

Analyse der Füllstoffkopplung von gefüllten  
Elastomeren unter mechanischer Belastung

von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried  
Wilhelm Leibniz Universität Hannover zur Erlangung des  
Grades Doktorin der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.


genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Eszter Geberth  
geb. Pogonyi

geboren am 14. 09. 1979 in Budapest, Ungarn

2013

Die vorliegende Arbeit und alle dazugehörigen Messungen wurden am  
**Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V.** angefertigt. 

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Koreferent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Tag der Disputation: 31. 10. 2013

Iucundi acti labores  
(angenehm sind erledigte Arbeiten)

Marcus Tullius Cicero  
(De Finibus Bonorum et Malorum)

Schlagwörter: Elastomerkomposite, Gleichstromleitfähigkeit, Relaxation

Keywords: elastomers, conductivity, relaxation

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit lag der Fokus auf der Analyse der Füllstoff-Füllstoff- bzw. Füllstoff-Polymer-Kopplung von gefüllten Elastomeren unter quasistatischer mechanischer Belastung. Mit Hilfe verschiedenster Untersuchungsmethoden wurde der Einfluss einer mechanischen Belastung auf das Füllstoffnetzwerk in einer Polymermatrix untersucht. Die auftretenden Änderungen des Füllstoffnetzwerks wurden anhand von elektrisch leitfähigem Ruß durch eine Anpassung mittels des dynamischen Flokkulationsmodells und mit Hilfe der online Widerstandsmessung sowie anderen Charakterisierungsmethoden ausgewertet und im Zusammenhang gedeutet. Der nanostrukturierte Füllstoff Ruß eignet sich aus mehreren Gründen besonders gut für diese Untersuchungen, zumal er zum einen der am häufigsten verwendete verstärkende Füllstoff in Kautschuk ist und zum anderen, weil er der Industrie in einer enormen Breite an Variationen zur Verfügung steht. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurde ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Rußmorphologie und Oberflächenaktivität auf das Zusammenwirken mit verschiedenen Polymersystemen gelegt. Die Leitfähigkeit der verwendeten Komposite wird maßgeblich vom Polymer gesteuert. Dieser isolierende Werkstoff legt sich um die Rußaggregate und wirkt wie eine Potenzialbarriere, die bei ausreichend kleinen Abständen der Aggregate quantenmechanische Ladungstransporte zwischen den Rußaggregaten durch den Tunneleffekt erlauben. Die hier dargestellten Vergleichsmessungen wurden zum einen mit unterschiedlichen Rußen in gleichen Polymeren und gleichen Rußen in verschiedenen Füllstoffkonzentrationen in unterschiedlichen Polymeren durchgeführt. Der Fokus liegt auf vier der in der Wirtschaft häufig verwendeten Polymere SBR, NR, NBR und EPDM. Die verschiedenen Rußtypen orientieren sich ebenfalls nach dem Gebrauch und reichen vom aktiven N234 über N339 bis hin zu N550, die bei verschiedenen Füllgraden ober- und unterhalb der jeweiligen Perkolationsschwellen untersucht wurden. Insbesondere der Einfluss einer höheren Rußstruktur bei gleicher Oberfläche, sowie die Defunktionalisierung der Rußoberfläche durch Graphitierung, auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften des Füllstoffnetzwerkes im Vulkanisat wurden betrachtet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen der Stärke der Polymer-Füllstoffkopplung und der Höhe der Leitfähigkeit, sowie der Breite der Lückenabstände existiert. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen auf mechanische Relaxationsmessungen ausgeweitet um den Einfluss einer längeren, gleich bleibenden Belastung auf die Füllstoff-Polymer-Matrix zu beschreiben. Hierbei konnten Zusammenhänge gefunden werden, die eindeutige innere Mechanismen der Probekörper beschreiben.

Die Ergebnisse ermöglichen ein tieferes Verständnis der inneren Mechanismen von gefülltem Elastomeren und deren Einfluss auf Materialermüdung und Verschleiß, das einen technischen Nutzen mit sich bringt.



## Abstract

This study examined the behavior of carbon black-filled elastomers under quasi-static mechanical stress, using a variety of experimental methods, focusing in particular on the filler-filler and filler-polymer coupling.

The focal point of the study is on the exploration of changes in the filler network via online resistance measurements of electrically conductive carbon blacks as well as their explanation in terms of the dynamic flocculation model. The nano-structured filler carbon black is particularly suited for these explorations for several reasons: it is one of the most widely used reinforcing fillers as well as being available to the industry in an enormous number of variations. The analyses conducted in this study focused on the influence of carbon black morphology and surface activity on interactions with different polymer systems.

The conductivity of the tested composites is primarily controlled by the polymer. This insulating material coats the carbon black clusters and forms a potential barrier that allows for tunneling effects at sufficiently small distances between the clusters.

This study demonstrates a correlation between the strength of the polymer-filler interaction and the conductivity as well as the width of gap-distances. Beyond that, the investigations were extended to relaxation measurements in order to describe the influence of extended, constant stresses on the filler-polymer-matrices. In order to develop a fundamental understanding of mechanical aging processes in polymers under quasi-static deformation, control measurements were conducted with different carbon blacks in identical polymers as well as identical carbon blacks at varying filler volume fractions in different polymers. This study employed SBR, BR, NBR and EPDM, four of the most widely polymers in industry. Carbon blacks were also examined according to usage frequency. Here, a range from N234, N339 to N550 was covered, which were investigated different filler volume fractions above and below the respective percolation thresholds. Particular foci of these investigations were the influences of an increased carbon black structure at constant surface area as well as a graphitisation-induced de-functionalisation of the surface area on mechanical and electrical properties of the filler network within the cured sample.

The results of this study enable a deeper understanding of the inner workings of filled elastomers and their influence on material fatigue and wear, which brings benefits to their technical use.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Kautschuke und Elastomerkomposite . . . . .	3
2.1.1	Kautschuke und Elastomere . . . . .	3
2.1.2	Verarbeitung . . . . .	9
2.1.3	Vulkanisation . . . . .	9
2.1.4	Schwefelvernetzung . . . . .	10
2.1.5	Peroxidische Vernetzung . . . . .	10
2.1.6	Vergleich der Vernetzung durch Schwefel und Peroxide . . . . .	11
2.2	Der Füllstoff Ruß . . . . .	11
2.2.1	Herstellung . . . . .	12
2.2.2	Klassifizierung . . . . .	12
2.2.3	Analytische Charakterisierung . . . . .	13
2.2.4	Aufbau und Struktur . . . . .	14
2.2.5	Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Oberflächenenergie durch Adsorption . . . . .	15
2.2.6	Dispersion und Flokkulation . . . . .	17
2.2.7	Depletion Theorie . . . . .	18
2.2.8	Payne-Effekt und Füllstoffnetzwerk . . . . .	20
2.3	Theoretische Modelle . . . . .	21
2.3.1	Spannungserweichung . . . . .	21
2.3.2	Dynamisches Flokkulationsmodell . . . . .	22
2.3.3	Leitungsmechanismen in Rußnetzwerken . . . . .	25
2.3.4	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	27
2.4	Methoden . . . . .	31
2.4.1	Probenherstellung . . . . .	31
2.4.2	Physikalische Grundcharakterisierung . . . . .	34
2.4.3	Rußstrukturuntersuchungen mittels TEM . . . . .	37

2.4.4	Durchführung der dielektrischen Spektroskopie . . . . .	40
2.4.5	Anwendung des Dynamischen Flokkulationsmodells . . . . .	41
2.4.6	Kombinierte Multihysterese- und Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	43
2.4.7	Gleichstromleitfähigkeitsmessungen . . . . .	45
2.4.8	Umrechnung zum spezifischen Widerstand . . . . .	46
2.4.9	Kontaktierung und Einspannwiderstand . . . . .	49
2.4.10	Relaxationsmessungen . . . . .	51
<b>3</b>	<b>Füllstoffstrukturvariation in EPDM</b>	<b>57</b>
3.1	Grundcharakterisierung . . . . .	58
3.2	Weiterführende Messungen . . . . .	59
3.3	Perkolation und Lückenabstand . . . . .	63
3.4	Zusammenfassung . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Morphologievariation in NR und HNBR</b>	<b>67</b>
4.1	Grundcharakterisierung . . . . .	67
4.2	Untersuchungen mit Multihystereseversuchen . . . . .	70
4.3	Parameterabweichungen des DFM . . . . .	74
4.4	Dielektrikmessungen . . . . .	77
4.5	Zusammenfassung . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Füllstoffstrukturabbau mittels TEM</b>	<b>81</b>
5.1	Rußstrukturabbau durch den Mischprozess in EPDM . . . . .	82
5.2	Zusammenfassung . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Untersuchungen zur Gleichstromleitfähigkeit</b>	<b>89</b>
6.1	Einfluss des Polymertyps . . . . .	92
6.2	Füllstofftyp- und Konzentrationsvariationen . . . . .	94
6.3	Zusammenfassung . . . . .	95
<b>7</b>	<b>Leitfähigkeitsuntersuchungen</b>	<b>97</b>
7.1	Leitfähigkeitsuntersuchungen mit Strukturvariationen in EPDM . . . . .	97
7.2	Strukturvariation in unterschiedlichen Polymeren . . . . .	98
7.2.1	Mischungen mit Naturkautschuk . . . . .	98
7.2.2	Mischungen mit HNBR . . . . .	105
7.2.3	Flächenauswertung von Hystereseschleifen . . . . .	106
7.3	Zusammenfassung . . . . .	109

<b>8</b>	<b>Systeme mit graphitiertem Ruß</b>	<b>111</b>
8.1	Grundcharakterisierung . . . . .	111
8.2	Weiterführende Untersuchungen . . . . .	114
8.3	Leitfähigkeitsuntersuchungen . . . . .	117
8.4	Zusammenfassung . . . . .	121
<b>9</b>	<b>Relaxationsmessungen</b>	<b>123</b>
9.1	Konzentrationsvariation von N339 in EPDM . . . . .	127
9.1.1	Zusammenfassung . . . . .	134
9.2	Morphologievariation N550 und EB247 in NR . . . . .	135
9.2.1	Zusammenfassung . . . . .	140
9.3	Oberflächenmodifizierte Rußsysteme N339 und N339g . . . . .	140
9.3.1	Komprimierte Exponentialfunktion . . . . .	140
9.3.2	Zusammengesetzte Exponentialfunktion . . . . .	145
9.3.3	Vergleich der Anpassungsmethoden . . . . .	148
9.3.4	Zusammenfassung . . . . .	149
9.4	Zusammenfassung der Relaxationsergebnisse . . . . .	150
<b>10</b>	<b>Thermisch oxidative Alterung</b>	<b>153</b>
10.1	Grundcharakterisierung . . . . .	154
10.2	Weiterführende Messungen . . . . .	160
10.3	Zusammenfassung . . . . .	164
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
<b>12</b>	<b>Anhang</b>	<b>169</b>
12.1	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	169
12.2	Rohstoffe . . . . .	171
12.3	Tabellen . . . . .	172



# Kapitel 1

## Einleitung

Die ältesten bekannten Gegenstände aus Kautschuk stammen aus der Zeit um 1600 v. Chr. Bereits in präkolumbianischer Zeit wurde Naturkautschuk in vielfältiger Weise von Völkern Mittelamerikas und Amazoniens genutzt. Am bekanntesten ist das mesoamerikanische Ballspiel mit einem Vollgummi-Ball, jedoch wurde der Rohstoff auch wegen seiner wasserabweisenden Eigenschaften verwendet um Stoff mit Kautschuk zu beschichten [1]. Diese Anwendung findet sich auch heute noch in Gummistiefeln oder Regenanzügen wieder. Des Weiteren hat Gummi nicht nur eine wasserabweisende Wirkung sondern kann auch gegen Gase und andere Flüssigkeiten wie z.B. Öle schützen. Die heute meist genutzte, in vielen tropischen Ländern kultivierte Kautschukpflanze ist die *Hevea brasiliensis* die, wie aus ihrem Namen entnommen werden kann, Südamerika zur Heimat hat.

Alle Kautschuksorten, ob naturbelassen oder künstlichen Ursprungs, besitzen eine Polymermatrix, welche durch die Einarbeitung geeigneter Füllstoffe verstärkt werden kann. Somit kann man zum einem ein weiches leicht abzureibendes Material, wie z.B. einem Radiergummi genauso herstellen, wie einen größtenteils abriebfesten Autoreifen. Dadurch ist vor allem eine Verbesserung der mechanischen Merkmale, des Kristallisationsverhaltens, aber auch eine Einflussnahme auf die Wärmeleitfähigkeit sowie auf die elektrische Leitfähigkeit zu erwarten. Damit können beispielsweise Ölwannen im Motorraum von Kraftfahrzeugen unter anderem isolierend oder hitzeabführend wirken. Transportbänder können anhand der Füllstoffwahl zum einen so hergestellt werden, dass diese robust gegenüber kleineren Schäden sind, oder direkt bereits nach kleinsten Beschädigungen schnell durchreißen, falls dies in der Anwendung so erwünscht ist. Generell findet man in einer Großzahl an täglich verwendeten Produkten aus Elastomeren, die zum Teil versteckt als Dichtungsring an Flaschenverschlüssen oder als Lauffläche von Schuhsohlen im Alltag auftauchen.

Die meisten Kautschuke sind nicht elektrisch leitfähig, jedoch ist es möglich durch den Einsatz von leitfähigen Füllstoffen wie z.B. Leitrußen eine elektrische Leitfähigkeit zu

gewährleisten.

Untersuchungen im Rahmen früherer Arbeiten haben gezeigt, dass ein kleiner spezifischer Widerstand, eines rußgefüllten Systems, eine kleine Lückenbreite zwischen benachbarten Partikeln des Füllstoffnetzwerks impliziert. Hieraus folgte, dass Elastomere mit einem hohen Füllstoffanteil geringere Abstände zwischen den Rußaggregaten besitzen, als Mischungen mit niedrigerem Füllstoffgehalt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen der Stärke der Polymer-Füllstoffkopplung und der Höhe der Leitfähigkeit existiert. Diesen Zusammenhang werden wir im Laufe dieser Arbeit noch eingehender untersuchen.

## 1.1 Zielsetzung

Bereits in der Vergangenheit wurden Arbeiten zum besseren Verständnis der inneren Strukturen rußgefüllter Elastomere durchgeführt. Hierzu gehören u.a. die Arbeiten von Kastner der sich 2002 mit dem Verhalten der dielektrischen Größen in verschiedenen Modellen und Theorien beschäftigte [2]. Die Arbeit von Meinecke welche sich 2003 mit der Einführung elektrischer Leitfähigkeit, sowie die Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsprofils durch die kommerziell erhältlichen Füllstoffe Kohlenstoff-Nanotubes, Ruß, Talk und Schichtsilikate befasste [3]. Ziegler beschäftigte sich 2004 mit der Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch eine Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen [4]. Dies sind nur drei Beispiele die repräsentativ für die enorme Menge an Forschungsarbeiten stehen die sich mit dem Thema der Wechselwirkung von Polymeren mit ihren verstärkenden Füllstoffen beschäftigten. Dennoch ist dieses Thema noch immer nicht vollständig verstanden und die praktischen Anwendungsmöglichkeiten noch nicht endgültig erschlossen.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an und wird durch eine Kombination von Messmethoden neue Möglichkeiten zur physikalischen Charakterisierung elektrisch leitfähiger Füllstoffnetzwerke eröffnen und dadurch zur Erweiterung des allgemeinen Verständnisses von Wechselwirkungsmechanismen von Polymeren mit Füllstoffen beitragen.

Hierzu werden sowohl physikalische Charakterisierungen wie mechanisches und elektrisches Verhalten in Ruhe und unter Last, Untersuchungen mit der Modellierungsmethode Dynamisches Flokkulationsmodell an gefüllten Elastomercompositen durchgeführt, als auch der Füllstoff Ruß auf seine Struktur und Oberflächenbeschaffenheit hin untersucht. Die neue Methode der online Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter ausgebaut und zu einem störungsfreien Verfahren der Charakterisierung etabliert.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Kautschuke und Elastomerkomposite

#### 2.1.1 Kautschuke und Elastomere

Der Begriff Kautschuk beschreibt das unvernetzte Polymer, welches wiederum durch Polymerisation aus Monomeren aufgebaut ist. Der Polymerisationsprozess kommt durch das Aneinanderreihen von Molekülen zustande, die dadurch Makromoleküle bilden. Die Zusammenfindung von Makromolekülen führt wiederum zu einem Netzwerk im Material. Die häufigsten Ausgangsprodukte sind Olefine und Diene. Diese Monomere bestehen aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, die teilweise auch Verbindungen mit Sauerstoff oder Stickstoff eingehen und sind die kleinsten Einheiten von Kautschuken.

Bei der Polymerisation unterscheidet man zum einen nach dem Mechanismus: ionisch oder radikalisch, zum anderen nach der Art des Herstellverfahrens: Masse-, Lösungs- und Emulsionspolymerisation. Beides beeinflusst den chemischen Aufbau und die Struktur der Polymere, welche sich wiederum auf die physikalisch-mechanischen Eigenschaften auswirken. Die gängigsten Polymerisationsverfahren sind Lösungs- und Emulsionspolymerisation.

Bei der Lösungspolymerisation wird das in einem Lösungsmittel gelöste Monomer unter Zusatz des Initiators unter Rühren polymerisiert, wobei sich gleichzeitig das Polymerisat im Lösungsmittel löst. Bei der Emulsionspolymerisation erfolgt die Dispergierung der Monomere nicht allein durch Rühren, sondern vor allem durch Emulgatoren. Als Emulgatoren werden anionenaktive, kationenaktive und nichtionogene Tenside verwendet. Als Initiator wird meist Kaliumperoxodisulfat in Verbindung mit Phosphatpuffern verwendet. Die Polymerisation erfolgt in kleinen Micellen, die aus Emulgator und wenigen Monomermolekülen bestehen. Die Emulsionspolymerisation endet, wenn alle Micellen verbraucht sind.

Eine der hervorstechendsten Eigenschaften von Gummi ist seine hohe Elastizität. Diese

hängt sehr stark von der Kettenstruktur des Polymers ab. Die Kettenstruktur wiederum wird beeinflusst von der Größe und der Anzahl an Seitengruppen die an der Hauptkette gebunden sind. Je polarer ein Kautschuk ist, also je mehr Seitengruppen vorhanden sind, desto größer ist der Kettendurchmesser und desto eingeschränkter seine Beweglichkeit. Dies führt zu einer Abnahme der Elastizität [5].

Kautschuke werden anhand ihrer chemischen Struktur in acht verschiedene Gruppen eingeordnet (siehe Tabelle 2.1) [6]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften

Gruppe	Chemische Struktur	Beispiele
R	Kautschuke mit ungesättigter Kohlenstoffhauptkette	NR, SBR, BR, NBR, CR
M	vollständig gesättigte Ketten von Polymethylen-Typ	EPDM, CSM, ACM, CM
N	Stickstoffhaltige Kautschuke	NBR
O	Sauerstoffhaltige Ketten	CO, ECO, GPO
Q	Ketten mit Siloxan-Gruppen (Silikonkautschuk)	VMQ, MQ, FMVQ
T	Ketten mit Schwefel (Polysulfid-Kautschuk)	OT, EOT
U	Polyurethane mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Hauptkette	AU, EU
Z	Kautschuke mit Phosphor und Stickstoff in der Kette	FZ, PZ

Tabelle 2.1: Nomenklatur von Kautschuken anhand ihrer chemischen Struktur.

von Kautschuk und Elastomeren hängen vom chemischen Aufbau der Polymerkette, der Struktur der Kettensegmente (Konstitution, Konfiguration und Seitengruppen) und von der Struktur des Netzwerkes ab [7].

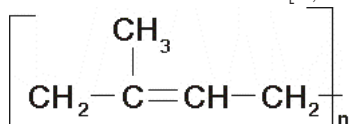
### Naturkautschuk NR

Naturkautschuk (aus dem engl. natural rubber NR) wird im Plantagenanbau in Malaysia, Indonesien, Kenia und Brasilien aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewonnen. Chemisch gesehen ist das Produkt der Biosynthese dieser Bäume ein Makromolekül, das aus dem Grundbaustein Isopren besteht. Der Kautschukkohlenwasserstoff des NR besteht zu über 99,9 % aus linear angeordnetem cis-1,4-Polyisopren. Durch Erhitzen auf über 300 °C kommt es zu einer teilweisen Zersetzung der destillierbaren Produkte, wodurch u.a. Dipenten und Isopren entstehen. Auf jede gebildete Isopreneinheit kommt



eine Doppelbindung, diese und die  $\alpha$ -Methylengruppen zu den Doppelbindungen stellen reaktive Stellen dar, an welchen die Reaktion mit Schwefel bei der Vulkanisation stattfinden kann.

