhängig voneinander. Somit sind die Proben, auch wenn die Rezepturen in Kapitel 4 dies andeuten, nicht identisch.

Die realen Leitfähigkeiten σ' der ungealterten Proben aus SBR/40 und SBR/CV01 liefern eine gute Übereinstimmung. Unterschiede finden sich vor allem bei den gealterten Proben. So fehlt das lokale Maximum bei den gealterten Proben aus der SBR/40-Serie, und auch die maximale Änderung der Leitfähigkeit mit der Alterung ist unterschiedlich. Bei der SBR/40-Serie beträgt diese etwa 1,5 Dekaden und bei der SBR/CV01-Serie dagegen 6 Dekaden. Letztere reagiert somit erheblich empfindlicher auf eine thermisch-oxidative Alterung. Die Probenherstellung nimmt somit maßgeblich Einfluss auf die Alterungseigenschaften eines Elastomers.

Die Probenserie SBR/CV01 liefert somit eine Übersicht über die Leitungsmechanismen im rußgefüllten Elastomer. Ausgehend davon, dass die Leitfähigkeit σ' maßgeblich von den Lücken in den Leitungspfaden gesteuert wird, ist die Lückenbreite verantwortlich für die gemessene Leitfähigkeit. Die Existenz dieser Lücken wird durch zwei Effekte bestätigt. Erstens hätte ein Material mit ideal ohmschen Leitungspfaden ein fast stabiles Niveau für σ' über alle Temperaturen, und allenfalls die thermische Anregung der Elektronen mit steigenden Temperaturen würde zu einer gegenseitigen Behinderung und damit zu einem leichten Rückgang der Leitfähigkeit führen. Ein Verhalten, das von metallischen Leitern bekannt ist. Zweitens wäre die thermische Schädigung der umgebenden Elastomermatrix ohne Einfluss auf die Leitfähigkeit bei hypothetisch möglichen Leitungspfaden ohne Lücken.

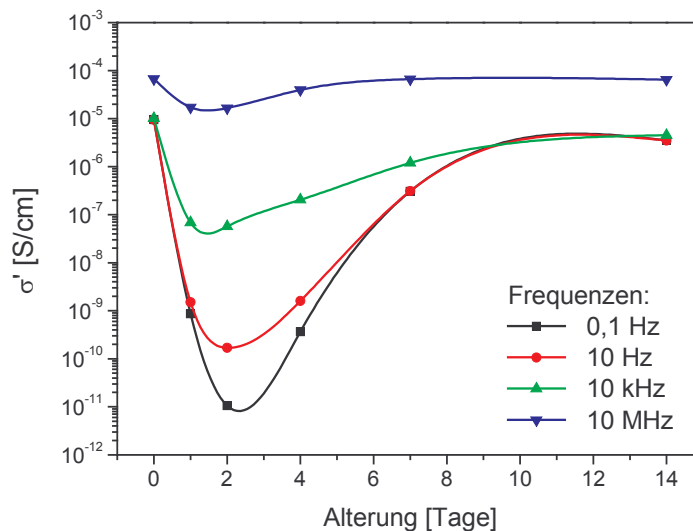


Abbildung 7.9: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der thermischen Alterung für den konventionell vernetzten L-SBR des Typs VSL2525-0 (SBR/CV01) bei einer Temperatur von -40 °C für vier Frequenzen.

In Abbildung 7.9 werden für verschiedene Frequenzen die gemessenen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der Alterungsdauer für eine feste Temperatur dargestellt. Für den Vergleich der realen Leitfähigkeit wurde eine Temperatur im Bereich des Glasübergangs gewählt. Bei -40 °C dominiert der Tunnelprozess die Leitfähigkeit σ' , und die Entwicklung der realen Leitfähigkeit unterliegt in diesem Bereich keinen auffallenden Schwankungen. Durch die vier unterschiedlichen Frequenzen kann sehr anschaulich die Frequenzabhängigkeit des Einbruchs der Leitfähigkeit mit steigender

Alterungsdauer beobachtet werden. Der starke Abfall und der folgende Wiederanstieg von σ' in Abbildung 7.9 zeigt außerdem, dass zwei Phänomene für die Entwicklung der Lückenbreite verantwortlich sind.

Neben dem konventionell vernetzten L-SBR wurde ein semieffizient vernetzter L-SBR untersucht. Der SBR/SEV01 (VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N330) besitzt einen geringeren Schwefelanteil und einen höheren Beschleunigeranteil als der SBR/CV01, und ist ansonsten in der Zusammensetzung identisch. Derartige Elastomere haben sich in der Praxis als weniger alterungsanfällig erwiesen, da neben einer Kettenverkürzung die Umgruppierung der Schwefelbrücken eine der Hauptursachen für die Schädigung der Elastomermatrix darstellt. Die in Kapitel 6.5 vorgestellten Ergebnisse für ungefüllte Elastomere bestätigen diese Annahme.

Die gemessenen Leitfähigkeiten, der thermisch bis zu 14 Tagen gealterten SBR/SEV01-Proben, werden in Abbildung 7.9 (b) wieder in Abhängigkeit der Temperatur für eine Frequenz von 0,1 Hz gezeigt. Im Gegensatz zum SBR/CV01, wo σ' innerhalb von zwei Tagen um sechs Dekaden abfällt, wird beim SBR/SEV01 die niedrigste Leitfähigkeit nach einer viertägigen Alterung gefunden. Der Rückgang beträgt zudem nur drei Dekaden. Somit sind die Auswirkungen der thermischen Alterung auf die semieffizienten Proben signifikant geringer. Auch ein Wiederanstieg von σ' kann bei dieser Probenserie beobachtet werden. Die Leitfähigkeit für die siebentägig gealterte Probe liegt oberhalb der viertägig gealterten Probe, und die vierzehntägig gealterte Probe erreicht ein Niveau, das nur knapp eine Dekade unterhalb der ungealterten Probe liegt. Auffällig ist allerdings das fehlende lokale Maximum ab der zweitägig gealterten Probe. Dies soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

Wie beim SBR/CV01 können in Abbildung 7.8 (b) für den SBR/SEV01 zwei Typen von Kurvenverläufen beobachtet werden. Der erste Typ mit einem lokalen Maximum für σ' bei hohen Temperaturen ist bei der ungealterten und der eintägig gealterten Probe zu finden. Die zwei- bis vierzehntägig gealterten Proben weisen in diesem Temperaturbereich kein Maximum auf, sondern ein zunehmendes Absinken der Leitfähigkeit. Dieser zweite Typus von Leitfähigkeitskurven konnte vor allem bei gealterten Proben beobachtet werden, während der erste Typus mit lokalem Maximum zumeist bei neuen oder kurzzeitig thermisch gealterten Proben zu finden ist. Ein Zusammenhang mit der Stärke der Leitfähigkeit ist nicht erkennbar, wie ein Vergleich der eintägig und der vierzehntägig gealterten Probe in Abbildung 7.8 (b) zeigt. Beide Proben besitzen fast die gleiche Leitfähigkeit. Auch die Höhe der realen Leitfähigkeit ist nicht entscheidend, beim SBR/CV01 ist ein lokales Maximum jeweils bei der Probe mit der höchsten und der niedrigsten Leitfähigkeit zu finden. Die Höhe der realen Leitfähigkeit des rußgefüllten Elastomers wird von zwei Dingen beeinflusst. Dies sind die Anzahl der Leitungspfade im Elastomer, wie die Variation der Rußmenge in Kapitel 7.1.1 zeigt, und die Lückenbreite zwischen den Rußaggregaten. Die Expansion der Proben durch eine steigende Temperatur führt zu einer Verbreiterung der Lücken. Dies folgt aus einer Streckung des Rußnetzwerks in der Elastomermatrix in alle drei Raumrichtungen. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Lückenbreite und Tunnelstrom nach Gleichung (3.64) bewirkt eine große Sensibilität der Leitfähigkeit. Bei den dielektrischen Messungen erklärt dies den schwachen Rückgang von σ' zwischen -100 °C und 30 °C , aber auch die starke Degression ab etwa 100 °C .

Die Ursachen für die Existenz eines lokalen Maximums bei hohen Temperaturen, das insbesondere für den SBR/CV01 in Abbildung 7.8 bei verschiedenen Alterungsstufen zu finden ist, sind schwer zu ergründen. Eine physikalische Erklärung hierzu liefert das in Kapitel 3.2.5 beschriebene Elektronenhüpfen. Prinzipiell finden beide Ladungstransporte, quantenmechanisches Tunneln und thermisch angeregtes Elektronenhüpfen, gleichzeitig bei allen Temperaturen statt. Bei geringen Lückenbreiten und niedrigen Temperaturen dominieren Tunnelströme, die für das Elektronenhüpfen notwendige Aktivierungsenergie ist noch zu gering. Mit wachsenden Lücken sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit ab. Die steigenden Temperaturen sorgen nun für eine ausreichende Aktivierungsenergie, um ein thermisch aktiviertes Hüpfen der Elektronen über die Lücken zu erlauben. Durch die weiter anwachsende Lückenbreite bricht auch dieser Prozess ab.

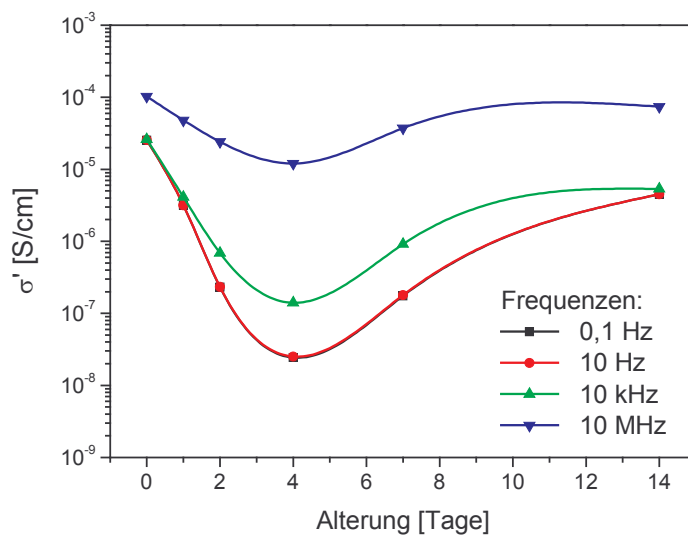


Abbildung 7.10: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der thermischen Alterung für den semieffizient vernetzten L-SBR des Typs VSL2525-0 (SBR/SEV01) bei einer Temperatur von -40 °C für vier Frequenzen.

Dies erklärt allerdings nicht, warum das lokale Maximum beim CV-System deutlicher auftritt als beim SEV-System. Beide Probenserien wurden unter den gleichen Bedingungen gealtert. Ein Vergleich mit den Probenserien aus Kapitel 7.1.1 zeigt aber deutlich, dass dieses Phänomen bei ungealterten Proben häufig zu beobachten ist und mit der thermischen Alterung nicht mehr in Erscheinung tritt. Spätestens nach sieben Tagen thermischer Alterung bei 120 °C ist auch beim SBR/CV02 kein lokales Maximum mehr zu finden. Einher mit dem lokalen Maximum geht dementsprechend auch das zwischen dem abfallenden Plateau und dem Maximum liegende lokale Minimum der Leitfähigkeit. Dieses kann als Übergang zwischen der Dominanz der Tunnelströme und des Elektronenhüpfens gedeutet werden. Da im Falle der gealterten Proben dieses Minimum fehlt, scheint der quantenmechanische Tunneleffekt weiterhin der dominierende Ladungstransport zu sein. Diese Annahme würde eine langsamere Zunahme der Lückenbreite zwischen den Rußaggregaten implizieren. Möglicherweise geschieht dies durch eine bessere Verteilung der Rußaggregate im Elastomer, die durch eine Flockulation der leitenden Füllstoffaggregate während der Lagerung bei 120 °C im

Wärmeschrank erfolgen kann. Dem widersprechen allerdings die Messdaten, die in Kapitel 7.2 gezeigt werden sollen, so dass auch wegen der schwierigen Reproduzierbarkeit eine weitergehende Analyse und Deutung dieses Phänomens an dieser Stelle unterbleiben soll.

Um einen übersichtlichen Vergleich zu ermöglichen, wird die reale Leitfähigkeit σ' auch für den SBR/SEV01 in Abhängigkeit der thermischen Alterung aufgetragen. Die in Abbildung 7.10 gezeigten Kurven für jeweils eine Frequenz von 0,1 Hz, 10 Hz, 10 kHz und 10 MHz weisen das gleiche Muster wie die Ergebnisse vom SBR/CV01 in Abbildung 7.9 auf. Mit steigender Dauer der thermischen Alterung sinkt die Leitfähigkeit für den SBR/SEV01 ab, um nach einem Minimum fast wieder das Ausgangsniveau zu erreichen. Das Gleichstromplateau ist deutlich breiter, so dass σ' für 0,1 Hz und 10 Hz auf dem gleichen Niveau liegt. Mit steigenden Frequenzen wird die Analyse von σ' zu kleineren Strukturgrößen verschoben. Dies erklärt die geringen Unterschiede bei 10 MHz zwischen den beiden Probenserien CV und SEV, da die Rußstruktur für beide Serien identisch ist. Das gefundene Minimum ist dagegen unabhängig von der verwendeten Frequenz und liegt für den SBR/SEV01 bei vier Tagen. Dieser größere Zeitraum bis zum Erreichen des Minimums und der geringere Rückgang von σ' weisen auf die höhere Alterungsbeständigkeit des semieffizient vernetzten Materials hin.

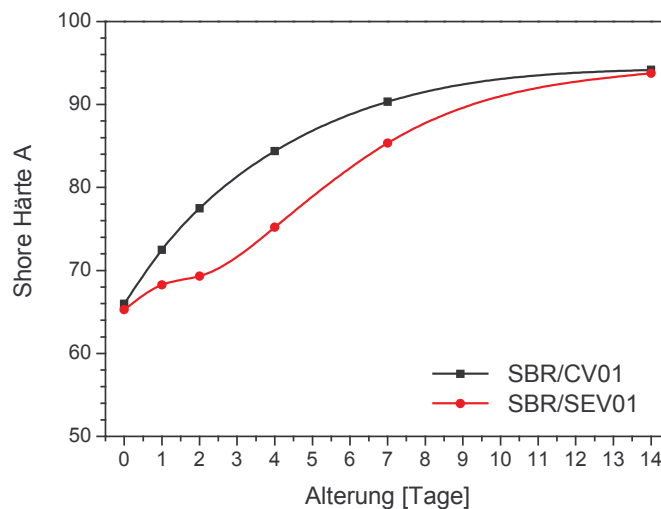


Abbildung 7.11: Entwicklung der Shore-Härte A mit der thermischen Alterung bei 120 °C unter Umluft im Wärmeschrank für die beiden verwendeten Vernetzungssysteme CV und SEV für ein Elastomer des Typs VSL2525-0.

Abbildung 7.11 zeigt die Shore-Härte A für die sechs untersuchten Alterungsstufen der beiden Vernetzungssysteme. Die Kurven dienen nur einer besseren Übersichtlichkeit. Die schwarzen Symbole zeigen die Werte für das konventionell vernetzte Elastomer (SBR/CV01). Die roten Symbole für das semieffiziente Elastomer (SBR/SEV01) liegen mit Beginn der thermischen Alterung unterhalb denen des konventionellen Elastomers mit höherem Schwefelanteil. Die ungealterten Proben besitzen fast die gleiche Härte, somit ist der unterschiedliche Kurvenverlauf eine direkte Folge der thermisch-oxidativen Alterung. Die Verhärtung der Proben erfolgt bei der konventionellen Serie sicht-

bar schneller als bei dem semieffizienten Pendant. Der Rückgang der Elastizität kann mittels Zug-Dehnungsmessungen gezeigt werden.

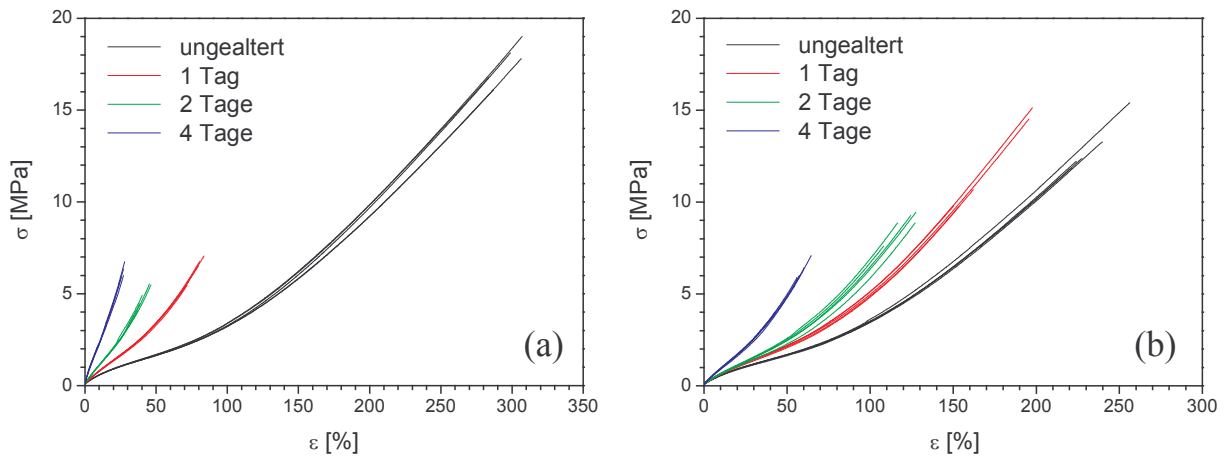


Abbildung 7.12: Spannungs-Dehnungskurven für die (a) konventionell und (b) semieffizient vernetzten Varianten des Styrolbutadienkautschuks des Typs VSL2525-0.

In Abbildung 7.12 sind die Spannungs-Dehnungskurven für die unterschiedlich vernetzten, rußgefüllten Mischungen (a) SBR/CV01 und (b) SBR/SEV01 gegenüber gestellt. Der stärkere Rückgang der maximalen Dehnung beim SBR/CV01 im Vergleich zum SBR/SEV01 ist deutlich zu erkennen. Die zunehmende Steigung resultiert aus der wachsenden Versprödung des Materials. Aus den jeweils fünf Zug-Dehnungsmessungen einer Alterungsstufe wurden die Reißdehnung ϵ_R und die Reißfestigkeit σ_R als Mittelwerte bestimmt. Abbildung 7.13 zeigt einen Vergleich der beiden Vernetzungsvarianten. Die Reißdehnung (linke Darstellung) unterscheidet sich schon bei den ungealterten Proben erheblich voneinander. Eine hohe Dehnbarkeit wird im Allgemeinen bei Elastomeren als positive Materialeigenschaft angesehen.

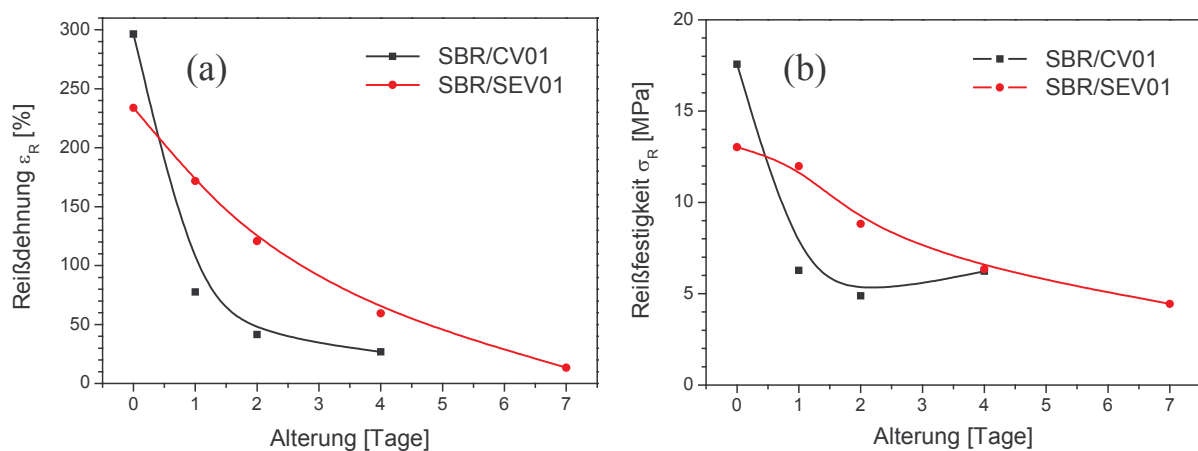


Abbildung 7.13: (a) Reißdehnung und (b) Reißfestigkeit in Abhängigkeit der thermischen Alterung jeweils für den konventionellen und den semieffizienten L-SBR mit 40 phr N330.

Dementsprechend ist der konventionell vernetzte SBR/CV01 im ungealterten Zustand dem semieffizient vernetzten SBR/SEV01 überlegen. Eine Reversion dieses Verhältnisses tritt mit der thermischen Alterung ein. Beim SBR/SEV01 sinkt die Reißdehnung kontinuierlich ab, und erreicht nach etwa vier Tagen einen Wert von etwa 50 %. Bezogen auf den Ausgangswert von knapp 240 % ist spätestens zu diesem Zeitpunkt das Elastomer technisch unbrauchbar geworden. Messtechnisch konnte aber noch die Reißdehnung für die siebentägige Alterung ermittelt werden. Die Reißdehnung beim SBR/CV01 bricht schon nach einem Tag Alterung auf unter 80 % ein. Bezogen auf die 300 % der ungealterten Probe ist ein Elastomer mit einer derart starken Schädigung technisch nicht mehr verwendbar. Die siebentägige Probe zerbrach unterhalb der messtechnisch aufnehmbaren Zugspannung und besaß keine elastischen Eigenschaften mehr. Dieses Verhalten korreliert mit dem starken Rückgang seiner Leitfähigkeit.

Einen möglichen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Spannungs-Dehnungskurven soll die Reißfestigkeit σ_R liefern. Die rechte Darstellung in Abbildung 7.13 zeigt die maximale Zugspannung, die beim Probebruch gefunden wurde, in Abhängigkeit der thermischen Alterungsdauer. Die Symbole zeigen den aus fünf Messungen berechneten Mittelwert. Wie bei der Reißdehnung dienen die Kurven einer verbesserten Übersichtlichkeit und beruhen auf keinem Materialmodell. Für den schwarz dargestellten SBR/CV01 fällt die Reißfestigkeit nach einer eintägigen Alterung von 18 MPa auf etwa 6 MPa ab. Danach ist dieser Wert im Bereich kleiner Schwankungen stabil. Beim rot gezeichneten SBR/SEV02 fällt die Reißfestigkeit innerhalb von sieben Tagen kontinuierlich von 13 MPa auf etwa 5 MPa. Somit kann auch bei der Reißfestigkeit eine Überlegenheit des semieffizient vernetzten Elastomers hinsichtlich des Alterungsverhaltens gefunden werden.

Bei den ungealterten Proben besitzt dagegen der SBR/CV01 mit 18 MPa gegenüber 13 MPa beim SBR/SEV01 eine deutlich höhere Reißfestigkeit. Die mittels Zug-Dehnungsmessungen ermittelte Reißfestigkeit der Proben hängt mit der Festigkeit der Ruß-Ruß-Bindungen zusammen. Ein Vergleich mit den entsprechenden Elastomeren ohne Füllstoff, die in Kapitel 6.5 untersucht worden sind, weist für die mit 40 phr N330 gefüllten Elastomere eine erheblich größere Reißfestigkeit auf. Für die ungefüllten Elastomere der beiden Vernetzungsvarianten konnte eine Reißfestigkeit von ca. 1,5 MPa ermittelt werden (Abbildung 6.14). Dieser Wert für die ungealterten Proben ist relativ unabhängig von der Vernetzungsvariante und dem Alterungsschutzmittel, dessen Wirkung im folgenden Kapitel behandelt werden soll. Für die rußgefüllten Varianten SBR/CV01 und SBR/SEV01 (jeweils VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N330) ist die Reißfestigkeit zwölfmal bzw. achtmal so groß als bei den unverstärkten Elastomeren.

Die bei den rußgefüllten Elastomeren gemessene Reißfestigkeit resultiert dementsprechend unmittelbar aus den Ruß-Ruß-Bindungen. Ein Unterschreiten der Perkolationsschwelle führt, wie Proben mit 20 phr N330 in Abbildung 7.6 (a) zeigen, zu einem drastischen Rückgang der Reißfestigkeit. Die Regression der Festigkeit in Abbildung 7.13 (b) bedeutet somit eine Schwächung der Ruß-Bindungen. Die Abnahme der Leitfähigkeit σ' mit der thermischen Alterung, die bei den dielektrischen Messungen beobachtet werden kann, impliziert somit, dass schwächere Bindungen eine größere Lückenbreite besitzen. Diese Korrelation zwischen realer Leitfähigkeit und Stärke der Ruß-Ruß-Bindungen endet mit dem Wiederanstieg der Leitfähigkeit σ' nach sehr großen Alterungszeiten. Der Übergang von fallender zu steigender Leitfähigkeit legt die Existenz von zwei überlagerten Prozessen nahe. Der erste Prozess sollte die Folge einer Degression der Ruß-Ruß-Bindungen sein. Eine derartige Schwächung der Bindungen zwischen primären Rußaggregaten ist vor allem mittels

Multihysterese-Messungen gut nachweisbar. Die als Mullins-Effekt [265] bezeichnete Spannungserweichung soll in Kapitel 7.2 mittels dielektrischer Messungen untersucht werden, um die Auswirkungen auf die reale Leitfähigkeit ermitteln zu können. Der zweite Prozess führt zu einer weiteren Schädigung der Ruß-Bindungen, wie der Rückgang der Reißfestigkeit zeigt, ist aber mit einem Anstieg der Leitfähigkeit verbunden.

In Kapitel 6 konnte die Zunahme der mechanisch wirksamen Kettendichte v_{mech} mit der thermischen Alterung nachgewiesen werden, zum Teil eine Folge der Verkürzung der Elastomerketten. Kürzere Elastomerketten sollten auch eine dünnere Grenzschicht zwischen den primären Rußaggregaten und der Elastomermatrix zur Folge haben. Dies könnte das eingeschlossene Elastomer zwischen den Rußaggregaten ebenfalls beeinflussen und eine verringerte Lückenbreite erklären.

7.1.3 Wirkung eines Alterungsschutzmittels auf die reale Leitfähigkeit

Die Verwendung von Alterungsschutzmittel des Typs IPPD hat beim ungefüllten Elastomer, insbesondere bei der semieffizienten Vernetzung, eine verringerte Zunahme der mechanisch wirksamen Kettendichte v_{mech} zur Folge (siehe Kapitel 6). In Kapitel 7.1.2 konnte zudem dargelegt werden, dass die thermische Alterung der umgebenden Elastomermatrix auch das verstärkende Rußnetzwerk schwächt. Die Ergänzung der beiden Vernetzungsvarianten SBR/CV01 und SBR/SEV01 (beide basieren auf VSL2525-0) um das Alterungsschutzmittel IPPD sollte dementsprechend die Ruß-Ruß-Bindungen stabilisieren. Die neuen Probenserien werden als SBR/CV03 (konventionelle Vernetzung + IPPD) und SBR/SEV03 (semieffiziente Vernetzung + IPPD) bezeichnet. Die Bestandteile der beiden Elastomere werden in Tabelle 4.4 aufgelistet und beinhalten 40 phr Ruß N330. Dies ist ein Rußanteil, der oberhalb der Perkolationschwelle liegt.

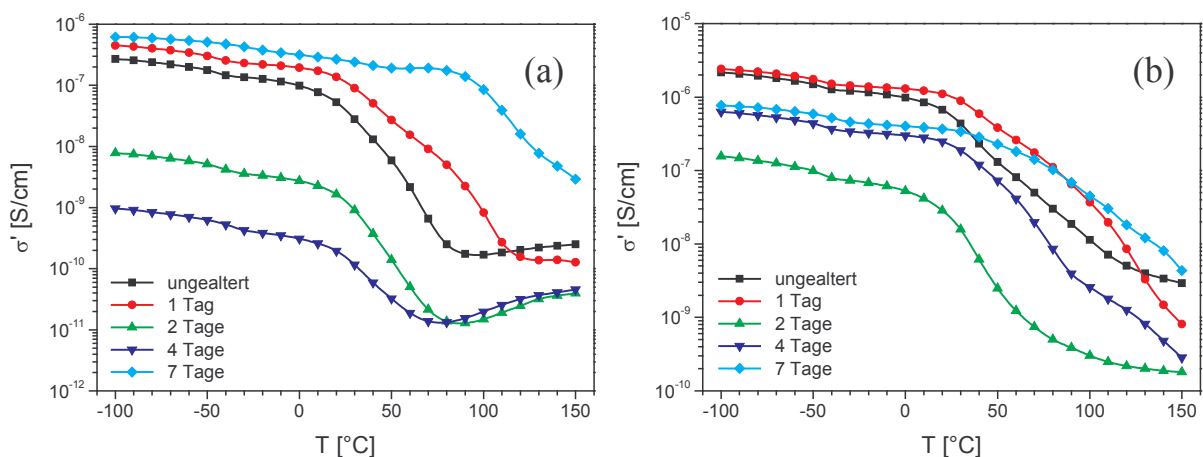


Abbildung 7.14: Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für fünf Alterungsstufen des (a) konventionellen Styrolbutadienkautschuks mit Alterungsschutzmittel IPPD (SBR/CV03) und des (b) semieffizienten Styrolbutadienkautschuks mit Alterungsschutzmittel IPPD (SBR/SEV03). Beide Elastomere beinhalten 40 phr Ruß N330.

Für den konventionell vernetzten L-SBR mit IPPD (SBR/CV03) wird in Abbildung 7.14 (a) die reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Es können einige signifikante Unterschiede zu den bisherigen Messungen an rußgefüllten Elastomeren ohne IPPD gefunden werden. Dies ist ein leichter Anstieg der realen Leitfähigkeit σ' nach einer eintägigen thermischen Alterung, und eine höhere reale Leitfähigkeit σ' nach der vierzehntägigen Alterung als bei der ungealterten Probe, aber auch der eintägigen Probe. Auffällig ist zudem, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nach einem fast stabilen Niveau erheblich stärker einbricht als bei den dielektrischen Messungen im vorherigen Kapitel. Die reale Leitfähigkeit σ' wird somit von zahlreichen Faktoren beeinflusst, deren einzige Konstante die Abhängigkeit des Tunnelstroms und des thermisch aktivierten Elektronenhüpfens von der Lückenbreite zwischen den primären Rußaggregaten darstellt.

Einen Vergleich der Entwicklung von σ' über die Dauer der thermischen Alterung für vier Frequenzen bringt Abbildung 7.15. Gewählt wurde eine Temperatur von -40 °C . In diesem Temperaturbereich liegt σ' auf einem relativ stabilen Niveau, das nur durch ein sehr langsames Absinken der Leitfähigkeit geprägt ist. Dieser Temperaturbereich, dominiert durch Tunnelströme, ist somit prädestiniert für einen Vergleich der Leitfähigkeit. Die Entwicklung bei Temperaturen oberhalb von etwa 20 °C ist unbeständiger, und insbesondere das teilweise zu beobachtende thermisch aktivierte Hüpfen der Elektronen über die Lücken kann kaum reproduziert werden. Für die beiden gezeigten Frequenzen im Gleichstromplateau, $0,1\text{ Hz}$ und 10 Hz , besitzt σ' nur im mittleren Alterungsbereich (bei etwa vier Tagen) einen etwas abweichenden Verlauf. Die Kurven zwischen den Messpunkten sind einfache numerische Interpolationen, und beruhen auf keinem weitergehenden Materialmodell. Bei beiden Frequenzen findet sich ein leichter Anstieg von σ' bis zur eintägigen Alterung. Eine solche Entwicklung kann auch bei leicht mechanisch vordeformierten Proben beobachtet werden.

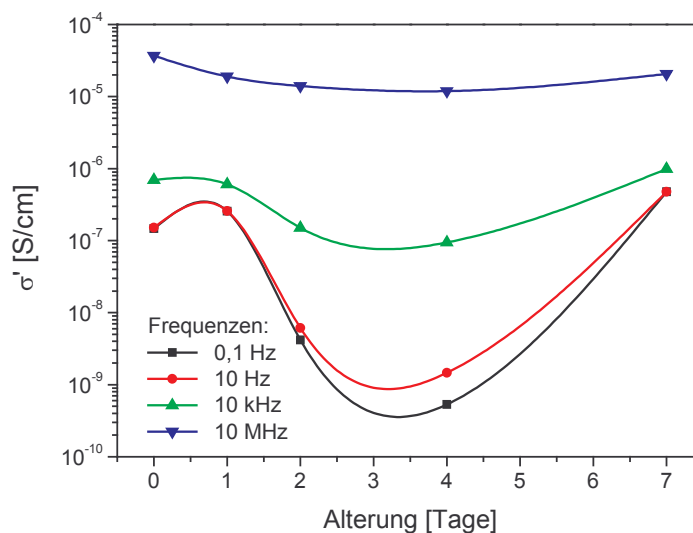


Abbildung 7.15: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der thermischen Alterungsdauer für den konventionell vernetzten SBR/CV03 mit Alterungsschutzmittel bei einer Temperatur von -40 °C für vier Frequenzen.

Die sehr wahrscheinliche Ursache für diesen Effekt findet sich in einer besseren Rußverteilung im getemperten Elastomer. Dieser Vorgang wird als Flockulation bezeichnet [293, 294]. Eine verbesserte Verteilung der primären Rußaggregate in der umgebenden Elastomermatrix hat mehr Leitungspfade, und dementsprechend eine höhere Leitfähigkeit zur Folge. Insbesondere innerhalb der Perkolationschwelle kann dies eine signifikante Auswirkung auf den spezifischen Widerstand bewirken [180, 293], aber auch die Elastizitätsmoduli werden verändert [295]. Die niedrigste gemessene Leitfähigkeit σ' für 0,1 Hz liegt bei vier Tagen thermischer Alterung, wobei die Interpolationskurve auf ein Minimum bei 3,3 Tagen hindeutet. Die maximale Änderung von σ' beträgt auf die Interpolationskurve bezogen etwa drei Dekaden. Somit verringert die Wirkung des Alterungsschutzmittels im Vergleich zum SBR/CV01 (dort betrug der Rückgang von σ' sechs Dekaden) den Abfall der Leitfähigkeit mit der thermischen Alterung erheblich. Das Alterungsschutzmittel verringert dementsprechend die Verbreiterung der isolierenden Lücken. Hervorzuheben ist allerdings das erheblich niedrigere σ' schon bei der ungealterten Probe. Beim ungealterten SBR/CV03 beträgt σ' etwa 10^{-7} S/cm, beim ungealterten SBR/CV01 lag die reale Leitfähigkeit noch bei 10^{-5} S/cm. Deutlich geringer ist diese Differenz bei 10 MHz, denn bei dieser Frequenz steht der Ladungstransport im Inneren der fraktalen Rußstruktur in Vordergrund. Die Lückenbreite ist somit beim ungealterten SBR/CV03 größer als beim SBR/CV01.

Abbildung 7.14 (b) zeigt die Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur für den semieffizienten L-SBR mit IPPD (SBR/SEV03). Verwendet wird wieder der Verlauf von σ' im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz. Bis etwa 30 °C kann eine leicht abfallende Leitfähigkeit gemessen werden. Danach bricht die Leitfähigkeit σ' stark ein. Ein lokales Maximum, und somit ein thermisch aktiviertes Hüpfen der Elektronen über die isolierenden Lücken, ist für die fünf Alterungsstufen nicht nachweisbar. Beim SBR/CV01 kann dagegen im Bereich von 100 °C ein Anstieg um etwa drei Dekaden bei den ein- bis viertägigen Alterungen beobachtet werden. Dies legt nahe, dass die Verbreiterung der Lücken beim semieffizienten SBR/SEV03 ab Temperaturen von etwa 30 °C erheblich stärker ausfällt als bei dem SBR/CV01 und auch dem SBR/SEV01. Die Aktivierungsenergie der Elektronen ist somit trotz thermischer Anregung nicht ausreichend, um das Überspringen der Lücken zu gewährleisten. Auch beim SBR/SEV03 liegt die reale Leitfähigkeit σ' für die ungealterte Probe im Gleichstromplateau niedriger als beim SBR/SEV01.