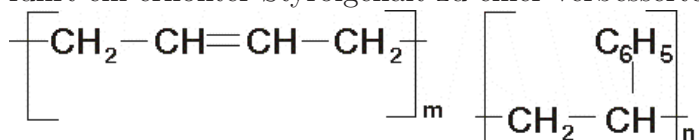
Naturkautschuk hat eine unverzweigte Polymerkette welche eine hohe Segmentbeweglichkeit erlaubt. Unter Zugbelastung kommt es jedoch zu einer Ordnung der Ketten, die dann kristalline Einheiten bilden, die wiederum wie eine Vernetzung wirken und das Material verfestigen. Hierbei spricht man von der Dehnungskristallisation. Dieser Zustand ist dem niedrigen Anteil an trans 1,4-Konfigurationen der Kette zuzuschreiben. Diese besitzen maximal voneinander entfernte Segmentenden, die somit einen energetisch günstigere Konfiguration haben und damit beweglicher sind. Somit kann mit einem hohen Anteil an trans 1,4-Konfigurationen eine Dehnungskristallisation stark unterdrückt werden [6, 8–10].



Eine seiner bekanntesten Einsatzgebiete ist die Verwendung als LKW-Reifengrundbaustein. Weitere Verwendungsgebiete sind dünne Handschuhe, Luftballons und in aufgeschäumter Form wird Naturkautschuk für Matratzen verwendet.

### Styrol-Butadien-Kautschuk SBR

Der Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist einer der am häufigsten verwendete Synthesekautschuk. Das Monomer Styrol wird durch die Umsetzung von Äthylen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und anschließender Dehydrierung an Zinkoxid bei 600 °C hergestellt. Das zweite Monomer Butadien wird aus der C4 Fraktion gewonnen. Styrol-Butadien-Copolymere werden in Emulsion (E-SBR) oder Lösung (L-SBR) mit einem variablen Gehalt an gebundenem Styrol hergestellt. Über eben diesen variierenden Anteil an Styrol lassen sich auch einige physikalische Eigenschaften steuern, so führt ein erhöhter Styrolgehalt zu einer verbesserten Härte.



Hauptsächlich kennt man SBR aus seiner Verwendung als Rohmaterial für Autoreifen, da dieser Synthesekautschuk in Verbindung mit Füllstoffen über eine sehr gute Abriebfestigkeit verfügt. Im direkten Vergleich zu Naturkautschuk zeigt er zudem eine verbesserte Alterungsbeständigkeit. Die ungesättigte Hauptkette des SBR wirkt sich jedoch nachteilig auf Hitze- und Oxidationsbeständigkeit aus und führt zu einer erhöh-

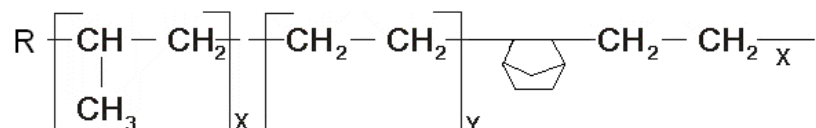
ten Anfälligkeit gegenüber unpolaren Lösungsmitteln [8, 10].

In dieser Arbeit wurde ein nicht ölverstrecker Lösungs-SBR mit einem Vinylgehalt von 50 % und einem Styrolgehalt von 25 % verwendet.

### Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke EPM und EPDM

Ethylen-Propylen-Kautschuke (EPM und EPDM) gehören zu den statistischen Copolymeren mit einem vollständig gesättigten Polymerrückgrat. Der Kautschukcharakter ergibt sich aus einer statistischen Anordnung von Ethylen und Propylen in der Polymerkette. Man unterscheidet zwischen dem Ethylen-Propylen Copolymer EPM welches keine C-C-Doppelbindungen aufweist und dem Ethylen-Propylen-Dien Terpolymer EPDM das geringe Mengen (< 12 Gew.-%) des Terpolymers, eines nicht konjugierten Diens, enthält. Seine elastomeren Eigenschaften können in der Herstellung bereits über die Gewichtung von Propylen zu Ethylen beeinflusst werden, je mehr Ethyleneinheiten sich in der Kette befinden umso größere Bereiche des Kautschuks werden kristallin, bis hin zu einem reinem harten Kunststoff bei 100 % Ethylengehalt. In diesem Fall spricht man von Polyethylen oder auch besser bekannt als PE, aus dem heutige Recyclingflaschen hergestellt werden.

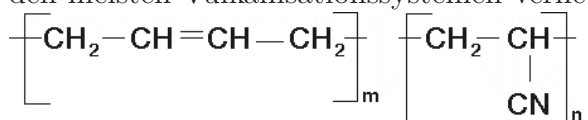
Schwefelvulkanisierbare Typen lassen sich durch Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit geringen Mengen eines nicht-konjugierten Diens gewinnen. Dabei darf nur eine Doppelbindung des Diens copolymerisieren, während die andere als seitenständiger Angriffspunkt für die Vulkanisation zur Verfügung stehen muss. In der Praxis werden häufig die Diene Dicyclopentadien (DCP), 1,4-Hexadien (HX) und E-Ethylodennorbornen (EN) verwendet. Handelsübliche EPDM-Typen weisen 3 bis 15 Doppelbindungen pro 1000 Kohlenstoffatome auf. Bei Copolymeren mit erhöhtem Ethylen-Anteil (70-80 %) treten die Ethylenbausteine teilweise als kristallisierbare Sequenzen auf. Da die kristallinen Bereiche bei 80 °C aufschmelzen, sind die Eigenschaften der Sequenztypen in diesem Temperaturbereich stark temperaturabhängig. Die unpolare, gesättigte, aliphatische Hauptkette verleiht dem EPDM eine ausgezeichnete Wetter-, Ozon- und Sauerstoffbeständigkeit, sowie eine hohe Beständigkeit gegen polare Agenzien wie Säuren, Alkalien und Alkohole [6, 8–10].



Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf die Verformungsresistenz, Tieftemperaturbeständigkeit und Alterungsunempfindlichkeit ist er besonders gut geeignet als Dichtung für z.B. Tür- oder Fensterrahmen.

### Acrylnitril-Butadien-Kautschuk NBR

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (nitril-butadien-rubber NBR) ist ein Spezialkautschuk, der wie auch der SBR ein Copolymer und Dienkautschuk ist. Seine Zusammensetzung besteht aus Acrylnitril (ACN) und Butadien. NBR wird praktisch ausschließlich durch radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, bei entweder 5 °C oder 25-50 °C hergestellt, wobei der ACN-Anteil meist zwischen 18 und 50 % liegt. Mit steigendem ACN-Gehalt sinkt die Elastizität bei steigender Zugfestigkeit. Die Produktion der verschiedenen Typen wird über das Monomerverhältnis, den Reglergehalt und den Zusatz eines dritten Monomers gesteuert. NBR ist im Allgemeinen gut verarbeitbar und kann mit den meisten Vulkanisationssystemen vernetzt werden.

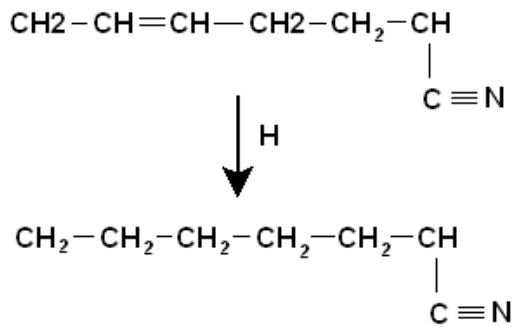


Die Vulkanisate zeigen aufgrund der hohen Polarität des Kautschuks, eine ausgezeichnete Mineralöl- und Kraftstoffbeständigkeit sowie Abriebfestigkeit [6, 8, 10]. Werkstoffe auf Basis dieses Synthesekautschuks sind aufgrund ihrer guten Eigenschaften für sehr viele Anwendungsgebiete geeignet. Hauptsächlich Verwendung findet NBR in Handschuhen für den medizinischen Gebrauch und wegen der sehr guten Beständigkeit gegen Kraftstoffe, Mineralöle, Schmierfette, pflanzliche, tierische Fette und Öle in Dichtungen aller Art.

### Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk HNBR

Der voll- oder teilhydrierte Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) ist ein Spezialkautschuk der durch Hydrierung von Doppelbindungen in der NBR-Hauptkette entsteht. Die industriell übliche Hydrierung wird im Batchverfahren mit homogener oder heterogener Katalyse durchgeführt. In beiden Fällen muss der NBR vor der Hydrierung in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden. Je nach Verfahren werden unterschiedliche Reaktionspartner bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken verwendet. Nach erfolgter Hydrierung werden die homogenen Katalysatoren ausgefällt und die heterogenen Katalysatoren abfiltriert. Der enthaltene HNBR wird danach durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Abstreifen mit Wasserdampf erhalten.

Durch die so erreichte Sättigung der Hauptkette haben HNBR gegenüber NBR zusätzlich eine gute Beständigkeit gegenüber oxidativen und chemischen Angriffen. Im Unterschied zu NBR wird die Tieftemperaturflexibilität nicht allein vom ACN-Gehalt bestimmt. Durch die begünstigte Bildung von kurzen Ethylenblöcken bei niedrigen ACN-Gehalten, können entsprechende HNBR-Typen spontan wie auch unter Dehnung kristallisieren [8].

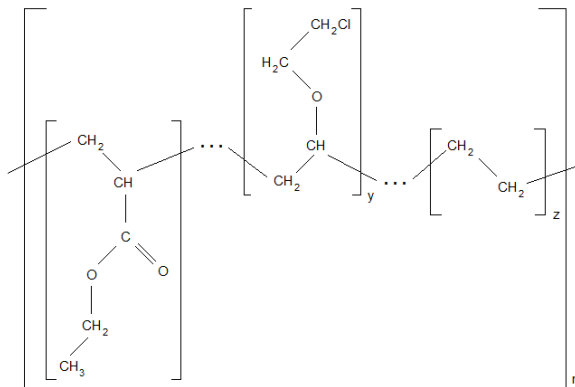


HNBR wird wegen der fehlenden Doppelbindungen mit Peroxiden oder mit Elektronenstrahlen vernetzt. Besteht ein Restdoppelbindungsanteil, so kann auch mit Hilfe von Schwefel oder Schwefel Spendern vernetzt werden.

HNBR wird wegen der oben angeführten Eigenschaften häufig in Kfz-Schläuchen, Dichtungen, Kabeln und Profilen eingesetzt. Darüber hinaus ist der Werkstoff geeignet für Anlagen in der Lebensmittel-, Getränke- und Pharmaindustrie.

### Acrylatkautschuk ACM

Handelsübliche ACM sind Copolymere von Acrylsäureethyl- oder -butylester. Sie werden durch radikalisch initiierte Polymerisation in wässriger Emulsion oder Suspension hergestellt. Ethylacrylat- / Butylacrylat- Copolymere lassen sich nur schwer durch Peroxide vernetzen. Zur Verbesserung der Vulkanisation werden Comonomere verwendet, die ein aktiviertes Chlor-Atom tragen. Hierzu gehören z.B. Chloressigsäurevinyl-, Chloressigsäureallylester oder Acrylsäurechlormethylester. ACM Kautschuke weisen eine gute Öl- und Heißluftbeständigkeit bis 160 °C auf. Sie finden ihren Einsatz in Wellen- und Ventilschaftdichtungen, Lippenringen für automatische Getriebe sowie in Ölschläuchen. Im Vergleich zu anderen Kautschuken besitzt ACM eine relativ schlechte Kälteflexibilität [6, 8, 10].



### 2.1.2 Verarbeitung

Die Art des Kautschuks bestimmt im Allgemeinen die Eigenschaften der daraus zu fertigen Materialien, jedoch können die Eigenschaften mit Hilfe von in den Kautschuk eingearbeiteten Chemikalien und Zuschlagstoffen erheblich beeinflusst werden. Art und Menge der Chemikalien und Zuschlagstoffen beeinflussen dabei zum einen die Verarbeitbarkeit, ermöglichen die Vulkanisation und modifizieren Grundeigenschaften die somit einen vielfältigen Einsatz in der Praxis ermöglichen.

Um Füll- und Zusatzstoffe möglichst leicht in den Kautschuk einarbeiten zu können, muss dieser eine geeignete Viskosität aufweisen. Hierbei ist es besonders wichtig, dass die Polymermoleküle homogen verteilt werden, um eine gute Dispersion der Additive zu erreichen. Eine Viskositätsabsenkung kann durch Verarbeitungshilfsmittel wie z.B. Stearinsäure, Zn-Seifen oder Fettalkoholrückstände bzw. durch Weichmacher erreicht werden. Ist eine stärkere Viskositätsabsenkung benötigt, wie im Falle von Naturkautschuk (NR), so muss dieser mastiziert werden [11–13].

Bei der Mastikation werden durch Einbringen hoher Scherkräfte bei niedrigen Temperaturen, durch ständige mechanische Deformation die Polymerketten zerrissen. Die Konsequenz ist eine Verkleinerung der Molekularmasse, also ein Abbau der Polymermoleküle, was sich direkt in einer Erniedrigung der Viskosität äußert [6, 8, 10, 14]. Die niedrigere Viskosität erleichtert die Verarbeitung und das Einmischen der Additive.

### 2.1.3 Vulkanisation

Mit dem Begriff Vulkanisation bezeichnet man sowohl das Verfahren zur Herstellung von Elastomeren aus Kautschuk durch chemische Vernetzung, als auch die Umwandlung von Kautschuk in Gummi. In einem unvernetzten Kautschuk sind die Polymerketten untereinander frei beweglich (insbesondere bei hohen Temperaturen), in diesem Zustand wird ein plastisches Verhalten beobachtet. Bei der Vernetzung geht der thermoplastische Kautschuk in den elastischen Zustand über. Je mehr Vernetzungspunkte während der Vulkanisation geknüpft werden können, desto fester wird das Material, was sich in einer erhöhten Steifigkeit äußert [8, 10].

Die kovalente Brückenbindung zwischen den Polymerketten kann durch die chemische Reaktion von Schwefel oder von Radikalen mit dem Kautschuk, durch bifunktionelle Verbindungen mit reaktiven Gruppen der Polymerkette oder mit den Dien-Kautschuken entstehen. Diese chemischen Reaktionen können mit Hilfe von Schwefel, Peroxiden, Diamine oder Bisphenole (bifunktionelle Vernetzung), Harze (radikalische Vernetzung), energiereicher Strahlung (z.B. Röntgen-, Gamma-, Elektronen, Neutronen oder Ionen-Strahlen) oder durch multifunktionellen Silanen entstehen. Die Auswahl des Vernetzungssystems hängt vom Kautschuk und dem gewählten Verfahren ab und

beeinflusst die Elastomereigenschaften wesentlich [7, 8, 10, 15]. Die hier verwendeten Systeme wurden zu einem Großteil schwefelvernetzt und einige wenige peroxidisch vernetzt.

### 2.1.4 Schwefelvernetzung

Bei der Vulkanisation mit Schwefel werden, je nach Dosierung und Aktivität der zusätzlichen Chemikalien, verschiedene Vernetzungsstellen zwischen den Polymerketten des Kautschuks von monosulfidisch über bisulfidisch bis hin zu polysulfidisch gebildet (siehe Abbildung 2.1). Man benötigt bei dieser Vernetzungsart Vulkanisationsaktivatoren und Vulkanisationsbeschleuniger die zur Aktivierung des Schwefels dienen. Die Vulkanisationsbeschleuniger haben des Weiteren die Aufgabe die sehr schwefelreichen, polysulfidischen, intermolekularen Schwefelbrückenbindungen zu hemmen und die mittlere Anzahl an Schwefelatomen je Vernetzungsstelle zu verkleinern. Aus diesem Grund kann mit einer erhöhten Menge an Beschleuniger die Dosierung des Schwefels reduziert werden. [8, 10]

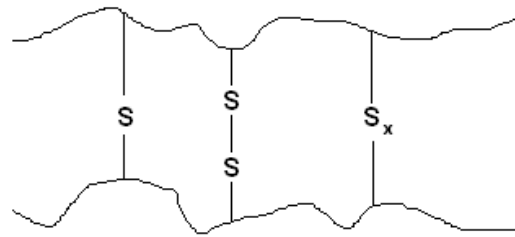


Abbildung 2.1: Verschiedene Schwefelbrückentypen

### 2.1.5 Peroxidische Vernetzung

Einige Kautschuke wie z.B. Fluorkautschuk können nicht wie andere mit Schwefel vernetzt werden, da die Polymerketten gesättigt sind, d. h. es fehlen ihnen die zur Schwefelvulkanisation benötigten Doppelbindungen, die in den ungesättigten Gruppen zu finden sind. Um die Fluorpolymere dennoch zu elastischen Netzwerken verknüpfen zu können, wird die Vernetzung mit Hilfe von Peroxiden durchgeführt. In der Praxis werden meist einer der zwei Peroxidtypen Ditertiärbutylperoxid (DTBP) oder Dicumylperoxid (DCP) eingesetzt, die als Initiatoren dieses Vernetzungstypes fungieren. Diese zerfallen bei Temperaturen über 130 °C in Alkoxy-Radikale, die freie Valenzen besitzen mit denen sie Wasserstoff binden oder an eine Doppelbindung anlagern können. Die so gebildeten Makroradikale greifen Doppelbindungen benachbarter Polymerketten an

und bilden so die Bindung. Die Radikalübertragung geschieht über den Transfer von  $\alpha$ -H-Atome. Der Abbruch der Reaktion erfolgt über Kombination zweier Radikaler [15]. Eine Vernetzung mit Peroxiden ist nicht auf Polymerketten mit gesättigter Hauptkette beschränkt, auch ungesättigte Typen können mit dieser Methode vernetzt werden.

### 2.1.6 Vergleich der Vernetzung durch Schwefel und Peroxide

Die Schwefelvulkanisation und die peroxidische Vulkanisation sind zwei unterschiedliche Methoden der chemischen Vernetzung von Kautschuken. Die Unterschiede dieser zwei Methoden sollen nun näher erläutert werden.

Wie oben beschrieben, ist die peroxidische Vernetzung recht einfach durchzuführen, da diese nur eine Einarbeitung des Peroxids in den Kautschuk erfordert. Da es eine Vielzahl an unterschiedlichen organischen Peroxiden gibt, steht auch eine ebenso große Auswahl an möglichen Initiatoren zur Verfügung. Je nach Kautschuk ist es so möglich für bestimmte Vernetzungszeiten oder -temperaturen das passende Peroxid auszuwählen.

Bei der Schwefelvulkanisation muss mit einem Vielkomponentensystem aus Schwefel und Beschleunigern gearbeitet werden, die unter Umständen in mehreren Stufen eingearbeitet werden müssen.

Mit Hilfe der Bindungsenergien können die Unterschiede im mechanischen Verhalten der Vulkanisate erklärt werden. Bei der peroxidischen Vernetzung entstehen C-C-Bindungen, mit einer Energie von 350 kJ, bei der Schwefelvulkanisation werden dagegen C-S- bzw. S-S-Verknüpfungen gebildet. Letztere Bindungstypen haben eine Energie von 285 bzw. 155-270 kJ. Schwefelvulkanisate weisen zwar, wegen des typischen Bruchs und Neubildung der Vernetzungspunkte bessere Eigenschaften bei mechanischer Belastung auf, jedoch bewirken die stärkeren Bindungen im peroxidischen Netzwerk einen niedrigeren Druckverformungsrest und eine höhere thermisch oxidative Stabilität.

## 2.2 Der Füllstoff Ruß

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, reicht die Geschichte des Kautschuks bereits in die Zeit um 1600 v. Chr. zurück. Die Geschichte des Rußes scheint sogar noch älter zu sein. Belege für die Verwendung von schwarzer Holz- oder Knochenkohle reichen bis weit in die Prähistorie zurück. Pigmente wurden schon in der Frühzeit der Menschheit für verschiedene Anlässe und Einsatzgebiete wie Körperbemalung, Höhlenmalerei und Keramikdekor, verwendet. In der Antike wurde die Technik der Pigmentverarbeitung schon vielfältig angewendet. Insbesondere bei den keramisch verarbeiteten Pigmenten fanden sich Schwarzpigmente (Eisenoxidschwarz, Manganschwarz), die aus Tonen und



Ockern im Brand bei ca. 1000 °C entstanden. In China wurde bereits lange vor unserer Zeitrechnung der aus Verbrennung von Pflanzenölen gewonnene Rohstoff für Tinte und Tuschen verwendet. So konnten selbst die alten Ägypter auf Jahrtausende alte Überlieferungen für das erste Make-up für Cleopatra zurückgreifen.

### 2.2.1 Herstellung

Für die heutige großtechnische Herstellung von Ruß wird neben dem historischen Flammrußverfahren, je nach Anwendungsgebiet und Zielsetzung, das Channel-, Gasruß- oder Furnaceruß-Verfahren verwendet. Für alle Herstellungsverfahren werden Ruße durch die technische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen d.h. durch unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in großen Mengen hergestellt.

Das wichtigste Herstellungsverfahren (weltweit 98 %) für Industrieruß ist der Furnace-

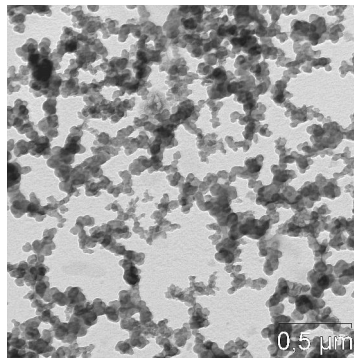


Abbildung 2.2: Der Füllstoff Ruß als Netzwerk in einem Polymer

Prozess. Bei diesem Verfahren wird in einer Brennkammer (engl. furnace) ein Heißgas von 1200 bis 1800 °C durch Erdgas- oder Ölverbrennung erzeugt. Andere Ausgangsmaterialien sind Teerprodukte und in geringem Maße Acetylen. Die Kohlenwasserstoffe werden dabei zu Ruß, Wasserstoff und geringen Mengen von teerhaltigen Stoffen zersetzt [16].

Je nach ihrem Anwendungsgebiet besitzen Ruße spezielle Eigenschaftsprofile, die durch die Art des Herstellverfahrens und durch Variation der Prozessparameter gezielt beeinflusst werden. So wird beispielsweise nach der Herstellung durch Erhitzen in Inertgasatmosphäre im Temperaturbereich von 1000 bis 3000 °C die Dehydrierung und Carbonisierung des Rußes fortgesetzt, wobei die obersten Schichten des Rußes zu Graphit werden. Dieser Vorgang ist irreversibel [16].

### 2.2.2 Klassifizierung

Alle wichtigen Ruße werden seit 1967 von der American Standard Organisation (ASTM) klassifiziert und mit so genannten ASTM-Nummern versehen. Bei der aus einem Buch-



staben und einer Drei-Ziffer-Kombination verwendeten Kennung, stehen die Buchstaben N für normale (Furnace-Ruß allgemein) und S für langsame (engl. slowly) Verfahren (Channel und nachoxidierter Ruß), letzteres wird heute nur noch selten verwendet. Die erste der drei Ziffern bezeichnet den Primärpartikeldurchmesserbereich (siehe Tabelle 2.2), die beiden folgenden können frei gewählt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ruße sind sowohl Standardruße wie N234, N339,

Ziffer	Teilchendurchmesser nm	Oberfläche m <sup>2</sup> /g
0	1 - 10	>155
1	11 - 19	125 - 155
2	20 - 25	110 - 140
3	26 - 30	95 - 155 (Channelruß) 70 - 90 (Furnaceruß)
4	31 - 39	43 - 69
5	40 - 48	36 - 52
6	49 - 60	26 - 42
7	61 - 100	17 - 33
8	101 - 200	-
9	201 - 500	-

Tabelle 2.2: Erste Ziffer der Klassifizierung von Rußtypen, ihre entsprechende Teilchengröße und Oberfläche.

N550 und N660 als auch Spezialruße wie N339g der sich von dem Standardruß N339 durch seine graphitierte und dadurch stark defunktionalisierte Oberfläche unterscheidet, sowie ein experimenteller Ruß EB247 (experimental black) der sich durch eine sehr hohe Struktur bei kleiner Oberfläche von dem Standardruß N550 unterscheidet.

### 2.2.3 Analytische Charakterisierung

Für die Verwendung von Ruß in Kautschuken sind die verstärkungsrelevanten Eigenschaften des Rußes besonders wichtig. Diese sind:

1. *Rußstruktur*: Ein geometrischer Faktor, der mit dem Ausmaß an Primärteilchenaggregation zusammenhängt. Siehe Kapitel 2.2.4.
2. *Spezifische Oberfläche*: Sie ist umso größer, je kleiner die Partikel sind. Siehe Kapitel 2.2.5.
3. *Oberflächenenergie*: Diese definiert die Bindungsstärke sowohl zwischen Ruß und Polymer, als auch zwischen Rußpartikeln untereinander. Siehe Kapitel 2.2.5.

### 2.2.4 Aufbau und Struktur

Ruß besteht aus kleinsten, grob kugelförmigen Teilchen, die auch Primärpartikel genannt werden. Diese haben meist eine Größe von etwa 10 bis 80 nm, daher spricht man auch von so genannten Nanoteilchen. Die Primärpartikel lagern sich während der Herstellung zu nicht sphärischen Primäraggregaten zusammen, die abhängig von der Anzahl ihrer Primärpartikel in wenig verzweigte (30 bis 100 Primärpartikel) und sehr verzweigte (100 bis 300 Primärpartikel) Aggregate unterteilt werden können. Für diese

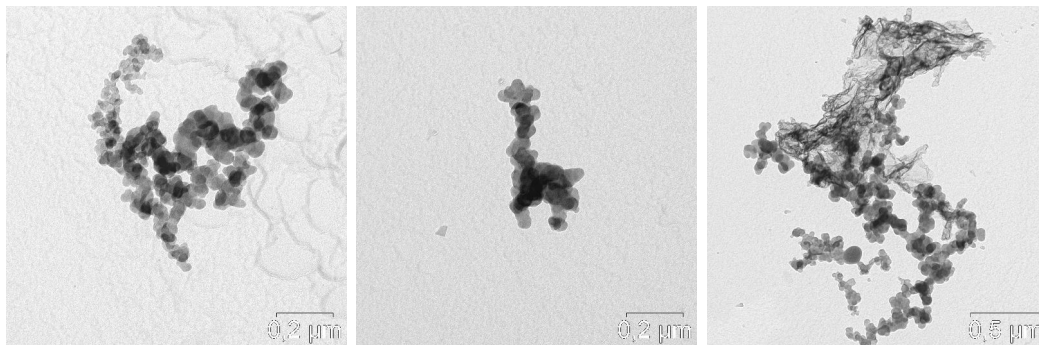


Abbildung 2.3: Beispiel eines höherstrukturierten (links), eines wenig verzweigten Rußagglomerats (mitte) und eines Rußagglomeratclusters mit Polymerrest (rechts).

Unterscheidung wird der Begriff Struktur verwendet. Sehr verzweigte Primäraggregate werden als *Ruße hoher Struktur*, jene mit wenigen Verzweigungen als *niedrigstrukturierte Ruße* bezeichnet. Drei Beispiele für diese Strukturunterscheidung finden sich in Abbildung 2.3.

Die Rußstruktur wird üblicherweise über die Aufnahme der Flüssigkeit Dibutylphthalat (DBP) im Leervolumen der Aggregate bestimmt. Hierfür wird in einen Messknetter mit Ruß kontinuierlich DBP zugegeben und die Veränderung des Drehmoments aufgezeichnet. Wenn alle Zwischenräume mit DBP gefüllt sind, steigt das Drehmoment der Mischung steil an. Der Messwert wird in ml DBP pro 100 g Ruß angegeben. Je höher die Struktur der Rußaggregate umso mehr DBP wird aufgenommen und umso größer wird die resultierende DBP-Zahl.

Bei der 24M4-Methode wird der Aggregatbruch des Rußes, d.h. der Abbau der Aggregatstruktur in einer Mischung mit berücksichtigt. Hierbei wird der Ruß zunächst viermal in einer Presse mit einem Druck von 24.000 psi verdichtet und anschließend wie oben beschrieben vermessen. Die resultierenden DBP-Zahlen zeigen deutliche Unterschiede (vor allem bei hochstrukturierten Rußtypen) zu denen der Standardmethode [7, 16].

### 2.2.5 Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Oberflächenenergie durch Adsorption

Die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie eines Rußes wird durch Adsorption eines Gases oder eines oberflächenaktiven Stoffes an der Rußoberfläche bestimmt [7].

Die Oberflächenenergie eines Rußes ist nicht gleichmäßig und besteht aus vielen energetisch unterschiedlichen Bereichen. Abbildung 2.4 zeigt zwei glatte Oberflächen mit unterschiedlichen Wechselwirkungsenergieverteilungen.

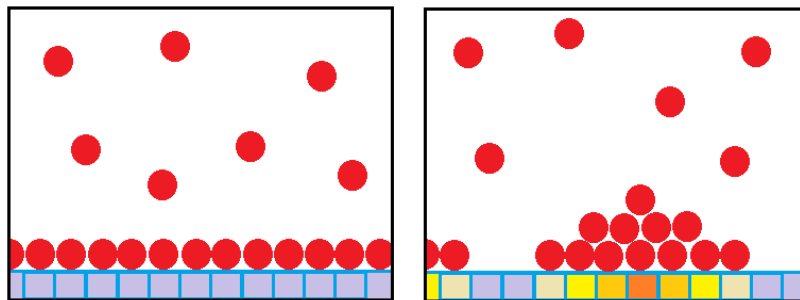


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung unterschiedlicher Wechselwirkungsplätze an Festkörperoberflächen.

Im linken Bild ist eine glatte Oberfläche mit einer monotonen Verteilung von gleichen Wechselwirkungsplätzen dargestellt. Bei steigendem Gleichgewichtsdruck und konstant gehaltener Temperatur adsorbieren Teilchen an der Oberfläche des Festkörpers. Im linken Bild tun sie dies gleichmäßig und in Monolagen auf der gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche. Im rechten Bild ist eine heterogene Wechselwirkungsenergieverteilung abgebildet. Hier ist deutlich zu sehen, dass sich das Adsorptiv nicht gleichmäßig und auch nicht in Monolagen auf der Oberfläche anlagert. An Stellen mit hohen Wechselwirkungsenergien (orange) lagern sich die Gasmoleküle bevorzugt an und bilden auch anschließend kleine Haufen, anstelle von gleichverteilten Monolagen. Demnach werden unterschiedliche Adsorptionsplätze je nach Wechselwirkungsstärke unterschiedlich schnell besetzt [17–20].

Die Oberfläche eines Rußes ist mikroskopisch gesehen nicht glatt (siehe Abbildung 2.5) und kann mit Hilfe der nachfolgend erläuterten Messmethode charakterisiert werden. Die wichtigste Methode zur Bestimmung dieser spezifischen Oberfläche ist die Messung der Stickstoffadsorption mit der BET-Methode nach Brunauer, Emmett und Teller. Für diese Methode muss eine Probe des zu charakterisierenden Rußes im Vakuum ausgeheizt werden, um die auf der Oberfläche adsorbierten Stoffe zu entfernen. Die Probe wird anschließend im Vakuum abgekühlt, bevor dann Stickstoff bei 77 K in die Probenkammer eingeleitet wird. Das adsorbierte Volumen und der sich einstel-

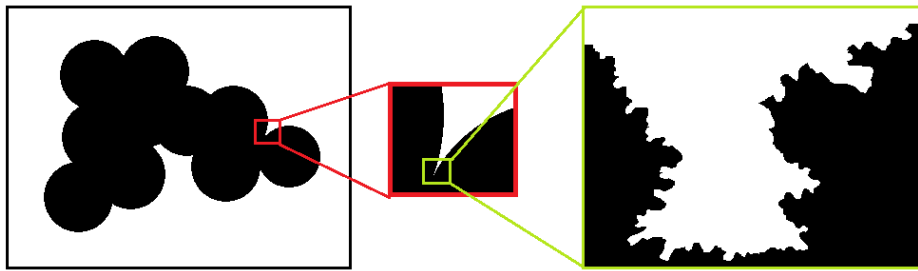


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Rußoberfläche.

lende Gleichgewichtsdruck werden hierbei gemessen. Bei sehr niedrigem Druck bildet sich zunächst eine monomolekulare Schicht des Stickstoffs an der Rußoberfläche, an der mit steigendem Druck weitere Schichten angelagert werden. Durch Auswertung der so erhaltenen Adsorptionsisothermen lässt sich mittels der BET-Methode die spezifische Oberfläche bestimmen [7, 19–22].

Stickstoff hat sehr kleine Moleküle, daher kann eine solche Messung auch Poren auf der Rußoberfläche mit in Betracht ziehen, welche zusätzlich die gemessene Oberfläche erhöhen (siehe Abbildung 2.6). Ein nicht zu vermeidender Fehler dieser Messmethode



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung unterschiedlicher Adsorbensen (gelb und grün) auf einer Rußoberfläche in Mono- und Multilagen (orange).

ist, dass eben diese Poren durch die Moleküle aufgefüllt werden. Hat man die erste

Monolage auf der Probe, so nimmt man an, dass sich auch alle weiteren Schichten gleichmäßig auf der Oberfläche anlagern.

Sind Materialien jedoch porös, wie in Abbildung 2.6 oben links, so werden zunächst die Poren aufgefüllt bevor die Benetzung der restlichen Probenoberfläche erfolgt. Wählt man oberflächenaktive Stoffe die größer sind als die Poren (z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid), lässt sich dieser Effekt vermeiden (CTAB-Methode) oder zumindest stark minimieren. Abbildung 2.6 zeigt eben dieses unterschiedliche Verhalten von verschiedenen großen Molekülen unterschiedlicher Adsorbensen. Die kleinen  $N_2$  Moleküle (hier gelb dargestellt) können die Poren und kleinere Rauigkeiten der Rußoberfläche besser erfassen als es ein größeres Gas (grüne Moleküle) kann.

### 2.2.6 Dispersion und Flokkulation

Eine gute Verteilung (Dispersion) von Füllstoffen in der Polymermatrix ist eines der ersten grundlegenden Erfordernisse für die Vergleichbarkeit von Compounds. Alle Füllstoffe, ob Ruß, Kieselsäure oder Carbon Nano Tubes (CNT), werden von Hersteller (aus Gründen der Sicherheit und der besseren Handhabbarkeit) im agglomerierten, oft auch im künstlich mit Glukose verklumpten Zustand geliefert und müssen zum Einmischen in den Kautschuk zunächst aufgebrochen werden [5, 23–27]. Nur so lässt sich eine gleichmäßige Verteilung des Füllstoffs in der Polymermatrix sicherstellen und Fehlstellen werden minimiert. Wird der Füllstoff nicht ausreichend verteilt oder die Agglomerate nicht ausreichend zerstört, so können diese Fehlstellen die physikalischen Eigenschaften des Endproduktes negativ beeinflussen. Wie sich die Aggregatgröße und Form von verschiedenen strukturierten Rußen in unterschiedlichen Kautschuken unterscheiden, wurde erstmals von Hess et. al. [28] untersucht. Sie zeigten, dass sich die Struktur von hochstrukturierten im Vergleich zu niedrigstrukturierten Rußen unterschiedlich stark abbaut, und dass sich die mittlere Aggregatgröße im Mischprozess verringert. Das entstehende Rußnetzwerk ist Bestandteil unseres Interesses und wurde unter anderem von Morozov et. al. untersucht [29]. Eine Methode der online Charakterisierung der Füllstoffdispersion zeigten Le, Ilisch und Radusch in [30] und [31]. Weiteres findet sich in [32, 33].

Standardmäßig werden in Kautschukmischungen mit einem hohen Füllstoffgehalt auch Weichmacher zur besseren Verarbeitbarkeit eingesetzt. Diese Öle haben allerdings den Nachteil, dass sie die Scherkräfte, die für die Additiv- und Füllstoffverteilung verantwortlich sind, stark herabsetzen und somit die Dispersion des Füllstoffes verschlechtern.

Während des Mischens werden Füllstoffaggregate und -agglomerate abgebaut und in der Polymermatrix verteilt (Mikrodispersion). Die Mikrodispersion wird hauptsächlich bestimmt über die Flokkulation des Füllstoffes. Nach dem Mischprozess kann sich

die Füllstoffmatrix beim Vulkanisieren neu ordnen, wobei es zur Reagglomeration des Füllstoffnetzwerkes kommt. Dieser Prozess wird Flokkulation genannt und wurde von Bohm und Nguyen auf den Payne-Effekt zurückgeführt [27]. Gerspacher et. al. [34] zeigten, dass die Viskosität eines Polymers maßgeblich das Flokkulationsverhalten beeinflusst. So ist der Effekt der Flokkulation deutlich ausgeprägter für Polymere mit einer niedrigeren Viskosität, als für jene mit hoher. Gerspacher et. al. zeigten, dass der Flokkulationsgrad dem Diffusionsgesetz gehorcht, somit kann man den Diffusionskoeffizienten über die Einstein-Stokes Beziehung bestimmen:

$$D_{diff} = k_B T \frac{1}{6\pi\eta d} \quad (2.1)$$

Wobei  $k_B$  die Boltzman konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $\eta$  die Viskosität des Mediums und  $d$  die Partikelgröße ist.

### 2.2.7 Depletion Theorie

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln erläutert, ist man in der Mischungsherstellung immer darauf bedacht, eine möglichst gute Verteilung des Füllstoffes in der Kautschukmatrix zu erreichen. Eine homogene Verteilung gewährleistet das Ausbilden eines homogenen Füllstoffnetzwerkes in der Kautschukmatrix, was zu einer maximalen Verstärkungswirkung, optimale Messergebnisse und Stabilität gegenüber Probenschwankungen führt. Die Dispersion einer Mischung bleibt allerdings über die Zeit nicht stabil, da es aufgrund von entropischen Kräften zu einer Entmischung der Systeme kommt [13, 34–37]. Eine Vernetzung des Systems während der Vulkanisation soll diesen Vorgang behindern und bestenfalls komplett unterbinden.

Bechinger, von Grünberg und Leiderer beschrieben 1999 die Anziehung zwischen zwei harten Kugeln in einem Bad aus kleineren harten Kugeln, obwohl zwischen den großen Kugeln keine attraktiven Paarwechselwirkungen existierten [38]. Betrachtet man ein System aus zwei verschiedenen Materialien, so entsteht eine Anziehung zwischen zwei großen Körpern, durch eine Verarmungszone, die immer dann zwischen ihnen entsteht, wenn ein kritischer Abstand  $r$  zwischen ihnen unterschritten wird. Woran dies liegt, soll anhand von Abbildung 2.7 erläutert werden.

Abbildung 2.7 zeigt zwei große harte Kugeln (blau) in einem Medium, das aus vielen kleineren harten Kugeln (grün) besteht. Die graue Zone um die großen Kugeln ist ein Bereich in den die Zentren der kleineren Kugeln nicht eindringen können, da ihre Radien dies verbieten. Diese Bereiche heißen „ausgeschlossene Volumina“. Liegt der Fall vor, dass sich zwei große Kugeln so nahe kommen, dass sich die ausgeschlossene Volumina überlappen, entsteht eine Verarmungszone (gelber Bereich). Durch diese Überlappung steigt das den kleinen Kugeln zur Verfügung stehende Volumen an, was wiederum zu

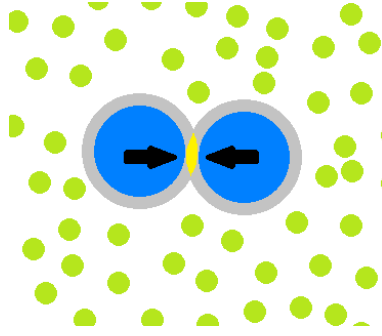


Abbildung 2.7: Darstellung des ausgeschlossenen Volumens (grau) und der daraus resultierenden Depletionkräften (Pfeile) anhand von großen und kleinen, harten Kugeln.

einer Zunahme der Entropie führt.

Betrachtet man die grünen Kugeln als ideales Gas mit Anzahl  $N$  an Gasparkeln, so erhöht sich die Entropie des Systems mit dem Volumen  $V$  um den Betrag:

$$\Delta S = k_B N \cdot \ln \frac{V + \Delta V}{V}. \quad (2.2)$$

Daraus folgt direkt eine Abnahme der freien Energie  $F$  um den Wert:

$$\Delta F = -T \Delta S. \quad (2.3)$$

Durch den Überlapp ausgeschlossener Volumina  $\Delta V$  kommt es demnach zu einem entropischen Energiegewinn. Die großen Kugeln erfahren somit eine effektive attraktive Wechselwirkung in Form einer Anziehungskraft zueinander oder zu einer Wand [38, 39]. Die Reichweite des Potentials hängt von der Dichte des Mediums in dem die Körper sich befinden, sowie von den Mischungs- und Radienverhältnissen der beiden Kugelgrößen ab. In unserem Fall sind dies die Rußpartikel sowie der sie umgebende Kautschuk, welcher aus geknäulten Polymerketten besteht. Wenn wir davon ausgehen, dass alle Polymerketten den gleichen Gyrationradius  $d_k$  (siehe auch Kapitel 2.4.3) haben, beträgt die Reichweite des Potentials ebenfalls  $d_k$ , da für Abstände  $r > d_k$  der Überlapp  $\Delta V$  verschwindet (siehe Abbildung 2.8). Im Grundzustand (Abbildung 2.8 links oben) herrscht ein Gleichgewicht. Bewegen sich jedoch zwei Rußpartikel aufeinander zu (Abbildung 2.8 rechts oben), so wird das Polymer zwischen den Partikeln verdrängt. Da die Polymerketten, bei Unterschreitung des Abstandes  $d_k$  zwischen den Rußpartikeln, nicht in den Zwischenraum zwischen den Füllstoffpartikeln eindringen können, kommt es zu einem „geschützten“ Bereich der von den Polymerketten abgeschirmt bleibt (Abbildung 2.8 links unten). Die beweglichen Polymerketten stoßen von den übrigen Raumrichtungen auf die Rußpartikel und schieben so die Partikel zusammen (Abbildung 2.8 rechts unten) [38, 40].