In Abbildung 7.16 werden die Spannungs-Dehnungskurven für den (a) SBR/CV03 und für den (b) SBR/SEV03 gezeigt. Die ausgeübte Zugspannung im MPa wird in Abhängigkeit der Dehnung in Prozent dargestellt. Für jede Alterungsstufe wurden auch hier jeweils fünf Proben bis zum Bruch gedehnt und in den Grafiken als Kennlinie abgebildet. Es zeigt sich ein deutlich verbessertes Verhalten im Vergleich zu den Varianten ohne Alterungsschutzmittel aus Abbildung 7.12. Insbesondere der SBR/SEV03 weist zwischen ein und vier Tagen Alterung nur geringfügige Änderungen im Kurvenverlauf auf. Die maximal erreichte Dehnung beim Probenbruch liegt bei den jeweiligen Alterungsstufen auf einem signifikant höheren Niveau, und auch die siebentägig thermisch gealterten Proben konnten für beide Probenserien mit Alterungsschutzmittel messtechnisch verwendet werden. Dies war bei den siebentägig gealterten Proben ohne Alterungsschutz wegen der extremen Versprödung des Materials nicht möglich.

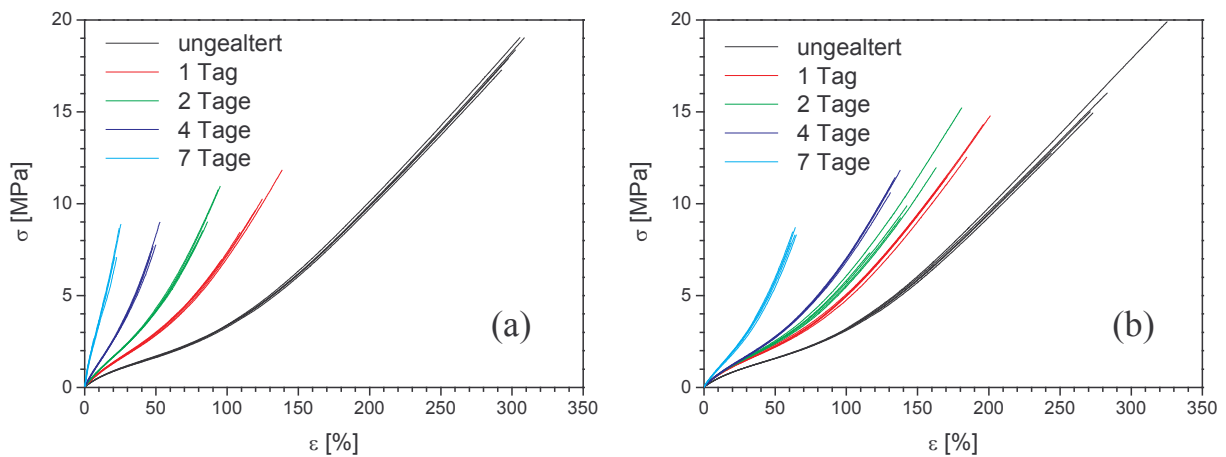


Abbildung 7.16: Spannungs-Dehnungskurven für die (a) konventionell und die (b) semieffizient vernetzten Varianten des rußgefüllten Styrolbutadienkautschuks mit Alterungsschutzmittel IPPD.

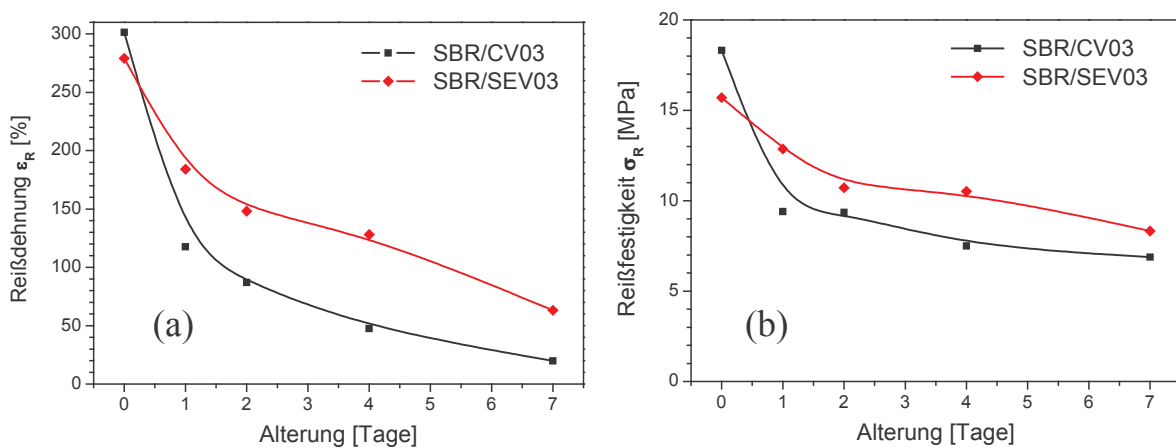


Abbildung 7.17: (a) Reißdehnung und (b) Reißfestigkeit in Abhängigkeit der thermischen Alterungsdauer jeweils für den konventionellen und den semieffizienten L-SBR mit Alterungsschutzmittel IPPD und 40 phr N330.

Eine übersichtliche Vergleichsmöglichkeit liefert Abbildung 7.17 mit der Darstellung der Reißdehnung und der Reißfestigkeit in Abhängigkeit der Alterungsdauer. Wie obig geschildert, liegt die Reißdehnung und auch die Reißfestigkeit für den ungealterten SBR/CV03 auf dem gleichen Niveau wie beim SBR/CV01. Der stärkste Abfall beider Materialparameter kann zwischen den ungealterten und den eintägig gealterten Proben festgestellt werden, und ist insbesondere für die Reißfestigkeit geringer als bei den SBR/CV01-Proben, die kein IPPD als Alterungsschutzmittel enthalten. Wie schon bei den SBR/CV01-Proben liegen die Reißdehnung und die Reißfestigkeit für den ungealterten SBR/CV03 oberhalb der Werte vom ungealterten SBR/SEV03. Mit der thermischen Alterung fallen diese beiden Materialparameter beim CV03 stärker und schneller als beim SEV03, so dass für alle gealterten Proben der SEV03 höhere Reißdehnungen und Reißfestigkeiten als der CV03 auf-

Die Berechnung des Volumenbruchs für den Ruß erfolgt nach Gleichung (4.1). Die schwarzen Symbole bezeichnen σ_{dc} für den VSL2525-0 mit 20, 40, 60 und 80 phr N330 (SBR/20 bis SBR/80). Der SBR/CV01 ist in der Mischungszusammensetzung mit dem SBR/40 identisch, und seine Leitfähigkeit liegt etwas oberhalb der vom SBR/40 (beide mit $\Phi_R = 0,166$). Diese Abweichung liegt in der Fehlertoleranz, wie die Abweichung beim VSL5025-0 mit 45 phr N330 ($\Phi_R = 0,181$) zeigt. Zudem wurden zwei Messmethoden verwendet: Gleichstrom-Messungen bei den drei Füllstoffreihen, dielektrische Messungen bei den vier CV/SEV-Varianten. Bei den letzteren Proben wurde die Leitfähigkeit σ' im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz und Raumtemperatur als Referenzwert festgelegt. Beim SBR/SEV01 liegt die Leitfähigkeit noch etwas höher, allerdings liegt diese Differenz zum SBR/CV01 ebenfalls in der möglichen Fehlertoleranz. Eine grundsätzlich höhere Leitfähigkeit bei den SEV-Elastomeren kann nicht ausgeschlossen werden, wie ein Vergleich zwischen SBR/CV03 und SBR/SEV03 in Abbildung 7.18 zeigt. Dies würde bedeuten, dass SEV-Elastomere geringere Lückenbreiten als entsprechende CV-Elastomere besitzen, die sich nur im Schwefel/Beschleuniger-Verhältnis unterscheiden. Eine derartige Vorstellung steht aber im Widerspruch zu den gemessenen Reißfestigkeiten aus Abbildung 7.13 bzw. Abbildung 7.17, bei denen die ungealterten CV-Elastomere immer höhere Werte aufweisen als die SEV-Elastomere. Daraus sollten für die CV-Elastomere stärkere Bindungen mit entsprechend geringeren Bindungsabständen zwischen den Rußaggregaten resultieren.

Obig wurde die Fragestellung angesprochen, ob bei den mit IPPD versehenen Elastomeren die Ruß-Konzentration unter die Perkolationsschwelle verschoben wird. Die Leitfähigkeitswerte für die ungealterten SBR/CV03- und SBR/SEV03-Proben (Raumtemperatur, Gleichstromplateau bei 0,1 Hz) in Abbildung 7.18 liegen unterhalb der schwarzen Kurve für die Konzentrationsreihe eines L-SBRs ohne Alterungsschutzmittel IPPD. Der unter Berücksichtigung der IPPD-Menge berechnete Volumenbruch für diese beiden Elastomere verschiebt sich nur unwesentlich von 0,166 nach 0,164. Bei dem hierfür verwendeten L-SBR der Sorte VSL2525-0 (schwarze Symbole) konnten leider keine Proben in dem relevanten Bereich von 35 bis 39 phr angefertigt werden, aber es standen Proben der Sorte VSL5025-0 (rote Symbole) zur Verfügung. Im Bereich zwischen 40 phr und 60 phr ergänzen sich die Leitfähigkeiten beider SBR-Sorten auffallend gut, was auf den großen Einfluss des identischen Füllstoffs (N330) in beiden Elastomeren schließen lässt. So ist es sehr wahrscheinlich, dass im Bereich der Perkolationsschwelle die schwarze Kurve für den VSL2525-0 eher dem VSL5025-0 folgt, als das sie hypothetisch weiter nach rechts verschoben ist und unmittelbar unterhalb von 40 phr abrupt abfällt. Damit ist es sehr unwahrscheinlich, dass die Volumenbrüche der Proben mit IPPD schon in der Perkolationsschwelle liegen. Auch der blau dargestellte EPDM der Sorte Keltan 512, der ebenfalls N330 als Füllstoff enthält, besitzt eine Perkolationsschwelle beim gleichen Volumenbruch wie der VSL5025-0 bzw. VSL2525-0. Oberhalb der Perkolationsschwelle ist beim EPDM ein weiterer nicht unerheblicher Anstieg zu erkennen, der stärker ausgeprägt ist, als bei den zwei SBR-Varianten VSL2525-0 und VSL5025-0. Anschließend erreicht die Leitfähigkeit ein Niveau von etwa 10^{-5} S/cm.

Der Anstieg der Leitfähigkeit σ_{dc} oberhalb der Perkolationsschwelle resultiert aus der steigenden Zahl an Leitungspfaden, die mit einer zunehmenden Menge an Ruß in der Elastomermatrix entstehen. Die Unterschiede beim Anstieg verdeutlichen, dass nicht nur der Volumenbruch und die Rußsorte die Höhe der Leitfähigkeit beeinflussen, sondern auch die Ruß-Dispersion und die Wechselwirkung zwischen Elastomer und Ruß. Eine mögliche Ursache für die niedrigere Leitfähigkeit bei

den zwei mit IPPD versehenen Elastomeren kann daher eine schlechtere Rußverteilung sein. Das jeweilige Masterbatch für die 01- und 03-Serie wurde zuerst im Innenmischer mit Ruß versehen, und erst später auf der Walze mit den Vernetzungschemikalien angereichert und in die Varianten CV und SEV geteilt. Dies erklärt, warum die CV- und SEV-Varianten eines Masterbatchs geringere Unterschiede in den Leitfähigkeiten aufweisen, als die Werte für die Masterbatch-Serien 01 und 03 zueinander.

7.2 Einfluss einer mechanischen Ermüdung auf die Leitfähigkeit

Im vorherigen Kapitel 7.1 wurde untersucht, welche Auswirkungen eine thermische Alterung im Wärmeschrank auf die Leitfähigkeit eines rußgefüllten Elastomers besitzt. Ein Rückgang der realen Leitfähigkeit σ' wurde gefunden, und die Fragestellung nach dem Zusammenhang zwischen harten und weichen Bindungen der primären Rußaggregate und der gemessenen Leitfähigkeit blieb offen. Ein Absinken der Leitfähigkeit mit der Alterung implementiert eine Zunahme der isolierenden Lückenbreite zwischen den leitfähigen Rußaggregaten. Hieraus resultiert die Annahme, dass bei größeren Lückenbreiten auch die Bindungen zwischen den Rußaggregaten schwächer sind. Um diesen Sachverhalt zu klären, sollen mechanisch gealterte Proben dielektrisch vermessen werden. Dieser Alterungsprozess wird auch Materialermüdung genannt.

Hierbei können zwei Arten der Schädigung auftreten: die der Bindungen zwischen den Füllstoffen und die der Polymermatrix. Bei einer Vordeformation werden die ursprünglich harten Bindungen zwischen den Rußaggregaten gebrochen, und relaxieren anschließend bei einer Entlastung der Probe zu weicheren Bindungen. Dieser Vorgang ist als Spannungserweichung bekannt, weil die weichen Bindungen eine geringere Festigkeit besitzen als die vormals harten Bindungen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Theorie liefert Kapitel 3.3.4. Für die Stärke der Spannungserweichung ist vor allem die Größe der Deformation verantwortlich. Dieser Ansatz soll im Kapitel 8 weiter verfolgt werden. Bei einer feststehenden Dehnung, für die folgenden Proben beträgt diese 30 %, sind nach wenigen Belastungszyklen die harten Bindungen zerbrochen und zu weicheren Bindungen relaxiert. Bei einer größeren Anzahl an Belastungszyklen, für die Messungen wurden 1000, 10000, 100000 und eine Million Zyklen gefahren, sind kaum noch harte Bindungen vorhanden. Weitere Schädigungen des Materials sollten aus der Elastomermatrix resultieren.

7.2.1 Variation der Rußmenge für einen vordeformierten Elastomer

Die erste Materialserie, die einer mechanischen Belastung unterzogen wird, verwendet VSL2525-0 als Elastomer und wurde mit Ruß N330 verstärkt. Es handelt sich um Proben aus der gleichen Herstellung wie die in Kapitel 7.1.1. Der Rußgehalt wurde von 20 bis 80 phr in 20er Schritten erhöht.

In Abbildung 7.19 (a) wird die reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit von der Temperatur für den SBR/20 dargestellt. Es wurde wieder mit 0,1 Hz eine Frequenz verwendet, bei der die gemessene Leitfähigkeit im Gleichstromplateau liegt. Neben der unbelasteten Probe werden die Messergebnisse von vier mechanisch vorbelasteten Proben gezeigt. Die Belastung lag bei 30 % Dehnung und einer Frequenz von 10 Hz. Mit 20 phr Ruß liegt dieses Material deutlich unterhalb der Perkolati-

onsschwelle, und es ergibt sich für alle fünf Kurven das typische Bild eines nichtleitenden Elastomers. σ' liegt bei einer Temperatur von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwischen 4 bis $5 \cdot 10^{-15}$ S/cm. Im Bereich des Glasübergangs findet sich ein lokales Maximum von σ' , wobei keine Veränderungen mit wachsender Zyklenzahl erkennbar sind. Auch die Gleichstromleitfähigkeit bei hohen Temperaturen, ausgelöst durch freie Ionen im Elastomer (siehe Kapitel 5), wird nicht wesentlich durch die mechanischen Belastungen beeinflusst. Unterhalb der Perkolationschwelle sind somit mittels der Leitfähigkeit keine Veränderungen nachweisbar. Für nichtleitende Elastomere ist eine Analyse der Permittivität sinnvoller, wie dies in Kapitel 5 und 6 mit Hilfe der Havriliak-Negami-Funktion geschehen ist. Dieser Weg soll hier aber nicht weiter verfolgt werden. Stattdessen sollen Füllgrade oberhalb der Perkolationschwelle betrachtet werden.

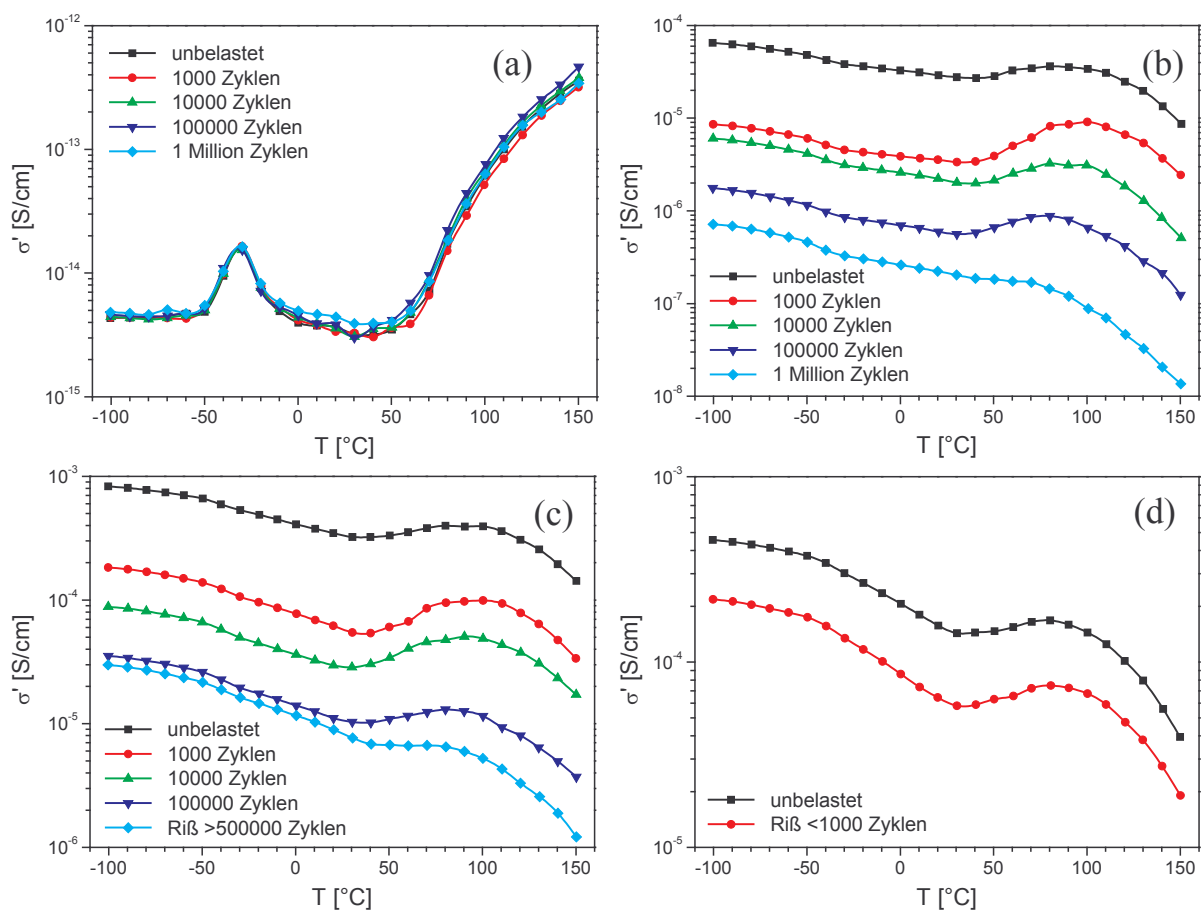


Abbildung 7.19: Reale Leitfähigkeit σ' nach mechanischen Belastungen der L-SBR-Proben des Typs VSL2525-0 in Abhängigkeit der Temperatur (Gleichstromplateau $0,1\text{ Hz}$): (a) SBR/20 (20 phr N330), (b) SBR/40 (40 phr N330), (c) SBR/60 (60 phr N330) und (d) SBR/80 (80 phr N330).

Der in Abbildung 7.19 (b) gezeigte SBR/40 mit 40 phr Ruß N330 liegt deutlich oberhalb der Perkolationschwelle. Für die unbelastete Probe ergibt sich eine reale Leitfähigkeit zwischen 10^{-4} und 10^{-5} S/cm. Anzumerken ist, dass die unbelastete Probe in der Zusammensetzung und Mischungsherstellung der ungealterten Probe aus Abbildung 7.4 (b) gleicht. Nur die Vulkanisation erfolgte ge-

trennt. Die Abweichung, die sich bei der Leitfähigkeit zwischen diesen zwei Proben ergibt, ist ein typisches Merkmal der Inhomogenität, und resultiert aus einer nicht immer gleichmäßigen Rußverteilung im Elastomer. Wesentlich ist aber der deutliche Rückgang der Leitfähigkeit mit steigender Zyklenzahl. Die größte Veränderung findet sich nach 1000 Zyklen, wobei σ' um etwa eine Dekade absinkt. Dies korreliert gut mit der Vorstellung, dass schon nach wenigen Zyklen Vorbelastung harte Bindungen zwischen den Rußaggregaten durch eine weichere Variante ersetzt werden. Die weiteren Schädigungen müssen daher aus dem eigentlichen Elastomer resultieren.

Auch für den SBR/60 in Abbildung 7.19 (c) ergibt sich das gleiche Bild. Die Leitfähigkeit σ' liegt wie erwartet wegen der größeren Anzahl der Leitungspfade, die bei 60 phr Ruß N330 möglich sind, höher als beim SBR/40. Dies gilt für die unbelastete Probe und auch alle zyklisch belasteten Proben. Interessanterweise ist die Abweichung der Leitfähigkeit in Bezug auf die ungealterte Probe aus Abbildung 7.4 (c) geringer als beim SBR/40. Dies zeigt deutlich den Einfluss der größeren Rußmenge. Der größte Rückgang von σ' kann bis 1000 Zyklen gefunden werden, und stimmt mit den obigen Ergebnissen für den SBR/40 überein. Mit einer weiter steigenden Zyklenzahl fällt σ' zunehmend ab. Anzumerken ist, dass die Proben für eine Million Zyklen zu früh gerissen sind. Die Materialermüdung führt somit zu einer Totalschädigung der Proben. Der Riss der Proben fand zwischen 200000 und 500000 Zyklen statt, wobei die präzise Anzahl der Zyklen wegen des automatischen Programmablaufs nicht feststellbar war.

Zu derartigen Ausfällen kam es auch beim SBR/80, der in Abbildung 7.19 (d) dargestellt ist. In diesem Fall sind alle Proben vor dem Erreichen von 1000 Zyklen gerissen. Dies ist eine Folge der Härte des Elastomers, resultierend aus dem hohen Füllstoffanteil von 80 phr Ruß. Aber auch hier kann ein deutlicher Rückgang der Leitfähigkeit gemessen werden. Interessanterweise kann bei allen Belastungsstufen der drei Füllstoffvarianten oberhalb der Perkolationschwelle der typische Übergang vom Elektronentunneln zum Elektronenhüpfen beobachtet werden.

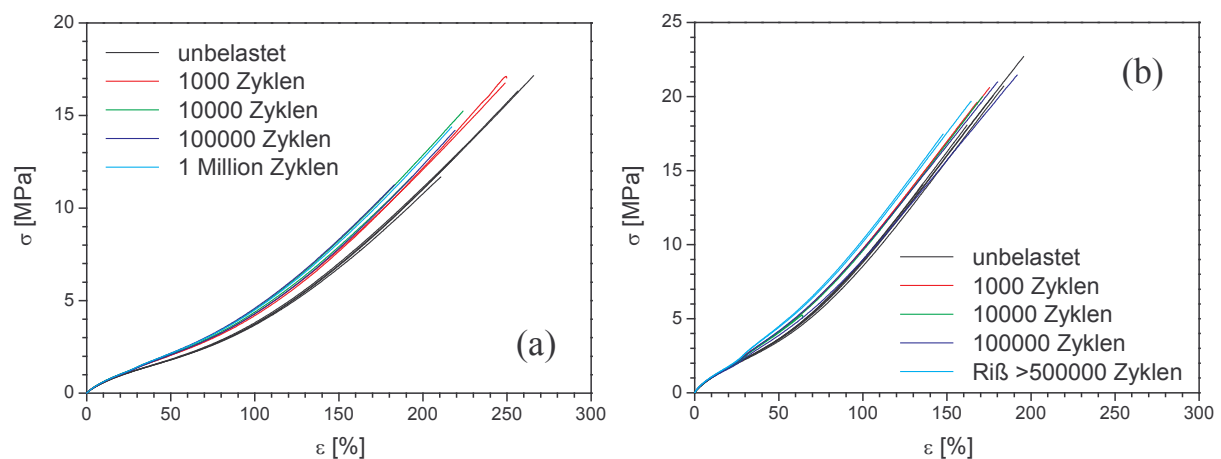


Abbildung 7.20: Spannungs-Dehnungskurven für (a) SBR/40 (VSL2525-0 mit 40 phr N330) und (b) SBR/60 (VSL2525-0 mit 60 phr N330).

Zusätzlich zu den dielektrischen Messungen wurden Spannungs-Dehnungskurven für die mechanisch vorbelasteten Proben aufgenommen. Hierzu wurden aus den vorbelasteten Proben S2-Stäbe

für die Zug-Dehnungsmessungen ausgestanzt. Aufgrund der aufwendigen mechanischen Vorbelastung standen nur je zwei S2-Stäbe pro Material und Belastungsstufe zur Verfügung. Auf die grafische Darstellung der Spannungs-Dehnungskurven für den SBR/20 und SBR/80 soll verzichtet werden, da der SBR/20 unterhalb der Perkolationsschwelle liegt und beim SBR/80 alle Proben vor der ersten Belastungsstufe von 1000 Zyklen gerissen sind. Dementsprechend werden in der obigen Abbildung 7.20 nur die relevanten Spannungs-Dehnungskurven für den (a) SBR/40 und den (b) SBR/60 gezeigt. Grafik (a) für den SBR/40 lässt eine leichte Zunahme der Kurvensteigung zwischen den unbelasteten und den mit 1000 Zyklen vorbelasteten Proben erkennen. Bei den übrigen drei Belastungsstufen liegen die Kurvenverläufe zu dicht zusammen, um eine eindeutige Tendenz feststellen zu können. Auch für den SBR/60 in Grafik (b) ist die Entwicklung der Kurvenverläufe nicht eindeutig, so liegen die Kurven der mit mehr als 500000 Zyklen mechanisch belasteten Proben (diese Proben sind wie obig beschrieben vor Erreichen der geplanten eine Million Zyklen gerissen) oberhalb der Kurvenverläufe der unbelasteten Proben. Die Zwischenstufen, insbesondere bei 100000 Zyklen, streuen sehr stark. Im Gegensatz zu den dielektrischen Messungen kann den Zug-Dehnungsmessungen keine verwertbare Information entnommen werden. Es könnte allenfalls auf eine relativ geringfügige Schädigung der Elastomermatrix geschlossen werden. Dem widerspricht aber der Riss der Proben im Falle des SBR/60.

Neben der vermutlichen Schädigung der Polymerketten stellt die Spannungserweichung der Füllstoffbindungen eine zweite Folge der mechanischen Deformation dar. Die Folgen der Spannungserweichung sind bis zur aktuellen Vordeformation, also in diesem Fall bei 30 %, zu finden. Für die anschließend durchgeführten Zug-Dehnungsmessungen wären die Auswirkungen oberhalb von 30 % Dehnung unerheblich. Für Leitfähigkeitsmessungen ist nur die Entwicklung der Lückenbreite, also des Abstands zwischen den leitfähigen primären Rußaggregaten entscheidend. Schon nach einem Zyklus wäre die größte Zahl der harten Bindungen gebrochen, und anschließend zu weichen Bindungen relaxiert (siehe Kapitel 3.3.5). Dies erklärt den starken Rückgang der Leitfähigkeit nach 1000 Zyklen Belastung. Allerdings konnte diese Entwicklung nicht bei allen Probenserien beobachtet werden, wie die folgende Variation des Vernetzungssystems zeigt.

7.2.2 Einfluss des Vernetzungssystems auf die reale Leitfähigkeit

Im vorherigen Kapitel konnte der Einfluss einer mechanischen Dauerbelastung auf die Leitfähigkeit eines rußgefüllten Elastomers gezeigt werden. Eine der Hauptursachen für diesen Effekt stellt die Spannungserweichung dar, dies wird insbesondere in Kapitel 8 untersucht. Eine weitere Ursache sollte in der Schädigung der Polymerketten zu finden sein, und vor allem nach sehr langen Dauerbelastungen auftreten. Hierzu werden zwei unterschiedlich vernetzte Elastomere untersucht.

Als erstes wird der auch in Kapitel 7.1.3 verwendete konventionell vernetzte L-SBR mit Alterungsmittel betrachtet. Es handelt sich um Proben aus der Mischung SBR/CV03. In Abbildung 7.21 (a) wird die reale Leitfähigkeit σ' der Proben in Abhängigkeit der Temperatur im Gleichstromplateau bei 0,1 Hz gezeigt. Der wesentlichste Unterschied im Vergleich zum SBR/40 aus Abbildung 7.19 liegt in einer Erhöhung von σ' nach den ersten 1000 Zyklen mechanischer Belastung. Danach sinkt die Leitfähigkeit σ' mit wachsender Zyklenzahl ab, wobei der größte Unterschied zwischen 10000 und 100000 Zyklen zu finden ist. Beim SBR/40 und auch den höheren Füllstoffkonzentrationen aus dieser Untersuchungsreihe ließ sich der erste starke Rückgang von σ' bei

der 1000er Probe gut mit der Spannungserweichung erklären, der zu größeren Lückenbreiten führen sollte. Dieser Effekt findet sich auch bei den Proben aus Kapitel 8.

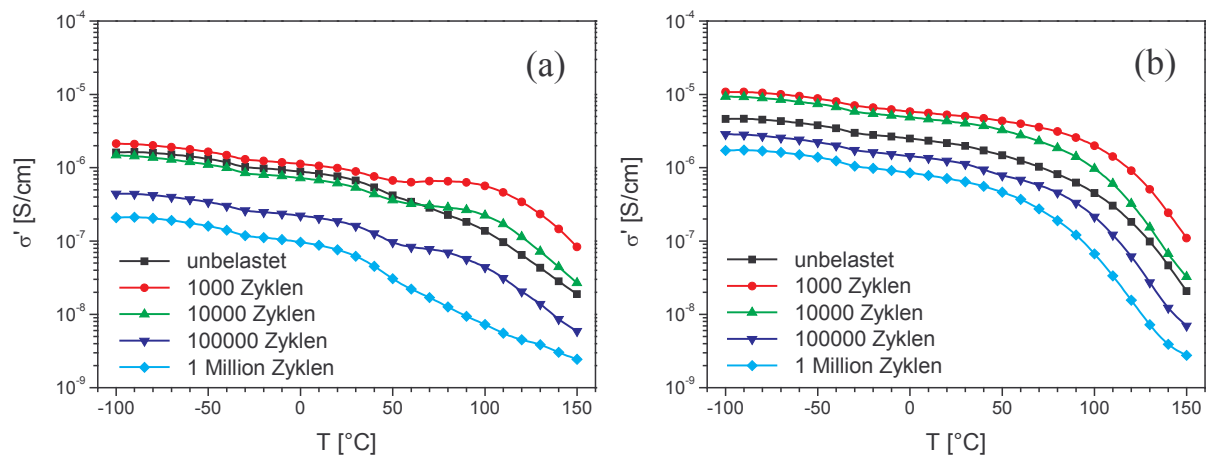


Abbildung 7.21: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für fünf Belastungsstufen des Elastomers SBR/CV03 (VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N330): (a) Messung an einer neuen Probe, (b) Wiederholungsmessung an der selben Probe im Anschluss der ersten Messung, so dass die Probe zwischen den Elektroden durch die erste Messung schon einmal auf 150 °C aufgeheizt war.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit nach kurzen Temperzeiten erklärt sich normalerweise durch eine Flockulation der leitfähigen Füllstoffaggregate in der Elastomermatrix [293]. Eine bessere Ruß-Dispersion erhöht die Zahl der Leitungspfade. Insbesondere im Bereich der Perkolationschwelle des rußgefüllten Elastomers kann dies massiv die Leitfähigkeit steigern. Für eine schlechtere Dispersion beim SBR/CV03 spricht die mit $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm erheblich niedrigere Leitfähigkeit, für den SBR/40 beträgt diese $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Der SBR/CV03 enthält zwar zusätzlich 1,5 phr IPPD, und hat somit einen etwas geringeren Volumenbruch. Allerdings sollte dies nicht diesen Unterschied für σ' auslösen, wie in Kapitel 7.1.3 ausgeführt wurde. Eine unterschiedliche Ruß-Dispersion erklärt eher die differenzierte Entwicklung der 1000er Proben. Ausgehend von einer sehr guten Dispersion beim SBR/40 tritt bei dessen 1000er Probe nur eine unerhebliche Flockulation auf. Nur die Folgen der Spannungserweichung beeinflussen σ' . Beim hier gezeigten SBR/CV03 führt die Flockulation zu einer erheblichen Verbesserung der Leitfähigkeit, und überlagert sich mit den Folgen der Lückenverbreiterung, die aus der Spannungserweichung resultiert.

In Abbildung 7.21 (b) werden den ersten Messungen die jeweiligen Wiederholungsmessungen gegenüber gestellt. Diese Messungen wurden an den selben Proben gleich im Anschluss nach der jeweiligen Erstmessung durchgeführt, wobei die Probe zwischenzeitlich in der Apparatur bzw. zwischen den Elektroden verblieb, so dass eine Beschädigung der Probe bei einer Entnahme ausgeschlossen werden kann. Häufig hafteten die Proben nach einer Messung sehr fest an den Elektroden, so dass sie nur unter Krafteinwirkung entfernt werden konnten. Zwar führt die Entnahme nicht zu sichtbaren äußeren Brüchen an den ca. 2 mm dicken, kreisförmigen Proben. Aber auch leichte Ver-

formungen, die bei der Lösung der Oberflächen von den Elektroden der Apparatur notwendig waren, können die innere Struktur beeinflussen und zu veränderten Leitfähigkeiten führen. Auf dieses Problem wird im Anhang eingegangen. Somit waren die Proben in Folge der ersten Messung bis auf 150 °C aufgeheizt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt worden.

Bei den auf diese Weise durchgeführten Wiederholungsmessungen liegt die Leitfähigkeit bei allen Belastungsstufen um gut eine Dekade oberhalb der Erstmessungen. Nur für die unbelastete Probe ist die Differenz geringer. Das gleiche Bild liefert Abbildung 7.22 (a) für den SBR/SEV03. Bei thermisch-oxidativen Alterungen, wie sie in Kapitel 7.1 durchgeführt worden sind, fällt die Leitfähigkeit aufgrund der Schädigung der Polymerketten ab. Das kurzfristige Tempern der Proben sollte dagegen zu einer besseren Rußverteilung und somit zu mehr Leitungspfaden im Elastomer führen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn ein Alterungsschutzmittel die thermisch-oxidative Schädigung der Polymerketten wirksam unterbindet. Der Vergleich zwischen SBR/CV01 (ohne Alterungsschutz, siehe Abbildung 7.8) und SBR/CV03 (mit Alterungsschutzmittel, siehe Abbildung 7.14) hat dies gezeigt. Dieser Effekt kann für die unbelasteten Proben auch in Abbildung 7.21 (b) und in Abbildung 7.22 (b) beobachtet werden. Die größere Differenz für σ' zwischen der ersten Messung und der Wiederholungsmessung an den deformierten Proben könnte dagegen aus einer zusätzlichen Heilung der Ruß-Ruß-Bindungen resultieren, die durch die Vordeformation zu weichen Bindungen relaxiert waren.

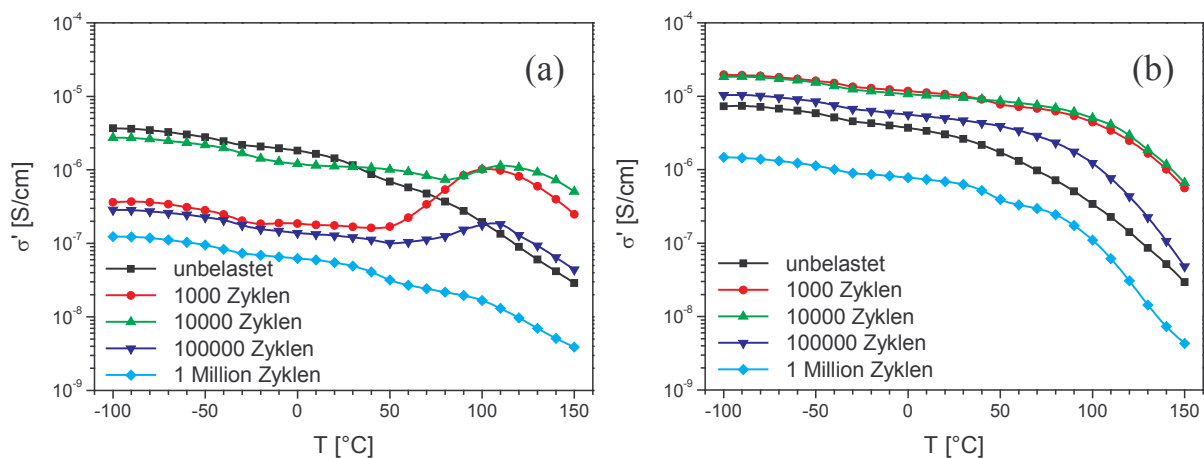


Abbildung 7.22: Reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur bei einer Frequenz von 0,1 Hz für fünf Belastungsstufen des Elastomers SBR/SEV03 (VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N330): (a) Messung an einer neuen Probe, (b) Wiederholungsmessung an der selben Probe im Anschluss der ersten Messung, so dass die Probe zwischen den Elektroden durch die erste Messung schon einmal auf 150 °C aufgeheizt war.

Beim semieffizienten Elastomer SBR/SEV03 in Abbildung 7.22 (a) fällt σ' wiederum schon nach 1000 Zyklen Belastung stark ab, um nach 10000 Zyklen fast auf das Niveau der unbelasteten Probe anzusteigen. Eine weitere Erhöhung der Zyklenzahl auf 100000 und eine Million hat ein Absinken von σ' zur Folge. Auffällig bei der 1000er Probe ist ein sehr ausgeprägtes lokales Maximum bei 100 °C. Auch bei 10000 und 100000 Zyklen kann ein lokales Maximum gefunden werden. Bei den unbelasteten Proben ist die Leitfähigkeit für den SBR/SEV03 nur etwas größer als beim konventio-

nellen SBR/CV03. Da beide Mischungen aus dem selben Masterbatch stammen, sollten große Dispersionsunterschiede unwahrscheinlich sein. Lokale Inhomogenitäten innerhalb einer vulkanisierten Platte, aus der die Proben entnommen wurden, können aber nicht ausgeschlossen werden.

Bei den Wiederholungsmessungen in Abbildung 7.22 (b), die der obig erläuterten Vorgehensweise entsprechen, liegen die Leitfähigkeiten für die mechanisch belasteten Proben mehr als eine Dekade höher als bei den Erstmessungen. Bei der 1000er Probe beträgt diese Differenz sogar fast zwei Dekaden. Bei den unbelasteten Proben ist dieser Unterschied erheblich geringer. Somit ergibt sich bei der Wiederholungsmessung für die 1000er Probe ein Anstieg von σ' bezüglich der unbelasteten Probe. Die 10000er Probe liegt fast auf dem Niveau wie die 1000er, um danach auf die Hälfte (100000 Zyklen) und dann noch mal um eine ganze Dekade der Leitfähigkeit abzusinken (1 Mio. Zyklen). Interessanterweise ist bei den Wiederholungsmessungen das lokale Maximum, das bei den Erstmessungen teilweise zu beobachten war, nicht mehr vorhanden. Dieses Phänomen findet sich auch beim SBR/CV03. Ob die Ursache an der Flockulation oder an einer Heilung der Ruß-Ruß-Bindungen liegt, kann anhand dieser Messungen nicht beurteilt werden, da die unbelasteten Proben auch bei der Erstmessung kein lokales Maximum aufweisen.

7.3 Interpretation und Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass insbesondere die thermische Alterung einen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit eines rußgefüllten Elastomers besitzt. Als Elastomer wurde, den vorhergehenden Untersuchungen folgend, wieder ein L-SBR des Typs VSL2525-0 gewählt. Dieses wurde in einer ersten Untersuchungsreihe mit unterschiedlichen Anteilen an Ruß versehen. Der Füllgrad unterhalb der Perkolationsschwelle zeigte erwartungsgemäß ein Isolatorverhalten. Bei einem Füllgrad knapp oberhalb der Perkolationsschwelle (40 phr Rußanteil) konnte ein deutlicher Abfall der Leitfähigkeit mit der thermisch-oxidativen Alterung beobachtet werden. Dieser Rückgang verringerte sich mit zunehmendem Rußanteil und war bei 80 phr Ruß nicht mehr nachweisbar. Somit besitzt die Füllstoffmenge einen entscheidenden Anteil an diesem Effekt. Die Leitfähigkeit wird maßgeblich durch die Lücken zwischen den leitfähigen Rußaggregaten beeinflusst und nur im geringen Umfang durch den internen Ladungstransport in den Rußaggregaten. Ein Absinken der Leitfähigkeit ist somit ein eindeutiger Hinweis für die Zunahme der Lückenbreite, die sukzessive den quantenmechanischen Ladungstransport erschwert. Unter Berücksichtigung der exponentiellen Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit der Elektronen von der Breite der Potentialbarriere können somit schon geringe Veränderungen beim Abstand der Rußpartikel nachgewiesen werden. Dies erklärt die besonders prägnante Wirkung knapp oberhalb der Perkolationsschwelle. Höhere Füllgrade, wie z.B. bei 80 phr, besitzen generell eine geringere Lückenbreite zwischen den Rußaggregaten, wie ein Vergleich der Leitfähigkeit von Elastomeren mit unterschiedlicher Rußmenge zeigte.

Diesen Erkenntnissen folgend, wurden für die weiteren Untersuchungen nur Proben mit 40 phr Ruß, die somit knapp oberhalb der Perkolationsschwelle liegen, verwendet. Der Ruß an sich ist nicht anfällig für eine thermische Alterung, somit kommt nur das umgebende Elastomer als Ursache für die veränderte Leitfähigkeit in Frage. Den Ergebnissen aus Kapitel 6 folgend, wurden unterschiedlich

alterungsanfällige Vernetzungssysteme verwendet. Dies geschah auch unter der Einbeziehung von Alterungsschutzmitteln. Diese Untersuchungen zeigten, dass eine Korrelation zwischen der Stärke des Abfalls der Leitfähigkeit und der Anfälligkeit des Elastomers für thermische Alterungen besteht. Ein sehr resistentes Material zeigte einen signifikant geringeren Rückgang der Leitfähigkeit. Die Veränderungen beim Ladungstransport, und damit der mittleren Lückenbreite, erwiesen sich somit als eine unmittelbare Folge der veränderten Materialeigenschaften des thermisch gealterten Elastomers. Interessanterweise konnte ein zweiter Effekt bei diesen Messungen nachgewiesen werden, der sich in einem Wiederanstieg der Leitfähigkeit nach langen Alterungszeiten äußert. Somit müssen zwei Prozesse für die Entwicklung der Leitfähigkeit verantwortlich sein. Während der thermischen Alterung bei 120 °C im Wärmeschrank dehnt sich die Probe, und somit werden auch die Lücken zwischen den Rußaggregaten gestreckt. In diesem Zustand altert die Probe, aus polysulfidischen Schwefelbrücken entstehen nach und nach monosulfidische Schwefelbrücken mit einer wachsenden Zahl an Netzknoten, und zudem werden die Polymerketten verkürzt. Dies konnte in Kapitel 6.5 dargelegt werden. Die dort geschilderte Zunahme des Vernetzungsmoduls geht einher mit der Versprödung des Polymers, die zudem mit dem Rückgang der Reißfestigkeit beobachtet werden konnte. Bei der Entnahme der Probe aus dem Wärmeschrank kühlt die Probe ab, und kann ihre ursprüngliche Größe wieder annehmen. Allerdings sollte auch die Netzknotendichte im sogenannten Bound-Rubber, der die Rußaggregate umschließt, angewachsen sein. Dies hätte zur Folge, dass bei der Abkühlung der Probe die Verhakung der Netzknoten eine vollständige Rücknahme der Streckung zwischen den Rußaggregaten verhindert. Die Lückenbreite nimmt deshalb zu, und genau ein solcher Effekt konnte durch die sinkende Leitfähigkeit beobachtet werden. Neben der Zunahme der Netzknoten im Elastomer erfolgt mit der thermischen Alterung auch eine Verkürzung der Polymerketten. Kürzere Polymerketten müssten dementsprechend auch eine geringere Schicht an vorhandenen Bound-Rubber um den Füllstoff zur Folge haben. Geringere Lückenbreiten und eine steigende Leitfähigkeit wären das Resultat. Die Überlagerung dieser beiden Prozesse liefert eine Erklärung für die Entwicklung der Leitfähigkeit mit der thermischen Alterung. Eine Bestätigung kann in der Korrelation zwischen der Zunahme des Vernetzungsmoduls und dem Abfall der Leitfähigkeit gefunden werden. Für den schwefelreichen L-SBR waren beide Entwicklungen am stärksten, und für den schwefelarmen L-SBR mit Alterungsschutzmittel am geringsten ausgeprägt.

Auch bei einer mechanischen Materialermüdung konnte ein Rückgang der Leitfähigkeit gefunden werden. Die Stärke war allerdings nicht derart signifikant wie bei den thermisch gealterten Proben, zudem stieg die Leitfähigkeit auch nach extrem hohen Deformationszyklen nicht wieder an. Im Gegensatz zur thermisch-oxidativen Alterung können bei der Materialermüdung andere Ursachen für die Leitfähigkeitsänderung vermutet werden. Die hierbei nicht eindeutige Entwicklung deutet auf sehr komplexe Prozesse hin. Flockulation der Rußaggregate im Elastomer, Bruch von harten und Reaggregation zu weichen Füllstoffbindungen und die mechanische Schädigung der Polymerketten können je nach Probe unterschiedlich stark auftreten. Zudem erwärmen sich die Proben bei einer mechanischen Deformation, so dass ebenfalls die obig aufgeführten thermisch-oxidativen Prozesse parallel im Elastomer stattfinden.

8 Untersuchungen an deformierten Proben

Der Schwerpunkt des folgenden Kapitels liegt in der Untersuchung des Relaxationsverhaltens der Füllstoffbindungen nach einer mechanischen Deformation. Verwendet wurden hierfür hantelförmige Proben. In Kapitel 7.2 konnte gezeigt werden, dass die mechanische Vordeformation einer Probe eine niedrigere Leitfähigkeit zur Folge hat. Eine relevante Ursache für diese Entwicklung kann in der Spannungserweichung, die auch als Mullins-Effekt bekannt ist, angenommen werden. Hierzu sollen zuerst quasistatische Messungen an Hantelprüfkörpern ausgeübt, und anschließend mit dem gewonnenen Datenmaterial die Füllstoffkopplung an das Polymer für Proben mit verschiedenen Rußanteilen berechnet werden.

Nach den in Kapitel 3.3 vorgestellten Modellen zerbrechen und reaggregieren die Bindungen zwischen den Füllstoffaggregaten während einer zyklischen Deformation. Diese Entwicklung soll mittels mechanischer und elektrischer Messung untersucht werden, um die resultierenden Relaxationszeiten für die jeweiligen rußgefüllten Elastomere ermitteln zu können. Nicht nur das Relaxationsverhalten eines rußgefüllten Elastomers wirft interessante Fragen auf. Auch der Zeitpunkt der maximalen Schädigung eines Elastomers kann mit Leitfähigkeitsmessungen näher bestimmt werden. Spannungs-Dehnungsmessungen erlauben nur eine eindimensionale Betrachtung der Deformationsfolgen, während elektrische Messungen die Bindungsabstände in alle drei Raumrichtungen berücksichtigen.

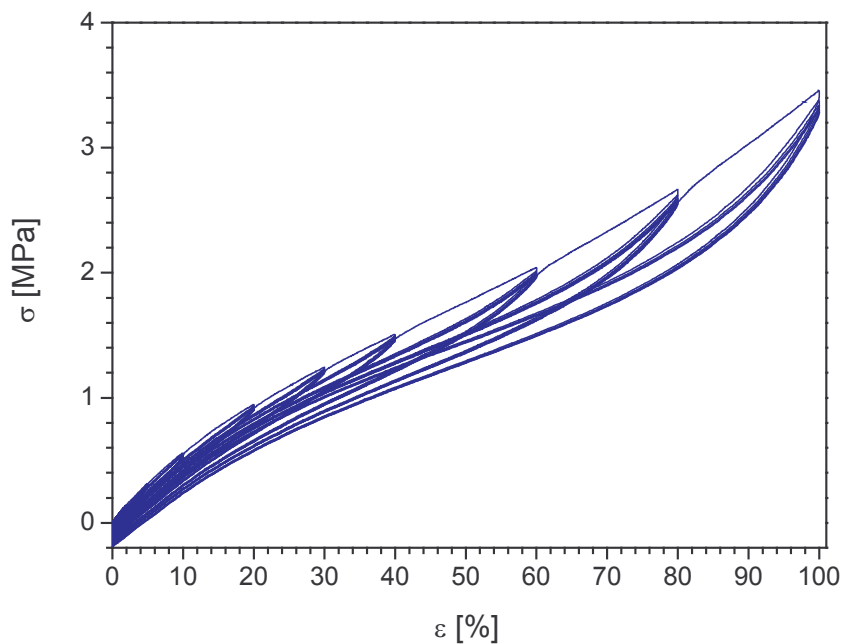


Abbildung 8.1: Multihysteresekurve am Beispiel des SBR/40 (VSL2525-0 mit 40 phr N330). Die Probe wurde jeweils fünfmal bis zu jeder Dehnungsstufe gezogen.

8.1 *Quasistatische Messungen an Hantelprüfkörpern*

Ein wesentlicher Aspekt zum Verständnis des Relaxationsverhaltens der Füllstoffbindungen liegt im zyklischen Bruch und der anschließenden Reaggregation der Füllstoffbindungen. Mittels Multi-hysterese-Messungen können diese Effekte analysiert und materialspezifische Parameter ermittelt werden. Abbildung 8.1 zeigt am Beispiel eines mit 40 phr Ruß N330 gefüllten Styrolbutadienkautschuks des Typs VSL2525-0 den typischen Kurvenverlauf der gemessenen Spannung in Abhängigkeit der Dehnung. Hierzu wurde die Hantelprobe jeweils fünfmal bis zu einer definierten Dehnung belastet und anschließend entlastet. Als Dehnungsstufen wurden in diesem Beispiel 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 und 100 % verwendet. Bei der jeweils ersten Deformation bis zu einer bestimmten Dehnungsstufe liegt die mechanische Spannungskurve deutlich oberhalb den bei späteren Deformationen gemessenen Kurvenverläufen. Dieses als Mullins-Effekt bezeichnete Verhalten erklärt sich durch das Zerbrechen der ursprünglichen Füllstoff-Füllstoff-Bindungen, die eine größere Zugfestigkeit aufweisen, als die reaggregierten Bindungen (siehe Kapitel 3.3.4). Bei weiteren Deformationen unterhalb der alten Vorbelastung folgt der Kurvenverlauf einem Hystereseverhalten. Die bei der Entlastung der Probe entstehenden weicheren Bindungen brechen und reaggregieren in einem zyklischen Verlauf. Die Aufwärtszyklen, bei den die Cluster brechen, liegen deutlich oberhalb der Abwärtszyklen. Beim Überschreiten der bisherigen Vordeformation folgt die Kurve wieder dem Verlauf einer unbelasteten Probe, wobei dieser zumeist etwas niedriger liegt, als bei einer klassischen Spannungs-Dehnungskurve ohne zyklische Vorbelastung.

8.1.1 *Anwendung des Röhrenmodells bei verschiedenen Füllstoffmengen*

Der Verlauf der Hysteresekurven wird durch vielfältige Einflüsse festgelegt, wie z.B. Elastomer, Füllstofftyp und -menge. Für die Bestimmung der daraus resultierenden materialspezifischen Parameter wird zumeist der fünfte Auf- und Abwärtszyklus betrachtet, da ab dieser Anzahl an Vordeformationen das Hystereseverhalten relativ stabil ist. Weitere Zyklen weisen nur noch einen geringen Rückgang der mechanischen Spannung σ auf, was sichtbar mit der Vorstellung des Bruchs der ursprünglich harten Bindungen bei der ersten Deformation und der anschließenden Neubildung von weicheren Bindungen bei der Entlastung der Probe korreliert.

Im Folgenden sollen, mittels des in Kapitel 3.3 vorgestellten Röhrenmodells, Parameter exemplarisch für einen Styrolbutadienkautschuk (VSL2525-0) mit verschiedenen Füllstoffanteilen ermittelt werden. Verwendet werden Rußanteile von 40, 60 und 80 phr N330. Die Rezepturen der Mischungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. In Abbildung 8.2 wird die Kurvenanpassung am Beispiel der Mischung SBR/40 gezeigt. Wie auch in Abbildung 8.1 wird die Spannung σ in MPa gegen die Dehnung in Prozent aufgetragen. Um eine bessere Übersicht zu ermöglichen, wird nur jeder zwanzigste Messpunkt als schwarzer Kreis gezeigt. Die Anpassungskurven sind rot gezeichnet und wurden aus der Gleichung (3.89) für die freie Energiedichte hergeleitet, in die Gleichung (3.94) für die hydrodynamische Verstärkung durch die Ruß-Cluster einfließt. Hierbei berücksichtigt die Gleichung (3.95) insbesondere den Einfluss von vorkonditionierten Proben auf den Verstärkungsfaktor X . Die Ableitung der freien Energiedichte nach dem Deformationsverhältnis λ_{μ} folgt Gleichung (3.108) und wurde für die in diesem Kapitel verwendete Fitfunktion von J. Meier berechnet und

implementiert. Eine genauere Schilderung der zu berücksichtigenden Modellvorstellungen erfolgte in Kapitel 3.3.6 und kann auch in der Fachliteratur [210] gefunden werden. Alle zwanzig Kurven, jeweils eine Auf- und Abwärtskurve für die zehn Dehnungsstufen, wurden gleichzeitig angepasst. Diese Methode hat sich zwar als aufwendiger erwiesen, und ist bei einzelnen Anpassungskurven ungenauer als Einzelfits, dies zeigt sich insbesondere für die Dehnungskurven mit 80 % und 100 % in Abbildung 8.2, allerdings ermöglicht diese Vorgehensweise die Bestimmung von dehnungsunabhängigen Materialparametern, wie z.B. der Vernetzungsmodul G_c und der topologische Behinderungsmodul G_e .

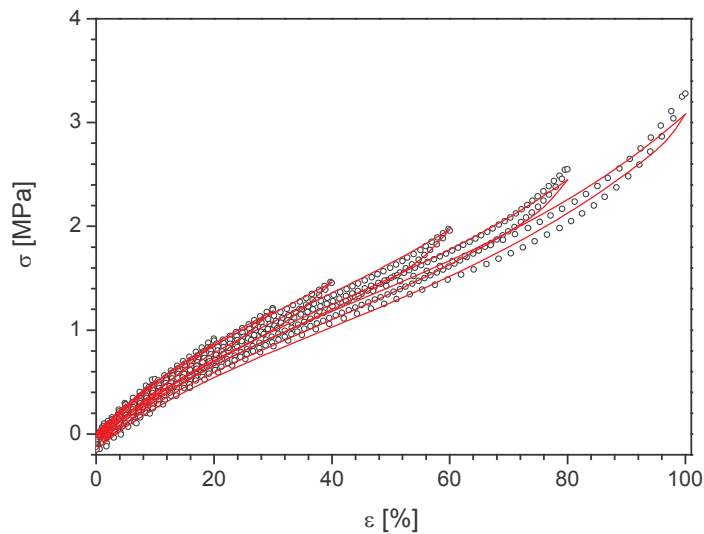


Abbildung 8.2: Kurvenfits mit dem erweiterten Röhrenmodell am Beispiel des SBR/40 (VSL2525-0 mit 40 phr N330).

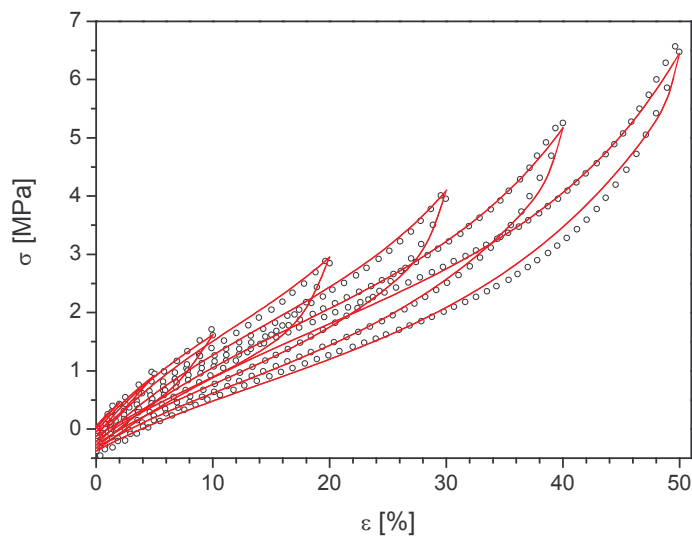


Abbildung 8.3: Kurvenfits mit dem erweiterten Röhrenmodell am Beispiel des SBR/80 (VSL2525-0 mit 80 phr N330).

Für den SBR/60 konnten die gleichen Dehnungsstufen wie beim SBR/40 verwendet werden. Mit wachsendem Füllstoffgrad steigt allerdings nicht nur die gemessene Spannung σ je Dehnungsstufe an, wie ein Vergleich zwischen Abbildung 8.2 für 40 phr und Abbildung 8.3 für 80 phr Ruß N330 zeigt, sondern der Probenbruch tritt bei weit niedrigeren Dehnungen auf. Dies resultiert aus der höheren Steifigkeit der füllstoffreicheren Proben. Beim SBR/80 war dies bei etwa 50 % der Fall, so dass auf die 60, 80 und 100 % Stufen verzichtet werden musste. Zusätzlich wurde hier die 50 % Stufe verwendet, somit standen acht Dehnungsstufen für die Analyse zur Verfügung.

Bei den Kurvenanpassungen wurde der topologische Behinderungsmodul G_e fest gewählt. Es sind verschiedene Ansätze für G_e möglich. Der Arbeit von M. Klüppel et al. [228] folgend kann G_e für einen L-SBR auf 0,2 gesetzt werden. Dieser Zahlenwert folgt aus dem Ansatz, dass der topologische Behinderungsmodul ungefähr die Hälfte des viskoelastischen Plateaumoduls beträgt. Einen weiteren Ansatz liefert der topologische Behinderungsmodul G_e aus Tabelle 6.5, wo die in Kapitel 6.5.3 ermittelten Parameter für einen füllstofflosen L-SBR aufgelistet sind. Dieses G_e ist mit 0,34 MPa nicht unerheblich größer als das bisher verwendete G_e von 0,2 MPa, und wurde für die anschließenden Analysen verwendet. Neben dem Vernetzungsmodul G_c wird ein gemeinsamer Parameter für die Anzahl der statistischen Kettensegmente n_e zwischen zwei aufeinander folgenden Verhakungen der Polymerketten und dem Einfangfaktor T_e ermittelt.

Weitere Parameter sind die Bindungsfestigkeit s_v der undeformierten Füllstoffcluster und die Bindungsfestigkeit s_d der durch Vordeformationen geschädigten Cluster. x_0 ist die relative Clustergröße und $\Phi_{F,eff}$ der effektive Füllstoffanteil. Zusätzlich wird aus der beigemischten Rußmenge der Füllstoffanteil Φ_F berechnet. Die Füllstoffanteile können zwischen null (ohne Füllstoff) und eins (nur Füllstoff) liegen. Nicht aufgeführt wird in Tabelle 8.1 der Korrekturfaktor c , der nur für das Elastomer mit 40 phr N330 frei bestimmt wurde. Der so ermittelte Wert für c von 1,7 ist ebenfalls für die höheren Füllstoffanteile verwendet worden.

Tabelle 8.1: Materialparameter nach dem Röhrenmodell für ein festes G_e von 0,34 MPa.

Material	N330 [phr]	G_e [MPa]	G_c [MPa]	n_e/T_e	s_v [MPa]	s_d [MPa]	x_0	$\Phi_{F,eff}$	Φ_F
SBR/40	40	0,34	0,847	22,56	65,15	11,93	5,305	0,182	0,179
SBR/60	60	0,34	1,096	21,38	67,99	16,60	6,063	0,309	0,246
SBR/80	80	0,34	1,755	11,76	92,94	27,92	7,181	0,341	0,303

Der Vernetzungsmodul G_c kann für einen L-SBR mit 40 phr N330 bei einem Wert von etwa 0,85 MPa ermittelt werden. Im Vergleich dazu konnte für den füllstofflosen L-SBR in Kapitel 6.5.3 ein G_c von 0,33 MPa bestimmt werden. Diese Zunahme begründet sich in der Oberflächenanbindung der freien Polymerketten an die Füllstoffaggregate [296]. Mit wachsendem Füllstoffanteil kann in Tabelle 8.1 eine Zunahme von G_c gefunden werden. Aus einer größeren Rußmenge resultiert eine größere Gesamtoberfläche und somit eine höhere Zahl an Anbindungen freier Polymerketten. Die Tendenz korreliert mit den Ergebnissen von Luo et al. [296], allerdings sind die in Tabelle 8.1 gefundenen Zahlenwerte erheblich größer. Hierzu ist anzumerken, dass in der Arbeit von Luo et al. Ruß N220 und nicht wie hier N330 als Füllstoff verwendet wurde. Die feinere Aggregatstruktur und kleinere Partikelgröße von N220 hat eine größere Gesamtoberfläche des Füllstoffs im Vergleich zum N330 zur Folge. Somit sollten eigentlich beim N220 größere Werte für G_c zu erwarten sein. Dass dies nicht der Fall ist, liegt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit am Parameter n_e / T_e . In der

Arbeit von Luo wurde ein Vorläufermodell der hier verwendeten Fitfunktion verwendet, so dass der Parameter n_e / T_e fest auf 100 gesetzt werden musste, während hier dieser Parameter freigegeben wurde. Für den SBR/40 konnte der Parameter n_e / T_e als ca. 23 ermittelt werden, und sinkt zudem mit wachsender Rußmenge ab. Der ermittelte Wert liegt für alle Proben erheblich niedriger als 100. Für den ungefüllten L-SBR (siehe SBR/CV02 aus Tabelle 6.5) konnte dagegen ein n_e / T_e von 109 gefunden werden. Der Parameter n_e / T_e ist somit abhängig von der Rußmenge im Elastomer.

Die Festigkeit der undeformierten Bindung s_v liegt erwartungsgemäß oberhalb der Festigkeit der geschädigten Bindung s_d , wobei mit zunehmendem Rußanteil im Elastomer s_v und s_d ansteigen. Insbesondere zwischen 60 und 80 phr Ruß ist dies der Fall, wie Tabelle 8.1 zeigt. Für die auf die Partikelgröße bezogene relative Clustergröße x_0 des Füllstoffs kann ein deutlicher Anstieg beobachtet werden. Das aus den Anpassungskurven ermittelte $\Phi_{F,\text{eff}}$ erweist sich bei allen Proben als höher, als das aus dem verwendeten Rußanteil berechnete Φ_F erwarten lässt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass beim Φ_F nur der eigentliche Rußanteil einfließt, der in Kapitel 3.2.3 beschriebene Bound-Rubber, aber vor allem der sogenannte “occluded rubber” werden nicht eingerechnet. Bei Letzterem handelt es sich um innerhalb der Füllstoffstrukturen eingeschlossenes Elastomer. Der Anteil des “occluded rubber” hängt stark von den Verzweigungen der Füllstoffaggregate ab. Sehr fein strukturierte Aggregate können einen erheblich größeren Anteil des Elastomers einschließen, als sehr kompakte Varianten. Auch die relative Clustergröße x_0 sollte Einfluss auf den effektiven Füllstoffanteil besitzen.

8.1.2 Berechnung der Kopplung von den Polymerketten an den Füllstoff

Im Gegensatz zu Elastomeren ohne Füllstoff addiert sich der Vernetzungsmodul G_c bei den hier untersuchten rußgefüllten Elastomeren aus zwei Komponenten. Die erste Komponente, als $G_{c,p}$ bezeichnet, beschreibt die Wirkung der Vernetzung zwischen den Polymerketten. Entsprechend Gleichung (3.101) kann dieser Anteil durch die mechanisch wirksame Kettendichte v_{mech} berechnet, und unter der Berücksichtigung des Füllstoffanteils hergeleitet werden:

$$G_{c,p} = (1 - \Phi_F) \cdot A_c \cdot v_{\text{mech}} \cdot k_B \cdot T \quad (8.1)$$

Um den Polymeranteil zu bestimmen, wurde der berechnete Füllstoffanteil Φ_F und nicht der effektive Füllstoffanteil $\Phi_{F,\text{eff}}$ subtrahiert. Die Differenz der beiden Anteile Φ_F und $\Phi_{F,\text{eff}}$ besteht ebenfalls aus Polymer, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Ob das in die Füllstoffstrukturen eingeschlossene Polymer einen unterschiedlichen Beitrag zum $G_{c,p}$ liefert, wird hier ausgeklammert. Weitere Bestandteile der Gleichung sind ein Mikrostrukturfaktor A_c , die Boltzmann-Konstante k_B und die absolute Temperatur T .

Die zweite Komponente beruht auf der zusätzlichen Wirkung des Füllstoffs und der daraus resultierenden Kopplung der Polymerketten an die Füllstoffoberfläche. Die hier mit $G_{c,pf}$ gekennzeichnete Komponente konnte den Angaben aus [296] folgend als

$$G_{c,pf} = \Phi_F \cdot v_{pf} \cdot k_B \cdot T \quad (8.2)$$

festgelegt werden.

Entsprechend der Nomenklatur von v_{mech} kann v_{pf} als mechanisch wirksame Kopplungsdichte bezeichnet werden. Somit gilt für das aus den Multihysterese-Messungen bestimmte G_c :

$$G_c = G_{c,p} + G_{c,pf} \quad (8.3)$$

Die Komponente $G_{c,p}$ kann aus dem in Tabelle 6.5 aufgelisteten v_{mech} des füllstofflosen Elastomers des Typs VSL2525-0 berechnet werden. Unter Verwendung der Gleichungen (8.2) und (8.3) folgt die Dichte v_{pf} aus dem Parameter G_c . Mit der spezifischen Oberfläche S_f und der spezifischen Dichte ρ_f ergibt sich der mittlere Abstand b_{pf} zweier benachbarter Polymer-Füllstoff-Kopplungen als [296]:

$$b_{\text{pf}} \approx \sqrt{\frac{S_f \cdot \rho_f}{v_{\text{pf}}}} \quad (8.4)$$

Für die spezifische Oberfläche S_f von Ruß N330 wurde $80 \text{ m}^2/\text{g}$ [195] und für die spezifische Dichte ρ_f von Ruß $1,80 \text{ g}/\text{cm}^3$ [71] verwendet. Für die Berechnung der Polymer-Füllstoff-Kopplungsparameter wurden die Vernetzungsmodule G_c aus Tabelle 8.1 verwendet, die mit einem festen topologischen Behinderungsmodul G_e von $0,34 \text{ MPa}$ ermittelt worden sind.

Tabelle 8.2 Polymer-Füllstoff-Kopplungsparameter für Füllstoffanteile Φ_F .

Material	Φ_F	G_c [MPa]	$G_{c,p}$ [MPa]	$G_{c,pf}$ [MPa]	v_{pf} [nm^{-3}]	b_{pf} [nm]
SBR/40	0,179	0,847	0,269	0,578	0,79	0,43
SBR/60	0,246	1,096	0,247	0,849	0,85	0,41
SBR/80	0,303	1,755	0,228	1,527	1,24	0,34

Tabelle 8.2 listet die gefundenen Ergebnisse auf. Der Anteil $G_{c,p}$ aus der Vernetzung der Polymerketten untereinander, wurde mit einem v_{mech} von $0,12 \text{ nm}^{-3}$ (Tabelle 6.5) berechnet. Mit steigendem Füllstoffanteil verringert sich der Polymeranteil in der Probe, so dass auch $G_{c,p}$ entsprechend absinkt. Aus Gleichung (8.3) folgt $G_{c,pf}$ als Anteil der Polymer-Füllstoff-Kopplung. Dieser Wert steigt mit wachsendem Füllstoffanteil deutlich an, von $0,58 \text{ MPa}$ bei 40 phr Ruß N330, auf $0,85 \text{ MPa}$ bei 60 phr N330 und schließlich auf $1,53 \text{ MPa}$ bei 80 phr N330. Dies spiegelt den dominierenden Einfluss der Polymer-Füllstoff-Kopplung innerhalb des Vernetzungsmoduls G_c wieder. Im Vergleich dazu konnte in Kapitel 6.5.3 für einen L-SBR ohne Füllstoff ein G_c von $0,33 \text{ MPa}$ gefunden werden. Dies entspricht $G_{c,p}$, da ohne verstärkenden Füllstoff $G_{c,pf}$ null beträgt. Auffallend ist der sehr starke Anstieg von $G_{c,pf}$ bei der Probe SBR/80.

Abbildung 8.4 zeigt einen Vergleich der Entwicklung des Vernetzungsmoduls G_c und des Kopplungsmoduls $G_{c,pf}$ mit der mechanischen Spannung $\sigma_{40\%}$ bei 40 % Dehnung. Alle Datensätze sind gegenüber des dimensionslosen Füllstoffanteils Φ_F aufgetragen. Nicht nur die beiden Module G_c und $G_{c,pf}$ zeigen einen starken Anstieg zwischen der SBR/60- und SBR/80-Probe. Auch die mechanische Spannung $\sigma_{40\%}$ besitzt hier ihren größten Zuwachs. Die Dehnung bei 40 % wurde deshalb gewählt, da für diese Dehnung bei allen vier Messungen entsprechende Daten vorliegen. Bemerkenswert ist die gute Korrelation zwischen $\sigma_{40\%}$ und $G_{c,pf}$. Dies weist auf den engen Zusammenhang zwischen der Polymer-Füllstoff-Kopplung und der verstärkenden Wirkung des Füllstoffs für die mechanische Spannung hin.

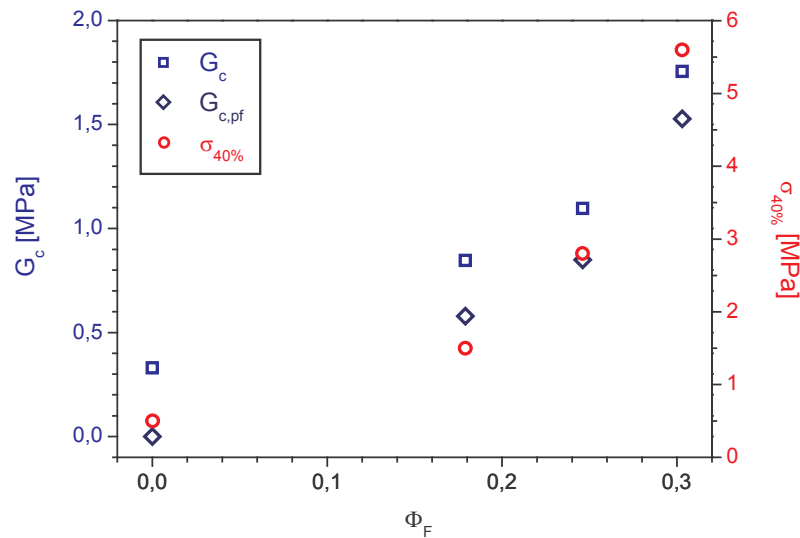


Abbildung 8.4: Vernetzungsmodul G_c , Kopplungsmodul $G_{c,pf}$ und die mechanische Spannung $\sigma_{40\%}$ (40 % Dehnung) versus dem berechneten Füllstoffanteil Φ_F .