Die entropischen Kräfte sorgen somit im Falle einer unvernetzten Kautschukmatrix u.a. für die Flokkulation von Rußpartikeln.



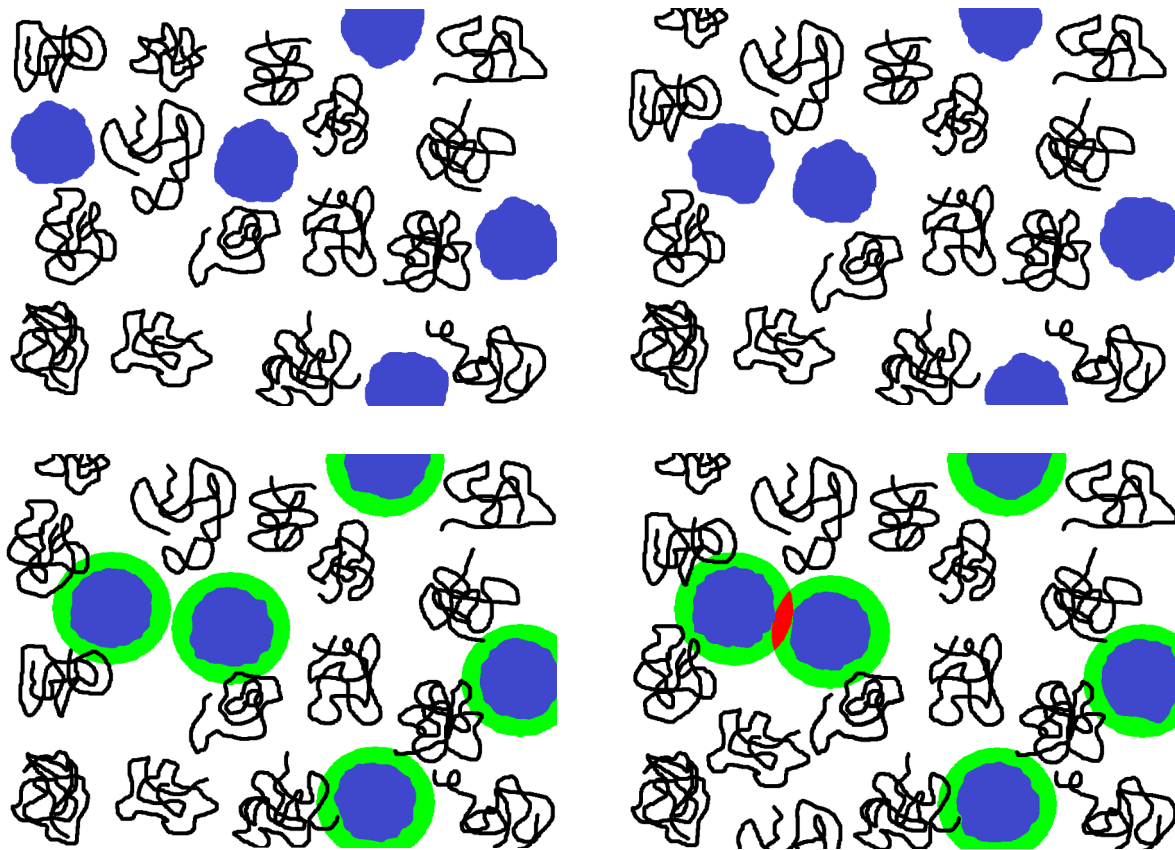


Abbildung 2.8: Beispielhafte Darstellung der Flokkulation zweier Rußpartikel (blau) mit ausgeschlossenen Volumina (grün) im unvernetzten Polymer (schwarze Knäule) mit Ausbilden einer Verarmungszone (rot).

### 2.2.8 Payne-Effekt und Füllstoffnetzwerk

Der Effekt der Amplitudenabhängigkeit dynamisch-mechanischer Eigenschaften rußgefüllter Elastomere und Vulkanisate ist seit mehr als 60 Jahren Thema der Forschung. Erste detaillierte Untersuchungen stammen von Fletcher und Gent, welche später von A. R. Payne fortgeführt wurden. Da Payne zu einer zielgerichteten Interpretation kam, wird der Effekt meist als Payne-Effekt bezeichnet.

Der Payne-Effekt beschreibt folgendes Verhalten von rußgefüllten Kautschukvulkanisaten. Führt man an einem rußgefüllten Vulkanisat bei einer bestimmten Temperatur und Frequenz eine deformationsamplitudenabhängige dynamische Messung durch, so startet der komplexe dynamische Modul  $G^*$  bei sehr kleinen Deformationsamplituden auf einem Plateau. Mit steigender Deformationsamplitude fällt  $G^*$  dann ab und erreicht bei großen Amplituden erneut ein Plateau, welches tiefer liegt als das ursprüngliche Niveau. Dieses Verhalten gilt auch für den Speichermodul  $G'$ . Der eigentliche Payne-Effekt ergibt sich aus der Differenz von  $G_0^*$  (dem Modul bei sehr kleinen Amplituden)



und  $G_\infty^*$  (dem Modul bei sehr großen Amplituden) [41].

$$\Delta G^* = G_\infty^* - G_0^* \quad (2.4)$$

Payne fand heraus, dass der nach ihm benannte Effekt von der Temperatur, vom Füllgrad und von der Morphologie des verwendeten Rußes abhängt, sowie auch für Ruß in anderen Medien wie z.B. Öl oder Paraffin auftritt. Konsequenterweise hat Payne daraus gedeutet, dass der Effekt auf den Zusammenbruch eines Füllstoffnetzwerkes, d.h. auf das Auseinanderbrechen von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten zurückzuführen ist. Der deformationsunabhängige Anteil des dynamischen Moduls besteht laut Payne aus drei Anteilen. Diese sind der Modul des ungefüllten Vulkanisates, die hydrodynamischen Effekte des Füllstoffes und die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung.

Der nichtlineare, deformationsabhängige Anteil des dynamischen Moduls resultiert aus dem Zusammenbruch eines Füllstoffnetzwerkes. Im Allgemeinen versteht man hierunter, das Lösen von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Hierbei kann es sich um den Zusammenbruch instabiler Agglomeratstrukturen, tatsächlich perkolierter Netzwerke oder auch lokaler Subnetzwerke handeln.

## 2.3 Theoretische Modelle

### 2.3.1 Spannungserweichung

Neben dem Payne-Effekt ist die Spannungserweichung bei technischen Anwendungen von besonderem Interesse. Dieses Phänomen wird häufig als Mullins-Effekt bezeichnet und beschreibt die permanente Änderung des Kautschuks nach einer Deformation, die sich mit einem Rückgang der Spannungswerte mit wiederholter Dehnung äußert. Dieser Effekt führt zu einer drastischen Veränderung der elastischen Eigenschaften des Elastomers und bewirkt einen Anstieg der Hysterese. Das Maß der Spannungserweichung ist abhängig von der vorangegangenen Dehnung und tritt nur bei Deformationen auf, die geringer sind als das vorangegangene Maximum. Die Spannungserweichung zeigt ihren größten Einfluss nach der ersten Deformation und einen kleineren nach einigen weiteren Zyklen. Das Material nähert sich nach einigen weiteren Zyklen einem konstanten Spannungs-Dehnungsverhalten [42, 43].

Der Ursprung des Mullins-Effektes ist noch nicht vollständig verstanden. Der Effekt setzt sich aus Vorgängen im entropischen Polymernetzwerk und dem Einfluss der Füllstoffpartikel zusammen. Einerseits bewirkt die Beimengung von Füllstoffpartikeln eine hydrodynamische Verstärkung der Kautschukmatrix, andererseits kommt es durch die Polymer-Füllstoff-Bindung zu einer Behinderung des Systems, die eine Verringerung

der Netzwerkentropie zur Folge hat. Basierend auf diesem Einfluss wurde von Klüppel et al. [44] ein mikromechanisches Modell der Spannungserweichung mittels hydrodynamischer Verstärkung durch Füllstoffcluster, die durch die ersten Dehnung irreversibel zerbrechen, entwickelt. Dieses *Dynamische Flokkulationsmodell* soll hier näher erläutert werden.

### 2.3.2 Dynamisches Flokkulationsmodell

Das Dynamische Flokkulationsmodell basiert auf der Annahme, dass Füllstoffcluster unter Belastung aufbrechen und bei Entlastung reaggregieren. Als Grundlage dient die freie Energiedichte des füllstoffverstärkten Elastomers  $W(\epsilon_\mu)$  unter zyklischer Deformation. Das Modell berücksichtigt zwei mikromechanische Mechanismen für Spannungs-Dehnungszyklen unterhalb der Maximaldeformation einer vorkonditionierten Probe: die Spannungserweichung und die füllstoffinduzierte Hysterese.

Die Spannungserweichung korreliert mit der hydrodynamischen Verstärkung der Kautschukmatrix durch den Anteil an Füllstoff, der noch unbeschädigte, harte Füllstoff-Füllstoff-Bindungen aufweist. Dies ist die freie Energiedichte der deformierten Kautschukmatrix. D.h. mit zunehmender Deformation einer jungfräulichen Probe kommt es zu einem sukzessiven Bruch der Füllstoffcluster unter einwirken der Spannung durch die Kautschukmatrix. Dieser Prozess beginnt bei den größten Clustern  $\xi_{max}$  ( $\xi =$  Clustergröße) und setzt sich bis zur kleinsten Clustergröße  $\xi_{min}$  fort.

In der folgenden Entlastung reaggregieren die Füllstoffcluster. Die hieraus resultierenden Füllstoff-Füllstoff-Bindungen sind bedeutend schwächer als die ursprünglichen Bindungen. Die füllstoffinduzierte Hysterese resultiert aus dem zyklischen Bruch und der Reaggregation der restlichen instabileren, weichen, bereits geschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindungen. Dies ist der Anteil an gespeicherter Energie der aus den deformierten und gebrochenen Füllstoffclustern mit geschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindungen resultiert [45–48].

Die Charakterisierung erfolgt mittels einer quasistatischen, uniaxialen Spannungs-Dehnungsmessung. Die Spannungs-Dehnungs-Zyklen des füllstoffverstärkten Polymers wurden mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell [45, 49, 50] angepasst, um mikroskopische Materialparameter zu erhalten. Der linke Graph in Abbildung 2.9 ist die schematische Darstellung eines Füllstoffclusters zu sehen. Der Anteil an harten Clustern nimmt mit zunehmender Vorverformung ab, während der Anteil an geschädigten Bindungen zunimmt. Demnach wandert die Clustergrößengrenze  $\xi_{min}$ , die den Anteil harter und weicher Cluster am Gesamtvolumen teilt, zu kleineren Werten (siehe Abbildung 2.9 rechts).

$$W(\epsilon_\mu) = (1 - \phi_{eff})W_R(\epsilon_\mu) + \phi_{eff}W_A(\epsilon_\mu) \quad (2.5)$$

In Gleichung 2.5 beschreibt der erste Beitrag  $W_R$  die freie Energiedichte des Kautschuks

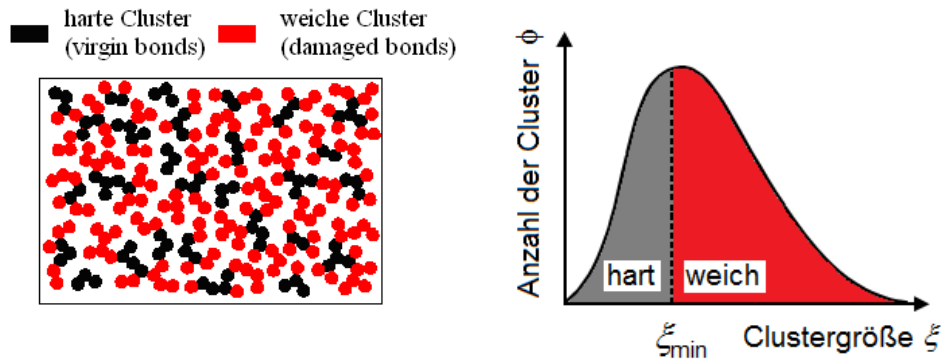


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Füllstoffnetzwerks mit harten und weichen Clustern (links). Clustergrößenverteilung mit  $\xi_{min}$  als variable Grenze zwischen harten und weichen Clustern (rechts).

inklusive der hydrodynamischen Verstärkung durch harten, nicht deformierbaren Füllstoff, mit  $\epsilon_\mu$  als externe Deformation in allen drei Raumrichtungen  $\mu = 1, 2, 3$ . Wegen der hydrodynamischen Verstärkung durch einen Teil des starren Füllstoffclusters, wird die innere Belastung der Kautschukmatrix größer als die von außen angelegte Belastung.

Der zweite Beitrag  $W_A$  beschreibt den Anteil an gespeicherter Energie der deformierten, weichen Cluster an der Gesamtenergie.  $\phi_{eff}$  ist der effektive Füllstoffvolumenbruch und berücksichtigt die ungleichmäßige Struktur der Füllstoffpartikel. Für sphärische Partikel ist  $\phi_{eff}$  gleich dem Füllstoffvolumenbruch  $\phi$ , für strukturierte Partikel gilt  $\phi_{eff} > \phi$ . Die in Gleichung 2.5 aufgeführte freie Energiedichte  $W_R$  wird durch das Röhrenmodell im nicht-Gaußschen Fall mit nicht-affiner Röhrendeformation beschrieben [44–47]:

$$\begin{aligned}
 W_R = & \frac{G_c}{2} \left( \frac{\left( \sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \left( 1 - \frac{T_e}{n_e} \right)}{1 - \frac{T_e}{n_e} \left( \sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right)} + \ln \left( 1 - \frac{T_e}{n_e} \left( \sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^2 - 3 \right) \right) \right) \\
 & + 2G_e \left( \sum_{\mu=1}^3 \lambda_\mu^{-1} - 3 \right) \tag{2.6}
 \end{aligned}$$

hier ist  $G_c$  der zur Netzwerkkettendichte proportionale Elastizitätsmodul.  $G_e$  ist der topologische Verhakungsmodul, welcher wiederum proportional zur Verhakungsdichte der Polymerketten ist. Das Verhältnis  $n_e/T_e = n$  gibt die Anzahl an Kettensegmenten zwischen zwei eingefangenen Verhakungen wieder. Hierbei ist  $n_e$  die Anzahl der statistischen Kettensegmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verhakungen und  $T_e$  der Einfangfaktor der die Anzahl an aktiven Verhakungen angibt, dieser liegt zwischen 0 und 1. Der lokale Deformationsfaktor  $\lambda_\mu$  ist an die äußere Deformation  $\epsilon_\mu$  und an den

Verstärkungsfaktor  $X$  gekoppelt. Die freie Energiedichte zeigt bei  $n = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3$  eine Singularität, welche auftritt wenn Kettensegmente zwischen zwei aufeinanderfolgenden, eingefangenen Verhakungen vollständig gestreckt sind. Der Spannungsverstärkungsfaktor ist  $X = 1$  für ungefüllte Systeme. Ist Ruß im System so hat der Festkörper eine höhere Beanspruchung des Kautschuks zur Folge, was wiederum zu einer größeren lokalen Deformation im Vergleich zur externen Deformation führt. Es gilt:

$$\lambda_\mu = 1 + X(\epsilon_{\mu,max})\epsilon_\mu \quad (2.7)$$

wobei der Verstärkungsfaktor gegeben ist durch:

$$\begin{aligned} X(\epsilon_{\mu,max}) = & 1 + \frac{c_E}{3} \phi_{eff}^{\frac{2}{3-d_f}} \sum_{\mu=1}^3 \frac{1}{d_p} \cdot \\ & \cdot \left( d_p + \int_0^{\xi_{\mu,min}} \left( \frac{\xi'}{d_p} - 1 \right)^{d_w-d_f} \phi(\xi') d\xi'_\mu \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

hierbei ist  $\phi(\xi_\mu)$  die Clustergrößenverteilung in Raumrichtung  $\mu$ ,  $d$  die Partikelgröße,  $c_E$  der Einsteinkoeffizient ( $c_E = 2, 5$ ),  $d_f$  die fraktale Dimension ( $1 < d_f < 3$ , hier zu 1,8 gesetzt) und  $d_w$  der Diffusionsexponent in einem fraktalen Cluster (hier 3,1 gesetzt).  $X(\epsilon_\mu)$  und  $X(\epsilon_{\mu,max})$  hängen von der Deformation  $\epsilon_\mu$  der jungfräulichen (unbelasteten) Probe im ersten Zyklus und von der maximalen Deformation  $\epsilon_{\mu,max}$  einer vorkonditionierten Probe ab.

Die Clustergröße variiert invers mit der verbleibenden Deformation (Restspannung) der Kautschukmatrix  $\widehat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_\mu)$ :

$$\xi_{\mu,min} \equiv \xi_\mu(\epsilon_{\mu,max}) = \frac{Q_v \epsilon_{b,v}}{d^3 \widehat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_{\mu,max})} \equiv \frac{s_v}{\widehat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_{\mu,max})} \quad (2.9)$$

hierbei ist  $Q_v$  die Elastizitätskonstante der unbeschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindungen,  $\epsilon_{b,v}$  ist die Fließdeformation (oder Fließspannung) und  $s_v$  die Spannung der unbeschädigten Cluster. Diese Bindungen sind im Vergleich sehr klein und befinden sich in einem Gleichgewichtszustand der bei der Vulkanisation entsteht. Dasselbe gilt auch für die geschädigten Bindungen  $s_d$ , wobei der Index  $v$  (= virgin) durch  $d$  (= damaged) ersetzt wird.

Der zweite Term in Gleichung 2.5 beschreibt die gespeicherte Energie  $W_A$  der deformierten und gebrochenen Cluster mit geschädigten Bindungen.

$$W_A(\epsilon_\mu) = \sum_{\mu}^{\partial\epsilon_\mu/\partial t > 0} \frac{1}{2d} \int_{\xi_{\mu,min}}^{\xi_{\mu}(\epsilon_\mu)} G_A(\xi_\mu) \epsilon_{A,\mu}^2(\xi_\mu, \epsilon_\mu) \phi(\xi_\mu) d\xi_\mu \quad (2.10)$$

Hierbei wird über den Bereich der Clustergrößenverteilung  $\phi_\mu(\xi'_\mu)$  in Raumrichtung  $\mu$  integriert, indem die Cluster gedehnt werden und nur über Richtungen  $\mu$  mit positiver Dehnratesummiert wird. Der Biegemodul  $G_A$  beschreibt die Biegefestigkeit eines unverzweigten Aggregatrückrads.

In Richtung negativer Dehnrates wird angenommen, dass weiche Cluster keine weiteren Belastungen erfahren, da sie bereits im Vorhergehenden Zyklus gebrochen wurden und nun reagglomerieren. Das Maß der Hysterese wird dominiert vom Parameter  $s_d$  der Spannung der geschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindungen.  $s_d$  kann über den Elastizitätsmodul  $Q_d/d^3$  und der Bruchdehnung  $\epsilon_{b,d}$  der Füllstoffcluster beschrieben werden. Die Clusterspannung wächst mit zunehmender Clustergröße schneller als die Bruchdehnung. Entsprechend brechen unter Belastung große Cluster vor kleinen. Die kritische Größe der aktuell brechenden Cluster ist gegeben durch:

$$\xi_\mu \equiv \xi_\mu(\epsilon_\mu) = \frac{Q_d \epsilon_{b,d}}{d^3 \hat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_{\mu,max})} \equiv \frac{s_d}{\hat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_\mu)} \quad (2.11)$$

Eine elastische Clusterdeformation kann lediglich im Bereich kleiner Dehnungen realisiert werden. In diesem Bereich herrscht ein Gleichgewicht zwischen Matrix und Netzwerk in allen Raumrichtungen, weswegen die Netzwerkspannung beim Zyklusstart  $\delta\epsilon_\mu/\delta t = 0$  ist. Die Relativspannung  $\hat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_\mu)$  ist immer positiv, da nur Raumrichtungen mit positiver Dehnrates in Betracht gezogen werden.

$$\hat{\sigma}_{R,\mu}(\epsilon_\mu) \equiv \left| \sigma_{R,\mu}(\epsilon_\mu) - \sigma_{R,\mu} \left( \frac{\partial \epsilon_\mu}{\partial t} = 0 \right) \right| \quad (2.12)$$

### 2.3.3 Leitungsmechanismen in Rußnetzwerken

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes wird als empfindliche Messmethode für die Bestimmung der Mikrodispersion angesehen.