Aus Gleichung (8.2) folgt die Kopplungsdichte v_{pf} und nach Gleichung (8.4) der mittlere Abstand b_{pf} der Polymer-Füllstoff-Kopplungen auf der Rußoberfläche. Für SBR/40 und SBR/60 sind die Abstände mit 0,43 und 0,41 nm sehr stabil. Der SBR/80 liegt mit 0,34 nm bei einer Abweichung von 25 %, dies ist bei dieser Analyseverfahren ein akzeptabler Toleranzbereich, so dass die Messungen einen einheitlichen Abstand zwischen den Kopplungen zu bestätigen scheinen. Eine Abhängigkeit der Kopplungsabstände besteht von der Füllstoffart (Ruß, Silica) und deren Oberflächenaktivität, nicht aber vom Anteil des Füllstoffs [296]. Für die Proben mit 40 und 60 phr Ruß N330 zeigen die durchgeführten Analysen eine sehr präzise Übereinstimmung zu dieser Annahme. Die in Tabelle 8.2 aufgelisteten mittleren Abstände sind mit ca. 0,42 nm (Mittelwert für 40 und 60 phr N330) kleiner als die von Luo et al. [296] mit 1,2 nm (für N220). Die Ursache hierfür liegt an dem neueren Modell, das hier verwendet wurde.

8.1.3 Auswirkung der quasistatischen Deformation auf den ohmschen Widerstand

Neben der Analyse der Spannungsdehnungskurven liefern Gleichstrom-Messungen weitere Informationen zum Aufbau des verstärkenden Rußnetzwerks im Elastomer. Dazu wurde entsprechend des Versuchsaufbaus aus Kapitel 4.3.5 ein Gleichstrom während der Deformation durch die hantelförmige Probe geleitet.

Als Beispiel, um die Auswirkungen einer Probendeformation auf den Widerstand R zu demonstrieren, wird ein EPDM mit 40 phr Ruß N330 als leitfähiger Füllstoff verwendet. Für die Versuchsdurchführung war eine relativ kleine Spannung von 0,1 V ausreichend.

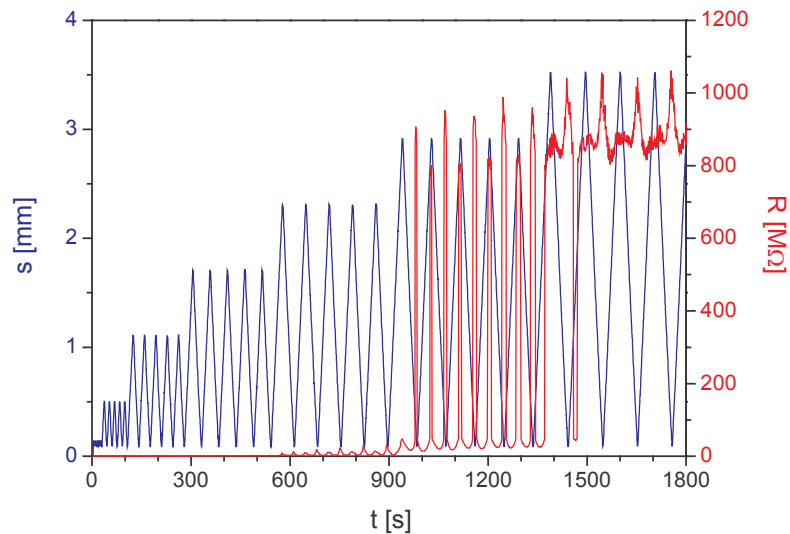


Abbildung 8.5: Gegenüberstellung des Dehnungswegs s und des gemessenen ohmschen Widerstands R in Abhängigkeit der Zeit t für einen EPDM mit 40 phr Ruß N330.

In Abbildung 8.5 wird die Probendeformation in Form des Dehnungswegs s in Abhängigkeit der Zeit t aufgetragen. Parallel dazu ist der gemessene elektrische Widerstand R dargestellt. Die Deformation entspricht der beschriebenen Multihysterese-Messung, allerdings wurden andere Dehnungsstufen verwendet. Aufgrund der gleichmäßigen Dehnungsgeschwindigkeit der Probe von 10 mm/min bei der Deformation und der anschließenden Entlastung variiert die Periodendauer der Dehnungszyklen für die verschiedenen Stufen beträchtlich. Die fünf Zyklen der 1 % Dehnung zu Beginn der Messung sind nur schwer zu erkennen. Daher werden in Abbildung 8.6 explizit die ersten 300 Sekunden der Messung als Ausschnitt gezeigt. Es folgen jeweils fünf Dehnungen bis 5, 10, 20, 15, 20, 25 und 30 %. Deutlich ist die Zunahme der Periodendauer je Zyklus bei den verschiedenen Dehnungsstufen zu erkennen. Anzumerken ist, dass die Dehnungslänge s die Zunahme des Abstands zwischen zwei Messmarkierungen wiedergibt. Der Gleichstrom fließt dagegen durch die komplette hantelförmige Probe, inklusive der nur geringfügig deformierten Hantelköpfe, die der Befestigung der Probe in den Halterungen der Zugmaschine dienen. Auffällig ist in Abbildung 8.6 (und in Abbildung 8.5), dass die Dehnungslänge s nach der ersten Deformation nicht wieder den Nullpunkt erreicht. Die Ursachen hierfür ist vermutlich im optischen Aufnehmer der Zugmaschine zu finden.

Die Betrachtung von Abbildung 8.6 zeigt für die ersten 30 Sekunden der Messung keine auffällige Beeinflussung des elektrischen Widerstands R durch die Deformation. Somit scheint eine 1 % Dehnung nicht wesentlich den Widerstand des Materials zu verändern. Da diese Messungen nur einen ersten Überblick liefern sollen, wurde auf eine Umrechnung in den spezifischen Widerstand verzichtet. Eine Dehnung der Probe führt aufgrund des vorausgesetzten konstanten Volumens nicht nur zu einer Verlängerung, sondern bewirkt auch einen geringeren Durchmesser. Allein dadurch sollte eine Zunahme des elektrischen Widerstands resultieren. Die Zunahme bei der 5 % Dehnung könnte hierdurch erklärt werden. Allerdings kann bei der 10 % Dehnung zwischen 110 und 290 Sekunden in Abbildung 8.6, aber auch bei 15 % und 20 % (der Bereich von ca. 600 bis 900 Sekunden) in

Abbildung 8.5 ein Anstieg des Widerstands jeweils bei der Dehnung und der Entlastung gefunden werden. Bemerkenswert ist der starke Anstieg des elektrischen Widerstands ab der 25 % Dehnung. Ein Vergleich zwischen der ersten Dehnung auf 25 % (bei ca. 950 Sek.) und der ersten Entlastung (bei ca. 990 Sek.) zeigt den Effekt, dass nicht bei der ersten Dehnung, sondern bei der ersten Entlastung der Widerstand massiv ansteigt. Bei der zweiten Dehnung auf 25 % und auch den folgenden Dehnungen wird ebenfalls ein höherer Widerstand erreicht. Zudem bleibt dieser immer geringer als bei der Entlastung der Probe. Die Ursachen sollen in Kapitel 8.3 untersucht werden.

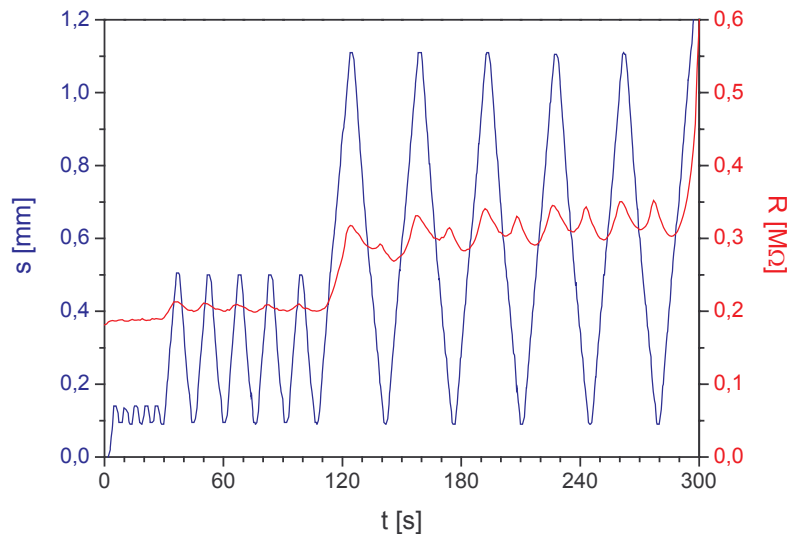


Abbildung 8.6: Ausschnitt der ersten 300 Sekunden Messzeit aus Abbildung 8.5.

8.2 Analyse dynamischer Relaxationsprozesse

Die Untersuchungen in Kapitel 7.2 konnten eine Veränderung der Leitfähigkeit nach einer mechanischen Deformation zeigen. Eine wichtige Ergänzung zu diesen statischen Messungen an den vordeformierten Proben brachten die Gleichstrom-Messungen in Kapitel 8.1.3. Diese parallel zur Deformation durchgeführten Gleichstrom-Messungen konnten eine deutliche Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der aktuellen Verformung der Probe nachweisen. Jeweils bei beiden Bewegungsrichtungen, Deformation und Entlastung der Probe, konnte ein Anstieg des ohmschen Widerstands beobachtet werden. Zwischenzeitlich erfolgte eine Relaxation des Widerstands und damit der Füllstoffbindungen (siehe Abbildung 8.6). Dieser Relaxationsprozess soll hinsichtlich seiner mechanischen und elektrischen Auswirkungen näher betrachtet werden.

Abbildung 8.7 zeigt die mechanischen Aspekte bei der Versuchsdurchführung. Die kleine, eingeschobene Grafik beschreibt den Verlauf der Dehnung in Abhängigkeit der Versuchsdauer. Um eine mechanische Vordeformation zu erreichen, wird der Hantelprüfkörper fünfmal auf 60 % gedehnt. Dies stellt sicher, dass alle harten Bindungen zwischen den Rußaggregaten gebrochen sind, soweit sie oberhalb einer definierten Clustergröße liegen. Im weiteren Verlauf der Messung wird die Han-

tel in der Deformationsphase auf 20, 40 und 60 % gedehnt, und verbleibt für jeweils 10 Minuten bei dieser Dehnungsstufe. Die selbe Prozedur erfolgt in der Entlastungsphase bei 40, 20 und 0 %. Die Relaxation der mechanischen Spannung σ zeigt sich bei allen sechs Haltezeiten als leichter Rückgang in der Deformationsphase (obere Kennlinie) und leichter Anstieg (von oben kommender Kurvenverlauf) in der Entlastungsphase (untere Kennlinie).

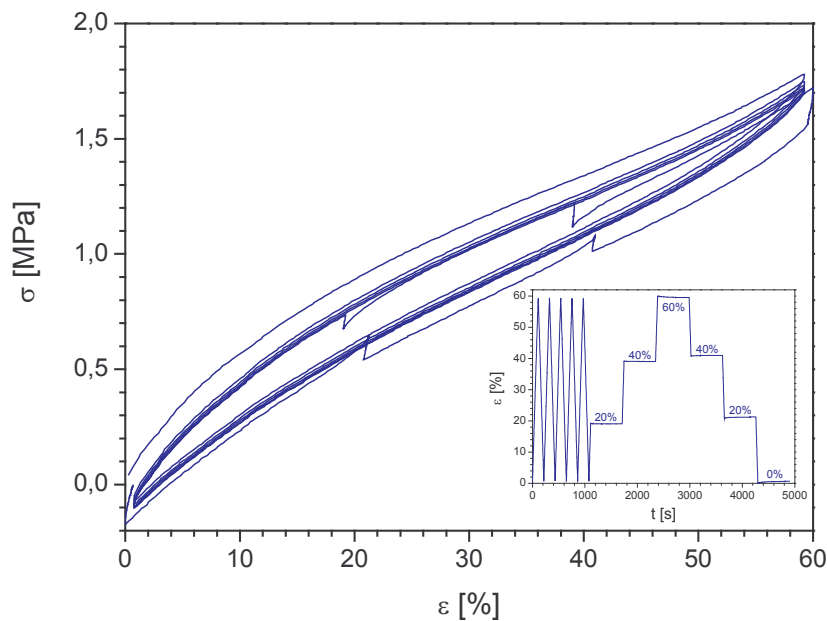


Abbildung 8.7: Spannungs-Dehnungskurve mit jeweils 10 Minuten Relaxationsdauer für einen Hantelprüfkörper aus L-SBR (VSL2525-0) mit 40 phr N220 (SBR/40).

8.2.1 Einfluss der Füllstoffmenge auf den spezifischen Widerstand des Elastomers

Als Voruntersuchung wurde der Gleichstrom durch eine Hantelprobe im statischen Zustand gemessen. Die Messung erfolgte vor dem Einbau der Probe in die Zugmaschine und den daraus resultierenden möglichen Schädigungen. Der spezifische Widerstand ρ wurde nach Gleichung (4.8) berechnet und ist in Tabelle 8.3 für alle drei untersuchten Rußanteile aufgelistet.

Tabelle 8.3: Ohmscher und spezifischer Widerstand für rußgefüllte Hantelprüfkörper aus Styrolbutadienkautschuk (VSL2525-0) mit Ruß des Typs N220.

Probe	N220 [phr]	R_{Hantel} [Ω]	ρ_{Hantel} [Ωm]	R_{Kopf} [Ω]	R_{Steg} [Ω]
SBR/40	40	6110	29,02	591	4927
SBR/60	60	538	2,56	52	434
SBR/80	80	114	0,54	11	92

Der spezifische Widerstand der Hantel ρ_{Hantel} sinkt mit wachsendem Rußanteil ab. Insbesondere zwischen 40 und 60 phr N220 ist der Rückgang des spezifischen Widerstands signifikant. Im Gegensatz zu den in Tabelle 4.5 beschriebenen Mischungen enthalten die Proben aus Tabelle 8.3 Ruß

N220, der eine kleinere Partikelgröße besitzt als N330. Mittels des spezifischen Widerstands kann der Widerstand für den Hantelkopf und den Hantelsteg berechnet werden. Die beiden Hantelköpfe dienen zur Befestigung der Probe in der Zugmaschine. Die Deformation wird somit vor allem auf den dazwischen liegenden Steg ausgeübt.

Die ursprüngliche Intention sah nur die Verwendung von Proben aus L-SBR mit Ruß N330 vor. Tabelle 8.4 listet die Messergebnisse für diese Probenreihe und einiger weiterer Hantelprüfkörper auf. Die bei den statischen Messungen gefundenen Widerstandswerte sind deutlich höher als die aus Tabelle 8.3. Insbesondere der SBR/40 (N330-Variante) liegt mit etwa $2 \text{ M}\Omega$ auf dem dreißigfachen Niveau.

Durch den offenen Versuchsaufbau und der notwendigen Isolierung zwischen Probe und Zugmaschine konnten keine zu hohen Spannungen verwendet werden. In der Regel wurde 10 Volt und bei hochgefüllten Proben ein Volt aufgrund der maximalen Stromaufnahme der Messapparatur genutzt. Während der Deformation stieg der elektrische Widerstand beim SBR/40 (N330-Variante) auf bis zu $100 \text{ G}\Omega$ an, was einem Stromfluss von $0,1 \text{ pA}$ entspricht. Dies führte zu starken Fluktuationen im Kurvenverlauf. Der SBR/80 erwies sich bei beiden Füllstoffvarianten (N220 und N330) als zu steif und brach während der Vordeformation. Somit stehen für die Untersuchungen des Relaxationsverhaltens nur die N220-Varianten vom SBR/40 und SBR/60 zur Verfügung.

Gute Ergebnisse lieferten auch der EPDM/40 und NBR/50. Bei Letzterem ist dies trotz des sehr hohen Widerstands von knapp $1,4 \text{ M}\Omega$ bei der statischen Messung der Fall. Allerdings lag das Maximum bei der dynamischen Messung nur bei $1 \text{ G}\Omega$. Dies weist auf den starken Einfluss des Polymers hin, in wie weit der spezifische Widerstand während einer Deformation verändert wird.

Tabelle 8.4: Ohmscher und spezifischer Widerstand für rußgefüllte Hantelprüfkörper aus verschiedenen Elastomeren mit Ruß des Typs N330.

Probe	N330 [phr]	$R_{\text{Hantel}} [\Omega]$	$\rho_{\text{Hantel}} [\Omega\text{m}]$	$R_{\text{Kopf}} [\Omega]$	$R_{\text{Steg}} [\Omega]$
SBR/40	40	2156000	10241,00	208628	1738568
SBR/60	60	16150	76,71	1563	13023
SBR/80	80	8053	38,25	779	6494
EPDM/40	40	5011	23,80	485	4041
NBR/40	40	14161000	67264,75	1370307	11419228
NBR/50	50	1364000	6479,00	131989	1099910

8.2.2 Kombination der mechanischen und elektrischen Messungen

Nach dem Einbau der Hantel in die Zugmaschine konnten mittels der mechanischen Messung die aktuelle Dehnung ε und die ausgeübte mechanische Spannung σ gemessen werden.

Parallel dazu erfolgte die Messung des elektrischen Stroms I bei einer festen Spannung U (10 V bei 40 phr N220, bzw. 1 V bei 60 phr N220). Um aus dem nun bekannten elektrischen Widerstand R der Hantel den spezifischen Widerstand ermitteln zu können, muss die aktuelle Probengeometrie bekannt sein. Dazu muss die Zeitachse der mechanischen und der elektrischen Messung korrelieren. Eine Anpassung der beiden Zeitachsen war notwendig, da die mechanischen und elektrischen Messungen aus technischen Gründen auf getrennten Rechnern aufgenommen werden mussten. Als Nullpunkt diente die Zeit der ersten ausgeübten Deformation. Dieser Zeitpunkt sollte mit der ersten auf-

tretenden Veränderung beim elektrischen Widerstand korrelieren. Somit kann dem Widerstand R eine Dehnung und die aktuelle Länge des Hantelstegs zugeordnet werden.

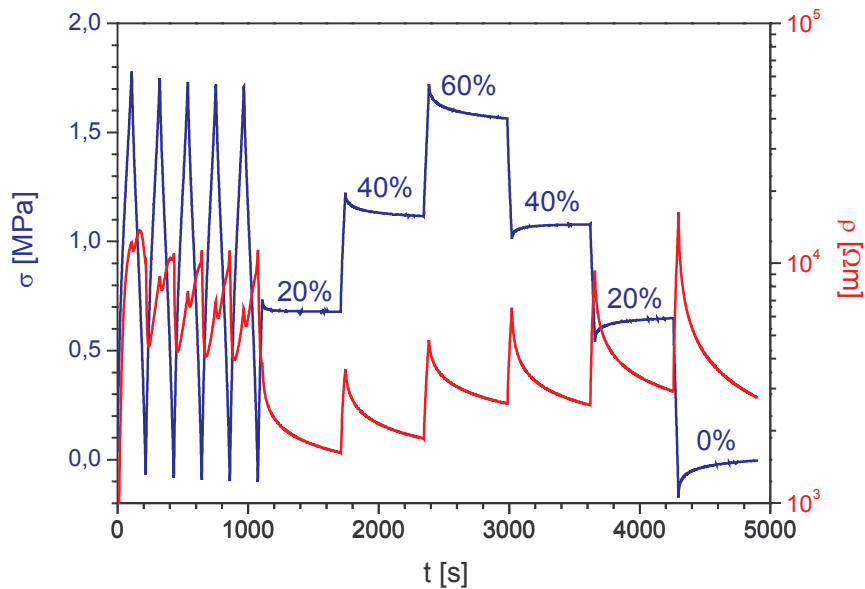


Abbildung 8.8: Mechanische Spannung σ und spezifischer Widerstand ρ für einen Styrolbutadienkautschuk mit 40 phr N220 (SBR/40) in Abhängigkeit der Messdauer.

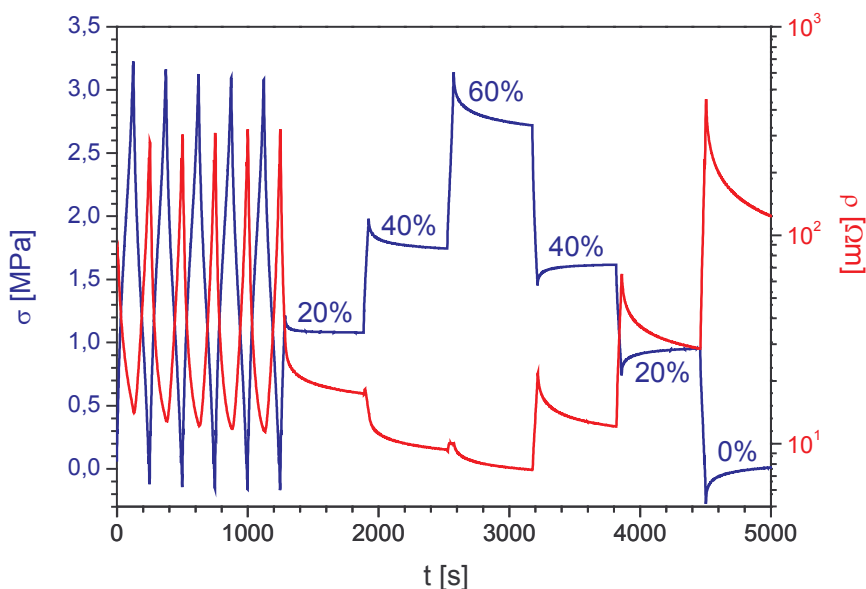


Abbildung 8.9: Mechanische Spannung σ und spezifischer Widerstand ρ für einen Styrolbutadienkautschuk mit 60 phr N220 (SBR/60) in Abhängigkeit der Messdauer.

Bei einer dynamischen Messung kann der spezifische Widerstand ρ_H nicht einfach nach Gleichung (4.8) berechnet werden. Mehrere Gesichtspunkte müssen in die Umrechnung einfließen. Es stellte

sich heraus, dass der Widerstand R nach dem Probeneinbau mehr als eine Dekade oberhalb der Werte aus dem Vortest (Tabelle 8.3) lag. Eine Schädigung der Hantel und damit der Füllstoffbindungen kann beim Probeneinbau kaum vermieden werden. Insbesondere zeigt dies, wie sensibel der elektrische Strom auf derartig leichte Schädigungen reagiert.

Ausgehend von der Probengeometrie, sollten die Hantelköpfe nur in einem erheblich geringeren Maße von dieser Schädigung betroffen sein als der Hantelsteg zwischen den beiden Köpfen. Dementsprechend müssen nun zwei unterschiedliche spezifische Widerstände in der Hantel angenommen werden. Da diese nicht näher zu spezifizieren sind, wurde in einer Näherung der spezifische Widerstand in den Hantelköpfen beim Einbau, aber vor allem auch bei der späteren Messung, als konstant betrachtet. Dies ist nicht vollständig korrekt, da bei der Deformation auch Kräfte auf die Hantelköpfe ausgeübt werden. Die erheblich größeren Deformationen und damit Schädigungen treten aber im Steg auf, so dass diese Vereinfachung keinen zu großen Fehler implizieren sollte.

Die Berechnung des spezifischen Widerstands in der Belastungszone, also dem Hantelsteg, erfolgt diesem Ansatz entsprechend nur aus dem Widerstand im Hantelsteg. Hierzu wird vom gemessenen Gesamtwiderstand der jeweilige Widerstand R_{Kopf} aus Tabelle 8.3 subtrahiert:

$$R_{\text{Steg}} = R_{\text{Hantel}} - 2 \cdot R_{\text{Kopf}} \quad (8.5)$$

Der für die Messung relevante spezifische Widerstand ρ kann nun aus dem konstanten Volumen V_s des Stegs und der aktuellen Dehnung l_s {siehe Gleichung (4.9)} berechnet werden:

$$\rho = \frac{V_s}{l_s^2} \cdot R_{\text{Steg}} \quad (8.6)$$

Die Ergebnisse für die N220-Variante vom SBR/40 werden in Abbildung 8.8 gezeigt, wobei die mechanische Spannung σ und der spezifische Widerstand ρ in Abhängigkeit der Messzeit dargestellt sind. Beide Relaxationsprozesse, bei der blauen mechanischen Spannungskurve und bei der roten Kennlinie des spezifischen Widerstands, sind deutlich zu erkennen. Der spezifische Widerstand ρ ist logarithmisch aufgetragen, der Relaxationsprozess tritt hier erheblich stärker auf als bei der mechanischen Spannung σ . Bei der Spannungskurve kann ein Absinken von σ in der Entlastungsphase beobachtet werden, so dass bis auf den Relaxationsprozess bei einer festen Dehnung eine stufenartige Entwicklung der mechanischen Spannung sichtbar ist. Ein Rückgang der Spannung σ ist die logische und bekannte Konsequenz der Probenentlastung. Anders ist das Verhalten beim spezifischen Widerstand ρ . Auch beim Rückgang der Dehnung steigt ρ an, und nur die jeweils zehn Minuten dauernden Relaxationsphasen bringen ein Absinken von ρ mit sich.

Ein vergleichbares Bild liefert die N220-Variante vom SBR/60 in Abbildung 8.9. Die blaue mechanische Spannungslinie zeigt das bekannte Verhalten, bei der roten Kurve des spezifischen Widerstands ist dagegen ein Absinken von ρ in der Dehnungsphase zu erkennen. Erst bei der Entlastung auf 40, 20 und 0 % findet sich ein signifikanter Zuwachs von ρ . Hierbei wird jeweils der Beginn der Relaxation betrachtet.

8.2.3 Analyse des mechanischen Relaxationsverhaltens

Um das Relaxationsverhalten der obig aufgeführten Proben untersuchen zu können, wird die Entwicklung der mechanischen Spannung während der Haltezeit betrachtet. In der zehn Minuten dauernden Haltephase bleibt die Dehnung konstant und die Spannung relaxiert. Dies geschieht für die Aufwärtsphase bei 20, 40 und 60 %, und für die Abwärtsphase bei 40, 20 und 0 %. Mit steigender Dehnung liegt, resultierend aus der größeren Deformation, die Spannung bei höheren Beträgen und sinkt entsprechend bei der Entlastung wieder ab. Auffällig sind die unterschiedlichen Relaxationsrichtungen. Bei den drei Relaxationen in der Aufwärtsphase, die nach einer Erhöhung der Dehnung erfolgen, sinkt die mechanische Spannung in den folgenden Haltephasen ab.

Umgekehrt ist die Entwicklung in der Abwärtsphase, hier kann ein Anstieg der Spannung mit fortschreitender Relaxationsdauer beobachtet werden. Die Erklärung liegt in den unterschiedlichen Spannungsbeiträgen. In der Aufwärtsphase brechen Füllstoffbindungen, die in Zugrichtung liegen. Aufgrund der Vordeformation bis 60 % sind dies nur weiche Bindungen. Während der Relaxationsphase bei 20 und 40 % bricht eine weitere Anzahl der weichen Füllstoff-Füllstoff-Bindungen, bei 60 % kann auch der Bruch der ursprünglichen Bindungen, die eine höhere Festigkeit aufweisen, zum Rückgang der gemessenen Spannung σ beitragen. In der Abwärtsphase werden die Probe und somit die Bindungen in Zugrichtung zwischen den primären Rußaggregaten zwar entlastet, allerdings liefern nun die Bindungen in den lateralen Richtungen einen negativen Beitrag zur ausgeübten Spannung. In den Haltephasen bei 40 und 20 %, und insbesondere nach der völligen Entlastung der Probe bei 0 % Dehnung, brechen weitere laterale Bindungen, so dass der negative Spannungsbeitrag sinkt und die Gesamtspannung steigt.

Nur der Bruch der Ruß-Ruß-Bindungen, nicht aber deren Reaggregation, ist mechanisch aktiv wirksam. Während der Haltephase können zwar Bindungen in Zugrichtung reaggregieren, dies geschieht aber im gedehnten Zustand, so dass diese keinen Beitrag liefern können. Erst eine erneute Dehnung über diese Deformation hinaus, lässt auch diese Bindungen mechanisch aktiv werden.

Zur weitergehenden Analyse soll eine einfache Relaxationsgleichung verwendet werden:

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \sum_{i=1}^2 \sigma_{0,i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{R,i}}} \quad (8.7)$$

Neben der Zeit t , einer Relaxationszeit $\tau_{R,1}$ für kurze und einer Relaxationszeit $\tau_{R,2}$ für längere Zeiträume, fließt der Grenzwert der mechanischen Spannung σ_{∞} für unendliche Zeiten und die jeweilige Stärke der Relaxationsprozesse $\sigma_{0,1}$ und $\sigma_{0,2}$ in die Gleichung ein.

Beispiele für die Anwendung von Gleichung (8.7) zeigt Abbildung 8.10. Die gemessene mechanische Spannung σ wird in Abhängigkeit der Messdauer aufgetragen. In Grafik (a) ist die Entwicklung der Relaxation bei 20 % und in Grafik (b) bei 60 % Dehnung während der Aufwärtsphase dargestellt. Zwei Beispiele für die Abwärts- bzw. Entlastungsphase sind die Grafiken (c) für 40 % und (d) für 0 % Dehnung. Die schwarzen Symbole zeigen die gemessenen Werte und die roten Kennli-

nien die Anpassungskurven. Die gefundenen Parameter der Relaxationsprozesse werden in Tabelle 8.5 für die sechs Dehnungsstufen der beiden Proben SBR/40 und SBR/60 aufgeführt.

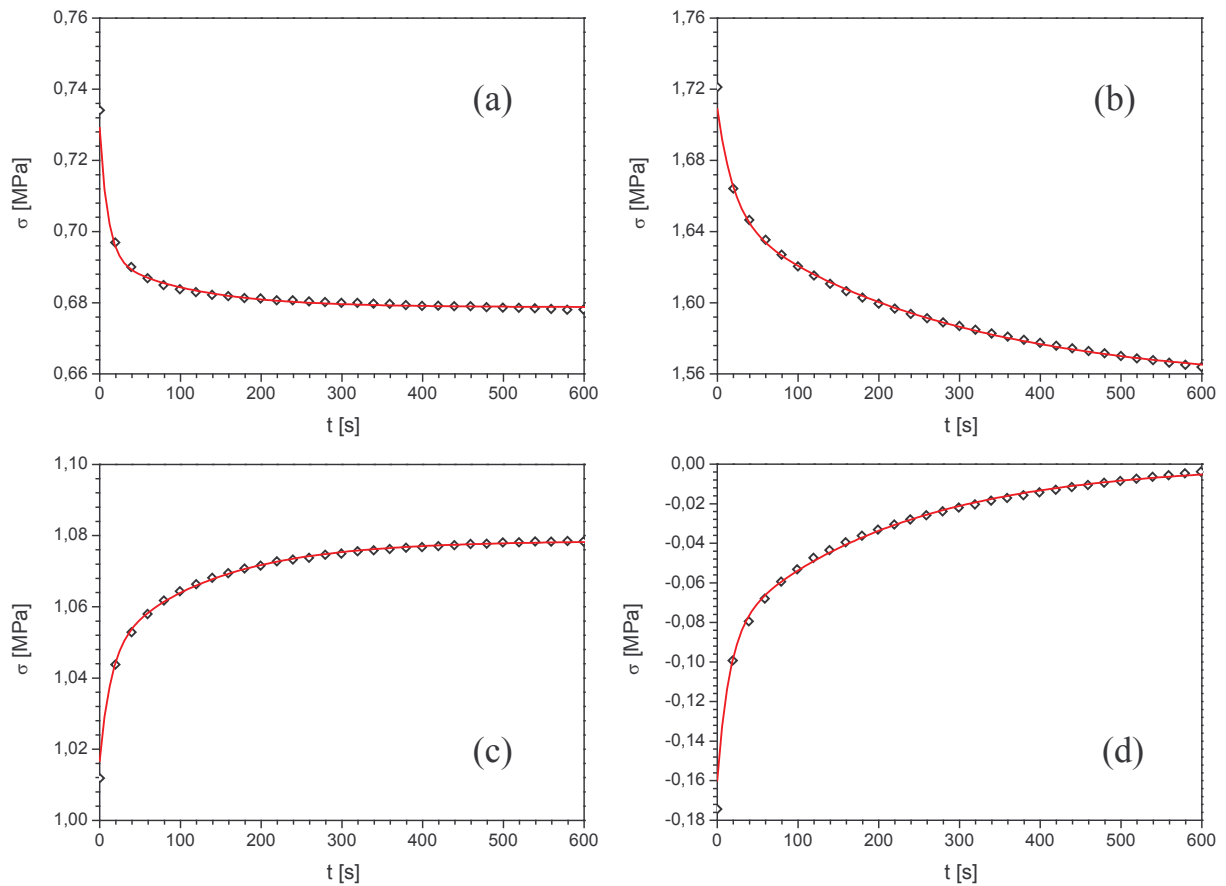


Abbildung 8.10: Kurvenanpassung (rote Kurven) für den L-SBR mit 40 phr N220 zur Bestimmung der mechanischen Relaxationszeit τ_R der untersuchten Relaxationsphase (schwarze Symbole) bei jeweils (a) 20 % und (b) 60 % Dehnung in der Aufwärtsphase, und (c) 40 % und (d) 0 % Dehnung in der Abwärtsphase.

Prinzipiell können zwei Entwicklungen unterschieden werden: die Aufwärtsphase (in der Tabelle mit „auf“ gekennzeichnet) und die Abwärtsphase (als „ab“ bezeichnet). Die jeweilige Stärke $\sigma_{0,1}$ und $\sigma_{0,2}$ der Relaxationsprozesse steigt mit wachsender Dehnung an und beschreibt den Beitrag der brechenden Bindungen zur Gesamtspannung. Bei der Probenentlastung ist das Vorzeichen negativ, und es wird die Stärke der Bindungen bestimmt, die in den beiden Lateralrichtungen brechen. Auch hier wächst $\sigma_{0,1}$ bzw. $\sigma_{0,2}$ an, nun in „negative“ Richtung. Der Grenzwert σ_∞ steigt bei den Relaxationsprozessen in Dehnungsrichtung bis auf ein Maximum von 1,55 MPa an, um anschließend in der Entlastungsrichtung wieder abzusinken. Bei völliger Entlastung der Probe, also bei null Prozent Dehnung, wird annähernd 0 MPa erreicht, was die Erwartungshaltung für diesen Fall widerspiegelt. Für die Relaxationszeit $\tau_{R,1}$ zeigt sich ein Anstieg von 10 s (20 %) auf 18 s (40 %), um bei 60 % Dehnung ein Maximum von 20,5 s zu erreichen. Ein Rückgang von $\tau_{R,1}$ auf 13,5 s kann nur beim

Übergang zur ersten Entlastungsstufe bei 40 % gefunden werden. Ähnlich ist die Entwicklung bei der höheren zweiten Relaxationszeit $\tau_{R,2}$.

Tabelle 8.5: Parameter der mechanischen Relaxation für SBR/40 und SBR/60.

Material	Stufe	σ_∞ [MPa]	$\sigma_{0,1}$ [MPa]	$\sigma_{0,2}$ [MPa]	$\tau_{R,1}$ [s]	$\tau_{R,2}$ [s]
SBR/40	auf 20 %	0,67	0,036	0,014	9,858	105,6
SBR/40	auf 40 %	1,11	0,046	0,058	17,970	233,1
SBR/40	auf 60 %	1,55	0,060	0,094	20,480	277,0
SBR/40	ab 40 %	1,08	-0,030	-0,031	13,515	130,2
SBR/40	ab 20 %	0,65	-0,047	-0,053	15,795	194,3
SBR/40	ab 0 %	0,00	-0,074	-0,085	15,006	215,1
SBR/60	auf 20 %	1,08	0,081	0,041	8,160	96,9
SBR/60	auf 40 %	1,74	0,109	0,115	13,684	197,5
SBR/60	auf 60 %	2,70	0,172	0,225	17,147	242,4
SBR/60	ab 40 %	1,62	-0,080	-0,073	11,148	134,5
SBR/60	ab 20 %	0,96	-0,097	-0,100	13,382	182,9
SBR/60	ab 0 %	0,02	-0,129	-0,137	14,213	202,8

Ein vergleichbares Bild liefert der SBR/60 (N220-Variante). Die Parameter $\sigma_{0,1}$, $\sigma_{0,2}$ und σ_∞ sind allerdings bei gleichen Dehnungsstufen teilweise doppelt so hoch. Dies ist eine unmittelbare Folge des größeren Füllstoffanteils und damit der höheren Zugfestigkeit der Probe. Die Entwicklung der Relaxationszeiten unterscheidet sich nicht wesentlich zwischen den beiden Proben, insbesondere in der Abwärtsphase liegen die Abweichungen unter 10 %.

Beide Relaxationszeiten $\tau_{R,1}$ und $\tau_{R,2}$ korrelieren mit der ausgeübten Spannung, die den Betrag der Summe aus der nominellen Spannung in Abhängigkeit der Dehnung und einer zusätzlichen ratenabhängigen Spannung darstellt. Je stärker die ausgeübte Spannung ist, um so größer fallen auch die gefundenen Relaxationszeiten in Tabelle 8.5 aus. Relevant ist nur der Clusterbruch, so dass die Relaxationszeiten in der Aufwärtsphase in Relation zur Raumrichtung $\mu = 1$ stehen, in der Abwärtsphase dagegen zu den lateralen Raumrichtungen $\mu = 2$ und $\mu = 3$. Durch das konstante Volumen resultiert aus einer Deformation λ eine Stauchung $\lambda^{-1/2}$ jeweils in den beiden Lateralrichtungen. Die Quasidehnung bei der Rücknahme der Stauchung ist in diese Richtungen somit geringer, als bei der vorherigen Dehnung in die Zugrichtung. Dies korreliert mit den geringeren Relaxationszeiten in der Abwärtsphase.

8.2.4 Analyse des elektrischen Relaxationsverhaltens

Parallel zu den vorgestellten Ergebnissen der mechanischen Relaxation, soll die Entwicklung des spezifischen Widerstands ρ während der Haltephasen betrachtet werden. Hierzu wurde in Kapitel 8.2.2 aus dem Gesamtwiderstand der Hantel der spezifische Widerstand ρ berechnet.

Beispiele für die Relaxation des spezifischen Widerstands ρ zeigt Abbildung 8.11. Für den SBR/40 (N220-Variante) werden die sechs Relaxationsphasen aus den Messdaten extrahiert. Der spezifische Widerstand ρ ist in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen. Tendenziell steigt die Höhe von ρ , und somit auch die Steigung im Kurvenverlauf an. Im Gegensatz zur mechanischen Spannung wird kein Rückgang des Anfangswerts von ρ bei der Probenentlastung gefunden. Der Unterschied begründet sich aus den Messmethoden. In die mechanischen Spannungs-Dehnungskurven fließt nur der Clus-

terbruch in die jeweilige Dehnungsrichtung ein. Bei den elektrischen Messungen ist dagegen der mittlere Abstand zwischen den leitfähigen Rußaggregaten wesentlich.

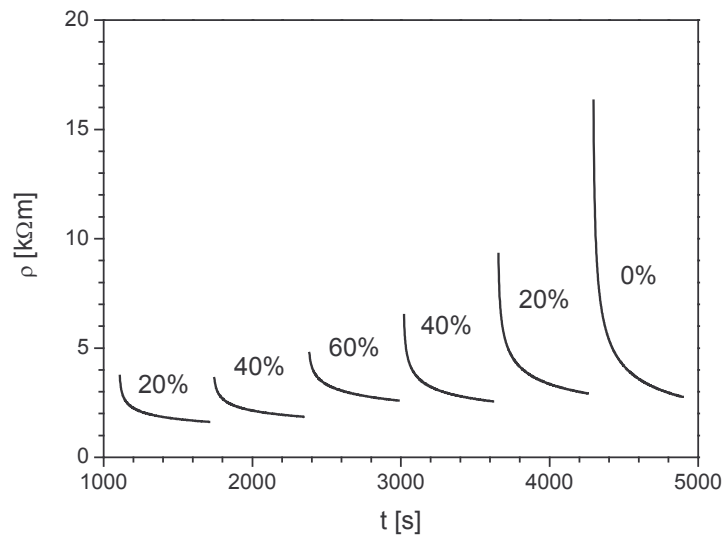


Abbildung 8.11: Relaxation des spezifischen Widerstands ρ während der 10 Minuten Haltezeit für den SBR/40 (VSL2525-0 mit 40 phr Ruß N220).

Bei konstantem Volumen der Probe führt eine uniaxiale Dehnung zu einer Stauchung in den lateralen Richtungen. Übertragen auf ein sehr stark vereinfachtes Modell der Füllstoffbindungen, das insgesamt sechs Verbindungen zwischen einem Aggregat und seinen Nachbarn zulässt, wobei jeweils zwei Bindungen in x-, y- und z-Richtung liegen, führt eine Dehnung in z-Richtung zu einer größeren Lückenbreite bei zwei Bindungen. Die aus dem konstanten Volumen resultierende gleichzeitige Stauchung in x- und y-Richtung führt jedoch zu einer verringerten Lückenbreite bei vier Bindungen. Für den Stromfluss ist nur der mittlere Abstand aller Bindungen wesentlich. Die Dominanz der Anzahl gestauchter Bindungen im Vergleich zu den gedehnten Bindungen lässt nunmehr einen Rückgang des spezifischen Widerstands erwarten. Dies ist aber nicht der Fall, wie der leichte Anstieg in Abbildung 8.11 zeigt.

Der Strom durchquert die hantelförmige Probe parallel zur Dehnungsrichtung. Zwangsläufig müssen die Elektronen auch die größeren Lücken in Dehnungsrichtung überwinden, so dass dieser Beitrag die Auswirkungen der Stauchung in die beiden Lateralrichtungen zum Teil aufhebt. Bei der Entlastung kehrt die Probe theoretisch in die Ausgangsposition zurück. Die Rücknahme der Stauchung in den beiden lateralen Richtungen führt dabei allerdings zu einer größeren Krafteinwirkung auf die Bindungen in x- und y-Richtung, und in Folge dessen zum Zerbrechen einer Vielzahl dieser Bindungen. Die Entlastung in z-Richtung hebt diese Wirkung nicht auf.

Der spezifische Widerstand steigt besonders stark in der Entlastungsphase an. Die größte Schädigung einer elastischen Probe tritt somit nicht bei der Dehnung, sondern bei der Entlastung auf, die quasi einer Stauchung der Probe entspricht. Die Auswirkungen einer echten Stauchung mit negativen Dehnungswerten wird unter anderem in Kapitel 8.3 betrachtet.

Zur weiteren Analyse des Relaxationsverhaltens soll ein vergleichbares Modell wie bei den mechanischen Relaxationskurven verwendet werden. Der spezifische Widerstand ρ kann folgend mit zwei Relaxationsprozessen beschrieben werden:

$$\rho = \rho_{\infty} + \sum_{i=1}^2 \rho_{0,i} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{R,i}}} \quad (8.8)$$

Es werden drei unterschiedliche Parameter verwendet: ρ_{∞} liefert den gemeinsamen Grenzwert für unendliche Relaxationszeiten, $\rho_{0,1}$ und $\rho_{0,2}$ bezeichnen die jeweilige Stärke der Relaxationen, $\tau_{R,1}$ und $\tau_{R,2}$ sind die Relaxationszeiten.

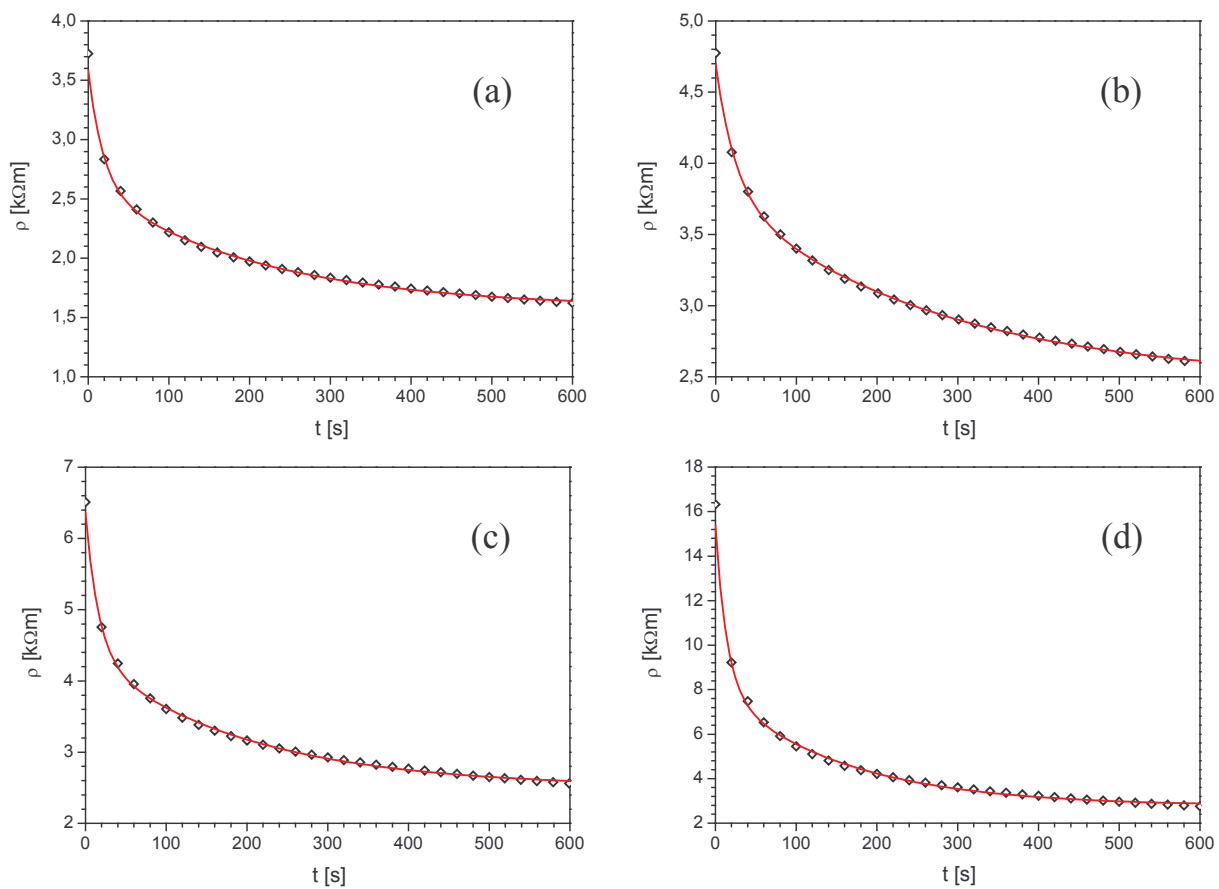


Abbildung 8.12: Kurvenanpassung (rote Kurven) für den L-SBR (VSL2525-0) mit 40 phr N220 zur Bestimmung der elektrischen Relaxationszeit τ_R der untersuchten Relaxationsphasen (schwarze Symbole) bei (a) 20 % und (b) 60 % Dehnung in der Aufwärtsphase, und (c) 40 % und (d) 0 % Dehnung in der Abwärtsphase.

Vier Beispiele der erfolgten Kurvenanpassungen werden in Abbildung 8.12 gebracht. Es werden (a) 20 % und (b) 60 % in der Dehnungsphase, (c) 40 % und (d) 0 % in der Entlastungsphase gezeigt. Die gefundenen Parameter für die Relaxation des spezifischen Widerstands werden in Tabelle 8.6 aufgelistet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der mechanischen Kurven können hier prägnante Unterschiede für die Grenzwerte ρ_{∞} und ρ_0 des spezifischen Widerstands zwischen SBR/40 und

SBR/60 ermittelt werden. ρ_∞ und ρ_0 liegen teilweise bei der Probe mit 60 phr N220 um das Hundertfache niedriger als bei der Probe mit 40 phr N220. Dies ist eine Folge des höheren Rußanteils beim SBR/60 und der daraus resultierenden geringeren Lückenbreite. Beim SBR/40 steigt ρ_∞ und tendenziell auch $\rho_{0,2}$ mit jeder Dehnungsstufe an. Dieser Prozess wird auch in der Abwärtsphase nicht reversibel. Ein anderes Verhalten zeigt sich beim SBR/60. Bei dieser Probe fallen die Parameter $\rho_{0,1}$, $\rho_{0,2}$ und ρ_∞ in der Aufwärtsphase ab, und steigen erst in der Abwärtsphase an. Dies korreliert mit der Eingangs aufgeführten Wirkungsweise der elektrischen Relaxation, die einen Rückgang des spezifischen Widerstands ρ aufgrund der Stauchung in die beiden lateralen Richtungen vermuten lässt. Auch der Anstieg von $\rho_{0,1}$ von 1,0 Ωm bei 60 % Dehnung auf 171,4 Ωm bei völliger Probenentlastung zeigt, dass die größte Schädigung der Füllstoffbindungen erst in dieser Phase auftritt.

Tabelle 8.6: Parameter der elektrischen Relaxation für einen L-SBR (VSL2525-0) mit 40 bzw. 60 phr Ruß N220 (SBR/40 und SBR/60 als N220-Variante).

Material	Stufe	ρ_∞ [Ωm]	$\rho_{0,1}$ [Ωm]	$\rho_{0,2}$ [Ωm]	$\tau_{R,1}$ [s]	$\tau_{R,2}$ [s]
SBR/40	auf 20 %	1579	975	1028	18,6	212,0
SBR/40	auf 40 %	1783	748	1013	23,7	246,0
SBR/40	auf 60 %	2476	893	1324	24,6	264,3
SBR/40	ab 40 %	2510	1992	1853	16,3	195,4
SBR/40	ab 20 %	2866	3159	2859	16,3	187,1
SBR/40	ab 0 %	2769	7328	5273	14,1	156,1
SBR/60	auf 20 %	17,2	7,7	6,9	13,4	195,8
SBR/60	auf 40 %	9,0	7,2	2,8	27,4	321,3
SBR/60	auf 60 %	7,4	1,0	1,6	23,2	263,1
SBR/60	ab 40 %	11,9	4,3	5,0	18,3	208,9
SBR/60	ab 20 %	28,0	17,1	17,9	17,3	200,2
SBR/60	ab 0 %	114,6	171,4	148,8	15,8	178,4

Die Rücknahme der Hantelstauchung in den Seitenrichtungen hebt somit nicht nur die verringerten Lückenbreiten auf, die dort zuvor bei der Probendehnung entstanden sind, sondern führt auch zum Bruch der dortigen Füllstoffbindungen. Hieraus resultiert eine weitere Zunahme der Lückenbreite und der entsprechende Rückgang der Ladungstransporte über diese Lücken. Dieser Prozess ist sehr stark von der Füllstoffmenge abhängig, wie ein Vergleich zwischen den Proben mit 40 und 60 phr N220 zeigt. Bei der Relaxationszeit τ_R kann ein vehementer Unterschied zwischen mechanischer und elektrischer Relaxation beobachtet werden. Beim τ_R aus den mechanischen Untersuchungen (Tabelle 8.5) konnte ein jeweiliger Anstieg für die Aufwärts- und die Abwärtsphase ermittelt werden.

Bei den Ergebnissen aus Tabelle 8.6 für den SBR/40 steigen $\tau_{R,1}$ und $\tau_{R,2}$ bis zur maximalen Dehnung bei 60 % an, um dann wieder abzusinken. Insbesondere zwischen „auf 60 %“ und „ab 40 %“ ist der Rückgang von beiden Relaxationszeiten $\tau_{R,1}$ und $\tau_{R,2}$ sehr ausgeprägt. Beim SBR/60 kann ein vergleichbares elektrisches Relaxationsverhalten gefunden werden, nur die beiden τ_R für die „auf 40 %“ Messung bilden eine Ausnahme. Prinzipiell dürften sich daher zwei Ursachen bei der elektrischen Relaxation überlagern. In der Aufwärtsphase brechen die gestreckten Füllstoffbindungen der Dehnungsrichtung, gleichzeitig können in den lateralen Richtungen Bindungen neu gebildet werden. Durch die Stauchung in den lateralen Richtungen werden zudem die dortigen Lücken kompri-

miert, so dass die hier stattfindenden Ladungstransporte dominierend sind. Dementsprechend sollten die gemessenen τ_R vor allem von den lateralen Lücken abhängen. In der Abwärtsphase können nun neue Bindungen in Zugrichtung aufgebaut werden, die allerdings mechanisch inaktiv sind. Bei den elektrischen Messungen dominieren wie schon bei der Aufwärtsphase die Prozesse in den Lateralrichtungen. Das Zerschneiden dieser Bindungen führt zu einem vehementen Anstieg des spezifischen Widerstands und damit der Parameter ρ_0 und ρ_∞ . Mit wachsender Entlastung der Probe in Zugrichtung steigen die Kräfte in den Lateralrichtungen. Vermehrt können Cluster brechen, allerdings wird nicht die Ausgangsgeometrie der Probe in den Lateralrichtungen überschritten. Dies erklärt die Zunahme der Relaxation und damit den Rückgang der elektrischen Relaxationszeiten $\tau_{R,1}$ und $\tau_{R,2}$ in der Abwärtsphase.

8.2.5 Vergleich der beiden Relaxationsprozesse

Die Vorgänge bei der mechanischen und der elektrischen Relaxation können deutlich unterschieden werden. Bei der mechanischen Relaxation wird ausschließlich der Bruch von Füllstoffbindungen nachgewiesen. In den Relaxationsphasen der Dehnung kann deshalb ein Rückgang der mechanischen Spannung beobachtet werden, da die Bindungen parallel zur Zugrichtung brechen. Im Gegensatz dazu steigt die mechanische Spannung in den Relaxationsphasen während der Probenentlastung an, da die Lateralbindungen zwischen den Rußaggregaten einen negativen Spannungsbeitrag zur Gesamtbilanz der Probe liefern und in der Relaxationsphase brechen. Der Rückgang dieses negativen Beitrags hat somit einen Anstieg der Gesamtspannung zur Folge. Die Reaggregationen der Bindungen bleiben dagegen mechanisch inaktiv und in der mechanischen Spannungsbilanz unberücksichtigt.

Für die elektrische Relaxation ist dagegen nur die mittlere Lückenbreite relevant. Somit fließt nicht nur der Bruch, sondern vor allem auch die Neubildung von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen in die Relaxation ein. Der Rückgang des spezifischen Widerstands während aller Relaxationsphasen zeigt deutlich, dass in den Relaxationsphasen die mittlere Lückenbreite aller Bindungen sinkt, und daher ein größerer Ladungstransport stattfinden kann. Bei den Relaxationen in Dehnungsrichtung können dies logischerweise nicht die Bindungen parallel zur Zugrichtung sein, da diese zwangsläufig brechen und somit größere Lückenabstände aufweisen. Die Lateralbindungen dominieren somit signifikant das Relaxationsverhalten. Diese bis dato zusätzlich aggregierten Bindungen zerschneiden bei der Probenentlastung, die eine Quasidehnung in die Lateralrichtungen darstellt. Nunmehr besitzt die Reaggregation in der entlasteten Dehnungsrichtung einen dominierenden Einfluss auf das Relaxationsverhalten und die mittlere Lückenbreite in Dehnungsrichtung verringert sich. Wäre der umgekehrte Fall eingetreten, also der Clusterbruch für die Relaxation maßgeblich verantwortlich und die mittlere Lückenbreite während der Relaxation angewachsen, hätte ein Anstieg des spezifischen Widerstands gefunden werden müssen.

Die beobachteten Relaxationen unterscheiden sich somit. Im mechanischen Fall wird der Clusterbruch untersucht, und zwar jeweils in Dehnungs- und Lateralrichtung. Im elektrischen Fall ist nur die Lückenbreite entscheidend, also eine Kombination aus Clusterbruch und Reaggregation steuert das Relaxationsverhalten.

8.3 DC-Leitfähigkeitsuntersuchungen während harmonischer Deformationen

Die bisherigen Leitfähigkeitsuntersuchungen an Hantelprüfkörpern fanden ausschließlich bei Dehnungen statt. Eine Probenstauchung geschah nur indirekt bei den Lateralrichtungen. Die dort gefundenen Auswirkungen lassen einen vehementen Einfluss der Stauchung auf die Probe vermuten. Um die Stärke der Schädigung abhängig von der Deformationsrichtung mittels Gleichstrom-Messungen untersuchen zu können, wurden Hantelprüfkörper einer sinusförmigen Belastung unterzogen. Dies geschah in einer Zugmaschine des Typs MTS. Hierzu wurden die Proben jeweils viermal im Wechsel auf 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %, 20 % und 40 % gedehnt und gestaucht. Verwendet wurden die N220-Varianten vom SBR/40, SBR/60 und SBR/80.

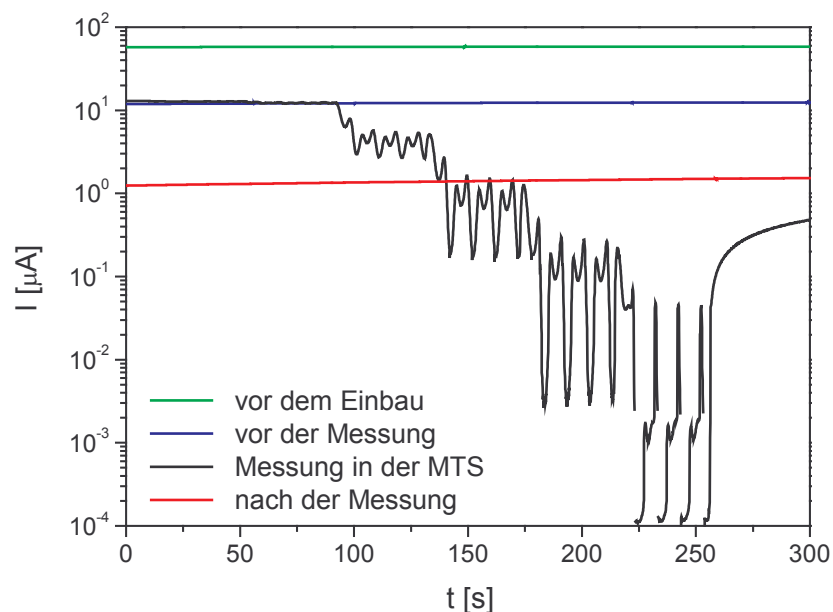


Abbildung 8.13: Beispiel einer DC-Messung an einer Hantel (VSL2525-0 mit 40 phr N220). Gemessener Strom vor dem Einbau der Probe, nach dem Einbau, während der Deformation in der MTS und der Relaxation nach der Messung ($U = \frac{1}{2} \text{ V}$).

In Abbildung 8.13 wird am Beispiel eines Hantelprüfkörpers aus L-SBR des Typs VSL2525-0 mit 40 phr N220 der gemessene Strom in Abhängigkeit der Messdauer gezeigt. Aufgrund der hierbei verwendeten Software waren nur Messungen mit einer maximalen Dauer von fünf Minuten möglich. Aufgetragen sind vier Messkurven. Vor dem Einbau der Hantel in die Zugmaschine konnte ein Strom von $50 \mu\text{A}$ bei einer angelegten Spannung von $0,5 \text{ V}$ gemessen werden (grüne Kennlinie). Nach dem Einbau wurde bei gleicher Spannung nur ein Strom von knapp $12 \mu\text{A}$ ermittelt (blaue Kennlinie). Eine derartige Auswirkung des Einbaus der Probe auf die Leitfähigkeit konnte bei allen Untersuchungen nachgewiesen werden. Während der Deformation (schwarze Kennlinie) brach der gemessene Strom um fünf Dekaden ein. Eine weitere Messung (rote Kennlinie) wurde nach der Deformation vorgenommen. Eine deutliche Erholung des Stroms kann im Vergleich zu den Werten am

Ende der Deformation beobachtet werden, allerdings liegt der gemessene Strom immer noch gut eine Dekade niedriger als vor der Deformation.

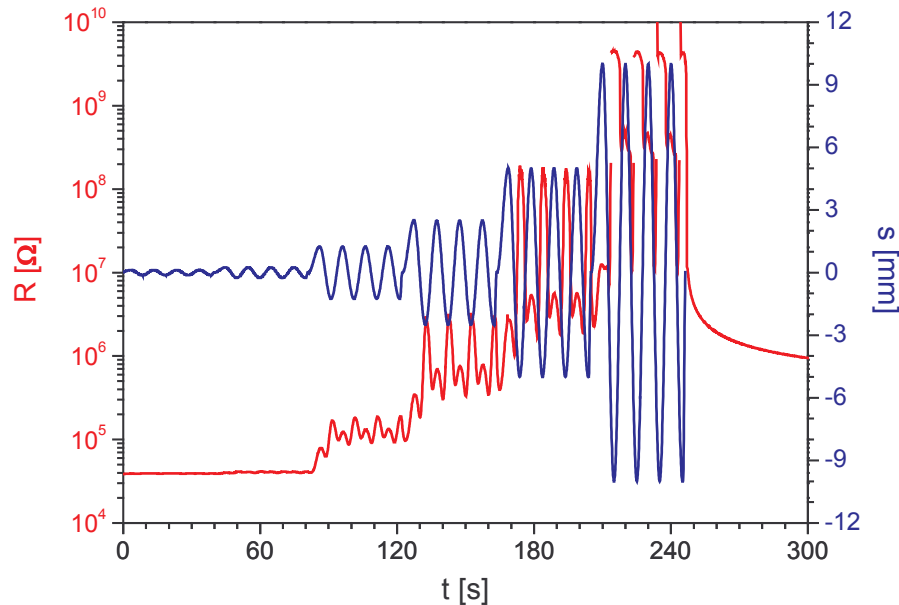


Abbildung 8.14: Widerstand R (rot) und Deformationslänge s (blau) in Abhängigkeit der Zeit.

Einen Überblick über die parallel ausgeführte Gleichstrom-Messung und mechanische Deformation liefert Abbildung 8.14. Der aus der angelegten Spannung U und dem gemessenen Strom I berechnete Widerstand R ist rot und die aktuelle Deformationslänge s ist blau in Abhängigkeit der Messzeit t aufgetragen. Wie auch bei den vorherigen Gleichstrom-Messungen wurden Strom und Dehnung auf separaten Rechnern aufgezeichnet, und die Zeitverläufe erst bei der Auswertung korreliert. Somit kann in Abbildung 8.14 direkt die Auswirkung der Deformation auf den ohmschen Durchgangswiderstand des Hantelprüfkörpers ermittelt werden. Der ohmsche Widerstand R variiert zwischen ca. $10\text{ k}\Omega$ und $10\text{ G}\Omega$. Die Deformation wird als Länge s dargestellt. Die maximale Dehnung bzw. Stauchung von ca. 10 mm entspricht einer Deformation von 40% . Während der sinusförmigen Deformation können zyklische Variationen des Widerstands gefunden werden. Die verwendete logarithmische Darstellung von R lässt bei $0,5\%$ und 1% nur wenig erkennen. Hierzu wird später der Verlauf im geeigneten Maßstab betrachtet. Die Überblicksgrafik zeigt aber sehr anschaulich den massiven Anstieg des elektrischen Widerstands um mehr als fünf Dekaden mit steigender Deformation. Erst mit der Probenentlastung bei etwa 250 Sekunden kann eine starke Relaxation beobachtet werden.

Bei der Korrelation von der mechanischen und der elektrischen Messung wurde davon ausgegangen, dass die Veränderung beim elektrischen Widerstand auf die Verformung der Probe und nicht auf die ausgeübte Kraft zurückverfolgt werden kann. Die Kraft F , die auf die Hantel ausgeübt wird, und die daraus resultierende Deformationslänge s (Dehnungen mit positiven und Stauchungen mit negativen Vorzeichen) sind nicht phasengleich. Abbildung 8.15 zeigt am Beispiel der $\pm 1\%$ Defor-

mation für den SBR/40 (N220-Variante) die nicht unerhebliche Phasenverschiebung. Die Kraft F läuft der Deformationslänge s um fast eine halbe Sekunde voraus.

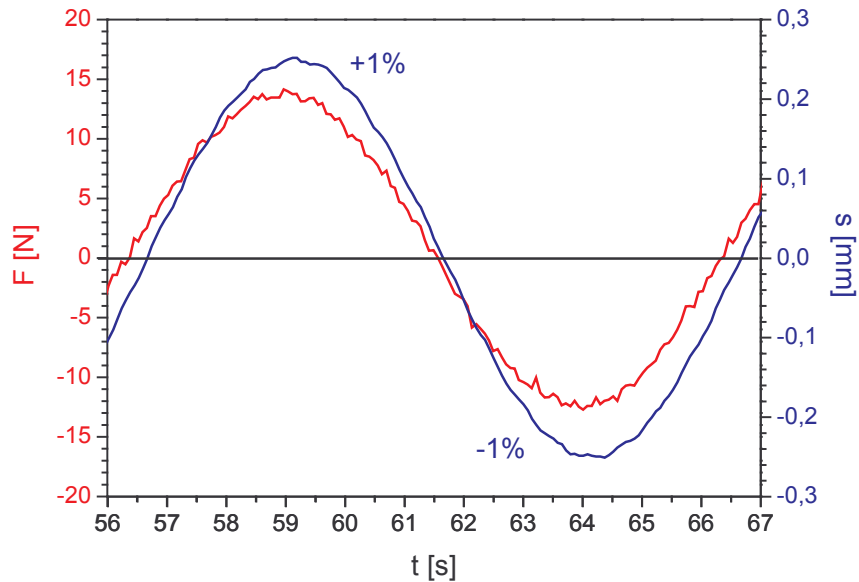


Abbildung 8.15: Phasenverschiebung zwischen ausgeübter Kraft F und resultierender Deformationslänge s beim L-SBR (VSL2525-0) mit 40 phr Ruß N220.

In Abbildung 8.14 konnte die grundlegende Auswirkung der Deformation gezeigt werden. Um Details der Entwicklung besser darstellen zu können, wird die Kennlinie in drei 90 Sekunden Intervalle zerlegt. Abbildung 8.16 zeigt für den SBR/40 (N220) in der oberen Darstellung die ersten 90 Sekunden der Messung. Auch bei einem halben Prozent Deformation variiert der Widerstand R . Auffällig ist das erste Peak von R , das bei der ersten Dehnung auftritt. Dieses ist niedriger als alle folgenden Peaks, insbesondere des zweiten Peaks, das aus der ersten Stauchung resultiert. Betrachten wir den zweiten und dritten Peak, so wiederholen sich diese zyklisch. Das gleiche Bild liefert die Deformation um ein Prozent. Auch hier fällt das Peak von R für die erste Dehnung am geringsten aus, und das zweite und dritte Peak treten zyklisch wiederholt auf. Bei der Stauchung ist der Widerstand R ebenfalls wieder größer als bei der folgenden Dehnung. In der mittleren Darstellung für 5 und 10 % liegt R insgesamt auf einem höheren Niveau, aber der obig geschilderte Ablauf tritt auch hier wieder auf. Das selbe Bild findet sich in der unteren Darstellung für das Zeitintervall zwischen 180 und 270 Sekunden. Ein Vergleich zwischen den R -Peaks der Dehnung und der Stauchung für die verschiedenen Deformationsstufen lässt einen Anstieg der Differenz erkennen. Das R -Peak für die Stauchung wächst stärker an als das bei der Dehnung. Eine Ausnahme bildet die 40 % Deformation, allerdings werden hier Werte im $G\Omega$ Bereich erreicht.

Ein Vergleich des ohmschen Widerstands berücksichtigt nicht die Veränderung der Probengeometrie und die allein daraus resultierende Veränderung der Leitfähigkeit. Eine längere Probe mit geringerem Durchmesser besitzt allein durch die veränderte Probengeometrie einen höheren Widerstand.

Und umgekehrt folgt für eine gestauchte Probe mit größerem Durchmesser ein verringerter Widerstand. Durch die genaue Zuordnung des elektrischen Widerstands R zur aktuellen Deformation kann wie in Kapitel 8.2.2 der spezifische Widerstand berechnet werden. Die folgenden drei Grafiken zeigen den spezifischen Widerstand ρ , der aus dem ohmschen Widerstand und der zugehörigen Deformation berechnet wurde. Diese von der Geometrie unabhängige Darstellung soll einen qualitativen Vergleich zwischen den drei Proben mit 40, 60 und 80 phr N220 gewährleisten.

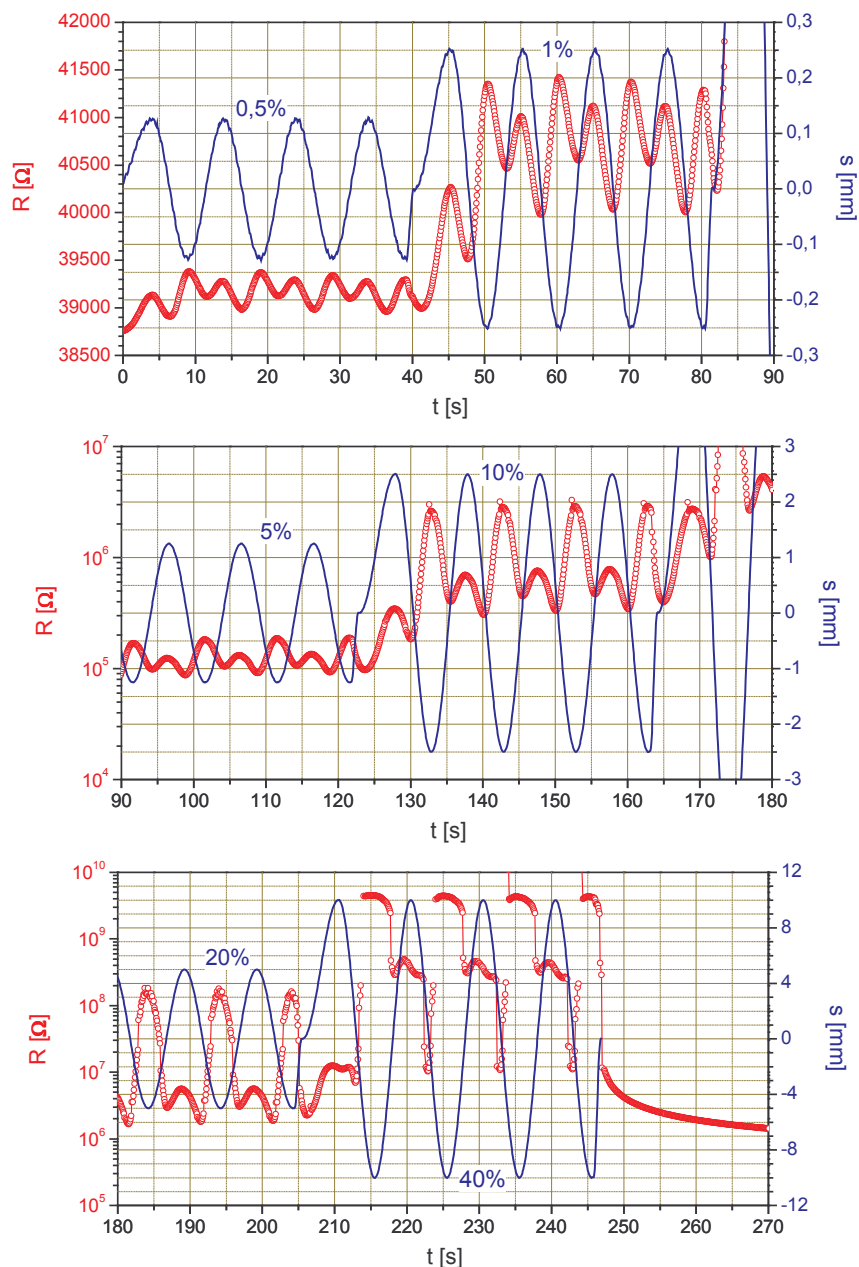


Abbildung 8.16: Ohmscher Widerstand R (rot) der deformierten Probe und Deformationslänge s (blau) in Abhängigkeit der Zeit t für einen L-SBR (VSL2525-0) mit 40 phr N220.