Elektrische Leitung ist stets gebunden an das Vorhandensein von beweglichen Ladungsträgern. Man unterscheidet zwischen Elektronenleitung, wie sie bei Festkörpern im Vakuum vorkommt und Ionenleitung die u.a. in Flüssigkeiten und Gasen zu beobachten ist. Allen Arten elektrischer Leitung ist gemeinsam, dass sich die Ladungsträger unter der Kraftwirkung eines elektrischen Feldes bewegen. Bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit teilt man Festkörper ein in: Leiter (hauptsächlich Metalle), Halbleiter und Nichtleiter (Isolatoren). Die elektrischen Eigenschaften der Festkörper resultieren aus den Energieniveaus der Elektronen. Die Energieniveaus der Elektronen sind Energiewerte in verschiedenen Bändern eines Atoms, die durch verbotene Zonen voneinander getrennt sind. Elektrische Leitfähigkeit wird von frei beweglichen Elektronen verursacht. Ihr Energieniveau liegt stets in einem nicht voll besetzten Energieband, das

deshalb als Leitungsband bezeichnet wird. Der Unterschied zwischen Leiter, Halbleiter und Nichtleiter besteht in der Breite der verbotenen Zonen zwischen dem letzten voll besetzten Energieband, dem Valenzband und dem Leitungsband [51].

Kautschuke gehören, wegen der Höhe ihrer verbotenen Zonen, zu den Nichtleitern. Die Ladungsträgertransporte in Elastomeren können sowohl von Ionen als auch von Elektronen herrühren.

Ionen können in Elastomeren z.B. durch dissoziierte Monomere, beigefügte Chemikalien oder deren Spaltprodukte entstehen. Sie können aber auch durch die eingemischten Füllstoffe oder durch Verunreinigungen in den Elastomer gelangen. Im Gegensatz zu Elektronen können Ionen den Werkstoff nicht verlassen. Legt man einen polymeren Werkstoff zwischen zwei Elektroden einer Spannungsquelle, so sammeln sich Ionen an deren Grenzflächen, wodurch eine Raumladung entsteht, die eine zusätzliche Polarisation ergibt. Durch das Abwandern der Ionen zu den Grenzflächen entstehen Bereiche mit Ladungsmangel [52]. Die Anreicherung von Ionen an einer Grenzfläche ist ein temperatur- und zeitabhängiger Prozess. Höhere Temperaturen führen zu einer erhöhten Beweglichkeit der Ionen. Eine verlängerte Zeit zwischen den Umpolungen ermöglicht es den Ionen eine größere Strecke innerhalb des Polymers zurückzulegen. Beide Effekte haben eine Zunahme der Ionenkonzentration an der Grenzfläche zur Folge. Die Bewegung der Ionen im Polymer entspricht einem Diffusionsprozess mit Diffusionskoeffizient  $D_{diff}$  wie er aus der Einstein-Beziehung [53] bekannt ist:

$$D_{diff} = \frac{uRT}{zF} \quad (2.13)$$

wobei  $D_{diff}$  der Diffusionskoeffizient,  $u$  die Ionenbeweglichkeit,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $z$  die Ladung und  $F$  die faradaysche Konstante ist.

Atome in Polymeren sind kovalent gebunden, womit sich alle Elektronen auf die zur Verfügung stehenden Bindungen verteilen können. Dies hat insbesondere zur Folge, dass alle Zustände im Valenzband besetzt werden. Um jedoch eine Elektronenleitung zu ermöglichen, müssen Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben werden [54, 55].

Um bei einer Gleichstrommessung an einer Probe ein Leitungssignal des Rußnetzwerkes zu erhalten, muss innerhalb der Probe mindestens ein durchgehender Leitungspfad existieren. Zu diesem Thema finden sich zahlreiche Veröffentlichungen unter anderem: [56–66] eine der ersten Arbeiten hierzu verfasste Kirkpatrick 1973 [67].

Signale die von Ionenleitung herrühren liegen im Bereich von  $10^{12} - 10^{15}$  Ohm und sind durch diese deutlich von Signalen des Rußnetzwerkes zu unterscheiden, welche Widerstände zwischen 1 und  $10^9$  Ohm aufweisen. Die Perkolations-theorie (engl. percolation - das Durchsickern) beschreibt das Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten innerhalb von Gitterstrukturen in denen Plätze zufällig besetzt werden. Historisch geht

die Perkolationstheorie auf Paul Flory und Walter H. Stockmayer zurück, die diese zur Beschreibung von Polymerisationsprozessen entwickelten [68–71].

Der Perkolationsübergang bei einer kritischen Besetzung  $\phi = \phi_c$  ist durch das Ausbilden eines durchgängigen, sich durch das gesamte Netzwerk ziehende, Struktur gekennzeichnet. Die kritische Besetzung  $\phi_c$  ist nicht universell, sondern hängt vom Ruß- und Polymertyp ab. Mehrere Untersuchungen zu diesem Thema finden sich in [72–79].

### 2.3.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die dielektrische Relaxationsspektroskopie wird in dieser Arbeit als eine Methode zur Erfassung molekularer Relaxationsprozesse in Kautschukproben verwendet. Jedes Dielektrikum kann durch ein äußeres elektrisches Feld polarisiert werden. Dabei setzt sich die makroskopisch messbare Polarisation im Allgemeinen aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Die wichtigsten Beiträge sind auf folgende Polarisationsmechanismen zurückzuführen:

*Dipolorientierung* d.h. die Ausrichtung permanenter Dipole entlang der elektrischen Feldrichtung.

*Grenzflächenpolarisation* d.h. der Aufbau von Raumladung an Grenz- und Oberflächen im Material.

*Polarisation von gebundenen Elektronen und Atomen*, d.h. Auslenkung dieser Partikel aus ihrer Gleichgewichtslage.

Der Polarisation wirken stochastisch thermische Bewegungen im Dielektrikum entgegen. Durch diese Fluktuationen, die auf verschiedenen Längen- und Zeitskalen stattfinden, wird die Polarisation zeit- und temperaturabhängig. Die Polarisation hängt von den dielektrischen Eigenschaften des Materials ab.

Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie wird eine Probe im zeitabhängigen elektrischen Feld untersucht. Die resultierende Polarisation gibt, entweder durch die Leitfähigkeit, die frequenzabhängige komplexe Permittivität oder durch ein Impedanzspektrum die Ladungsdichtenfluktuation der Ladungsträger in der Probe wieder. Solche Fluktuationen entstehen entweder durch Ionenladung oder durch Orientierung permanenter Dipole einzelner Moleküle im System [80–83].

Liegen niedrige Frequenzen an, können die Dipole des Materials ohne Verzögerung dem elektrischen Feld folgen. Bei höheren Frequenzen schaffen es die Dipole jedoch nicht mehr dem Feld zu folgen und der Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon'$  (Speicheranteil) fällt mit steigender Frequenz. Wenn der Imaginärteil  $\epsilon''$  (Verlustanteil) ein Maximum zeigt, bezeichnet man solch ein Verhalten mit nur einem Relaxationsprozess als Debye-Prozess [84]. Bei mittleren Frequenzen kommt es zu einer Phasenverschiebung zwischen



dem elektrischen Feld und dem Strom. Diese Phasenverschiebung ist ungleich  $\pi/2$ , wodurch es zu einem Energieverlust kommt.  $\epsilon'$  bezeichnet man auch als Speicher- und  $\epsilon''$  als Verlustteil der dielektrischen Funktion. Die Phasenverschiebung wird größer je schwerer die Ladungsträger dem Feld folgen können. Der Verlustanteil durchläuft ein Maximum indem die meiste Energie dissipiert wird. Die charakteristische Frequenz des Verlustmaximums gibt die Relaxationszeit des Prozesses an.

Wenn bei sehr hohen Frequenzen die Dipole dem elektrischen Feld nicht mehr folgen können, verbleiben sie in einer statistischen Verteilung. Somit geht der Imaginärteil der dielektrischen Funktion für sehr hohe Frequenzen gegen Null. Der Beitrag der Orientierungspolarisation zum Realteil wird ebenfalls Null. Ein konstanter Beitrag zu  $\epsilon'$  verbleibt jedoch durch die sehr viel schnellere, induzierte Polarisation. Diese kommt beispielsweise zu Stande wenn Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage gegenüber dem Atomkern verschoben werden, woraus ein induziertes Dipolmoment entsteht, oder die Bildung induzierter Dipole zwischen Atomen.

Die von uns verwendeten Kautschukmischungen sind keine idealen Systeme, sondern haben eine Vielzahl von Störquellen. Eine hiervon ist die, durch den Mischprozess entstandene, Lücke zwischen benachbarten Füllstoffpartikeln. Durch das Einmischen von Ruß in Kautschuk legt sich eine dünne Schicht Polymer um die Partikel (der so genannte *bound rubber*), dadurch entsteht eine Lücke aus isolierendem Kautschuk, die einen idealen Kontakt zwischen den leitfähigen Rußpartikeln verhindert. Liegt die Ausdehnung dieser Lücken im Bereich von wenigen Nanometern, können freie Elektronen über diesen Abstand Tunneln [85–87]. Somit kann der Relaxationsprozess auf eben dieses Tunneln von Elektronen über die Lücken beschreiben werden. Die charakteristische Frequenz des Relaxationsprozesses bei hohen Frequenzen ( $\sim 1$  MHz) kann zur Bestimmung der Lückenabstände zwischen zwei Füllstoffpartikeln verwendet werden [88–90]. In Abbildung 2.10 ist die schematische Darstellung des Perkolationssprinzips und eines Modells zur Näherung der Lückenabstände durch ein R-C-Schaltkreis abgebildet. Abbildung 2.10(a) zeigt Füllstoffcluster einer Probe mit niedrigem Füllgrad unterhalb der Perkolationsschwelle  $\phi < \phi_c$ . Hier sind nur einzelne Cluster zu finden, das System bleibt isolierend. Abbildung 2.10(b) zeigt eine Probe an der Perkolationsschwelle  $\phi_c$ , hierbei ist genau ein durchgängiger Pfad existent, auf dem Elektronen durch die gesamte Probe wandern können. Es kommt zu einem ersten Signal in der Leitfähigkeitsmessung. Je mehr Pfade sich nun, durch Zugabe von immer mehr Ruß in eine Mischung, bilden können, umso leitfähiger wird das Gesamtsystem, der Widerstand sinkt. In Abbildung 2.10(c) ist eine Probe oberhalb der Perkolationsschwelle  $\phi > \phi_c$  zu sehen. Hierbei sind bereits so viele Pfade vorhanden, dass das System auch nach Zugabe von immer mehr Ruß nicht mehr leitfähiger wird, da das Minimum des Widerstandes erreicht wurde. Letztlich zeigt Abbildung 2.10(d) einen Schaltkreis, bestehend



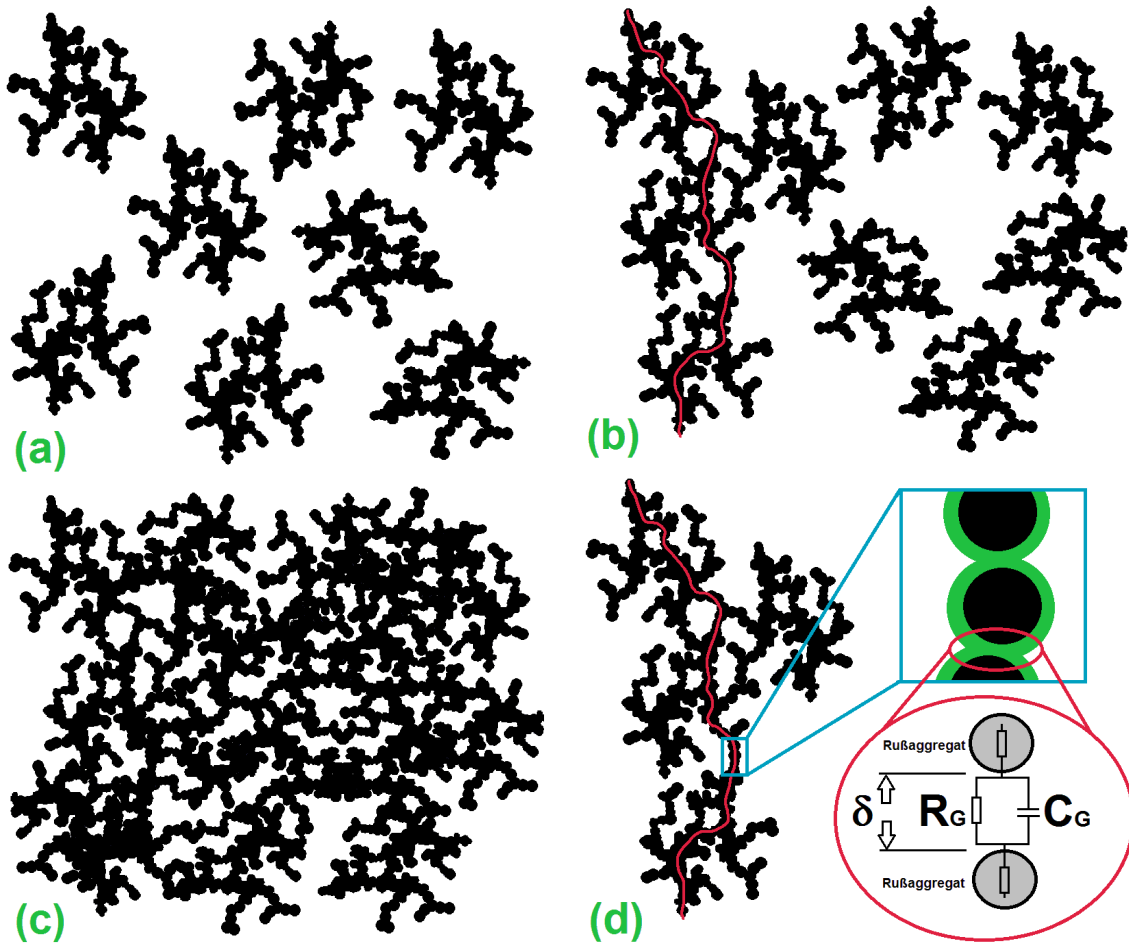


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Perkolation und der Lücke zwischen Aggregaten.

aus einem Widerstand  $R_G$  und einem Plattenkondensator  $C_G$ , als Näherung für die durch Bound-rubber entstandene Lücke (engl.: gap) zwischen Füllstoffpartikeln nach einem Konzept von Kawamoto [91]. Der Widerstand  $R_G$  der Füllstoff-Füllstoff-Bindung kann, für nanoskopische Abstände, über den quantenmechanischen Tunnelstrom, wie in Gleichung 2.14 dargestellt, ermittelt werden [92].

$$R_G = \frac{16\pi^2\hbar}{3e^2} \frac{\delta}{k_0 A} e^{k_0\delta} \quad (2.14)$$

mit

$$k_0 = \frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{V} \quad (2.15)$$

hier beschreibt  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $e$  ist die Elementarladung,  $k_0$  die Potentialbarriere mit Höhe  $V$ ,  $m_e$  ist die Ruhemasse eines Elektrons und  $\delta$  ist der

Lückenabstand. Die charakteristische Frequenz des Tunnelprozesses über eine Füllstoff-Füllstoff-Brücke wird beschrieben durch:

$$\omega_G = \frac{1}{R_G C_G} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \hbar \epsilon_0} \frac{k_0}{\epsilon} e^{-k_0 \delta} \quad (2.16)$$

mit  $\epsilon_0$  als Permittivität im Vakuum und  $\epsilon$  als Permittivität des Polymers in der Lücke. Demnach kann man mit Hilfe der charakteristischen Frequenz  $\omega_G$ , einer Potentialbarriere von  $V = 0,3$  eV und der dielektrischen Permittivität des Polymers in der Lücke  $\epsilon = 3$  den Lückenabstand berechnen. Der Wert 0,3 eV für die Potentialbarriere wurde mittels TEM-Messungen an SBR-Ruß-Mischungen laut Fritzsche und Klüppel [93] validiert.

Die charakteristischen Frequenzen wurden mittels Cole-Cole-Anpassung mit einem zusätzlichen Term für den dc-Kontakt an den dielektrischen Spektren simultan für  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  bestimmt (siehe Abbildung 2.11)[56, 94, 95].

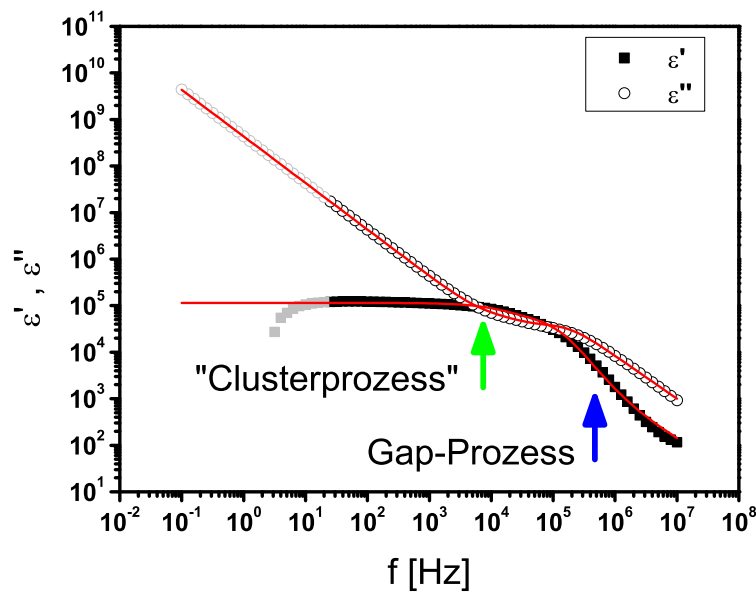


Abbildung 2.11: Beispiel eines Cole-Cole-Fits an dielektrischen Daten.

$$\epsilon_{CC}^*(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}} + \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0 i\omega} \quad (2.17)$$

$$\epsilon_{CC}^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon_{gap}}{1 + (i\omega\tau_{gap})^{\alpha_{gap}}} + \frac{\Delta\epsilon_{cluster}}{1 + (i\omega\tau_{cluster})^{\alpha_{cluster}}} + \frac{\sigma_{dc}}{\epsilon_0 i\omega} \quad (2.18)$$

Für die Fitprozedur (die mathematische Anpassung der Messwerte mit Hilfe der Cole-Cole-Funktion) wurden zwei Relaxationsprozesse ( $j = 1, 2$ ) verwendet. Der erste, breite Relaxationsübergang bei niedrigen Frequenzen beschreibt die Perkulationsstruktur des Füllstoffclusters (Clusterprozess). Der scharfe Übergang bei hohen Frequenzen wird dem Tunnelprozess zugeordnet (Gap-Prozess). Es werden die Relaxationsfrequenz  $\omega_j$ , die dc Leitfähigkeit  $\sigma_{dc}$ , die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_j = \epsilon_{s,j} - \epsilon_{\text{inf}}$  und der Breitenparameter  $\alpha_j$  bestimmt.

Mit Hilfe dielektrischer Messungen wurden bereits Versuche unternommen Rußmischungen auf ihren Rußanteil, auf die Rußstruktur oder auf deren Oberflächenaktivität hin zu charakterisieren [96, 97].

## 2.4 Methoden

### 2.4.1 Probenherstellung

Die meisten verwendeten Mischungen sind so genannte Modellmischungen die neben Ruß lediglich die zum Vulkanisieren benötigten Chemikalien enthalten, um eventuelle Effekte die nicht vom Füllstoff kommen ausschließen zu können.

Mischungen die kleine Mengen erforderten, wurden im Haake Rheomix 3000 Knetter bei 50 U/min und einer Anfangstemperatur von 40 °C hergestellt. Die Komponenten wurden in einer einstufigen Mischprozedur verarbeitet, indem zunächst der Kautschuk 2 min lang mastiziert wurde, anschließend wurde der Ruß hinzugefügt. Zinkoxid und Stearinsäure wurden anschließend eingearbeitet. Somit konnten die Vernetzungsmikalien CBS und Schwefel zugegeben und weitere 3 min eingemischt werden. Die Mischungen wurden anschließend entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150·350 RR) fertig gestellt. Die kleineren Mischungen der ungefüllten Systeme, E00, S00, N00 und NB00 wurden ebenfalls im Haake Knetter eingemischt. Die hierbei verwendeten Polymere wurden bereits in Kapitel 2.1.1 näher erläutert.