Abbildung 8.17 zeigt die Ergebnisse für den SBR/40 (N220) wieder in drei Zeitabschnitte zerlegt. Der spezifische Widerstand ρ wird rot und die Deformationslänge s blau dargestellt. Bei 0,5 % ist

das R-Peak der Dehnung fast vollständig verschwunden. Die Differenzen zwischen dem R-Peak der Stauchung und der Dehnung steigen bei allen Deformationsstufen erheblich an. Die stärkste Zunahme der mittleren Lückenbreite zwischen den Füllstoffaggregaten, auf der das Anwachsen von ρ basiert, resultiert somit für diese Probe aus der Stauchung. Eine derartige Deformation bringt, diese Betrachtung folgend, die größte Schädigung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen hervor. Mit wachsender Deformation steigt zudem die Schädigung überproportional an. Allerdings variiert dieses Verhalten mit der beigefügten Füllstoffmenge.

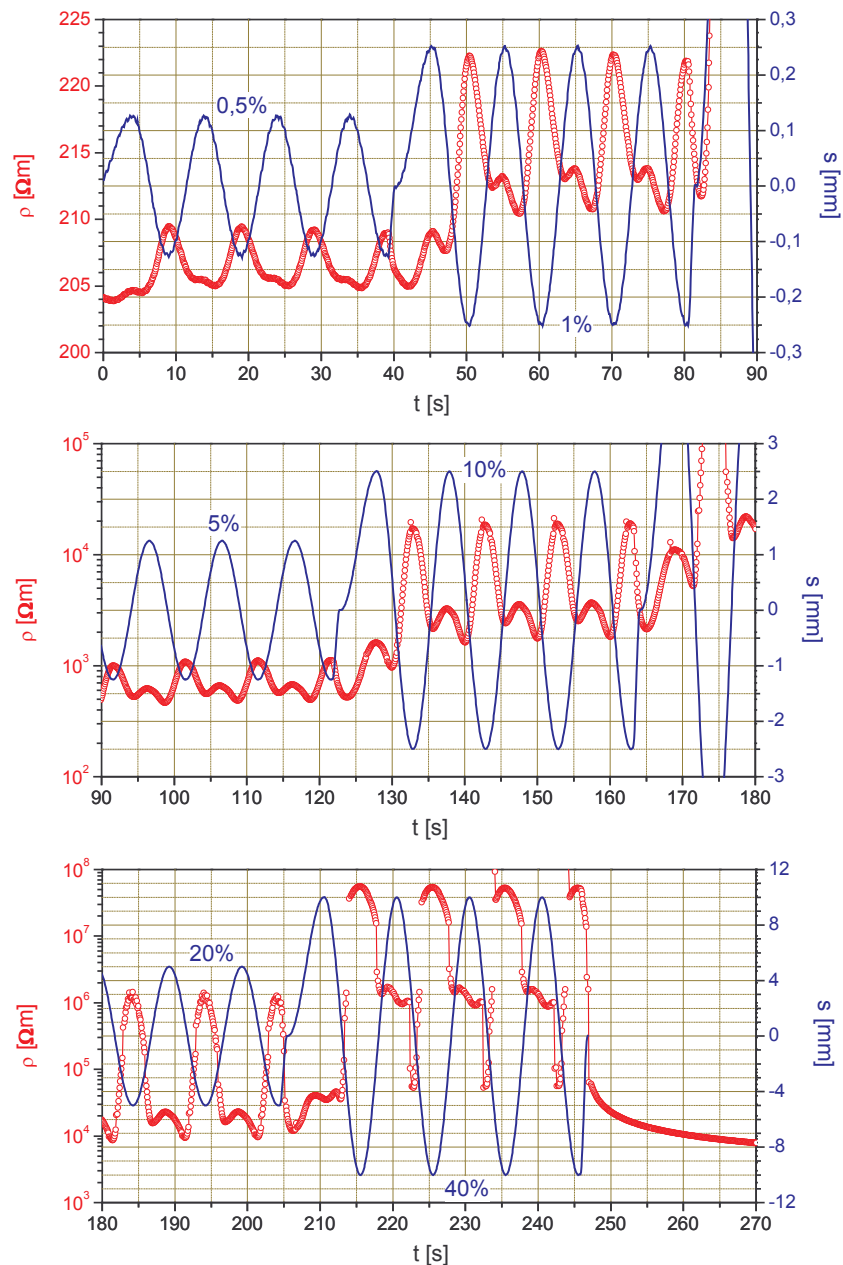


Abbildung 8.17: Spezifischer Widerstand ρ (rot) der deformierten Probe und die Deformationslänge s (blau) in Abhängigkeit der Zeit t für einen L-SBR mit 40 phr N220.

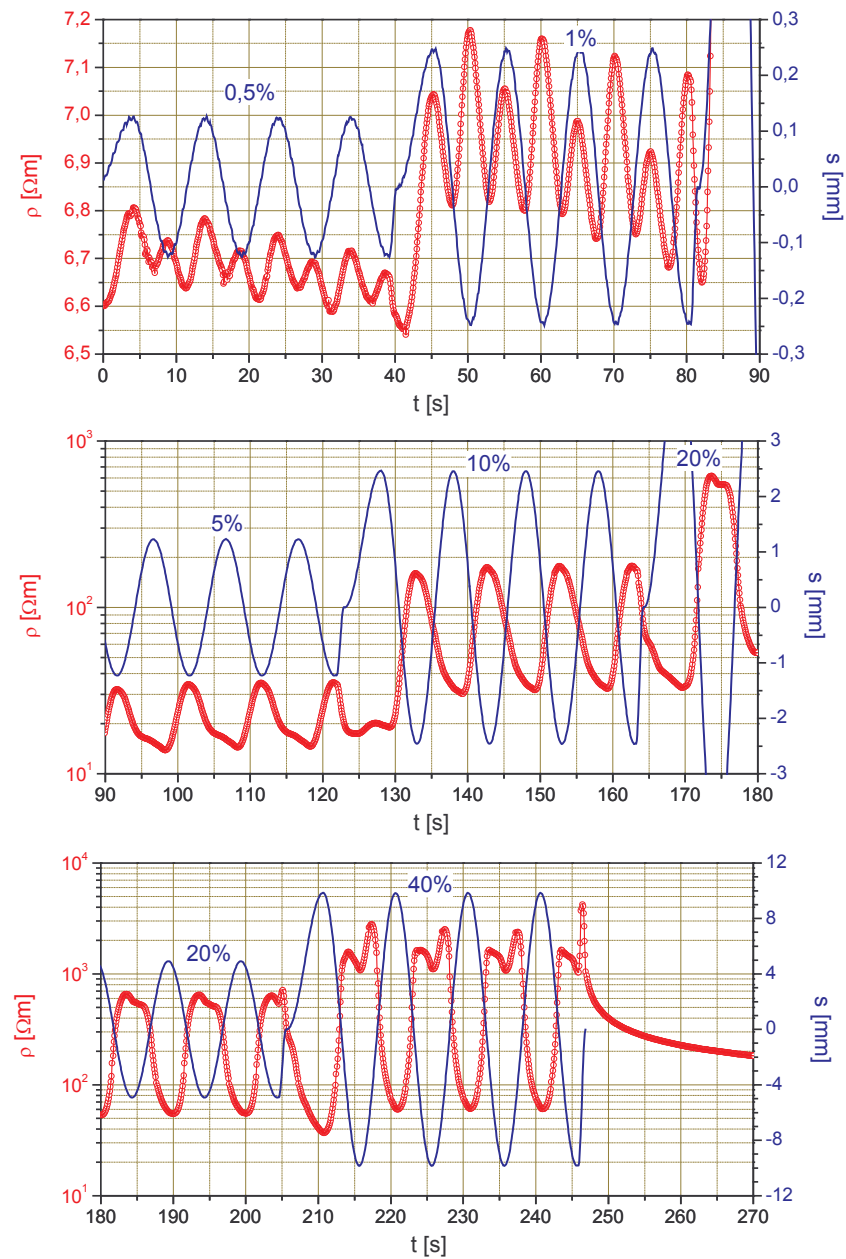


Abbildung 8.18: Spezifischer Widerstand ρ (rot) der deformierten Probe und die Deformationslänge s (blau) in Abhängigkeit der Zeit t für einen L-SBR mit 60 phr N220.

Beim SBR/60 (N220) in Abbildung 8.18 ist bei der ersten Dehnung auf 0,5 % das höchste R-Peak für diese Deformationsstufe zu finden. Ein zyklisches Verhalten ist nur bedingt gegeben, stattdessen fallen die jeweiligen Maxima kontinuierlich ab. Dieses Absinken des R-Peaks ist auch bei 1 % zu beobachten, allerdings kippt hier die Höhe der R-Peaks. Bei der Stauchung liegt ρ nun wieder höher als bei der Dehnung. Für die folgenden Deformationsstufen kann das R-Peak der Dehnung kaum (bei 5 %) oder nicht (bei 10 %) beobachtet werden. Bei 20 % und insbesondere bei 40 % erfolgt eine Aufteilung des R-Peaks der Stauchung. Die Peak-Maxima liegen nun im Bereich der Steigung der Deformationslänge s . Anzumerken ist, dass der spezifische Widerstand ρ beim SBR/60 erheb-

lich niedriger liegt. Dies beeinflusst vermutlich auch die Relaxation bei der zyklischen Wiederholung einer Deformationsstufe.

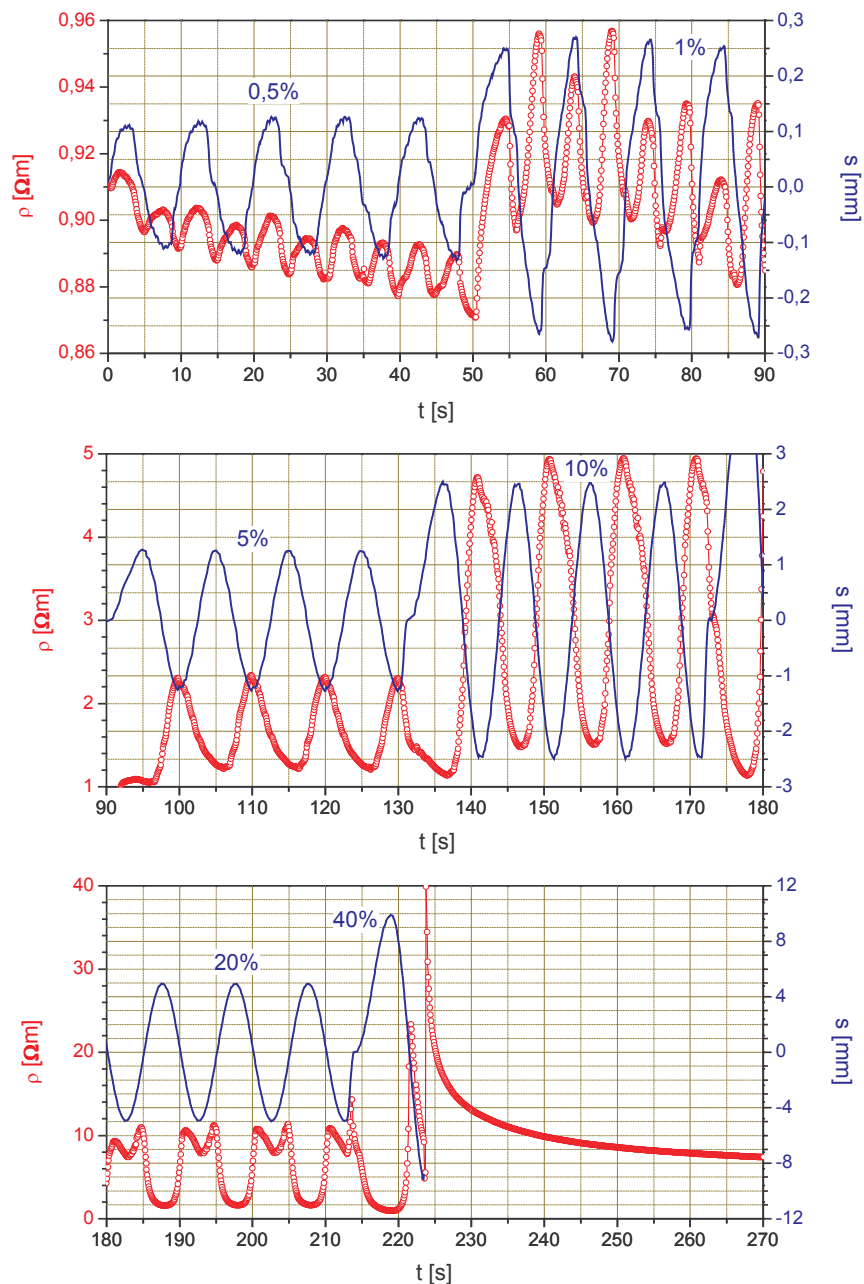


Abbildung 8.19: Spezifischer Widerstand ρ (rot) der deformierten Probe und die Deformationslänge s (blau) in Abhängigkeit der Zeit t für einen L-SBR mit 80 phr N220.

Der SBR/80 (N220) in Abbildung 8.19 korreliert in seinem Verhalten mit dem SBR/60 (N220). Der spezifische Widerstand ρ liegt bei 0,5 % Deformation unter 1 Ωm , bei 40 % wird gerade 40 Ωm erreicht. An diesem Punkt ist die Hantel aufgrund der hohen Steifigkeit gerissen. Ein Vergleich der maximalen Werte für ρ , 100 M Ωm beim SBR/40, 2 k Ωm beim SBR/60 und gerade 40 Ωm beim SBR/80 zeigen den Einfluss der Füllstoffmenge. Bei den Ausgangswerten zu Beginn der Deforma-

tionen ist der Unterschied nicht derart groß: 204 Ωm beim SBR/40, 6,6 Ωm beim SBR/60 und 0,9 Ωm beim SBR/80. Ein geringerer Füllstoffanteil, der allerdings oberhalb der Perkolationschwelle liegt, führt bei einer gleich starken Deformation zu größeren Lücken zwischen den Aggregaten. Dies kann durch die Korrelation zwischen der Lückenbreite und dem spezifischen Widerstand gefolgert werden. Außerdem besteht ein Zusammenhang zwischen der Lückenbreite und der Zugfestigkeit der Bindungen. Größere Abstände implizieren somit schwächere Bindungen zwischen den einzelnen Rußaggregaten. Somit ist es prinzipiell möglich von dem spezifischen Widerstand ρ auf die Zugfestigkeit eines rußgefüllten Elastomers zu schließen.

8.4 Interpretation und Zusammenfassung

Quasistatische Messungen an Hantelprüfkörpern konnten mit Hilfe des erweiterten Röhrenmodells ausgewertet werden, um die Vernetzungsmodule für L-SBR mit verschiedenen Rußanteilen zu ermitteln. Auf Grundlage dieser Parameter konnte unter Verwendung der Daten aus Kapitel 6 die Stärke der Polymer-Füllstoff-Kopplung und deren mittlerer Abstand auf der Rußoberfläche berechnet werden. Nach diesen Daten liefert die Polymer-Füllstoff-Kopplung den wesentlichsten Anteil zum gesamten Vernetzungsmodul des rußgefüllten Elastomers. Eine Erhöhung des Rußanteils verschob diese Relation noch weiter zu Gunsten der Kopplung. Dieses Ergebnis korrelierte mit der bekannten Entwicklung der Zugfestigkeit rußgefüllter Elastomere, die sich ebenfalls mit dem Rußanteil erhöht. Der mittlere Abstand zweier benachbarter Polymer-Füllstoff-Kopplungen auf der Rußoberfläche wies nur beim SBR/80 eine größere Abweichung auf, während beim SBR/40 und beim SBR/60 die gefundenen Werte fast konstant waren. Allerdings muss bei derartigen Untersuchungen eine relativ große Fehlertoleranz akzeptiert werden.

Leitfähigkeitsmessungen an statischen Proben zeigten zudem, dass Elastomere mit einem höheren Rußanteil auch einen geringeren spezifischen Widerstand aufweisen. Verglichen wurden hierzu drei Proben, deren Rußanteile oberhalb der Perkolationschwelle lagen. Ein kleiner spezifischer Widerstand impliziert eine kleine Lückenbreite, so dass Elastomere mit einem hohen Füllstoffanteil geringere Abstände zwischen den Rußaggregaten besitzen sollten als Varianten mit weniger Füllstoff. Gleichzeitig liegt bei füllstoffreicheren Elastomeren eine höhere Zugfestigkeit der Bindungen und damit der Polymer-Füllstoff-Kopplung vor. Somit kann nach den hier durchgeführten Untersuchungen eine Korrelation zwischen der Stärke der Polymer-Füllstoff-Kopplung und der Höhe der Leitfähigkeit angenommen werden.

Bei Multihysterese-Messungen zerbrechen und reaggregieren die Füllstoffbindungen. Um das Relaxationsverhalten der Bindungen analysieren zu können, wurden rußgefüllte Proben bei bestimmten Dehnungen einer Haltephase unterzogen, und die aufgenommenen Relaxationskurven mit einer Modellfunktion analysiert. Zwischen der mechanischen und elektrischen Relaxationszeit fanden sich signifikante Unterschiede, die auf differenzierten Messbereichen beruhen. Bei mechanischen Relaxationen werden nur Clusterbrüche berücksichtigt, während die Relaxationen der Leitfähigkeit alle Prozesse im dreidimensionalen Raum involvieren, die zu einer Lückenänderung führen. So stieg die Dauer der mechanischen Relaxationszeit mit zunehmender Ausgangsdeformation an, dies gilt jeweils für die Dehnung in Zugrichtung und die Dehnung der gestauchten Bindungen bei der Probenentlastung. Bei dem elektrischen Relaxationsprozess war dies nicht der Fall. Die Relaxati-

onszeit stieg nur während der Dehnungsphase an, bei der Entlastungsphase sank die Relaxationszeit dagegen ab. Zudem brachten erst die Haltephasen bei der Entlastung eine massive Erhöhung der Relaxationsstärke mit sich. Den Relaxationsuntersuchungen können somit verwertbare Daten entnommen werden, die eine eingehende Beschreibung der ablaufenden Relaxationsprozesse erlauben und zwischen mechanischer und elektrischer Relaxation differenzieren.

Bei Leitfähigkeitsuntersuchungen an Hantelprüfkörpern unter harmonischen Deformationen wurden Proben im Wechsel einer Dehnung und einer entsprechenden Stauchung ausgesetzt. Nach der Berechnung des spezifischen Widerstands im Elastomer konnte dieser unmittelbar mit der ausgeübten Deformation verglichen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die stärkste Zunahme des spezifischen Widerstands nicht bei der ersten Deformation auf ein Prozent bzw. den folgenden höheren prozentualen Werten stattfindet, sondern bei der anschließenden Stauchung. So konnte mit Hilfe von Gleichstrom-Messungen an Hantelprüfkörpern eine größere Schädigung der Füllstoffbindungen bei der Stauchung als bei der Dehnung nachgewiesen werden, da der spezifische Widerstand unmittelbar mit der Lückenbreite korreliert, und dieser wiederum ein Indiz für Festigkeit einer Bindung ist.

9 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die Untersuchung von Elastomeren ohne und mit Füllstoff hinsichtlich ihrer Alterungseigenschaften unter thermisch-oxidativer Alterung und mechanischer Belastung. Hierzu wurden dielektrische und mechanische Messungen genutzt. Insbesondere die Folgen derartiger Alterungen bzw. Schädigungen für die Leitfähigkeit rußgefüllter Elastomere, die auf den quantenmechanischen Ladungstransporten zwischen den Rußaggregaten beruht, waren ein wesentlicher Aspekt der Untersuchungen.

9.1 Elastomere und Kieselsäure

Als Einführung in die Thematik wurden verschiedene Elastomertypen ohne Füllstoff mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Diese Messungen und die anschließende Analyse der Messdaten mit der Havriliak-Negami-Funktion und der Vogel-Fulcher-Funktion lieferten signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen verwendeten Elastomertypen, wie z.B. NR, L-SBR, E-SBR und EPDM, bezüglich ihrer Dipolstärke, Glasübergangstemperatur, Vogel-Fulcher-Temperatur und Aktivierungsenergie. Die gefundenen Daten dienten vor allem einer Einschätzung der Größenordnung der ablaufenden Prozesse und auch als Referenz zu den Alterungsversuchen, für die später nur ein expliziter Elastomertyp verwendet wurde. Materialspezifische Daten, wie die Glasübergangstemperatur, können auch anderen Messmethoden entnommen werden, allerdings lieferte die dielektrische Relaxationsspektroskopie ein einzigartiges Repertoire an Informationen, wie in diesen Messungen gezeigt werden konnte.

Um den Einfluss von Füllstoff auf diese elastomerspezifischen Größen bestimmen zu können, wurde eine Kieselsäure in verschiedenen Mengen dem Elastomer beigefügt. Als explizites Trägermaterial wurde ein Naturkautschuk verwendet. Die Kieselsäure ist ebenso wie Ruß ein aktiver Füllstoff, der verstärkend auf das Elastomer wirkt. Rußgefüllte Elastomere kamen für diese Messungen nicht in Frage, da oberhalb der Perkolationsschwelle deren hohe Leitfähigkeit die relevanten Informationen überdeckt. Die Untersuchungen zeigten, dass zwar die Aktivierungsenergie des Glasübergangs mit steigendem Füllstoffanteil zunimmt, die Auswirkungen des Füllstoffanteils auf die Dipolstärke und die Glasübergangstemperatur aber marginal sind. Beide Größen werden somit maßgeblich vom Elastomertyp bestimmt.

9.2 Alterung von ungefüllten Elastomeren

Für die folgenden dielektrischen und mechanischen Untersuchungen an den thermisch gealterten Elastomeren ohne Füllstoff wurde ein Lösungs-Styrolbutadienkautschuk (L-SBR) verwendet. Hierbei zeigte sich ein signifikanter Anstieg der Dipolstärke mit der Alterung, die in einem Wärmeschrank unter Umluft bei 120 °C und bei einer Dauer von bis zu vierzehn Tagen ausgeführt wurde. Zudem konnte eine sukzessive Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Werten beobachtet werden. Im Gegensatz dazu blieb die Vogel-Fulcher-Temperatur, die eine ideale Glasübergangstemperatur repräsentiert, nahezu konstant. Der unterschiedliche Verlauf der beiden Tem-

peraturen, die in der Theorie eine feste Differenztemperatur besitzen sollten, hatte mit der Alterungsdauer eine zunehmende Aufspreizung zur Folge. Parallel zur Vogel-Fulcher-Temperatur wurde die Aktivierungsenergie ermittelt. Für diese konnte ein sukzessiver Anstieg mit der Alterungsdauer gefunden werden, was auf den erhöhten Energiebedarf im Glasübergang hindeutet. Diese Ergebnisse gelten prinzipiell für alle hier verwendeten Vernetzungssysteme und scheinen mit der Materialversprödung zu korrelieren. So wurde neben einem konventionellen Vernetzungssystem, das mehr Schwefel als Beschleuniger enthält, ein semieffizientes Vernetzungssystem genutzt. Dieses System verfügt über einen erheblich geringeren Schwefelanteil und ist, wie ein Vergleich mit Zug-Dehnungsmessungen zeigte, erheblich weniger für thermische Alterungen anfällig. Zudem gab es jeweils eine Variante mit einem Antioxidant, das als zusätzlicher Alterungsschutz dient. Das semieffiziente Elastomer, insbesondere die Variante mit Alterungsschutzmittel, zeigte einen erheblich geringeren Anstieg der Dipolstärke und eine geringere Verschiebung der Glastemperatur, was diese beiden Größen als alterungsabhängige Faktoren verifizierte.

Für die Zunahme der Dipolstärke können sowohl Sauerstoffatome als auch der im Material vorhandene Schwefel verantwortlich sein. Die wachsende Existenz von Sauerstoff im Elastomer in Folge der Oxidationsprozesse an den Polymerketten ist durch Infrarotspektroskopie bekannt. Um den Einfluss des Schwefels weiter zu qualifizieren, wurden mechanische Zug-Dehnungsmessungen mittels des erweiterten Röhrenmodells analysiert. Hierbei zeigte sich eine Zunahme des Vernetzungsmoduls und damit der Netzknotendichte. Diese zusätzlichen Netzknoten entstehen durch eine Umgruppierung der für die Vernetzung verantwortlichen Schwefelbrücken. Ursprünglich bestanden sie aus langen polysulfidischen Molekülketten, die mit der thermischen Alterung in kürzere Varianten umgewandelt worden sind, wie aus vorliegenden Arbeiten zur chemischen Analyse entnommen werden konnte. Die wachsende Zahl an freien Schwefel bildet den Grundstock für weitere Netzknoten. Schwefelbrücken bilden keine relevanten Dipolmomente im Elastomer. Hierzu werden frei orientierbare Strukturen benötigt. Neben Sauerstoff als Folge der Oxidation, können auch zyklische Schwefelanbindungen Dipole an den Polymerketten bilden. Dies konnte in einem Alterungsversuch unter einer Stickstoffatmosphäre nachgewiesen werden, bei dem ebenfalls ein Anstieg der Dipolstärke beobachtet werden konnte. Die gefundene Dipolstärke erwies sich somit als deutliches Indiz für Alterungsvorgänge im Elastomer.

9.3 *Alterung von rußgefüllten Elastomeren*

Die folgenden Messungen widmeten sich der Leitfähigkeit von rußgefüllten Elastomeren. Grundlage dieses Ladungstransports ist die Interaktion zwischen leitendem Ruß als Füllstoff und isolierendem Elastomer als Trägermatrix. Diese Wechselwirkung konnte in einer temperatur- und frequenzabhängigen Messung beobachtet werden. Hierbei zeigte die gemessene Leitfähigkeit ein nicht ohmsches Verhalten, wie es bei quantenmechanischen Ladungstransporten typisch ist. Die Entwicklung der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur konnte mit Tunnelströmen und Elektronenhüpfen erläutert werden. Die thermisch-oxidative Alterung derartiger rußgefüllter Systeme brachte einen signifikanten Einbruch der Leitfähigkeit und auch einen Wiederanstieg nach sehr langen Alterungsdauern mit sich. Diese beiden Effekte waren vom beigefügten Rußanteil und auch dem Vernetzungssystem abhängig. Um einen quantenmechanischen Ladungstransport zu ermöglichen, muss der verwendete Rußanteil oberhalb der Perkolationsschwelle liegen. Die prägnantesten Abfälle der

Leitfähigkeit fanden sich in den Bereichen knapp oberhalb der Perkolationschwelle. Ein zunehmender Rußanteil verringerte den Rückgang, und bei sehr hohen Anteilen war dieser Einbruch nicht nachweisbar. Die Ursache hierfür liegt an der Lückenbreite zwischen den Füllstoffaggregaten, die mit der Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell zusammenhängt. Ein hoher Rußanteil impliziert sehr geringe Abstände zwischen den Aggregaten, so dass generell die Zunahme der Lückenbreite weniger relevant ist. Wie in den Analysen des reinen Elastomers beschrieben wurde, tritt mit der thermisch-oxidativen Alterung eine Schädigung der Polymerketten in Erscheinung. Die Rußaggregate selbst werden nicht geschädigt. Eine Veränderung des Bound-Rubbers, der als eine Schicht aus fest angelagerten Polymerketten die eingemischten Rußaggregate umgibt, ist die sehr wahrscheinliche Ursache, für die zwei verantwortlichen Prozesse. Der in den Lücken bei Raumtemperatur dynamisch eingeschränkte Bound-Rubber wechselt bei 120 °C im Wärmeschränk in einen elastischen Zustand, und die Lücken werden aufgrund der thermischen Ausdehnung gestreckt. In dieser Phase wächst die Netzknotendichte an, wie die mechanischen Untersuchungen und anschließenden Auswertungen mittels des Röhrenmodells zeigten. Beim Abkühlen der Probe verhindern die zusätzlichen Verhakungen aufgrund der neuen Netzknoten und Schwefelanlagerungen, dass die Lücken wieder ihre ursprüngliche Breite annehmen. Der nun größere mittlere Abstand zwischen den Rußaggregaten erklärt den abfallenden Ladungstransport. Ein typischer Effekt bei Alterungsprozessen ist die Verkürzung der Polymerketten. Dies konnte zum Teil mit einer höheren Kettenbeweglichkeit gezeigt werden. Auch der Bound-Rubber sollte davon betroffen sein, so dass geringere Lückenbreiten und höhere Leitfähigkeiten resultieren können. Dies korreliert mit dem gefundenen Wiederanstieg der Leitfähigkeit bei sehr großen Alterungsdauern. Das Verhalten der verschiedenen Vernetzungssysteme bezüglich der Leitfähigkeit wies eine hohe Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten Vernetzungsmodulen auf. Beim konventionellen L-SBR ohne Alterungsschutz war die Zunahme der Netzknoten am stärksten ausgeprägt, gleichzeitig fiel das Absinken der Leitfähigkeit am größten aus. Der semieffizient vernetzte L-SBR mit einem Alterungsschutzmittel hatte nur eine geringfügige Zunahme der Netzknoten aufzuweisen, und auch die Abnahme der Leitfähigkeit mit der thermisch-oxidativen Alterung war für diesen rußgefüllten Elastomer am geringsten.

Ein Rückgang der Leitfähigkeit konnte außerdem bei Proben gefunden werden, die einer längerfristigen mechanischen Belastung ausgesetzt waren. Wie schon bei der thermisch-oxidativen Alterung wurde der Rußanteil und das Vernetzungssystem variiert. Die Veränderung der gemessenen Leitfähigkeit mit zunehmender Zyklenzahl an mechanischen Deformationen war nicht eindeutig. Zum Teil sank die Leitfähigkeit schon nach 1000 Zyklen stark ab, was sehr gut mit den theoretischen Vorstellungen übereinstimmt, dass die allermeisten harten Bindungen zwischen den Rußaggregaten schon nach einer Deformation zerbrochen und zu weicheren, elastischeren Varianten reaggregiert sind. Diese reaggregierten Bindungen besitzen eine größere Lückenbreite, was ein Absinken der Leitfähigkeit erklärt. Allerdings konnte bei einigen Messungen auch ein leichter Anstieg beobachtet werden, wofür aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs des Tunnelstroms mit der Potentialbarriere schon eine geringfügige Verringerung der Lücke ausreicht. Dieser Vorgang konnte mit einer Flockulation der Rußaggregate im Elastomer begründet werden. Anbetracht der ebenfalls zu erwartenden thermisch-oxidativen Alterung, die Probe wird bei der Deformation stark erwärmt, sind die Vorgänge bei einer mechanischen Materialermüdung sehr komplex und indifferent.

9.4 Auswirkung von Deformationen

Im Gegensatz zur bisher verwendeten dielektrischen Relaxationsspektroskopie wurden zur Untersuchung des Ladungstransports in Hantelprüfkörpern Gleichstrom-Messungen verwendet. Diese Messungen wurden parallel zur mechanischen Deformation vorgenommen und nicht wie bei den zuvor vorgestellten Auswertungen erst nach einer erfolgten Alterung. Dies erlaubte eine unmittelbare Betrachtung der Deformationsauswirkungen und neuartige Einblicke in das komplexe Wechselspiel zwischen Füllstoff und Elastomer.

Als erstes erfolgten mechanische Untersuchungen ohne Betrachtung der Leitfähigkeitskomponente um die rußinduzierte Verstärkung des elastomeren Werkstoffs zu ergründen. Hierbei konnte mittels Multihysterese-Messungen und dem erweiterten Röhrenmodell Vernetzungsmodule für den L-SBR (VSL2525-0) bei verschiedenen Rußanteilen ermittelt werden. Aus diesen Daten konnte die Stärke der Polymer-Füllstoff-Kopplung und deren mittlerer Abstand auf der Rußoberfläche berechnet werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Polymer-Füllstoff-Kopplung den wesentlichsten Anteil zum gesamten Vernetzungsmodul des rußgefüllten Elastomers beiträgt und somit die Füllstoffverstärkung begründet. Eine Erhöhung des Rußanteils verschob diese Relation noch weiter zu Gunsten der Kopplung.

Das Relaxationsverhalten der Füllstoffbindungen wurde analysiert, indem rußgefüllte Proben im gedehnten Zustand einer Haltephase unterzogen worden sind. Aus parallelen Messungen konnten jeweils die mechanischen und elektrischen Relaxationszeiten bestimmt werden. Beide Relaxationsprozesse sind signifikant unterschiedlich, da sie verschiedene Entwicklungen beschreiben. Bei einer mechanischen Relaxation werden nur die Clusterbrüche, also das Zerschneiden der Bindungen zwischen den Rußaggregaten, berücksichtigt. Dies geschieht entweder in der uniaxialen Dehnungsrichtung oder den Lateralrichtungen. Die Relaxation der Leitfähigkeit betrachtet dagegen alle Bindungen im dreidimensionalen Raum, und hängt damit nur von der mittleren Lückenbreite zwischen den Aggregaten ab. So konnte ein sukzessiver Anstieg der mechanischen Relaxationsstärke und Relaxationszeit mit zunehmender Ausgangsdeformation gefunden werden, während bei der elektrischen Relaxation die Stärke stagnierte oder sogar abfiel.

Im letzten Abschnitt wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen während harmonischer Deformationen an Hantelprüfkörpern beschrieben. Die Prüfkörper wurden im Wechsel einer Dehnung und einer gleich großen Stauchung ausgesetzt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die stärkste Zunahme des spezifischen Widerstands nicht bei der ersten Deformation auf eine neue Dehnungsstufe stattfand, sondern erst bei der folgenden gleich starken Stauchung. So konnte mit Hilfe von Gleichstrom-Messungen eine größere Schädigung der Bindungen bei der Stauchung als bei der Dehnung gefunden werden.

9.5 Fazit der Untersuchungen

Das bemerkenswerteste Resultat der vorgestellten Untersuchungen liegt in der alterungsabhängigen Leitfähigkeit. Mittels der dielektrischen Relaxationsspektroskopie konnte eine teils massive Veränderung der Leitfähigkeit nach thermisch-oxidativen Alterungen gefunden werden. Derartige Alte-

rungsprozessen beeinflussen somit signifikant den quantenmechanischen Ladungstransport durch rußgefüllte Elastomere, insbesondere für Rußanteil im Bereich knapp oberhalb der Perkolationsschwelle. Auch bei mechanischen Deformationen von rußgefüllten Proben zeigten sich bei den hierfür verwendeten Gleichstrom-Messungen unmittelbare Auswirkungen auf den spezifischen Widerstand, insbesondere bei Probenstauchungen waren die Auswirkungen signifikanter als bei einer entsprechenden Dehnung. Durch die vielfältigen Einflüsse bei der Probenherstellung war es nicht möglich eine weitestgehend identische Probe erneut zu vulkanisieren und damit identische Ergebnisse zu reproduzieren. Dies ist ein grundlegendes Problem der Elastomerphysik. Die grundlegende Tendenz konnte allerdings durch die zahlreichen Messreihen bestätigt werden.