Bei Mischungen mit graphitierten Rußen (siehe Tabelle 2.3 und 2.4) konnten im Haake Knetter keine hinreichend guten Dispersionen erzielt werden. Um eine zumindest akzeptable Rußverteilung zu gewährleisten wurden die Mischungen dieser Versuchsreihe alle auf der Laborwalze bei aktiver Kühlung und 20 min Mischzeit hergestellt. Die Abfolge der Komponentenzugabe blieb im Vergleich zu Mischungen die im Knetter hergestellt wurden gleich, aber die Mischzeiten wurden deutlich erhöht.

Alle anderen Mischungen wurden im großen 1,5 l Innenmischer (Werner und Pfeleiderer) gemischt (siehe Tabelle 2.5 und 2.6). Konzentrationsvariationen von N550 und EB247 in EPDM, NR und HNBR wurden zu je 20, 30, 40, 50, 60 und 70 phr Füllstoffanteile

	E00	E02	E20	S00	S02	S20
Komponente	phr	phr	phr	phr	phr	phr
EPDM: Keltan 512	100	100	100	-	-	-
SBR: VSL 5025-0	-	-	-	100	100	100
N339g	-	40	-	-	40	-
N339	-	-	40	-	-	40
ZnO	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Tabelle 2.3: Rezepturen für die Systeme EPDM und SBR mit standard N339 und dem graphitierten N339g. (*phr* steht für *parts per hundred rubber*)

	N00	N02	N20	NB00	NB02	NB20
Komponente	phr	phr	phr	phr	phr	phr
NR: CV-50	100	100	100	-	-	-
NBR: NT-3945	-	-	-	100	100	100
N339g	-	40	-	-	40	-
N339	-	-	40	-	-	40
ZnO	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1
CBS	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

Tabelle 2.4: Rezepturen für die Systeme NR und NBR mit standard N339 und dem graphitierten N339g.

in den Kautschuk eingearbeitet. Die Probenbezeichnung richtet sich nach Polymertyp (erster Buchstabe), Füllstoffmenge (Zahl) und Füllstofftyp (Buchstabe und Zahl). Beispiel 1: E40N3 = EPDM 40 phr N339, Beispiel 2: S90N2 = SBR 90 phr N234.

Mischungen aus Tabelle 2.6 wurden ausschließlich für die Betrachtung der thermisch oxidativen Alterung in Kapitel 10 verwendet.

Die Proben wurden bei polymerabhängigen Temperaturen zwischen 150 °C und 170 °C bei einem Druck von 280 bar unter Berücksichtigung der  $T_{90}$  - Vulkanisationszeit in einer Heizpresse (Wickert und Söhne WLP63/3,5/3) vulkanisiert. Die  $T_{90}$ -Zeit beschreibt die Zeit bei der 90 % des maximalen Drehmoments erreicht wurde. Dieses Vernetzungsverhalten wurde mit Hilfe eines Vulkameters der Firma Alpha Technologies (MDR 2000E) untersucht. Die Auswertung erfolgte mittels der Software Alpha

Komponente	phr	phr	phr	phr	Komponente	phr	phr
EPDM	100	100					
NR			100	100	HNBR	100	100
N550	X		X			X	
EB247		X		X			X
Stearinsäure	2	2	1	1	Zinkoxid	2	2
PEG	2	2			MgO	2	2
MBT TD	1	1			Vulkanox DDA	1	1
TBZ-PDR	1,2	1,2			ZMB2	0,4	0,4
Rhenocure	2	2			Perkalink 301	2,5	2,5
Schwefel	0,75	0,75	1,7	1,7	Perkadox 1440	7	7
Zinkoxid	5	5	3	3			
CBS			2,5	2,5			

Tabelle 2.5: Konzentrationsvariationen von N550 und EB247 in EPDM, NR und HNBR mit  $X = 20, 30, 40, 50, 60$  und  $70$  phr Füllstoffanteil.

Bezeichnung	phr	phr	phr	phr	phr	phr	phr
E50N2	100						
Ek50N2		100					
N90N2			100				
N50N2				100			
S90N2					100		
S50N2						100	
A50N5, Aa50N5							100
N234	50	50	90	50	90	50	
DAE			30		30		
N550							50
Peroxidische Vernetzung					Schwefelvernetzung		

Tabelle 2.6: Rezepturen für Mischungen von N234, N550 oder N660 in ACM, EPDM (E = amorph, Ek = teilkristallin), NR und SBR.

2000 R (Version 2.0) der Firma Scarabeus. Die Messungen erfolgten nach DIN 53 529 bei einer Temperatur von  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , einer Frequenz von  $1,67\text{ Hz}$  und einer Amplitude von  $\pm 0,5^{\circ}$  ( $= 6,98\text{ }%$ ).

Beim Vulkanisationsprozess wurden geometrieabhängig verschiedene Zeiten zu der  $T_{90}$ -Zeit addiert, um eine vollständige Vulkanisation, auch bei dickeren Probenplatte wie  $6\text{ mm}$  oder Hantelprüfkörper, zu gewährleisten, gleichzeitig aber ein Verbrennen der

Mischung, bei kleineren Dicken wie 2 mm Platten, in der Presse zu vermeiden.

### 2.4.2 Physikalische Grundcharakterisierung

Physikalische Prüfungen werden im Allgemeinen sowohl an Rohkautschuken, Kautschukmischungen, Vulkanisaten als auch an Fertigteilen durchgeführt. Neben chemischen Analysen erfolgen physikalische Prüfungen, wie Festigkeit, Viskosität und Elastizität an Rohkautschuken in der Regel als Eingangskontrolle. Die nach der Mischung erhaltenen Kautschukmischungen werden vorwiegend auf Vulkanisationsverhalten, Viskosität, Dispersion, Plastizität und Scorch-Verhalten hin untersucht. Hierbei bezeichnet der englische Begriff „scorch“ (= Anbrennen) das ungewollte Anvulkanisieren einer Kautschukmischung an heißen Oberflächen. Vulkanisate werden in Hinblick auf das Anwendungsgebiet untersucht und Fertigteile werden im Rahmen der Produktionsüberwachung anhand festgelegter Kriterien geprüft [8].

Die Mehrzahl der physikalischen Prüfungen an Vulkanisaten wird an definierten Probekörpern durchgeführt. Im Bereich der Elastomere gelten die Richtlinien zur Probekörperherstellung nach ISO 4661-1 [8]. Prüfkörper werden in den meisten Fällen aus Probenplatten in den Dicken 2 und 6 mm, nach einer „Abkühlzeit“ nach dem Vulkanisieren von mindestens 16 Stunden, ausgestanzt.

**Die Prüfmethoden zur Vulkanisatcharakterisierung sind:**

#### **Shore A Härte (DIN 53505)**

Der Begriff Härte ist definiert als der Widerstand eines Körpers gegen das Eindringen eines härteren Körpers. Der Eindringkörper wird auch als Indentor bezeichnet. Unter der Härte nach Shore wird der Widerstand gegen das Eindringen eines Körpers einer bestimmten Form unter definiertem Druck verstanden. Bei der Shore A Prüfung handelt es sich beim Indentor um einen Kegelstumpf. Gemessen wird die Eindringtiefe des Indentors bei einer Raumtemperatur von 23 °C.

#### **Rückprall (DIN 53512, ISO 4662)**

Die Rückprallelastizität von Kautschuk und Elastomeren wird mit einem Prüfgerät entsprechend DIN 53512 bzw. ISO 4662 durchgeführt. Im Sinne der Norm wird unter Rückprallelastizität das Verhältnis von wiedergewonnener Energie zu aufgewendeter Energie verstanden. Das Energieverhältnis entspricht dem Quotienten aus Rückprallhöhe zu Fallhöhe eines Pendels.

### Zug-Dehnungsprüfung (DIN 53504)

Der Standardzugversuch liefert Spannungswerte  $\sigma_i$  zu verschiedenen Dehnungen  $\epsilon_i$ , Zugfestigkeit (Bruchspannung)  $\sigma_R$  und Bruchdehnung (Reißdehnung)  $\epsilon_R$ . Gemäß der Norm werden die Kräfte in  $N$  (Newton), Spannungswerte in  $MPa$  (Mega Pascal =  $N/mm^2$ ) und Dehnungen in % bezogen auf die Anfangslänge der Probe festgelegt. Die Maße von Normstäben S1, S2, S3 und S3A sind den Tabellen der DIN und ISO zu entnehmen. In den folgenden Experimenten wurden S2-Stäbe für die Zugversuche verwendet. Der Spannungswert  $\sigma_i$  bei der Dehnung  $\epsilon_i$  berechnet sich nach  $\sigma_i = F_i/A_0$ ; mit  $A_0$  als Anfangsquerschnitt der Probe in  $mm^2$  und  $F_i$  als Kraft bei der Dehnung  $i$ . Die Reißdehnung  $\epsilon_R$  ist der Dehnwert, bei dem der Probekörper versagt und das Vulkanisat reißt. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis aus Probenlänge vor Belastung  $l_0$  und der Länge der Probe beim Bruch  $l_R$ .

$$\epsilon_R = \frac{l_R - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

Die Messungen werden mit einer Zugprüfmaschine Zwick Z010 mit pneumatischen Probehaltern, maximale Prüfkraft 2,5 kN durchgeführt. Aus statistischen Gründen wurden bei jeder Messung fünf Probekörper getestet.

### Dichte

Die Bestimmung der Vulkanisatdichte wurde nach DIN 53279 bzw. ISO 1183 in Isoopropanol durchgeführt.

### Abrieb

Der Abrieb wird mittels des Abrieb-Prüfgerätes Frank 11565 gemäß DIN 53516 durchgeführt. Bei dieser Versuchsanordnung wird ein Gummistück gegen eine rotierende Walze gedrückt, welche mit Schmirgelpapier belegt ist. Als Maß für die Abriebfestigkeit dient jene Materialmenge in  $mm^3$ , welche nach einer vorgegebenen Zeit abgetragen wurde.

### Dispersion (nach ASTM 2336)

Dispersionsmessungen wurden mit dem im DIK entwickelten Verfahren des Dispersion Index Analysis System (DIAS) [71, 98–100] untersucht, da der präparative Aufwand für Untersuchungen im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) (siehe [101]) oder mit mittels der small-angle-neutron-scattering-Methode (SANS) bzw. small-angle-X-ray-scattering (SAXS) [102] nicht in Relation mit dem Informationsgewinn stand. Das DIAS Verfahren folgt der ASTM Norm 2663, verwendet allerdings keine Dünnschnitte sondern arbeitet mit Glanzschnitten unter Ausnutzung des Auflichtverfahrens. Hierbei wird auch eine Korngrößenverteilung in der Kautschukmatrix ermittelt. Beispielhaft für

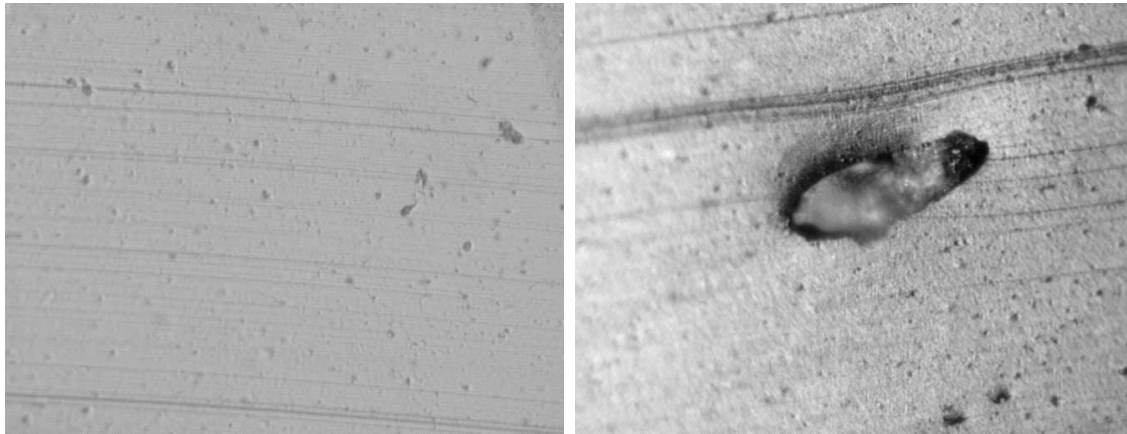


Abbildung 2.12: Dispensionsmessungen einer guten Verteilung (links) und einer schlecht verteilten Mischung mit Stearatkorn (rechts).

diese Messmethoden zeigt Abbildung 2.12 Dispensionsmessungen einer Probe mit guter Füllstoffverteilung (links) und einer schlecht verteilten Mischung mit einem auffälligen Stearatkorn.

### Dynamisch-mechanische Analysen

Dynamisch-mechanische Analysen (DMA) wurden am Rheometer ARES (Rheometric Scientific) im „torsion-rectangular“ Modus an 2 mm dicken Prüfkörpern durchgeführt. Für alle Prüfungen wurde der dynamische Schermodul  $G^*$  in einem weiten Temperaturbereich von  $-80\text{ °C}$  bis  $+80\text{ °C}$  bei einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von 0,5 % bestimmt. Aus dem komplexen dynamischen Schermodul wurde dann der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  bestimmt. Der Speichermodul ist der Anteil an der Scherspannung der genau in Richtung der Auferlegten sinusförmigen Auslenkung steht. Der Verlustmodul hingegen ist der Anteil an der Scherspannung, der genau in  $90^\circ$  zur Richtung der Auferlegten sinusförmigen Auslenkung steht. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  wird als das Verhältnis aus Verlust- zu Speichermodul gebildet.

Zusätzlich wurden bei manchen Proben auch Masterkurven nach dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip durchgeführt [103, 104].

### Quasistatische Multihysteresetests

Die Multihysteresetests wurden an Hantelprüfkörpern mit einem Stegdurchmesser von 15 mm, in der Zugprüfmaschine Zwick 1445, max. Prüfkraft 5 kN, durchgeführt. Die uniaxialen Spannungs-Dehnungs-Messungen wurden bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/min durchgeführt und gelten somit als quasistatisch.



### 2.4.3 Rußstrukturuntersuchungen mittels TEM

Um quantifizieren zu können wie stark der Abbau einer Füllstoffstruktur beim Einmischen in die Kautschukmatrix ist, wurden Aufnahmen eines hochstrukturierten Rußes mit Hilfe eines 2D Transmissions-Elektronen Mikroskopes (TEM) des Typs LIBRA 120 von der Firma Zeiss durchgeführt und die fraktale Dimension des Rußes in der Mischung bestimmt [105].

Um klare Aufnahmen der strukturierten Rußagglomerate zu erhalten, wurde zunächst eine Mischung mit 50 phr Ruß (N550 und EB247) und allen Additiven hergestellt und anschließend das freie, nicht an der Rußoberfläche gebundene Polymer ausgelöst. Hierzu wurden 1 g des unvulkanisierten Fells in 100 ml Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ) eine Woche lang unter mehrmaligen Wechseln des Lösungsmittels gelöst. Eine Schicht Polymer der so genannte „bound rubber“ liegt als gebundenes Polymer an der Oberfläche des Rußes und lässt sich nicht mehr ablösen. Das Trennen vom Lösungsmittel von den festen Bestandteilen der Lösung erfolgte mit Hilfe einer Zentrifuge. Hierzu wurde in regelmäßigen Abständen 60 min lang bei 16.000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und das so getrennte Lösungsmittel abgossen.

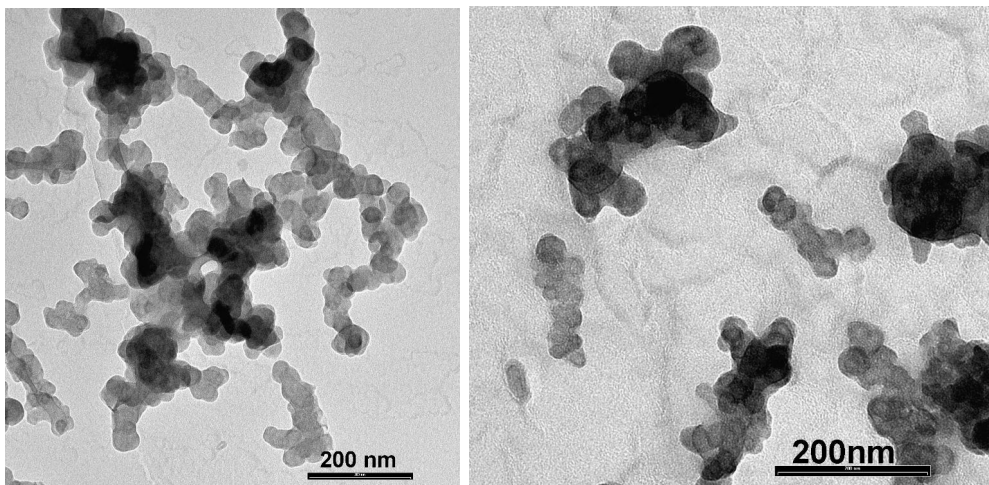


Abbildung 2.13: Hochstrukturruß (links) vor und (rechts) nach dem Einmischen in Kautschuk.

Zusätzlich zu den Bildern der eingemischten und anschließend wieder gelösten Ruße wurden auch Bilder des reinen, unbehandelten Rußes aufgenommen. Da Ruße der besseren Verarbeitbarkeit willen gerperlt geliefert werden, musste die Perlung aus Melasse in Wasser gelöst und weitestgehend vom Ruß getrennt werden. Hierzu wurde Ruß in Wasser gelöst, eine Minute lang im Ultraschallbad gelockert und anschließend gefiltert und gewaschen.

Die Auswertung der Bilder erfolgte zum einen über eine Graustufenanalyse mit dem Programm iTEM, indem die Aggregate anhand ihrer Grauwerte erkannt und eingefärbt

wurden (siehe Abbildung 2.14). Die so bestimmte Aggregatsfläche und der zugehörige maximale Umfang werden dann für die Bestimmung des Feststoffvolumens  $V_p$  nach Herd, McDonald und Hess verwendet [106].

$$V_P = \frac{8}{3} \left( \frac{A^2}{P} \right) \quad (2.19)$$

hierbei ist  $A$  die Aggregatsfläche und  $P$  der Aggregatsumfang. Bei dieser Näherung wird von dem zweidimensionalen Bild mittels einer Volumenschätzung die dreidimensionale Agglomeratgröße extrapoliert. Mit Hilfe der Beziehung  $V_P \sim R^{d_f}$  lässt sich die fraktale Dimension aus der Steigung einer linearen Anpassung der Werte nach Auftragen von  $N_P$  über den Gyrationradius ( $R_G$ ) bestimmen.

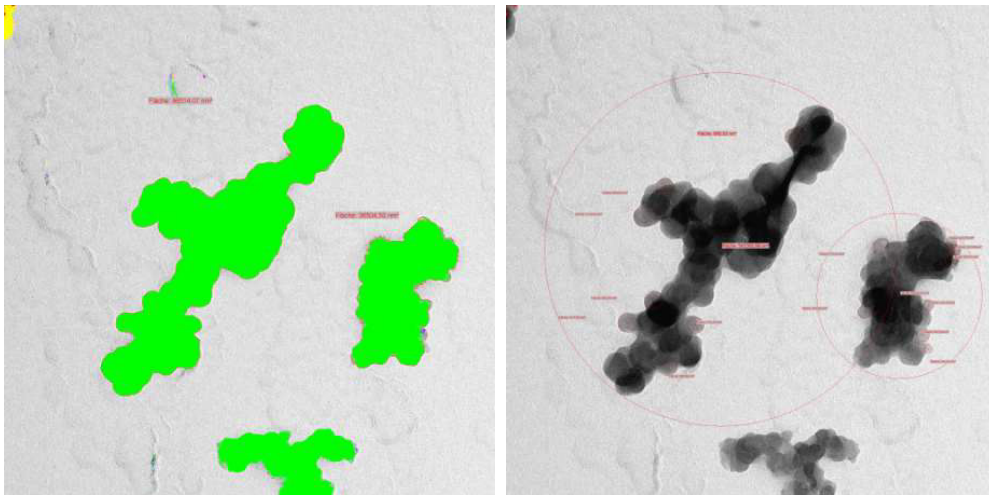


Abbildung 2.14: Flächenbestimmung mittels Graustufenanalyse (links). Partikel und Agglomeratgrößenbestimmung (rechts).

In der zweiten Methode wurden Aggregat- und Partikelgrößen (einzelner gut sichtbarer Partikel) mit Kreisen angenähert. Dem Modell von Herd et. al. folgend geht man hierbei davon aus, dass alle Primärpartikel sphärisch sind. Dies ist eine starke aber notwendige Näherung die auf ihre Haltbarkeit von Meakin et. al. durch Referenzmessungen geprüft wurde. Hierbei gilt

$$N_P = 1,51 \cdot \left( \frac{A}{P} \right)^{1,08} \quad (2.20)$$

wobei  $N_P$  die Anzahl an Partikeln in einem Aggregat und  $A_P$  die Partikelfläche ist. Die Partikelfläche wurde in allen 1400 Bildern mit vermessen und so ein Mittelwert errechnet der dann in Gleichung 2.20 eingesetzt werden konnte. Des Weiteren werden in dieser Näherung die Annahmen getroffen, dass die Bewegung der Aggregate im Reaktor der kinetischen Gastheorie folgt, und dass es zur ballistischen Aggregation kommt.