Alterungseinflüsse, ob thermischer oder mechanischer Art, sind somit entscheidend für den spezifischen Widerstand eines rußgefüllten Elastomers. Da elastische Werkstoffe ständig solchen Belastungen ausgesetzt sind, hierbei sei nur auf Autoreifen verwiesen, dürfen diese Auswirkungen nicht vernachlässigt werden. Dies gilt insbesondere für den Fall, wenn das Leitungsverhalten relevant ist, und Bauteile aus rußgefülltem Elastomer im Umfeld von elektrischen Leitern verwendet werden. Im Umkehrschluss kann prinzipiell mittels der Leitfähigkeit eines Bauteils auf seinen Alterungszustand und damit auf seine Einsatzfähigkeit geschlossen werden. Allerdings stellt die Festlegung eines dann notwendigen Referenzwertes eine nur sehr schwer lösbare Hürde da. Die Vorteile einer derartigen zerstörungsfreien Kontrollmethode liegen aber auf der Hand. Weitere Forschungsarbeit ist somit noch notwendig, um aus den hier gesammelten neuen Erkenntnissen praktische Anwendungen zu ermöglichen.

10 Anhang

10.1 Reproduzierbarkeit von Messungen

Eine wichtige Fragestellung gilt der Reproduzierbarkeit der dielektrischen Messungen. Die Dauer einer einzelnen Standardmessung für eine rußgefüllte Probe lag bei etwa 5 Stunden, bei ungefüllten Elastomeren wurde die doppelte Anzahl an Temperaturschritten verwendet, so dass hier die Messdauer bei etwa 10 Stunden lag. Aufgrund der Vielzahl an notwendigen Proben und der Geräteauslastung war es nicht immer möglich jedes einzelne Elastomer zwei- bis dreimal zu messen. An einigen ausgesuchten Beispielen wurden aber die messtechnischen oder probenstatistischen Abweichungen überprüft und verglichen.

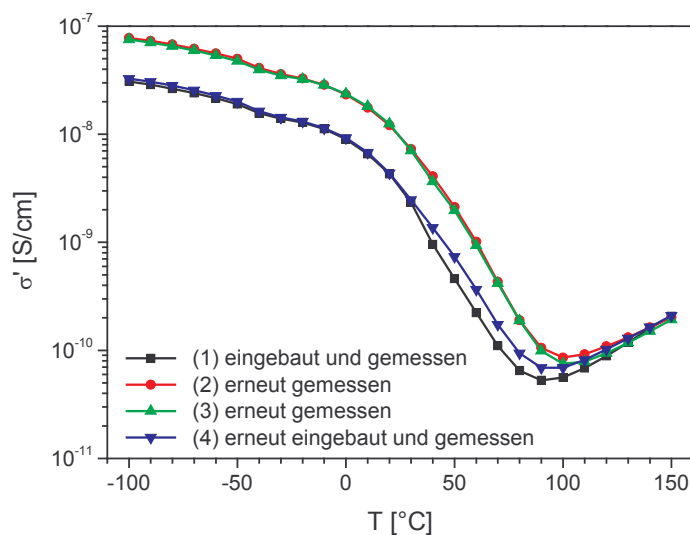


Abbildung 10.1: Wiederholungsmessungen der Leitfähigkeit σ' für den SBR/CV03 (VSL2525-0).

Abbildung 10.1 zeigt am Beispiel eines ungealterten SBR/CV03 (VSL2525-0) eine Serie dielektrischer Messungen. Anzumerken ist, dass es sich hierbei um eine weitere Probe handelt, die aber aus der gleichen Herstellung stammt, wie die Exemplare aus Kapitel 7. Dargestellt wird die reale Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit der Temperatur für eine ausgesuchte Frequenz von 0,1 Hz. Es zeigen sich für die selbe Probe zwei abweichende Kurvenverläufe. Die schwarze Kurve (1) zeigt die erste Messung, die an der Probe vorgenommen wurde, anschließend wurde die Probe erneut gemessen. Dies zeigen die rote Kurve (2) und die grüne Kurve (3). Wichtig ist, dass die Probe zwischen diesen Messungen weiterhin im Gerät eingebaut blieb. Beide Wiederholungsmessungen zeigen eine sehr große Reproduzierbarkeit. Nach diesen zwei Wiederholungsmessungen wurde die Probe ausgebaut, und anschließend erneut zwischen den Elektroden der Dielektrik eingebracht. Auffällig ist, dass die

blaue Kurve (4) fast wieder das Niveau der ersten Messung besitzt. Erst ab einer Temperatur von etwa 25 °C liegt der Kurvenverlauf der vierten Messung etwas oberhalb der ersten Kurve.

Für die Veränderungen des Kurvenniveaus können mehrere Ursachen in Betracht gezogen werden. Die Wichtigste ist vermutlich eine bessere Kontaktierung zwischen den Goldoberflächen der Probe und den Messingelektroden der Dielektrik. Beim Aufheizen wird die Probe weicher und mögliche leichte Verformungen bei der Probe passen sich den Elektroden an. Dies gilt insbesondere für thermisch gealterte Proben. Hierfür spricht sehr deutlich das Kurvenverhalten bei Temperaturen ab etwa 120 °C, die Kurven sind nun fast identisch. Aber auch die in Kapitel 7.1.3 erwähnte Flockulation der Rußaggregate als Folge einer kurzzeitigen Temperung kann zu einer Erhöhung der realen Leitfähigkeit beitragen [293, 294]. Gleichzeitig kann aber auch eine Schädigung der umgebenden Elastomermatrix aufgrund einer thermischen Alterung bei Messungen oberhalb der Raumtemperatur auftreten. Hierzu muss berücksichtigt werden, dass nach einer Faustregel die Alterungseffekte sich mit jeder Temperaturdekade verdoppeln. Die thermischen Alterungen der Proben wurden bei 120 °C mit einer Mindestdauer von einem Tag ausgeübt. Die höchste erreichte Temperatur bei der Messung lag bei 150 °C und wurde für maximal 10 Minuten erreicht. Aufgrund der Verdopplung der Schädigung je Temperaturdekade würde dies einer Alterungsdauer von 20 Minuten bei 140 °C entsprechen, hierzu kommen weitere 10 Minuten bei 140 °C. Dies wären wiederum 60 Minuten bei 130 °C. Inklusive der 10 Minuten Messdauer je Temperaturstufe kann die gesamte Alterungsdauer, die aus der Messung resultiert, mit 160 Minuten bei 120 °C genähert werden. Hierin fließen auch näherungsweise 10 Minuten (auf 120 °C bezogen) für die Messungen unterhalb von 120 °C ein. Der aus der Messung resultierende Alterungseffekt kann also gut zehn Prozent einer eintägig gealterten Probe betragen, und kann insbesondere bei kurzen Alterungsdauern kaum vernachlässigt werden. Allerdings können keine sichtbaren Folgen bei der Messung gefunden werden.

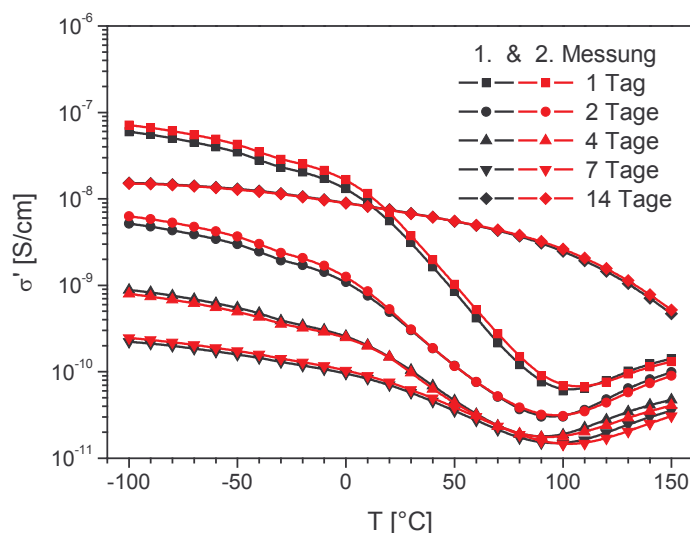


Abbildung 10.2: Wiederholungsmessungen der Leitfähigkeit σ' für den SBR/CV01 (VSL2525-0).

Die gute Kontaktierung der Probe mit den Messingelektroden hat allerdings zur Folge, dass die Probe nur mit einer leichten Krafteinwirkung von den Elektroden getrennt werden kann. Schon kleine Deformationen können, wie in Kapitel 8.3 gezeigt wurde, einen Einfluss auf die Ruß-

Bindungen ausüben und zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstands führen. Eine vergleichbare Entwicklung konnte beim SBR/SEV03 gefunden werden, so dass auch hier die Kurven (1) und (4), bzw. (2) und (3) übereinstimmen. Ausgehend von einer Flockulation durch Temperung bei der ersten Messung und einer mechanischen Schädigung beim erneuten Einbau müssten beide Effekte die Leitfähigkeit im selben Ausmaß verändern, um die Ähnlichkeit der Kurven (1) und (4) zu erklären. Eine sinnvolle Methode um eine gute Reproduzierbarkeit zu erreichen, ergibt sich somit in einer kurzzeitigen Aufheizung der Probe auf etwa 120 °C, dies stellt eine gute Kontaktierung der Probe mit den Elektroden und eine bessere Dispersion der Rußaggregate aufgrund der Flockulation sicher. Auf einen erneuten Einbau und anschließende Messung sollte dagegen wegen der obig geschilderten mechanischen Schädigung der Ruß-Ruß-Bindungen verzichtet werden. In Abbildung 10.2 wird hierzu ein Beispiel gezeigt. Dargestellt wird die Leitfähigkeit für einen ungealterten SBR/CV01 (VSL2525-0) bei einer Frequenz von 0,1 Hz. Für die erste Messung (schwarze Kurve) wurde die Probe zuerst für 10 Minuten auf 120 °C aufgeheizt. Eine mögliche thermische Schädigung der Elastomermatrix sollte entsprechend der obigen Ausführungen relativ unbedeutend sein. Die Wiederholungsmessung (rote Kurven) wurde im Anschluss ohne zwischenzeitlichen Probenabbau ausgeführt. Die Reproduktion der Kurvenverläufe ist sehr genau.

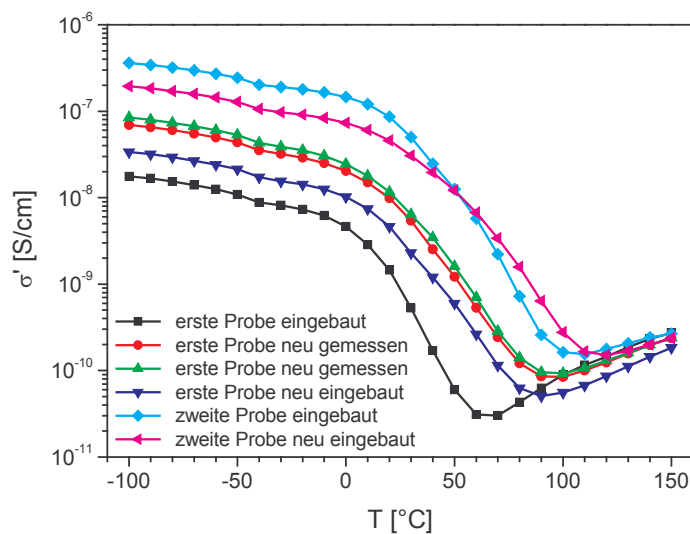


Abbildung 10.3: Wiederholungsmessungen der Leitfähigkeit σ' für den SBR/CV03 (VSL2525-0) unter Verwendung zweier verschiedener Proben aus einer Vulkanisationsplatte.

Abschließend wird in Abbildung 10.3 eine weitere Serie an Messungen am SBR/CV03 (VSL2525-0) gezeigt. Die beste Übereinstimmung kann wieder bei den Wiederholungsmessungen ohne erneuten Probeneinbau gefunden werden. Beim erneuten Probeneinbau ergeben sich zwei abweichende Resultate. Bei der ersten Probe liegt die Leitfähigkeit nach dem erneuten Einbau in den dielektrischen Analysator etwas höher und bei der zweiten Probe niedriger als bei der jeweiligen neuen Probe. Dies deutet auf unterschiedlich starke Schädigungen der Proben bei der Entnahme hin. Die Abweichungen zwischen zwei neuen Proben können aufgrund einer unterschiedlichen Rußverteilung allerdings erheblich größer sein.

10.2 Dielektrizitätskonstanten

Um einen Vergleich mit den in Kapitel 5 und 6 gefundenen Dielektrizitätskonstanten (DK) der elastomeren Materialien zu ermöglichen soll eine Auswahl an DK-Werten für verschiedenste Materialien aufgelistet werden. Die Angaben stammen aus Quellen im Internet.

Medium	DK				
Aceton	21,5	Fluorbenzol	6,4	Kieselsäure	2,0
Aktivkohle	12,0	Fluss-Spat	2,5	Kochsalz	23,0
Aluminiumfolie	10,8	Getreideschrot	3,0	Kohlenstaub	2,5
Aluminiumsulfat	2,6	Gips	1,8	Koks	3,0
Ammoniak	15,0	Glasfasermehl	1,1	Korkmehl	1,7
Anilin	7,0	Glasgranulat	4,0	Kreide	2,1
Anthrazit	3,2	Glukose	30,0	Kristallzucker	2,0
Argon	1,5	Glycerin	13,2	Kunstdünger	4,3
Arsenwasserstoff	2,1	Glykol	37,0	Kunststoffgranulat	1,2
Asbest	10,0	Guano	2,5	Kupfererz	5,6
Basalt	2,5	Hafer	4,9	Lachgas	1,5
Bauxit	2,5	Harz	1,5	Latex	24,0
Benzin	2,0	Haselnüsse	2,0	Leim	2,0
Benzol	2,3	Heizöl	2,1	Lösungsmittel	18,0
Biersud	25,0	Helium	1,1	Mais	3,6
Bitumen	2,8	Heptan	1,9	Malz	2,7
Blausäure	158,0	Hexan	1,9	Mehl	2,5
Brom	3,1	Hibiskus	2,8	Metallpulver	6,0
Buttersäure	3,0	Holzkohle	1,3	Methanol	33,0
Chlorbenzol	5,7	Holzspäne	1,1	Natriumcarbonat	3,0
Chlorkalk	2,3	Honig	24,0	Natriumperoxid	2,7
Cola-Essenz	17,3	Hydrazin	58,0	Nitroglyzerin	19,3
Hautcreme	19,0	Isobuttersäure	2,6	Nudeln	1,9
Diacetonalkohol	18,2	Isobutylalkohol	18,1	Octan	2,0
Dieselmotorenöl	2,1	Isobutylbenzol	2,3	Öl	2,0
Druckerschwärze	4,6	Isocyanat	6,1	Palmöl	1,8
Eisenoxid	1,9	Isopren	2,1	Paraffin	1,6
Erdnüsse	3,1	Isopropanol	18,0	Pentan	1,8
Essig	24,0	Jod	11,1	PET-Pulver	1,5
Essigsäure	6,2	Jodbenzol	4,6	Phenol	8,0
Ether	4,0	Jodwasserstoff	2,9	Phenolharz	7,4
Ethylbenzol	2,4	Kaffeebohnen	1,5	Phosgen	4,3
Ferrosilizium	10,0	Kakaobohnen	1,8	Phosphat	4,0
Fettkohle	3,4	Kalilauge	3,3	Polyethylen	1,2
Fettsäure	1,7	Kalisalz	2,0	Polypropylen	1,6
Fischöl	2,6	Kalk	2,0	Propanol	2,2
Flugasche	3,3	Kartoffelstärke	1,7	PVC-Pulver	1,3
Fluor	1,5	Keramikmasse	17,0	Quarzsand	2,0
		Kies	2,6	Raps	3,3

Reis	3,0	Silikonkautschuk	2,9	Wasser	80,3
Roggen	6,0	Sojamehl	4,5	Wasserstoff	1,2
Ruß	18,8	Stearinsäure	2,3	Wein	25,0
Sägemehl	1,3	Styrol	2,4	Weizen	4,0
Salzsäure	5,0	Talkum	1,5	Zahnpasta	18,3
Salzwasser	32,0	Teer	4,0	Zellulose	1,2
Sauerstoff	1,5	Toluol	2,4	Zement	2,2
Schwefel	3,5	Tonerde	2,3	Zinkoxid	1,5
Schwefelsäure	21,9	Ultrasil	1,4	Zucker	1,8
Schweröl	2,2	Viskose	34,5	Zunder	12,0
Senf	24,0	Wachs	1,8		
Silikonöl	2,7	Waschbenzin	2,0		

10.3 Formelzeichen

A, A_0	Fläche	F	Onsager-Faktor
A_c	Mikrostrukturfaktor	F_R	Reißkraft
α	Breitenparameter	G_A	Elastizitätsmodul des Cluster-Rückgrads
b	Beweglichkeit eines Ions	G_c	Elastizitätsmodul der Vernetzung
$b_{(T)}$	Breite der Potentialbarriere	G_e	Elastizitätsmodul der Verhakung
β	Asymmetrieparameter	H	Deformationsenergie
β	kritische Exponent (Perkolation)	\hbar	Plancksche Wirkungsquantum
C	Kapazität	I	elektrische Strom
C_0	Kapazität ohne Dielektrikum	I^*	komplexe Strom
C_P^*	komplexe Kapazität einer Probe	J_L	Leitungsstromdichte
C_∞	charakteristische Verhältnis (nach Flory)	J_V	Verschiebungsstromdichte
χ	elektrische Suszeptibilität	k	Wellenzahl
d	Dicke einer Probe	k_B	Boltzmann-Konstante
d	Raumdimension	k_L	Kraftkonstante der longitudinalen Deformation
d_0	Röhrendurchmesser beim Röhrenmodell	k_S	Biegekraftkonstante
d_μ	Röhrendurchmesser in Raumrichtung	l_0	mittlere C-C-Bindungslänge
d_f	fraktale Dimension	l_m	Monomerlänge im gestreckten Zustand
$d_{f,B}$	fraktale Dimension des Rückgrads	l_s	Länge eines statistischen Kettensegments
D	Durchmesser einer Probe	m_0	mittlere Masse pro Bindung im Rückgrad
Δ	Diffusionskonstante	M_m	Monomermasse
$\Delta\varepsilon$	Dipolstärke	M_s	molare Segmentmasse
δ	Phasenwinkel, Verlustwinkel	μ	molekulare Dipolmoment
E	elektrische Feldstärke	μ	kritische Exponent (Perkolation)
E_0	Amplitude der Feldstärke	n	Anzahl der C-C-Bindungen im Rückgrad
E_A	Aktivierungsenergie	n_e	Anzahl der statistischen Kettensegmente
E'	Speichermodul der Elastizität	N	Segmentzahl
E''	Verlustmodul der Elastizität	N_A	Avogadro-Zahl
ε	Permittivität	N_P	Anzahl der Primäraggregate im Cluster
ε	mechanische Dehnung	N_B	Anzahl der Teilchen im Rückgrad
ε^*	komplexe Permittivität	N_F	verallgemeinerte Flory-Zahl
ε'	reale Permittivität	ν_c	Vernetzungsdichte
ε''	imaginäre Permittivität	ν_{\max}	Glasfrequenz des Glasübergangs
ε_0	elektrische Feldkonstante	ν_{mech}	mechanisch wirksame Kettendichte
ε_F	mechanische Bruchdehnung	ν_0	Sprungfrequenz
ε_μ	äußere Dehnung	ν	kritische Exponent (Perkolation)
ε_s	Grenzwert der Permittivität für kleine Frequenzen	i	imaginäre Zahl
ε_r	Dielektrizitätszahl	I	elektrische Strom
ε_R	Bruchdehnung	λ_μ	Deformationsverhältnis der Elastomermatrix
ε_∞	Grenzwert der realen Permittivität für hohe Frequenzen	ω	Kreisfrequenz
		p	Impuls

ρ_c	kritische Besetzung	σ_∞	Grenzwert der mechanischen Spannung für unendliche Relaxationszeiten
P	Transmissionswahrscheinlichkeit	S_\perp	Gyrationsradius
P_∞	Perkolationswahrscheinlichkeit	T	absolute Temperatur
Φ	Füllstoffanteil	T_e	Einfangfaktor beim Röhrenmodell
Φ_A	Füllstoffanteil eines Clusters	T_g	Glasübergangstemperatur
Φ_c	Perkolationschwelle	T_{VF}	Vogel-Fulcher-Temperatur
Φ_G	Gelpunkt	τ	Relaxationszeit
Φ_T	Volumenbruch	τ_D	Debye-Relaxationszeit
q	Ladung eines Ions	τ_{CC}	Cole-Cole-Relaxationszeit
Q	Ladung	τ_{CD}	Cole-Davidson-Relaxationszeit
R	elektrische Widerstand	τ_{HN}	Havriliak-Negami-Relaxationszeit
R_{max}	maximale Abstand der Enden einer gestreckten Polymerkette	$\tau_{R,i}$	Relaxationszeit des i-ten Prozesses
ρ	spezifische Widerstand	U	elektrische Spannung
ρ	Massendichte (Röhrenmodell)	U^*	komplexe Spannung
ρ_D	spezifische Durchgangswiderstand	V_A	Volumen eines Primäraggregats
ρ_H	spezifische Durchgangswiderstand einer Hantel	V_C	Volumen eines Clusters
$\rho_{0,i}$	Stärke des i-ten Relaxationsprozesses	V_e	Geschwindigkeit eines Elektrons
ρ_∞	Grenzwert des spezifischen Widerstands für unendliche Relaxationszeiten	V_K	Volumen eines Hantelkopfs
σ	mechanische Spannung	V_S	Volumen eines Hantelstegs
σ	spezifische Leitfähigkeit	V_0	Höhe der Potentialbarriere
σ^*	komplexe Leitfähigkeit	W	Energie
σ^c	reale Leitfähigkeit	W_c	Vernetzungsanteil an der freien Energiedichte
σ^{cc}	imaginäre Leitfähigkeit	W_e	Verhakungsanteil an der freien Energiedichte
σ_0	Limes der Leitfähigkeit für $\Phi = 1$	W_{speich}	gespeicherte Energie
$\sigma_{0,i}$	Stärke der i-ten Relaxation	W_{diss}	dissipierte Energie
σ_{dc}	Gleichstrom-Leitfähigkeit	W_R	Energiedichte für Polymernetzwerke
$\sigma_{R,\mu}$	Dehnung in Raumrichtung μ	X	Verstärkungsfaktor
σ_p	Flächenladungsdichte	Z^*	komplexe Impedanz
σ_R	Reißfestigkeit	ξ	Korrelationslänge
σ_{Tunnel}	Leitfähigkeit im Tunnelregime	ξ	Durchmesser eines Clusters
		ξ_{min}	Grenzgröße der Clustergrößenverteilung

11 Sachverzeichnis

A

Abwärtsphase	179
Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	7, 84
Acrylnitril-Gehalt	7
Aggregatstruktur	14, 16, 133
Aggregatwachstum	16
Aktivator	10, 22, 62
aktiver Füllstoff	16
Aktivierungsenergie	29, 43, 87, 96, 116, 152
Alterungsanfälligkeit	111
Alterungsschutzmittel	11, 63, 112, 150, 153
Antioxidant	11, 23, 63
Asymmetriexponent	26, 27
Asymmetriefaktor	81
Ausdehnungskoeffizient	30

B

Bandlücke	23
Belastungszyklen	156
Beschleuniger	10, 22
Besetzungsgrad	34
Biegekraftkonstante	48
Bindungsenergie	14
Bindungsfestigkeit	167
Bindungswinkel	128
Blockcopolymerisation	7
Boltzmann-Konstante	168
Born-Gitter-Modell	47
Bound-Rubber	36, 38, 39, 168
Breitenparameter	26, 81, 85, 108, 113
Bruchdehnung	50, 51, 71, 122, 148, 153
Bruchmechanik	49
Buna	1, 6, 61
Butadien-Kautschuk	4, 6

C

CCA-Cluster	46, 47
CCA-Cluster-Rückgrad	48
CCA-Modell	2, 44
charakteristische Verhältnis	127, 129
chemische Netzknoten	9
Clusterbruch	52, 179

Cluster-Cluster-Aggregation	45
Clusterdeformation	50
Clustergröße	34, 50, 168, 172
Clustergrößenverteilung	52
Cluster-Rückgrad	49
Cole-Cole-Funktion	27, 81, 105
Cole-Davidson-Funktion	27

D

Debye-Funktion	25
Deformationsenergie	48, 49
Deformationslänge	185, 187
Deformationsphase	173
Deformationsrichtung	184
Deformationsverhältnis	54, 58, 165
Dehnbarkeit	4, 148
Dehnungsgeschwindigkeit	171
Dehnungsphase	176
Dehnungsrichtung	180
Dehnungsstufe	171
Dehnungsweg	171
Dehnungszyklus	52
Dephasierung	105
Dielektrikum	19, 21, 74, 91
dielektrische Analysator	73
dielektrische Messung	73
dielektrische Relaxationsspektroskopie	18, 22
Dielektrizitätskonstante	91, 201
Dielektrizitätszahl	21, 25, 92, 103
Dien-Gehalt	8
Dien-Kautschuk	7, 8, 89, 116
Differenzkalorimetrie	88
Diffusionskoeffizient	23
Diffusionskonstante	53
Diffusionsprozess	22
Dipoldichte	19
Dipole	19, 25, 78
Dipolfeld	19
Dipolmoment	19, 85, 105, 120
Dipolstärke	25, 79, 81, 83, 96, 105, 113
Dispersion	162
dissipierte Energie	21
disulfidische Brücken	10

Drehmoment 67
 Durchgangswiderstand 75, 185

E

Eigenvolumen 29
 Einfangfaktor 57, 167
 Einstein-Beziehung 22
 Elastizität 7, 12, 49, 67, 148
 Elastizitätsmoduli 124
 Elastomer 3, 38
 Elastomermatrix 31, 38, 52, 133, 144, 145, 156
 elektrische Dipol 19
 elektrische Feldkonstante 21
 elektrische Feldstärke 20
 Elektroden 74
 Elektrodenpolarisation 92
 Elektronenhüpfen 41, 43, 146, 151
 Elektronenleitung 92
 Elektronenmasse 43
 Elektronenpolarisation 103
 Emulsionspolymerisation 6, 7, 85
 Energiedissipation 109
 Energieniveau 43
 Entlastungsphase 173, 177, 181
 Ethylen-Gehalt 8
 Ethylen-Propylen-Dienkautschuk 5, 8

F

Federcharakteristik 70
 Feldkonstante 18
 Feldstärke 19
 Fettsäure 11
 Flächenladungsdichte 19
 Flockulation 146, 152, 160, 162, 199
 Flory 9, 127
 Flory-Zahl 46, 47
 Fluktuationsdurchmesser 125, 129
 Fluktuationsradius 57, 122
 fraktale Dimension 34, 46, 53
 freie Energiedichte 51, 53, 55, 57, 165
 freie Ionen 157
 freie Volumen 29, 87, 110
 Fresneau 1
 Füllstoffaggregat 49, 146, 167
 Füllstoffaktivator 17
 Füllstoffanteil 64, 141, 158
 Füllstoffgehalt 96

Füllstoffkonzentration 133
 Füllstoffoberfläche 38
 Furnace-Verfahren 13, 16

G

Gelpunkt 45
 Glasdynamik 17, 64
 Glasfrequenz 28, 88, 109
 Glasstufe 25, 78
 Glastemperatur 40
 Glasübergang 78, 157
 Glasübergangskurve 111
 Glasübergangstemperatur 25, 28, 40, 78, 96, 103
 Gleichstromleitfähigkeit 34
 Gleichstrom-Messung 170, 185
 Gleichstromplateau 40, 135, 147, 152, 155
 Gleichstromterm 83
 Goodyear 1
 Graphitierung 14
 Graphitstruktur 13
 Grenzflächen 20
 Grenzfrequenz 87
 Grenzsichten 22
 Gummi 1, 3, 11
 Gummielastizität 4
 Gyrationradius 48

H

Haftstellen 23
 Haltephase 177
 Hantelkopf 174
 Hantelprüfkörper 69, 76, 172, 184
 Hantelsteg 174, 175
 harte Cluster 52
 harte Füllstoffcluster 52
 Härtemessung 70
 Havriliak-Negami 18
 Havriliak-Negami-Funktion 27, 79, 81, 93, 104
 Havriliak-Negami-Relaxationszeit 27, 109
 Heizrate 88
 Hevea brasiliensis 5
 hydrodynamische Verstärkung 52, 53, 54, 165
 Hystereseverhalten 165

I

imaginäre Permittivität 81
 Impedanz 20, 83

Impedanz-Analysator	82
Industrieruße.....	12, 14
infiniter Cluster.....	32
Infrarotspektroskopie.....	107
Innenmischer	65
Interpolationskurve.....	152
Ionen.....	22
Ionenkonzentration.....	103
Ionenleitung.....	22, 92, 103, 134
Ionenpolarisation.....	20
Isolator.....	18

K

Kaltkautschuk.....	7
Kantor-Webman-Modell	47
Kautschuk.....	1, 3
Kautschuktypen	4
Keltan	8, 61
Kettenabschnitte	57
Kettenbeweglichkeit.....	116, 125
Kettenbruch	130
Kettendichte.....	56, 130
Kettensegment	54, 126
Kettenspaltung.....	118, 125, 126
Kettenverkürzung	145
Kieselsäure	16, 44, 64, 65, 90, 95
Koaxialwellen-Reflektormeter	82, 83
Kohlenstoff-Atom.....	9
Kohlenstoffpartikel.....	16
komplexe Kapazität.....	20
Kondensator.....	74
Kopplungsdichte.....	170
Korrelationslänge	33
Kreide	12
kritische Besetzung.....	34
kritische Besetzungsgrad.....	33
kritische Exponent.....	33
Kurvenanpassung	165

L

Ladungstransport	22, 32, 135
Lateralrichtung	178, 180, 184
Laurinsäure.....	11
Leiter-Isolator-Übergang.....	138
Leitfähigkeit	18, 135, 139, 151
Leitungsband	23
Leitungspfad.....	34, 145, 155, 158

lineare Mischungsregel.....	129
lokale Dehnung.....	50
lokale Feldeffekt.....	107
longitudinale Deformation.....	48
Lösungspolymerisation.....	6, 8
Lückenbreite	40, 144, 145, 150, 156, 182

M

Massendichte	57
Masterbatch	66, 156
Materialalterung.....	68
Materialermüdung	11, 156, 158
Maxwell-Wagner-Effekt.....	20
mechanische Belastung.....	159
mechanische Ermüdung.....	69
mechanische Spannung.....	169
Mikrostruktur.....	77
Mikrostrukturfaktor	56, 168
Mischungsviskosität	17, 62
molare Masse.....	56
molekulare Feder	48, 49
Monomere.....	3
Monomerlänge.....	127, 128
Monomermasse.....	127
Monomerstruktur	10, 127
monosulfidische Brücke	10, 117
Mullins-Effekt	51, 73, 150, 165
Multihysterese	165
Multihysterese-Messung.....	72

N

Nanotechnologie	2
Naturkautschuk.....	4, 5, 90
Netzknotten.....	125
Netzknottendichte	130
Netzknottenstruktur	101
nicht-affine Röhrenmodell.....	57, 122
Nitril-Kautschuk	7

O

Oberflächenaktivität	38
Oberflächenrauigkeit	14
Oberflächenwachstum	16
Oberflächenwiderstand.....	75
Oktansäure.....	11
Onsager-Faktor	107
Onsager-Gleichung.....	105, 120

optische Aufnehmer.....171
 Orientierungspolarisation20, 25, 78, 103
 Oxidation8, 11

P

Partikelgröße16, 167, 174
 Penetrabilität.....42
 per hundred rubber61
 Perbunan7, 61
 Perkolationsexponent36
 Perkolationsschwelle32, 34, 64, 133, 154, 191
 Perkolationstheorie.....32, 34
 Perkulationswahrscheinlichkeit.....33
 permanente Dipolmomente25
 Permittivität18, 21, 77, 78, 101
 Permittivitätszahl.....18
 Phasenverschiebung20, 74, 186
 Phasenwinkel.....21
 physikalische Netzknoten.....9
 physikalische Vernetzungspunkte58
 Polarisation19, 22, 25, 77, 103
 Polarität7, 8, 79
 Polymer3
 Polymeradsorption.....38
 Polymeranteil.....168
 Polymer-Füllstoff-Kopplung.....169
 Polymerisation.....4, 6
 Polymerkette.....3, 4, 9, 25, 39, 87, 159, 167
 Polymerknäuel.....4
 Polymernetzwerk.....10, 55
 polysulfidische Brücke10, 117, 125
 Potentialbarriere39, 40, 41, 43
 primäre Rußaggregate12, 39, 156
 Primärpartikel.....12
 Probendeformation170
 Probendicke.....75
 Probendurchmesser.....74
 Probengeometrie.....174
 pyrogene Kieselsäure.....17

R

Reaggregation.....50, 73, 165
 Reflektor.....71
 Reißdehnung.....141, 154
 Reißfestigkeit.....71, 141, 149
 Relaxation.....173, 183
 Relaxationsprozess18, 26, 81, 85, 90, 172, 176

Relaxationsspektroskopie2, 29
 Relaxationsstärke25
 Relaxationsverhalten.....164
 Relaxationszeit.....25, 87, 109, 118, 164, 177
 Relaxationszeitspektrum.....113
 Reproduzierbarkeit198
 Reversion67
 Rheometer.....67
 Ribbed Smoked Sheet.....6, 61
 Röhrendurchmesser54, 57
 Röhrenmodell54, 124, 126
 Rouse-Modell53
 Rückgradteilchen48
 Ruß12, 18
 Rußaggregate12, 34
 Rußfüllgrad.....32
 Rußnetzwerk.....40
 Rußpartikel12, 15
 Rußstruktur152

S

S2-Stab.....71
 Sättigungsniveau.....120
 Schwefel9, 65
 Schwefelatom9
 Schwefelbrücke107, 117, 145
 Schwefelvernetzung.....10
 Segmentbeweglichkeit.....126, 131
 Segmentfluktuation.....125, 130
 Segmentmasse127
 Segmentzahl.....127
 sekundäre Rußaggregate.....13
 Shore-Härte A.....70, 139, 147
 Silan17, 64
 Silan Si216.....17, 98
 Silan Si69.....17, 98
 Silica17
 Silica-Aggregat.....17
 Spannungs-Dehnungskurven 52, 71, 122, 141, 158
 Spannungserweichung49, 72, 156, 159, 160
 Spannungsgleichgewicht49, 50
 Speicheranteil18, 25
 spezifische Dichte169
 spezifische Leitfähigkeit.....35, 75
 spezifische Oberfläche.....169
 spezifische Widerstand173, 175, 176, 179
 Sprungfrequenz.....29

- Sprunghäufigkeit30
 Stabprobe.....71
 Standard Malaysian Rubber6, 61
 statistische Kettensegment.....56, 167
 statistische Segmentlänge127, 129
 Stauchung180, 185
 Stearinsäure11, 61
 Stickstoffatmosphäre116, 126
 Styrol-Butadien-Copolymerisat.....6
 Styrol-Butadien-Kautschuk4, 6
 Suszeptibilität106
 Synthesekautschuk3, 4, 6
- T**
- Talkum.....12
 Tear-Analyser69
 Teilchengröße14, 51
 thermische Alterung68, 103, 147
 thermische Fluktuation103
 topologische Behinderungsmodul56, 125, 166
 topologische Röhrenbehinderung56
 Torsion.....48
 Torsionsschub-Vulkameter.....66
 Trägermatrix34, 138
 Transmissionswahrscheinlichkeit.....41, 42
 Traversengeschwindigkeit.....71
 Tunnelprozess.....40, 41, 144
 Tunnelstrom.....145, 151
 Tunnelwahrscheinlichkeit.....39
- U**
- Untervulkanisation66, 67
- V**
- Valenzband.....23
 Verglasungsdynamik61
 Verhakungsdichte56
 Verlustanteil18, 25
 Verlustfaktor.....18
 Verlustmaximum25, 79, 85, 90, 95, 108
 Verluststufe.....25
 Verlustwinkel21
 Vernetzungsdichte68, 125
 Vernetzungsmodul.....56, 124, 166, 169
 Vernetzungssystem.....62, 101, 121, 133, 154
- Verschiebungsfaktor.....30
 Verschiebungspolarisation.....20, 25, 78, 103
 Versprödung63, 152
 Verstärkungsadditiv17
 Verstärkungsfaktor54
 Verstärkungswirkung.....14
 viskoelastisch18
 viskoelastische Plateaumodul167
 Viskosität6, 7, 30, 45
 Vogel-Fulcher18
 Vogel-Fulcher-Funktion ...28, 81, 87, 96, 110, 114
 Vogel-Fulcher-Kurven.....97
 Vogel-Fulcher-Temperatur29, 87, 115
 Volumenbruch61, 154, 160
 Vordeformation161, 172, 177
 Vulcanus1
 Vulkacit CZ64
 Vulkameterkurve67
 Vulkanisation.....8, 157
 Vulkanisationsbeschleuniger10
 Vulkanisationsgeschwindigkeit11
 Vulkanisationsplatte139
 Vulkanisationspresse67
 Vulkanisationstemperatur66
 Vulkanisationszeit66, 67, 68
- W**
- Warmkautschuk7
 Wechselwirkungsenergie45
 weiche Cluster52
 weiche Füllstoffcluster.....52
 Wellenzahl42
 Welle-Teilchen-Dualismus41
 WKB-Näherung42
 WLF-Gleichung.....31
 WLF-Parameter31
- Z**
- Zinkoxid.....11, 62
 Zufallswegstatistik.....127
 Zug-Dehnungsmessung71, 148
 Zugfestigkeit.....12, 72, 148, 153, 165
 Zugmaschine.....71, 171, 173, 184
 Zyklenzahl158, 161

12 *Literaturverzeichnis*

- [1] H. Schurer, *Eur. Rubber J.* **164** (1982) 133.
- [2] *Kautschuk und Gummi* **6** (1953) 34.
- [3] N. Zimmermann, *Rubber World* **201** (1989) 122.
- [4] V. A. Shershenev, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 537.
- [5] W. Hofmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **36** (1983) 1044.
- [6] E. Morita, A. B. Sullivan, A. Y. Coran, *Rubber Chem. and Technol.* **58** (1985) 284.
- [7] B. Stenberg, J. F. Jansson, *J. of Appl. and Poly. Sci.* **26** (1981) 2773.
- [8] D. Skudelny, R. Weiss, *Gummi Asb. Kunstst.* **36** (1983) 590.
- [9] D. Skudelny, R. Weiss, *Gummi Asb. Kunstst.* **36** (1983) 658.
- [10] E. M. Dannenberg, *Gummi Fasern Kunstst.* **41** (1988) 211.
- [11] P. K. Pal, A. K. Bhowmick, S. K. De, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 23.
- [12] C. H. Chen, J. L. Koenig, J. R. Shelton, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 103.
- [13] A. I. Medalia, *Rubber Chem. and Technol.* **59** (1986) 432.
- [14] M. Mehbod, P. Wyder, C. Prierre, G. Geuskens, *Phys. Review* **36** (1987) 7627.
- [15] N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir, A. Chakraborty, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 300.
- [16] C.-R. Lin, Y.-D. Lee, *Macromol. Theory Simul.* **5** (1996) 1075.
- [17] C.-R. Lin, Y.-D. Lee, *Macromol. Theory Simul.* **6** (1997) 102.
- [18] T. A. Witten, M. Rubinstein, R. H. Colby, *J. Phys. II* **3** (1993) 367.
- [19] M. Klüppel, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **68** (1995) 623.
- [20] M. Klüppel, R. H. Schuster, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **70** (1997) 243.
- [21] A. Bischoff, M. Klüppel, R. H. Schuster, *Polym. Bull.* **40** (1998) 283.
- [22] S. Boström, K. Lange, H. Schmidt (Hrsg.), *Kautschuk und verwandte Stoffe*, Union Deutsche Verl.-Ges. Roth Berlin (1939).
- [23] G. Kolb, J. Peter, *Natürliche und synth. Elastomere*. In: K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie Band 5* (4. Auflage), Hanser Verlag München (1982).
- [24] T. Timm, *Kautschuk und Gummi* **14** (1961) WT233.
- [25] T. Timm, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **31** (1978) 901.
- [26] T. Timm, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **39** (1986) 15.
- [27] G. Marwede, G. Sylvester, J. Witte, *Elastomere*. In: K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie Band 6* (4. Auflage), Hanser Verlag München (1982).
- [28] H. G. Elias, *Makromoleküle Band 1* (5. Auflage), Hüthig Verlag Heidelberg (1990).
- [29] M. Morton, *Rubber World* **184** (1981) 30.
- [30] H. F. Mark, *Appl. Polym. Symp.* **39** (1984) 1.
- [31] L. R. G. Treloar, *Rubber Chem. and Technol.* **47** (1974) 625.
- [32] P. J. Flory, *Rubber Chem. and Technol.* **52** (1979) 166.
- [33] J. E. Mark, *Rubber Chem. and Technol.* **54** (1981) 809.
- [34] J. E. Mark, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 1123.