In unserem Fall müssen wir des Weiteren davon ausgehen, dass wir noch eine weitere Fehlerquelle zu berücksichtigen haben, da die Theorie nur für Systeme mit mindestens sieben Partikeln pro Aggregat korrekte Werte liefert. In unseren Aufnahmen sind aber signifikante Mengen von Aggregaten zu sehen die, ihrer Größe entsprechend, deutlich weniger Partikel pro Aggregat beinhalten.

Um die Verstärkungswirkung eines Rußes in der Polymermatrix zu bestimmen benötigt man den effektiven Füllstoffvolumenbruch, der das in den Kavitäten gebundene Polymer, den *occluded rubber*, welches keinen Betrag zur Verformung leistet mit berücksichtigt. Bei beiden Methoden wird das Ergebnis der Rechnung über den Gyrationradius, d.h. den mittleren Abstand aller Punkte auf der Rußoberfläche zum Schwerpunkt, aufgetragen und so die fraktale Dimension aus der Kurvensteigung über die Beziehung  $N_P \sim R^{d_f}$  (für Meakin et. al.) bestimmt. Der Gyrationradius  $R_G$  ist aus TEM-Bildern nicht direkt bestimmbar, da die Elektronendichte des Polymers im Vergleich zum Ruß sehr viel geringer ist und es dadurch in den Aufnahmen nicht klar vom Ruß zu unterscheiden ist. Somit kann der Feststoffanteil  $\phi_A$  nur bezogen auf den Aggregatsdurchmesser  $\xi$  bestimmt werden (siehe hierzu auch [28, 52, 73, 106–116]). Den Unterschied zeigt Abbildung 2.15.

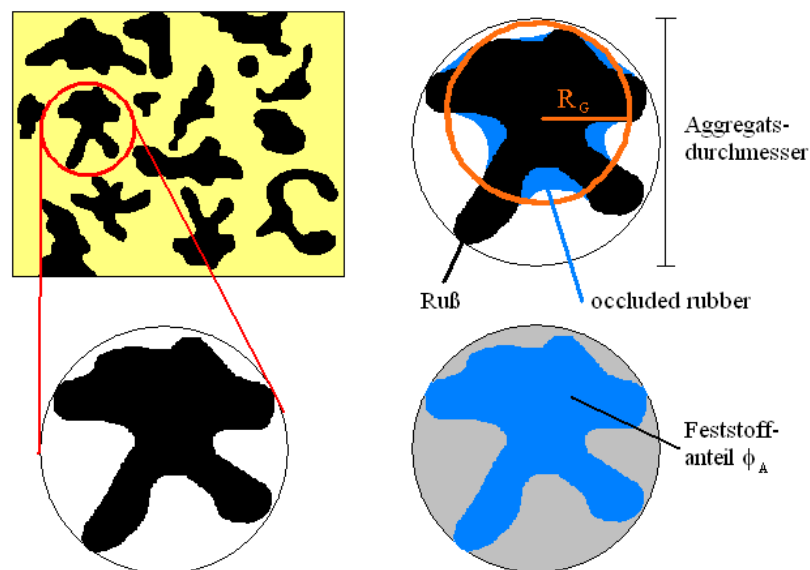


Abbildung 2.15: Darstellung eines Rußaggregats mit Feststoffvolumenanteilbestimmung und Gyrationradius.

Links oben ist eine schematische Darstellung einer TEM-Aufnahme mit einem hohen Rußanteil zu sehen. Jedes Rußaggregat und Agglomerat trägt auf seiner kompletten Oberfläche eine Schicht aus Polymer und birgt in den Kavitäten bzw. Verengungen den so genannten *occluded rubber*, der ebenfalls fest am Agglomerat gebunden und schwer oder gar nicht lösbar ist. Für eine korrekte Näherung des occluded rubber-Anteils müs-

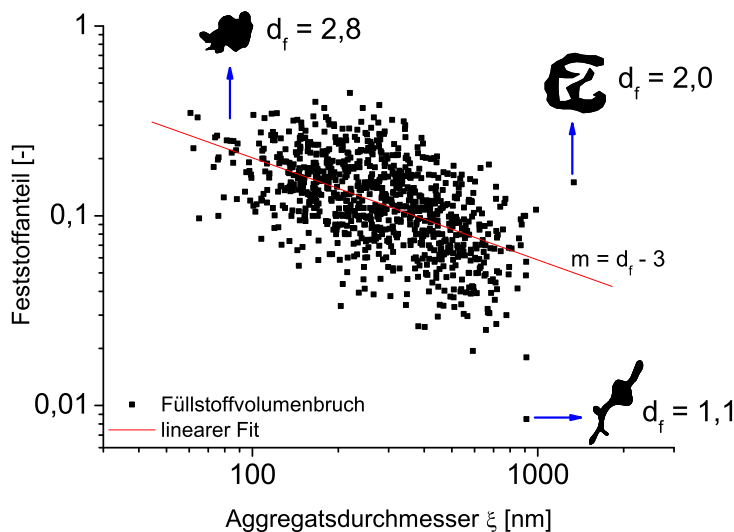


Abbildung 2.16: Feststoffanteil über Aggregatdurchmesser mit linearer Anpassung (rot) und drei Beispielen für fraktale Dimensionen.

ste man den Gyrationradius bestimmen. Dies ist aber zum jetzigen Zeitpunkt mit der Software nicht möglich. Aus Ermangelung einer besseren technischen Machbarkeit wurde in der Auswertung der komplette Bereich um ein Agglomerat, das mit einem Kreis begrenzt wurde, als occluded rubber angenommen.

Wie in Abbildung 2.16 gezeigt wird der berechnete Feststoffanteil über den maximalen Durchmesser aufgetragen und durch lineare Anpassung mit Hilfe des Zusammenhanges  $m = d_f - 3$  die fraktale Dimension  $d_f$  bestimmt. Der Graphik kann man des Weiteren entnehmen wie die Verteilung der Agglomeratstrukturen innerhalb einer Probe beschaffen ist. Findet man eher Werte im Bereich links oben zu hohen Feststoffanteilen und niedrigen Aggregatgrößen, so handelt es sich um eher sphärische Aggregate (links oben,  $d_f \sim 2,8$ ). Verteilen sich die Werte zu hohen Feststoffanteilen mit großen Aggregatdurchmessern, so handelt es sich um verzweigte aber immer noch kompakte Aggregatstrukturen (rechts oben,  $d_f \sim 2,0$ ). Findet man hohe Aggregatdurchmesser aber niedrige Feststoffanteile so kann man von schlanken, länglichen und weniger verzweigten Agglomeraten ausgehen (rechts unten,  $d_f \sim 1,1$ ).

#### 2.4.4 Durchführung der dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrischen Messungen wurden am dielektrischen Breitband Spektrometer BDS 40 (Firma: Novocontrol GmbH, Deutschland) bei Raumtemperatur, einer angelegten Spannung von 1 V und einer Frequenz von 0,1 Hz bis  $10^7$  MHz durchgeführt. Für die

Hochfrequenzmessungen im Bereich  $10^6 - 3 \cdot 10^9$  wurde ein Agilent 4991a Impedanz Analyzer verwendet. Die verwendeten Proben haben eine Dicke  $d$  von  $\sim 2$ mm und einen Durchmesser  $D$  von 20 mm für den Standardmessbereich und 10 mm für die Hochfrequenzmessungen. Der Probekörper wurde zwischen zwei Goldelektroden platziert. Die Probenoberfläche wird mittels Sputter mit einer dünnen Goldschicht versehen um eine bessere Kontaktierung zu den Messelektroden zu gewährleisten. Die Impedanz, die dielektrische Permittivität, sowie der dielektrische Verlustanteil wurden frequenzabhängig gemessen.

### 2.4.5 Anwendung des Dynamischen Flokkulationsmodells

Die Methodik des Dynamischen Flokkulationsmodells wurde in Kapitel 2.3.2 vorgestellt. Es erlaubt die Beschreibung der zyklischen Hysterese und die Ermittlung der sieben Fitparameter:

$G_e$  Verhakungsmodul,

$G_c$  Vernetzungsmodul,

$s_d$  Bruchspannung geschädigter (damaged) Füllstoff-Füllstoff-Bindungen,

$s_v$  Bruchspannung ungeschädigter (virgin) Füllstoff-Füllstoff-Bindungen,

$x_0$  mittlere Clustergröße,

$\phi_{eff}$  effektiver Füllstoffvolumenbruch und

$n = n_e/T_e$  Kettendehnbarkeitsparameter.

Der topologische Verhakungsmodul  $G_e$  ist proportional zur Anzahl an Behinderungen durch verhakte Polymerketten. Dieser Wert kann mittels Plateaumodulbestimmung  $G_n$  aus DMA-Messungen für jeden Polymertyp individuell mit Hilfe der Beziehung  $G_e = G_n / 2$  in einem unabhängigen Verfahren gemessen werden. Die durch das Modell erhaltenen Werte für  $G_e$  stehen in guter Übereinstimmung mit Werten aus Plateaumodulmessungen. Der Vernetzungsmodul  $G_c$  ist proportional zur Anzahl an chemischen Vernetzungen bzw. immobilisierten Verknüpfungen im System. Die Bruchspannung der geschädigten und ungeschädigten Füllstoff-Füllstoff-Bindungen in MPa werden durch  $s_v$  und  $s_d$  angegeben. Der Parameter  $x_0$  ist definiert als das Verhältnis zwischen mittlerer Clustergöße und der Partikelgröße innerhalb der jeweiligen Cluster. Der effektive Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  beschreibt den Feststoffanteil einer Mischung der nicht zum elastischen Verhalten beitragen kann. Hierbei wird nicht nur der Füllstoff Ruß betrachtet, sondern auch der Anteil an auf der Rußoberfläche gebundenem Kautschuk der im

Allgemeinen als "bound rubber" bezeichnet wird. Der Kettendehnbarkeitsparameter  $n$  beschreibt die Anzahl an Segmenten zwischen zwei eingefangenen Verhakungen.

### Multihysteresetests

Die Multihysteresetests wurden an Hantelprüfkörpern mit einem Stegdurchmesser von 15 mm, in der Zugprüfmaschine Zwick durchgeführt. Das Auslenken einer Probe bis zu einer gewissen Dehnung und die folgende Entlastung der Probe bis zur Ausgangslage wird im Folgenden als ein *Zyklus* bezeichnet.

Bei diesen uniaxialen Spannungs-Dehnungs-Messungen wurden die Probekörper auf die Zugstufen 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 und 100 % bei einer Geschwindigkeit von 20 mm/min ausgelenkt. Hier bedeutet eine Dehnung von 1 %, dass die Probe um einen Prozent seiner Steglänge gestreckt wird. Die Probe wird somit auf 101 % ihrer ursprünglichen Länge gezogen, somit wird bei einer Dehnung um 100 % die Probenlänge verdoppelt (auf 200 %). Jede dieser Dehnungsstufen wird fünfmal angefahren um ein Spannungsgleichgewicht zu erreichen. Für die Modellanpassung wurde immer der fünfte Zyklus verwendet, da man davon ausgehen kann, dass sich zu diesem Zeitpunkt bereits ein inneres Gleichgewicht zwischen brechenden und reaggregierenden Clustern eingestellt hat (siehe Abbildung 2.17).

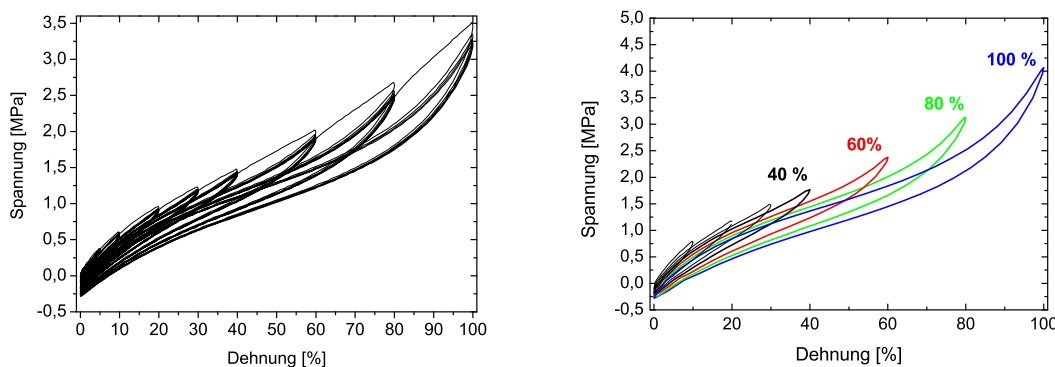


Abbildung 2.17: Beispiel einer kompletten Multihysterese-messung (links) und einer aufbereiteten Messung mit nur jedem fünften Zyklus (rechts).

### Messgenauigkeit

Obgleich das Dynamische Flokkulationsmodell auch bei unterschiedlichen Startwerten der Anpassung gleiche Resultate liefert, so ist es nicht frei von Schwankungen. Die Abweichungen in den resultierenden Parametern sind direkt korreliert mit der



mechanischen Probenschwankung. In einer systematischen Untersuchung dieser Probenschwankung mit fünf Proben des Selben Compounds wurden parameterabhängige Fehler gefunden. Abbildung 2.18 zeigt die Schwankungen in den mechanischen Werten und in den Anpassungen.

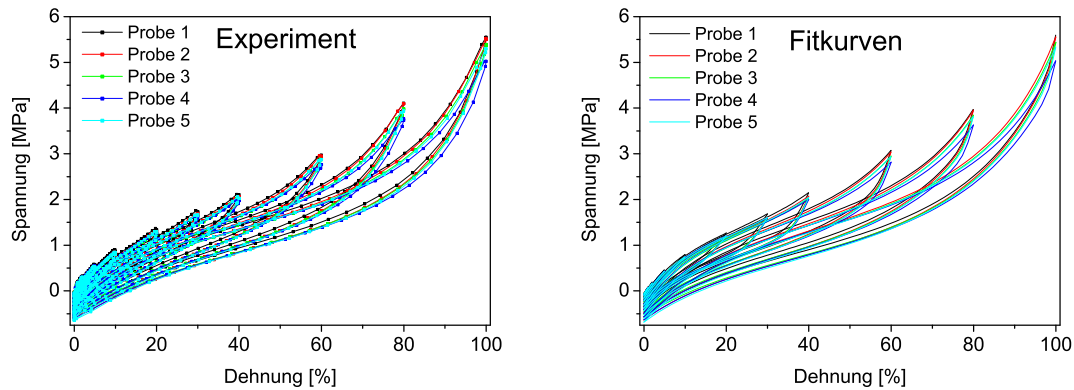


Abbildung 2.18: Statistische Probenschwankung im Experiment (links) und in den Fitkurven (rechts).

Somit muss ein statistischer Fehler von ca. 10 % bei den Parametern berücksichtigt und in der Interpretation von Vergleichswerten mit in Betracht gezogen werden. Eine Tabelle mit ausführlichen Messwerten findet sich im Anhang Kapitel 12, Tabelle 12.1.

### 2.4.6 Kombinierte Multihysterese- und Leitfähigkeitsmessungen

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln erläutert beruht das mechanische Verhalten einer Probe im Multihystereseversuch auf dem zyklischen Bruch und der Reaggregation von Clustern. In diesem Abschnitt wollen wir das elektrische Signal einer Multihysteresekurve genauer unter die Lupe nehmen.

Nach dem Einbau des Hantelprüfkörpers in die Zugprüfmaschine kann mit Hilfe der mechanischen Messung die zeitabhängige Dehnung  $\epsilon$  und die ausgeübte mechanische Spannung  $\sigma$  gemessen werden. Parallel dazu erfolgte die Messung des elektrischen Gleichstromwiderstandes bei einer konstant gehaltenen Spannung  $U = 1 \text{ V}$ . Um aus dem Widerstand  $R$  den spezifischen Widerstand  $\rho_{spez}$  berechnen zu können muss die aktuelle Probengeometrie bekannt sein. Diese lässt sich bestimmen, wenn die Zeitachsen von mechanischer und elektrischer Messung korreliert werden. Dieser Schritt ist notwendig geworden, da aus technischen Gründen elektrische und mechanische Messung auf getrennten Rechnern aufgezeichnet werden mussten. Für die Korrelation wurde die erste ausgeführte Deformation als Nullpunkt gesetzt. Dieser Zeitpunkt sollte mit der ersten

Veränderung des elektrischen Widerstandes übereinstimmen.

In Abbildung 2.19 ist das mechanische (schwarz) und das elektrische (blau) Signal einer Multihysteresemessung zu sehen. Bei genauerer Betrachtung des Verlaufs des Widerstands in Abbildung 2.19 (blau), fällt auf, dass die Hysteresekurven unterschiedliche Verläufe mit zunehmenden Wiederholungen zeigen.

In der ersten Belastung steigt der Widerstand der Probe stark an (Pfad 1). Dieser erste Zug wird im Allgemeinen als Konditionierungszug bezeichnet. Diesen starken Anstieg im Widerstand beobachtet man zu keinem anderen Zeitpunkt der Messung. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten werden später anhand von konkreten Beispielen erläutert, es sei allerdings erwähnt, dass eine Abnahme der Leitfähigkeit einer Probe mit dem Brechen von Rußclustern in Verbindung gebracht werden soll. Beim ersten Entla-

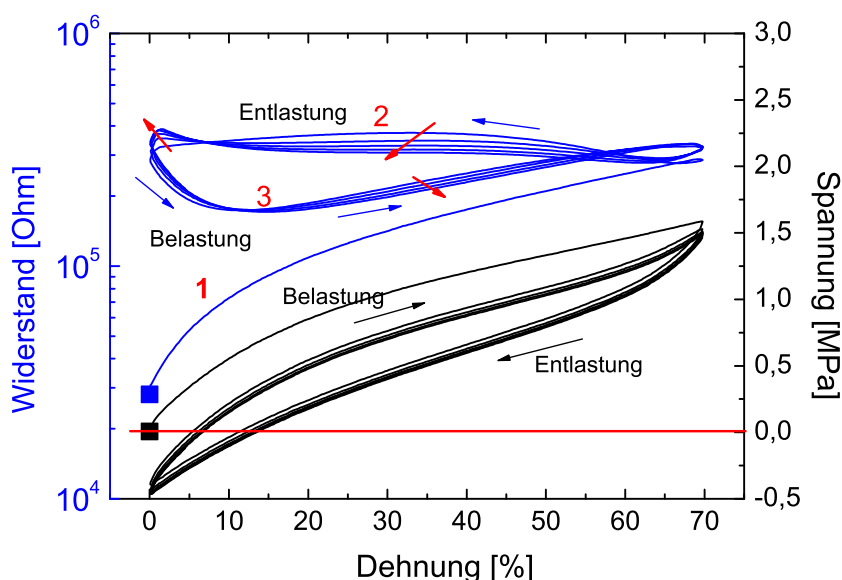


Abbildung 2.19: Widerstand und Spannung während fünfmaliger Auslenkung auf 70 % Dehnung eines Beispiels.

stungszug verliert das Material schnell an Spannung (schwarz) und läuft ab ca. 55 % fast linear zurück auf 0 % Dehnung, hierbei wird der Nulldurchgang (rote Linie) der mechanischen Spannung unterschritten und es kommt zu einer Kompression des Probekörpers ab ca. 15 % Dehnung. Beim erneuten Ziehen folgt die Spannung der Form nach der ersten Spannungskurve, ist aber deutlich nach unten versetzt, da sie nicht bei null, sondern bei -0,5 MPa startet. In der maximalen Dehnung erreicht die Spannung nicht die Höhe des ersten Zuges, welche auch in den folgenden Zyklen nicht erreicht wird. Die Spannung nähert sich nach dem Konditionierungszug mit jedem Zyklus der Gleichgewichtslage des Materials, was man an den dicht übereinander liegenden glatten Kurven



erkennen kann. In dieser ersten Entlastungsphase (Pfad 2) nimmt der elektrische Widerstand (blau) mit abnehmender Dehnung bis etwa 35 % Dehnung leicht zu und fällt erst anschließend ab. Zu diesem Zeitpunkt wird zum ersten Mal in der Messung ein deutlicher Abfall des Widerstandes detektiert. Bis zur ursprünglichen Probengröße (0 % Dehnung) und zum erneuten Längung auf etwa 10 % nimmt der Widerstand weiterhin ab (erster Abschnitt von Pfad 3). Erst ab 10 % Dehnung nimmt der Widerstand wieder zu und somit die Leitfähigkeit ab. Der Widerstand erreicht bei der maximalen Dehnung ein neues Maximum, welches auch über dem des Konditionierungszuges liegt. Bei der erneuten Entlastung des Systems zeigt sich erst eine Abnahme des Widerstandes bis ca. 65 % Dehnung, bevor es zu einer erneuten Zunahme kommt. Mit zunehmender Zyklenzahl sieht man die systematische Abnahme des maximalen Widerstandes zu einem konstanteren Wert. In diesem System zeigt sich in der Entlastungsphase eine leichte Zunahme des Widerstandes bei kleinen Dehnungen (etwa 5 %), die mit zunehmender Zyklenzahl ausgeprägter wird. In diesem Bereich kommt es zu einem Stauchen der Probe, die man auch in der Spannung beobachten kann. Hierbei kommt es vermutlich erneut zu einem stärkeren Anteil an Clusterbrüchen welche die Leitfähigkeit sinken lassen. In den Belastungsphasen kommt es mit steigender Zyklenzahl wie auch bei der mechanischen Messung zu einem leichten Abfall der Messergebnisse. In diesem Bereich ist die Widerstandsänderung allerdings minimal.