- [35] G. Gebhard, W. Gleim, G. Rehage, *Macromol. Chem. Phys.* **185** (1984) 1751.
- [36] P. J. Flory, *Polym. J.* **17** (1985) 1.
- [37] S. F. Edwards, T. Vilgis, *Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Prepr.* **26** (1985) 35.
- [38] H. G. Kilian, K. Unseld, *Colloid and Polym. Sci.* **264** (1986) 8.
- [39] R. W. Ogden, *Rubber Chem. and Technol.* **59** (1986) 361.
- [40] G. Heinrich, E. Straube, G. Helms, *Adv. Polym. Sci.* **85** (1988) 33.
- [41] K. Dinges, *Kautschuk und Gummi*. In: H. Batzer (Hrsg.), *Polymere Werkstoffe*, Band **3**, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1984) 330.
- [42] ISO 1629, *Rubber and Latices – Nomenclature* (1976).
- [43] K. A. Grosch, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **42** (1989) 745.
- [44] H. Brücher, *Tropische Nutzpflanzen. Ursprung, Evolution und Domestikation*. Springer Verlag Berlin (1977) 243.
- [45] E. B. Leslie, *Rubber World* **184** (1982) 30.
- [46] S. Budiman, E. F. H. Chu, R. Seeger, *Rubber World* **183** (1981) 26.
- [47] A. Estilai, *Rubber Chem. and Technol.* **60** (1987) 245.
- [48] R. A. Backhaus, F. S. Nakayama, *Rubber Chem. and Technol.* **61** (1988) 78.
- [49] K. J. Smith, *Org. Coat. Plast. Chem.* **45** (1981) 574.
- [50] S. Boström, *Naturkautschuk*. In: *Kautschuk-Handbuch Band 1*, Berliner Union Stuttgart (1959).
- [51] J. Schnetger, *Lexikon der Kautschuktechnik* (2. Auflage), Hüthig Verlag Heidelberg (1991).
- [52] H. Esser, G. Sinn, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **27** (1974) 367.
- [53] D. Rahlwes, D. Kranz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **41** (1988) 669.
- [54] K. Wendler, C. Seifert, C. Herzog, *Plaste und Kautschuk* **35** (1988) 337.
- [55] D. Braun, H. Cherdrón, W. Kern, *Praktikum der makromolekularen Chemie* (3. Auflage), Hüthig Verlag Heidelberg (1979) 75.
- [56] G. Odian, *principles of polymerization*, 2. Aufl., Wiley, New York (1981) 319.
- [57] A. F. Halasa, *Rubber Chem. and Technol.* **54** (1981) 627.
- [58] H. G. Elias, *Makromoleküle* (5. Auflage), Hüthig Verlag Heidelberg (1990) 411.
- [59] K. H. Nordsiek, K. M. Kiepert, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **35** (1982) 371.
- [60] K. H. Nordsiek, *Rubber World* **197** (1987) 30.
- [61] G. van der Velden, C. Didden, T. Veermans, *Macromolecules* **20** (1987) 1251.
- [62] E. C. Gregg, R. P. Lattimer, *Rubber Chem. and Technol.* **57** (1985) 1056.
- [63] W. M. Rzymiski, J. Jentsch, *Plaste u. Kautschuke* **35** (1988) 305.
- [64] 50 Jahre Warenzeichen Buna, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **33** (1980) 601.
- [65] H. Logemann, G. Pampus, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **23** (1970) 479.
- [66] R. P. Quirk, M. M. Morton, *Polymerization*. In: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *Science and Technology of Rubber* (second edition), Academic Press San Diego (1994) 23.
- [67] W. Hofmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **34** (1981) 1017.
- [68] W. Hofmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **37** (1984) 753.
- [69] Z. Szentivanyi, H. Magg, F. Leibbrandt, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **41** (1988) 1018.
- [70] J. T. Byers, N. L. Hewitt, J. P. Tultz, *Gummi Fasern Kunststoffe* **42** (1989) 436.
- [71] *Handbuch für die Gummiindustrie*, Bayer AG, Leverkusen, 2. Aufl. (1991).
- [72] E. F. J. Duynstee, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **40** (1987) 205.

-
- [73] W. Hofmann, *Gummi Fasern Kunstst.* **39** (1986) 422.
- [74] W. Hofmann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **40** (1987) 308.
- [75] R. C. Keller, *Rubber Chem. and Technol.* **61** (1988) 238.
- [76] J. R. Dunn, D. Keller, J. Patterson, *Gummi Fasern Kunstst.* **42** (1989) 516.
- [77] A. K. Ghosh, D. K. Basu, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **56** (2003) 101.
- [78] L. Spenadel, *Rubber Chem. and Technol.* **56** (1983) 113.
- [79] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press Ithaca - New York (1953).
- [80] A. Y. Coran, Vulcanization. In: J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *Science and Technology of Rubber* (second edition), Academic Press San Diego (1994) 339.
- [81] A. M. Zaper, J. L. König, *Rubber Chem. and Technol.* **60** (1987) 252.
- [82] A. M. Zaper, J. L. König, *Rubber Chem. and Technol.* **60** (1987) 278.
- [83] K. H. Nordsiek, *Rubber World* **197** (1987) 30.
- [84] H. Bartzsch, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **41** (1988) 455.
- [85] J. E. Kearnan, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **41** (1988) 553.
- [86] G. Oenslager, *Ind. Eng. Chem.* **23** (1933) 232.
- [87] R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964) 635.
- [88] R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964) 650.
- [89] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **30** (1977) 776.
- [90] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **30** (1977) 868.
- [91] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **31** (1978) 247.
- [92] E. R. Rodger, *Gummi Asb. Kunstst.* **34** (1981) 124.
- [93] E. R. Rodger, *Gummi Asb. Kunstst.* **34** (1981) 300.
- [94] U. Eholzer, T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **36** (1983) 470.
- [95] L. H. Davis, A. B. Sullivan, A. Y. Coran, *Rubber Chem. and Technol.* **60** (1987) 125.
- [96] R. P. Quirk, *Progr. in Rubber and Plast. Technol.* **4** (1988) 31.
- [97] O. Lorenz, F. Haulena, B. Braun, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **38** (1985) 255.
- [98] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **26** (1973) 90.
- [99] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **35** (1982) 238.
- [100] T. Kempermann, *Gummi Asb. Kunstst.* **35** (1982) 402.
- [101] T. Kempermann, W. Redetzky, H. W. Engels, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **40** (1987) 1168.
- [102] J. A. Kuczkowski, J. G. Gillick, *Rubber Chem. and Tech.* **57** (1984) 621.
- [103] G. Scott, *Rubber Chem. and Technol.* **58** (1985) 269.
- [104] J. R. Dunn, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **38** (1985) 611.
- [105] H. Fries, *Gummi Fasern Kunstst.* **40** (1987) 238.
- [106] M. Levy, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **40** (1987) 1043.
- [107] M. Levy, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **42** (1989) 129.
- [108] W. Niedermeier, J. Fröhlich, H.-D. Luginsland, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 356.
- [109] A. R. Payne, R. E. Whittaker, *Rubber Chem. and Technol.* **44** (1971) 440.
- [110] N. Takuo, H. Kawasaki, *Rubber Chem. and Technol.* **58** (1985) 107.
- [111] E. Krüger, A. Tümmeler, S. Poltersdorf, *Plaste u. Kautschuk* **34** (1987) 199.

- [112] A. R. Plank, *Rubber World* **186** (1982) 35.
- [113] R. Mushack, R. Lüttich, W. Bachmann, *Gummi Fasern Kunstst.* **42** (1989) 584.
- [114] J. L. Kaeuffer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **35** (1982) 396.
- [115] A. I. Medalia, *Rubber Chem. and Technol.* **51** (1978) 437.
- [116] G. R. Cotton, *Rubber Chem. and Technol.* **52** (1979) 187.
- [117] G. R. Cotton, *Rubber Chem. and Technol.* **58** (1985) 774.
- [118] G. R. Cotton, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **38** (1985) 705.
- [119] A. I. Medalia, *Rubber Chem. and Technol.* **60** (1987) 45.
- [120] A. C. Patel, W. A. Brown, *Gummi Fasern Kunstst.* **40** (1987) 327.
- [121] J. M. Funt, C.-H. Shieh, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **42** (1989) 34.
- [122] W. Niedermeier, Dissertation, Universität Regensburg (1995).
- [123] H. Raab, Dissertation, Universität Regensburg (2000).
- [124] J. Böhm, Dissertation, Universität Regensburg (2001).
- [125] A. Weigert, Dissertation, Universität Regensburg (2005).
- [126] H. Raab, J. Fröhlich, D. Göritz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53** (2000) 137.
- [127] G. Kraus, J. Janzen, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **31** (1978) 569.
- [128] J. Janzen, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 669.
- [129] N. Probst, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **42** (1989) 691.
- [130] Carbon Black ASTM (1980).
- [131] P. Kleinschmit, M. Voll, Ruß. In: K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie Band 3* (4. Auflage), Hanser Verlag München (1983).
- [132] Produktinformationen der Degussa AG.
- [133] P. Christophliemk, R. Fahn, H. Ferch, Siliciumverbindungen. In: K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technologie Band 3* (4. Auflage), Hanser Verlag München (1983).
- [134] F. Bormo, J. C. Morawski, *Gummi Fasern Kunstst.* **41** (1988) 219.
- [135] J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, *Rubber Chem. and Technol.* **32** (1959) 1286.
- [136] M. P. Wagner, *Rubber Chem. and Technol.* **49** (1976) 703.
- [137] L. A. E. M. Reuvekamp, J. W. ten Brinke, P. J. van Swaaij, J. W. M. Noordermeer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 41.
- [138] P. Mele, C. Da Silva, S. Marceau, D. Brown, Y. De Puydt, N. D. Alberola, Analysis of the Viscoelastic Behaviour of Silica Filled Rubber: Prediction of the Interphase Properties.
- [139] A. Hasse, O. Klockmann, A. Wehmeier, H.-D. Luginsland, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 236.
- [140] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, *Physikalische Blätter* **56** (2000) 35.
- [141] R. Zorn, F. I. Mopsik, G. B. McKenna, L. Willner, D. Richter, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 3645.
- [142] H. Roelig, W. Heidemann, *Kunststoffe* **38** (1948) 125.
- [143] F. Kremer, A. Schönhalz (Editors), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).
- [144] M. Fischer, R. Schmid, Leitfähigkeit, Polarisation und Aufladung. In: H. Batzer (Hrsg.), *Polymere Werkstoffe Band 1 Chemie und Physik*, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1985) 384.
- [145] J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Oxford (1892).

-
- [146] K. W. Wagner, Arch. Elektrotechn. **2** (1914) 371.
- [147] M. Kryszewski, A. Szymanski, J. Polym. Sci. Macromol. Rev. **4** (1970) D245.
- [148] W. J. Moore, Physikalische Chemie, Walter de Gruyter Verlag Berlin (1976).
- [149] H. Bauser, Kunststoffe **62** (1972) 192.
- [150] R. H. Partridge, J. Chem. Phys. **52** (1970) 1277.
- [151] M. C. Shen, A. Eisenberg, Rubber Chem. and Technol. **43** (1970) 95.
- [152] L. Y. Zlatkevich, V. G. Nikolskii, Rubber Chem. and Technol. **46** (1973) 1210.
- [153] Gerthsen, Kneser, Vogel, Physik (16. Auflage), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1989).
- [154] Stöcker, Taschenbuch der Physik (4. Auflage), Verlag Harri Deutsch (2000).
- [155] A. Schönhals, F. Kremer, Kapitel **3**. In: F. Kremer, A. Schönhals (Editors), Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).
- [156] P. Debye, Polar Molecules (1929) Chemical Catalog.
- [157] L. K. H. van Beek, Progress in Dielectrics **7** (1970) 69.
- [158] K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **9** (1941) 341.
- [159] R. R. Nigmatullin, S. I. Osokin, Dielectric Newsletter April (2003) 4.
- [160] D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **18** (1950) 1417.
- [161] D. W. Davidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys. **19** (1951) 1484.
- [162] S. Havriliak, S. Negami, J. Polym. Sci. C **16** (1966) 99.
- [163] S. Havriliak, S. Negami, Polymer **8** (1967) 161.
- [164] R. Diaz-Calleja, Macromolecules **33** (2000) 8924.
- [165] A. Boersema, J. van Turnhout, M. Wübbenhorst, Macromolecules **31** (1998) 7453.
- [166] K. Schröter, R. Unger, S. Reissig, F. Garwe, S. Kahle, M. Beiner, E. Donth, Macromolecules **31** (1998) 8966.
- [167] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, P. A. Rolla, Phys. Rev. B **56** (1997) 3016.
- [168] F. Kremer, A. Schönhals, Kapitel **4**. In: F. Kremer, A. Schönhals (Editors), Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003) 99.
- [169] C. Wrana, Vortragsskript Bayer (2003).
- [170] M. Rubinstein, R. H. Colby, Kapitel 8.7.1 in: Polymerphysics, Oxford University Press (2003).
- [171] M. Klüppel, Vorlesungsskript WS2005/06.
- [172] A. I. Medalia, Rubber Chem. and Technol. **59** (1986) 432.
- [173] C. P. O'Farrell, M. Gerspacher, L. Nikiel, Kautschuk Gummi Kunststoffe **53** (2000) 701.
- [174] N. Probst, E. Grivei, Tagungsband: Kautschuk-Herbst-Kolloquium Hannover (2000) 205.
- [175] E. Grivei, N. Probst, Kautschuk Gummi Kunststoffe **56** (2003) 460.
- [176] T. Lanzl, J. Ludwig, S. Kreitmeier, D. Göritz, Kautschuk Gummi Kunststoffe **53** (2000) 638.
- [177] T. Lanzl, Dissertation, Universität Regensburg (2001).
- [178] A. Bunde, S. Havlin (Eds.), Fractals and Disordered Systems, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1991).
- [179] D. Stauffer, A. Aharoni, Introduction to Percolation Theory, Taylor and Francis, London (1992).

- [180] K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jolima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 1610.
- [181] T. A. Ezquerra, M. Mohammadi, F. Kremer, T. Vilgis, G. Wegner, *J. Phys. C* **21** (1988) 927.
- [182] M. Klüppel, *Adv. Polym. Sci.* **164** (2003) 1.
- [183] J. Kruse, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **25** (1972) 395.
- [184] Z. Rigbi, *Rubber Chem. and Technol.* **55** (1982) 1180.
- [185] E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. and Technol.* **59** (1986) 512.
- [186] J. M. Funt, *Rubber Chem. and Technol.* **61** (1988) 842.
- [187] G. R. Hamed, S. Hatfield, *Rubber Chem. and Technol.* **62** (1989) 143.
- [188] M. J. Wang, *Rubber Chem. and Technol.* **71** (1998) 520.
- [189] W. K. Wong, G. Ourieva, M. F. Tse, H. C. Wang, *Macromol. Symp.* **194** (2003) 175.
- [190] G. B. Ouyang, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 104.
- [191] G. Schwartz, S. Cervený, A. J. Marzocca, *Polymer* **41** (2000) 6589.
- [192] F. Kremer, T. A. Ezquerra, M. Mohammadi, W. Bauhofer, T. A. Vilgis, G. Wegner, *Solid State Commun.* **66** (1988) 153.
- [193] M. Kryszewski, J. Jeszka. In: L. Slusarski (Ed.), *Fillers for the new Millennium*, Wiley-VCH Verlag Weinheim (2003) 75.
- [194] T. Fließbach, *Quantenmechanik (2. Aufl.)*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg (1995).
- [195] A. Kastner, Dissertation, TU Darmstadt (2002).
- [196] T. A. Vilgis, G. Heinrich, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **48** (1995) 323.
- [197] G. Huber, T. A. Vilgis, G. Heinrich, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996) L409.
- [198] G. Heinrich, M. Klüppel, *Adv. Polym. Sci.* **160** (2002) 1.
- [199] D. Brown, PhD. Thesis, University of Cambridge, UK (1987).
- [200] A. Bunde, S. Havlin (Eds.), *Fractals in Science*, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York (1994).
- [201] T. A. Witten, M. E. Cates, *Science* **232** (1986) 1607.
- [202] M. Y. Lin, H. N. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, *Nature* **339** (1989) 360.
- [203] Y. Kantor, I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1891.
- [204] P. Meakin, *Adv. Colloid Interface Sci.* **28** (1988) 249.
- [205] P. Meakin, *Prog. Solid State Chem.* **20** (1990) 135.
- [206] S. K. Friedlander, H. D. Jang, K. H. Ryu, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 173.
- [207] S. K. Friedlander, K. Ogawa, M. Ullmann, *J. Pol. Sci. Pol. Phys.* **38** (2001) 2658.
- [208] L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.* **21** (1948) 281.
- [209] L. Mullins, R. N. Tobin, *Rubber Chem. Technol.* **30** (1957) 355.
- [210] M. Klüppel, G. Heinrich, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **58** (2005) 217.
- [211] B. Jullien, *New J. Chem.* **14** (1990) 239.
- [212] P. G. J. van Dongen, M. H. Ernst, *Phys. Rev. Lett.* **54** (1985) 1396.
- [213] P. G. J. van Dongen, M. H. Ernst, *J. Phys. A* **18** (1985) 2779.
- [214] R. M. Ziff, E. D. McGrady, P. Meakin, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5269.
- [215] G. Huber, Dissertation, Universität Mainz (1997).
- [216] G. Huber, T. A. Vilgis, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **52** (1999) 102.
- [217] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **85** (1965) 613.

-
- [218] S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc. **92** (1967) 9.
- [219] R. T. Deam, S. F. Edwards, Philos. Trans. R. Soc. **280** (1976) 317.
- [220] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, Polymer **27** (1986) 483.
- [221] G. Heinrich, E. Straube, Acta Polymerica **35** (1984) 115.
- [222] G. Heinrich, E. Straube, Polym. Bulletin **17** (1987) 247.
- [223] M. Rubinstein, S. Panyukow, Macromolecules **30** (1997) 8036.
- [224] G. Heinrich, M. Kaliske, Computational and Theoretical Polym. Sci. **7** (1997) 227.
- [225] M. Kaliske, G. Heinrich, Rubber Chem. Technol. **72** (1999) 602.
- [226] E. Straube, V. Urban, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, C. W. Glinka, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4464.
- [227] M. Klüppel, Macromolecules **27** (1994) 7179.
- [228] M. Klüppel, H. Menge, H. Schmidt, H. Schneider, R. H. Schuster, Macromolecules **34** (2001) 8107.
- [229] L. Mullins, J. Appl. Polym. Sci. **2** (1956) 1.
- [230] M. Klüppel, G. Heinrich, Macromolecules **27** (1994) 3569.
- [231] S. Kästner, Colloid Polym. Sci. **259** (1981) 499.
- [232] M. Klüppel, J. Appl. Polym. Sci. **48** (1993) 1137.
- [233] P. J. Flory, J. Chem. Phys. **66** (1977) 5720.
- [234] B. Erman, P. J. Flory, J. Chem. Phys. **68** (1978) 5363.
- [235] P. J. Flory, B. Erman, Macromolecules **15** (1982) 800.
- [236] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, Polymer **27** (1986) 483.
- [237] S. F. Edwards, T. A. Vilgis, Rep. Prog. Phys. **51** (1988) 243.
- [238] M. Klüppel, J. Schramm, Macromol. Theory Simul. **9** (2000) 742.
- [239] M. Klüppel, J. Meier, M. Dämgen, in: Austrell, Kari (Eds.), Constitutive Models for Rubber IV, Taylor and Francis Group, London (2005) 171.
- [240] M. Klüppel, persönliche Mitteilung (2007).
- [241] J. Peter, W. Heidemann, Kautschuk und Gummi **10** (1957) 168.
- [242] W. Hoffmann, Gummi Asb. Kunstst. **24** (1974) 265.
- [243] J. Metall, Kautschuk Gummi Kunststoffe **40** (1987) 228.
- [244] MDR2000 Bedienungshandbuch Version 2, Monsanto (1991).
- [245] MV2000E Bedienungshandbuch Version 1, Monsanto (1991).
- [246] H. Wenske, Kautschuk Gummi Kunststoffe **33** (1980) 103.
- [247] J. Schnetger, Lexikon der Kautschuk-Technik, Hüthig Verlag Heidelberg (1981).
- [248] O. Leuchs, Kautschuk Gummi Kunststoffe **35** (1982) 651.
- [249] O. Leuchs, Kautschuk Gummi Kunststoffe **35** (1982) 1023.
- [250] J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik (2. Auflage), Hüthig Verlag Heidelberg (1991).
- [251] U. Eisele, S. Kelbch, H.-W. Engels, Kautschuk Gummi Kunststoffe **45** (1992) 1064.
- [252] A. J. M. Summer, S. A. Kelbch, U. G. Eisele, Rubber World **213** (1995) 38.
- [253] Hertz, Ges. Werke Band **1**, Leipzig (1895) 155.
- [254] Weichheitsprüfung nach DIN 53 503.
- [255] British Standard Hardness BS 903:19:950.
- [256] ASTM-Hardness, ASTM 314-39.

- [257] Shorehärte A nach DIN 53 505 und ASTM D 676-49 T.
- [258] W. Späth, Gummi und Asbest **8** (1955) 418.
- [259] K. Tobisch, Kautschuk Gummi Kunststoffe **34** (1981) 105.
- [260] K. Tobisch, Kautschuk Gummi Kunststoffe **34** (1981) 347.
- [261] R. Ecker, Kapitel **5.2**. In: S. Boström (Hrsg.), Kautschuk-Handbuch Band **5**, Berliner Union GmbH Stuttgart (1962).
- [262] Zugversuche nach DIN 53 504 und ISO R 37 – 1957.
- [263] P. Dreyfuss, A. N. Gent, J. R. Williams, Rubber Chem. and Technol. **55** (1982) 66.
- [264] H. G. Kilian, Gummi Fasern Kunstst. **39** (1986) 548.
- [265] J. A. C. Harwood, L. Mullins, A. R. Pyne, J. of the IRI **1** (1967) 17.
- [266] G. B. McKenna, L. J. Zapas, Rubber Chem. and Technol. **54** (1981) 718.
- [267] Z. Rigbi, Rubber Chem. and Technol. **55** (1982) 1180.
- [268] Keithley, Model 8009 Resistivity Test Fixture, Instruction Manual, 2. Auflage (1996).
- [269] A. K. Sircar, T. G. Lamond, Rubber Chem. and Technol. **45** (1972) 329.
- [270] F. Mersch, Kautschuk Gummi Kunststoffe **28** (1975) 317.
- [271] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Third Edition, John Wiley & Sons, New York (1980).
- [272] R. M. Russell, Br. Polym. J. **1** (1969) 53.
- [273] G. Scott, Rubber Chem. Technol. **58** (1985) 269.
- [274] A. A. Katbab, G. Scott, Eur. Polym. J. **17** (1981) 559.
- [275] H. S. Dweik, G. Scott, Rubber Chem. Technol. **57** (1984) 735.
- [276] R. Hoskin, J. Chem. Phys. **25** (1956) 788.
- [277] D. Hauck, G. Fink, C. Chwatinski, P. Blümmler, B. Blümich, K. Unseld, H. B. Fuchs, Kautschuk Gummi Kunststoffe **50** (1997) 392.
- [278] H. Modrow, R. Zimmer, F. Visel, J. Hormes, Kautschuk Gummi Kunststoffe **53** (2000) 328.
- [279] WinFit 2.9 Owner's Manual (Issue: 12/2000), Novocontrol GmbH (1996).
- [280] A. Schönhals, F. Kremer (2003) Kapitel **1**. In: F. Kremer, A. Schönhals (Editors), Broad-band Dielectric Spectroscopy, Springer-Verlag Berlin - Heidelberg (2003).
- [281] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **58** (1938) 1486.
- [282] H. A. Lorentz, Ann. Phys. **9** (1879) 641.
- [283] R. Clausius, Die mechanische Wärmelehre, Braunschweig (1879).
- [284] P. F. Mossotti, Bibl. Univ. Modena **6** (1847) 193.
- [285] R. R. Hampton, Rubber Chem. and Technol. **45** (1972) 546.
- [286] D. Gross, Kautschuk Gummi Kunststoffe **27** (1974) 225.
- [287] BMBF-Forschungsbericht 1. Halbjahr 2002 „Umweltentlastung durch Verlängerung der Lebensdauer von dynamisch beanspruchten Hochleistungselastomeren“ (2002).
- [288] J. Tsuwi, D. Appelhans, S. Zschoche, P. Friedel, F. Kremer, Macromol. **37** (2004) 6050.
- [289] BMBF-Forschungsbericht 1. Halbjahr 2003 „Umweltentlastung durch Verlängerung der Lebensdauer von dynamisch beanspruchten Hochleistungselastomeren“ (2003).
- [290] E. Peregi, U. Giese, to be published.
- [291] M. Rubinstein, R. H. Colby, Polymer Physics, Oxford University Press (2003).
- [292] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten und A. Zirkel, Macromolecules **27** (1994) 4639.

- [293] M. Gerspacher, L. Nikiel, H. H. Yang, C. P. O'Farrell, G. A. Schwartz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55** (2002) 596.
- [294] G. Wu, S. Asai, M. Sumita, T. Hattori, R. Higuchi, J. Washiyama, *Colloid Polym. Sci.* **278** (2000) 220.
- [295] T. Wang, M.-J. Wang, J. Shell, N. Tokita, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **53** (2000) 497.
- [296] H. Luo, M. Klüppel, H. Schneider, *Macromol.* **37** (2004) 8000.

Publikationsliste

Bisher sind folgende Publikationen, die auf dieser Dissertation beruhen, veröffentlicht worden:

- (1) B. Huneke, M. Klüppel, Thermal Ageing of Sulfur Cured S-SBR Composites: A Dielectric Analysis, TB: 5. Kautschuk-Herbst-Kolloquium Hannover (2002) 589.
- (2) B. Huneke, M. Klüppel, T. Alshuth, Thermal and Mechanical Ageing of Carbon Black filled Elastomers, TB: 6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium Hannover (2004) 641.
- (3) B. Huneke, E. Peregi, M. Klüppel, T. Alshuth, U. Giese, Evaluation of Polymer Oxidation during Ageing by Dielectric Spectroscopy, TB: 6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium Hannover (2004) 643.
- (4) B. Huneke, M. Klüppel, Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren, Teil 1: Dielektrische Breitbandspektroskopie, Kautschuk Gummi Kunststoffe **58** (2005) 376.
- (5) B. Huneke, M. Klüppel, Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren, Teil 2: Mechanische Charakterisierung der Netzwerktopographie, Kautschuk Gummi Kunststoffe **59** (2006) 242.
- (6) B. Huneke, M. Klüppel, Dependence of the Specific Resistance on Quasi-Static and Dynamical Deformations of Carbon Black Filled Elastomers, TB: 7. Kautschuk-Herbst-Kolloquium Hannover (2006) 607.

(Stand: Juli 2007)

Anmerkung:

Die in den Tagungsbänden (TB) erschienenen Abhandlungen sind Zusammenfassungen von Postern, die bei den jeweiligen Tagungen gezeigt worden sind.

Lebenslauf

von Bernd Georg Huneke, geboren am 24.3.1968 in Minden / Westfalen

- 1974-1978 Hohenstaufenschule, Minden
- 1978-1984 Rodenbecker Schule, Minden
1984 Fachoberschulreife
- 1984-1988 Kollegschule Minden
1986 Abschluss als Elektrotechnischer Assistent
1988 Fachhochschulreife
- 1988-1991 Weser-Kolleg, Minden
1991 Allgemeine Hochschulreife
- 1991-1992 Fernmeldetruppe der Bundeswehr
- 1992-2000 Studium der Physik an der Universität Hannover
1999-2000 Diplomarbeit im Bereich Festkörperphysik bei Prof. Dr. R. J. Haug,
Thema: *Metall-Isolator-Übergang in schmalen Engstellen*
2000/WS Abschluss als Diplom-Physiker
(Nebenfach: Informatik)
- 2002-2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für
Kautschuktechnologie e.V. (Hannover)
- 2004-2007 Externe Ausarbeitung einer Dissertation in Kooperation mit dem Deutschen
Institut für Kautschuktechnologie e. V. (fachliche Betreuung: Dr. M. Klüppel)
und der Universität Hannover (universitäre Betreuung: Prof. Dr. R. J. Haug)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. R. J. Haug von der Uni Hannover, der die zusätzliche Arbeit auf sich genommen hat, eine extern angefertigte Doktorarbeit zu betreuen.

Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. D. Göritz von der Uni Regensburg für die Übernahme des Korreferats dieser doch etwas länger als geplant gewordenen Arbeit.

Herzlich danke ich auch Prof. Dr. R. H. Schuster, der das Deutsche Institut für Kautschuktechnologie (DIK) leitet, und mir die Durchführung der hier vorgestellten Untersuchungen am DIK ermöglichte. Von seinem umfangreichen Fachwissen über Elastomere konnte ich profitieren.

Den Hauptanteil der fachlichen Betreuung am DIK, insbesondere wenn es um die theoretischen Aspekte der Elastomerphysik ging, trug Dr. M. Klüppel. Hierfür meinen ausdrücklichen Dank. Seine theoretischen Modellvorstellungen inspirierten mich zu zahlreichen Untersuchungen, vielleicht war dies manchmal auch eine Messserie, die den Inhalt dieser Arbeit überschritt.

Weiterhin gilt mein Dank allen, die an dem BMBF-Projekt, in dessen Rahmen diese Dissertation angefertigt wurde, mitgearbeitet haben. Dies waren am DIK: Dr. T. Alshuth, Dr. U. Giese und E. Peregi. Zudem gilt mein Dank den externen Projektpartnern, deren Vorträge bei den Meetings ein Quell neuer Ideen und Messungen war.

Für Unterstützung bei Computerproblemen danke ich F. Boller, dem Hüter für Datensicherheit und der hundert Rechner im DIK.

Für die langjährige gute Zusammenarbeit danke ich dem technischen Stab in den physikalischen Laboren und der Mischungsherstellung: M. Backhaus, P. Erren, A. Geisler, J. Hamann, A. Heier, G. Pardey, und dem Abteilungsleiter der Werkstoffentwicklung: Dr. H. Geisler.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich ebenfalls den zahlreichen wissenschaftlichen Mitarbeitern am DIK: Dr. F. Abraham, S. Ballouard, Dr. H. Benning, Dr. M. Bogun, K. Brandt, Dr. M. Dämgen, Dr. S. Eckert-Kastner, C. Gherasim, Dr. J. Kroll, A. Le Gal, H. Geier, J. Mani, J. McNamara, Dr. J. Meier, Dr. J. G. Meier, S. Ronan, Dr. T. Rocha, C. Rosca, N. Tricas, Dr. C. Wilhelmi, Dr. A. Wildberger, X. Yang, Dr. S. Yashkin, Dr. J. Ziegler und vielen mehr.

Insbesondere danke ich aber meinen Eltern für ihre moralische und finanzielle Unterstützung während des Studiums und der Promotion.