### 2.4.7 Gleichstromleitfähigkeitsmessungen

Leitet man Strom durch einen Leiter, so beobachtet man, dass eine Proportionalität zwischen dem im Leiter fließenden Strom  $I$  und der angelegten Spannung  $U$  auftritt. Diese Proportionalität wird durch den Leitwert des Leiters beschrieben, sein Kehrwert heißt Widerstand  $R$ . Dieser Zusammenhang ist das Ohm'sche Gesetz [51, 117].

$$U = R \cdot I \quad (2.21)$$

In einem homogenen ohmschen Material ist der Widerstand  $R$  proportional zur Länge und umgekehrt proportional zur Querschnittsfläche des Leiters.

$$R = \rho_{spez} \cdot \frac{\text{Länge}}{\text{Fläche}} \quad (2.22)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\rho_{spez}$  heißt *spezifischer Widerstand* und ist umgekehrt proportional zur *spezifischen elektrischen Leitfähigkeit*  $\kappa = \frac{1}{\rho}$  [51, 117].

Der spezifische Widerstand ist eine temperaturabhängige Größe. Daher wurde bei den Versuchen auf eine Temperaturkonstanz der Umgebung geachtet. Hierfür wurden alle

Messungen der Online-Gleichstromleitfähigkeit im klimatisierten Raum bei Raumtemperatur und unter quasistatischen Bedingungen durchgeführt, um eine Erwärmung der Probe auszuschließen.

Im Falle von rußgefüllten Elastomerkompositen nutzt man das piezoresistive Verhalten des Materials um Rückschlüsse auf Füllstoffnetzwerkstruktur und Polymer-Füllstoff-Anbindung zu erhalten. Der Begriff „*piezoresistiv*“ sagt aus, dass durch Druck auf einen Festkörper dessen elektrischer Widerstandswert verändert wird.

Alle Online-Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe des Digitalmultimeters 6517A der Firma Keithley mit einer KUSB-488A Schnittstelle zwischen Gerät und PC (GPIB <-> USB) durchgeführt (siehe Abbildung 2.20). Sie heißen online Leitfähigkeitsmessungen, weil sie parallel d.h. gleichzeitig mit der mechanischen Spannung gemessen wurden. Für die Messung von hochleitfähigen Proben mit graphitiertem Ruß wurde ein Vorwiderstand von 2,45 k $\Omega$  zwischengeschaltet und am Ende der Messung als konstanter Wert vom Messsignal abgezogen.

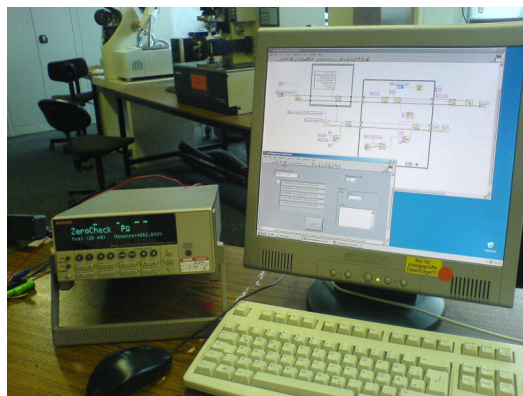


Abbildung 2.20: Keithley

### 2.4.8 Umrechnung zum spezifischen Widerstand

Um den Widerstand  $R$  in einen spezifischen Widerstand  $\rho_{spez}$  umrechnen zu können müssen einige Annahmen und Näherungen bezüglich Probengeometrie und der Leitfähigkeit gemacht werden.

Jeder Probekörper wird in drei Bereiche aufgeteilt: den oberen Kopf, den Probensteg und den unteren Kopf (siehe Abbildung 2.21). Zum einen wird angenommen, dass sich die Probekörperköpfe der Hantelprüfkörper während der Belastung nicht verformen, und dass nur der Steg zum Widerstand und zur mechanischen Spannung beiträgt. Hantelprüfkörper unterliegen in ihrer physikalischen Ausdehnung leichten Schwankungen, die unvermeidbar durch die Herstellung und durch die Polymer- und Rußvariation entstehen. Aus Gründen der Einheitlichkeit, wird im Weiteren von einem sta-

tistischen Mittelwert der Probenabmessungen ausgegangen und auf Basis dieser die Umrechnung für alle Messungen durchgeführt. Der Gesamtwiderstand  $R_{gesamt}$  ist die

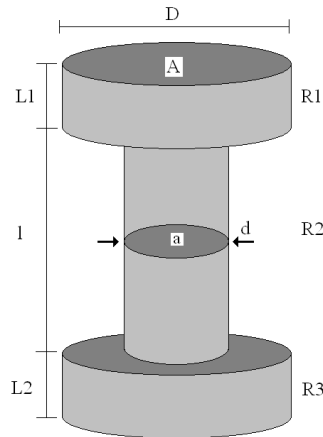


Abbildung 2.21: Skizze einer Hantelprobe.

Summe der Einzelwiderstände in den drei Bereichen des Prüfkörpers. Der Widerstand des oberen Probenkopfes wird als  $R1$ , der des Steges als  $R2$  und der des unteren Probenkopfes als  $R3$  bezeichnet. Da die Bereiche  $R1$  und  $R3$  identisch sind gilt:  $R_{gesamt} = R1 + R2 + R3 = 2R1 + R2$ . Bei Verformung unter Zug lässt sich der spezifische Widerstand, unter Annahme der Volumenkonstanz, wie folgt berechnen.

Für den Probekörper gilt:

$$L1 = L2 = L = 10 \text{ mm},$$

$$l = 30 \text{ mm},$$

$$d = 15 \text{ mm},$$

$$D = 25 \text{ mm},$$

$$a = (d/2)^2\pi = 176,71 \text{ mm}^2 \text{ sowie}$$

$$A = (D/2)^2\pi = 490,87 \text{ mm}^2.$$

Durch die Deformation  $\lambda = 1 + (\epsilon/100)$

mit  $\epsilon$  als Dehnung in % gelten unter Annahme der Volumenkonstanz folgende Gleichungen:

$$\text{für die Steglänge: } l(\lambda) = l(\lambda|_{\epsilon=0}) \cdot \lambda$$

$$\text{für die Stegquerschnittsfläche: } a(\lambda) = a(\lambda|_{\epsilon=0}) \cdot \lambda^{-1}$$

Somit lässt sich der Gesamtwiderstand, mit  $\rho_{spez,0}$  als dem spezifischen Widerstand der unbelasteten Probe (bei Dehnung  $\epsilon = 0$ ), berechnen zu:

$$R_{gesamt} = 2 \left( \rho_{spez,0} \frac{L}{A} \right) + \left( \rho_{spez}(\lambda) \frac{l(\lambda)}{a(\lambda)} \right) \quad (2.23)$$

$$R_{gesamt}(\epsilon = 0) = 2 \cdot \left( \rho_{spez,0} \cdot \frac{L}{A} \right) + \left( \rho_{spez,0}(\lambda(\epsilon = 0)) \frac{l(\lambda(\epsilon = 0))}{a(\lambda(\epsilon = 0))} \right) \quad (2.24)$$

Für den unbelasteten Probekörper in Ruhelage ( $\epsilon = 0$ ) folgt  $\lambda = 1$  und somit:

$$R_{gesamt}(\epsilon = 0) = 2 \cdot \left( \rho_{spez,0} \cdot 0,02037 \frac{1}{mm} \right) + \left( \rho_{spez,0} \frac{l}{a} \right) \quad (2.25)$$

$$R_{gesamt}(\epsilon = 0) = \rho_{spez,0} \cdot \left( 0,04074 \frac{1}{mm} + 0,16977 \frac{1}{mm} \right) \quad (2.26)$$

$$\rho_{spez,0} = \frac{R_{gesamt}(\epsilon = 0)}{0,21051 \cdot 1/mm} \quad (2.27)$$

In Anbetracht der Proben und Spannbackengeometrie, sollten die Probenköpfe in einem sehr viel kleinerem Umfang von der Deformation betroffen sein, als der Steg. Somit müssen die Widerstände für Steg und Köpfe separat betrachtet werden. Da die Belastung der Hantelköpfe nicht näher zu spezifizieren ist, werden diese im Verlauf der Messung als Konstant angenommen. Diese Annahme ist nicht völlig korrekt, da bei der Deformation auch Kräfte auf die Köpfe ausgeübt werden. Wir gehen aber davon aus, dass die Belastung und damit die Schädigungen im Steg in einer andern Größenordnung liegen, so dass die Belastung an den Köpfen vernachlässigbar ist. Aus Gleichung 2.23 folgt für den Gesamtwiderstand des belasteten Probekörpers:

$$\rho_{spez}(\lambda) = \frac{R_{gesamt} - 2(\rho_{spez,0} \frac{l}{A})}{\frac{l(\lambda)}{a(\lambda)}} \quad (2.28)$$

mit Hilfe von Gleichung 2.27 folgt somit:

$$\rho_{spez}(\lambda) = \frac{R_{gesamt} - \rho_{spez,0} \cdot 0,04074 \frac{1}{mm}}{0,16977 \frac{1}{mm} \cdot \lambda^2} \quad (2.29)$$

$$\rho_{spez}(\lambda) = 0,589cm \cdot \frac{R_{gesamt}}{\lambda^2} - 0,024 \cdot \frac{\rho_{spez,0}}{\lambda^2} \quad (2.30)$$

Somit kann das elektrische Signal aus der Widerstandsmessung  $R_{gesamt}$  in den spezifischen Widerstand  $\rho_{spez}(\lambda)$  umgerechnet werden. Ein graphischer Vergleich findet sich in Abbildung 2.22. Hier gehört die schwarze Messung zur linken y-Achse die den berechneten spezifischen Widerstand in  $\Omega \cdot cm$  aufzeigt. Die blaue Kurve gehört zur rechten y-Achse und zeigt den gemessenen Widerstand in  $\Omega$ . Durch die Umrechnung verschiebt sich die Kurve leicht nach unten und erhält eine kleine Neigung nach rechts unten. Dieser Effekt kommt aus der Dehnungsabhängigen Auswertung, wobei höhere Werte eine höhere Korrektur zur Folge haben. Die Kurvenform bleibt jedoch erhalten.

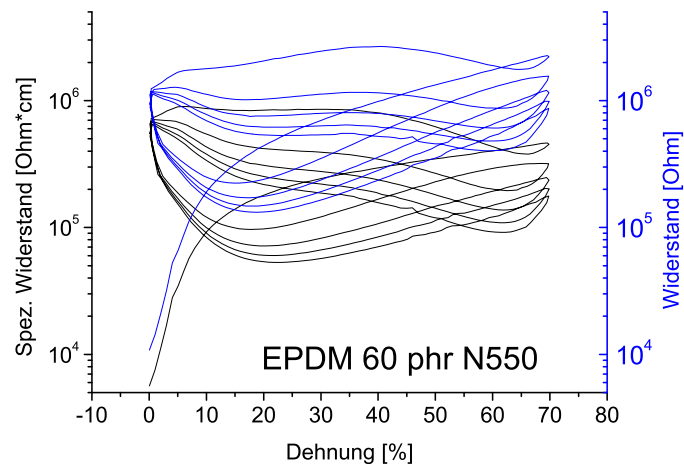


Abbildung 2.22: Vergleich des Widerstandes mit dem spezifischen Widerstand einer EPDM-Probe mit 60 phr N550.

### 2.4.9 Kontaktierung und Einspannwiderstand

Um eine bestmögliche Kontaktierung der Gummiprüfproben zu gewährleisten wurden die Kontaktflächen der Proben für die Leitfähigkeitsmessungen mit Gold 10 min lang pro Seite mit einem Sputter Coater der Firma Thermo VG Scientific (Polaron SC7640) beschichtet. Die so erreichten Kontakte erwiesen sich als am besten geeignet für die Messung der zum Teil sehr niedrigen Ströme. Ein möglichst niedriger Startwert des Widerstands ist für die Relaxations- und Multihysteresemessungen besonders wichtig, da sich hier der Widerstand während einer Messung um mehrere Dekaden erhöht. In Abbildung 2.23 werden die Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Oberflächen deutlich sichtbar dargestellt. Hierbei wurde eine leitfähige Probe einer Mischung mit 70 phr Füllstoff vor und nach dem Besputtern vermessen, wobei auf die unbehandelte Oberfläche einmal die blanken Kabelenden aufgelegt wurden und ein andermal wurden die Kabel vorher an eine Vollgoldplatte gelötet.

Diese Goldplatten haben fast den Durchmesser der Probenköpfe und können somit eine viel größere Fläche kontaktieren als die blanken Kabel. Deutlich sind die Unterschiede in den Signalniveaus zu erkennen, welche den eindeutigen Schluss zulassen, dass eine Besputterung der Probenoberfläche unumgänglich ist.

Um Multihysteresetests an Hantelprüfkörpern durchführen zu können, müssen die Proben in die Zugprüfmaschine Zwick eingespannt werden. Dies kann nicht ohne eine Belastung der Probe geschehen. Das Vorgehen beim Vorbereiten einer Messung läuft wie folgt. Zunächst wird vor dem Einspannen einer Probe die Kraftmessdose der Zugprüfmaschine im leeren Zustand auf null gesetzt. Die zu messende Probe wird dann in die

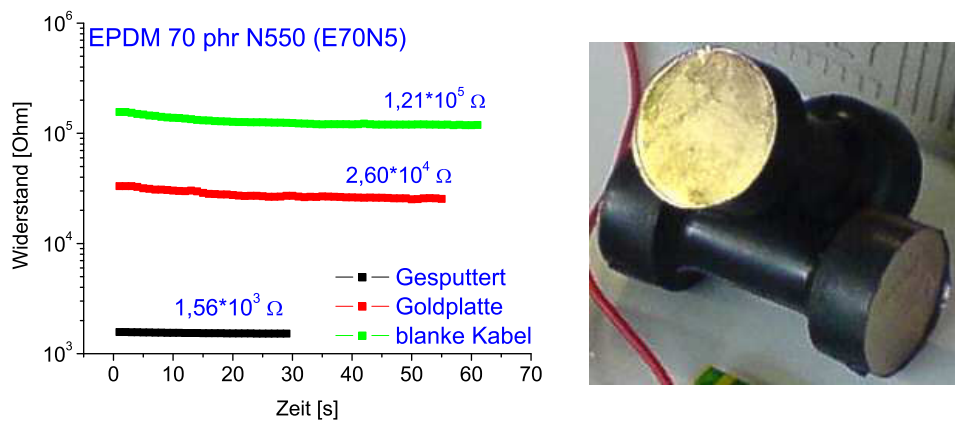


Abbildung 2.23: Widerstände einer unbelasteten Probe oberhalb der Perkolationschwelle mit unterschiedlichen Kontaktierungen und dieselbe Probe nach Beschichtung (links). Beispiel zweier beschichteter Hantelprüfkörper (rechts).

untere Spannbacke eingesetzt und die Halterung festgeschraubt. Die Zugprüfmaschine wird nun zugefahren und der obere Kopf des Probekörpers in der oberen Spannbacke befestigt. Hierbei entsteht unweigerlich Druck auf die Probenköpfe und ein Zug auf den Probensteg. Letzteres wird durch die Kraftmessdose registriert. Durch Veränderung der Spannbackenabstände wird dann versucht die Nulllage der Kraftmessdose wieder herzustellen. im Allgemeinen handelt es sich hierbei um einen Druck von 5-15 N, der durch einen Verfahrensweg von  $\pm 1$  mm ausgeglichen werden kann. Dies ist ein Standardverfahren für die Vorbereitung von Multihysteresetests.

Beobachtet man die Veränderung des Probenwiderstandes während des Einbaus mit einem Digitalmultimeter, so zeigt sich eine deutliche Beeinflussung der Leitfähigkeit durch die Montage. Abbildung 2.24 zeigt die Änderung des Widerstandes über der Zeit beim Einspannen einer EPDM Probe mit 50 phr N339 in die Zugprüfmaschine. Deutlich zu sehen sind die einzelnen Montageschritte, so beginnt die Messung mit dem Anbringen der Kontakte auf die unbelastete Probe.

Die hier auftretenden Schwankungen resultieren aus den unterschiedlichen Drücken, die allein mit den Fingern auf die Probe ausgeübt wird, während die Goldelektroden auf den Probenflächen mit Tesafilm befestigt werden (*Ruhelage* bis ca. 35 s). Die darauf folgende sprunghafte Erhöhung des Widerstandes entspricht dem Einspannen der Probe in die untere Probenhalterung. Die Kompression des Probenkopfes hat einen Anstieg des Widerstandes von etwa 4 k $\Omega$  auf 5,7 k $\Omega$  zur Folge und entspricht einer Änderung um mehr als 40 % (siehe roter Kasten). Beim anschließenden Zufahren der Maschine (grüner Kasten), bei der der Probenkopf mit der oberen Spannbacke in Berührung kommt wird ein leichter Druck auf die Probe ausgeübt, die Folge ist ein Anstieg des

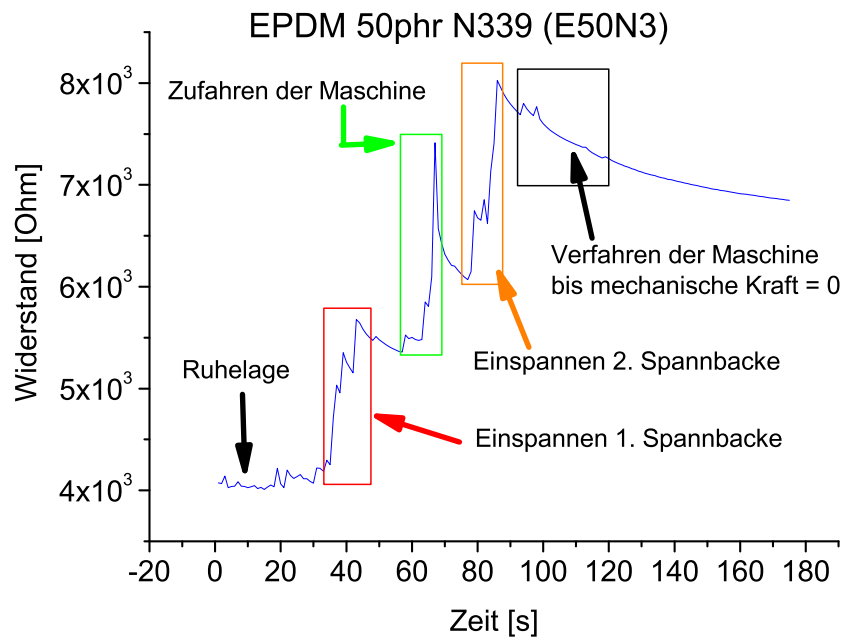


Abbildung 2.24: Änderung der Leitfähigkeit des unbelasteten Probekörpers (Ruhelage) bis zur endgültigen Montage in die Zugprüfmaschine Zwick, gezeigt am Beispiel einer EPDM Probe mit 50 phr N3339.

Widerstandes auf  $7,4 \text{ k}\Omega$ . Nun wurde der obere Probenkopf in der Halterung fixiert und festgeschraubt (orangener Kasten). Zum Schluss wird der Abstand zwischen den oberen und unteren Spannbacken so reguliert, dass die Kraft auf der Kraftmessdose wieder  $0 \text{ N}$  zeigt (schwarzer Kasten). Die Probe relaxiert nun bis zum Beginn der Messung, würde jedoch auch bei längerem Warten seinen ursprünglichen Wert von  $4 \text{ k}\Omega$  nicht mehr erreichen, da sie unter einer leichten mechanischen Spannung steht.

#### 2.4.10 Relaxationsmessungen

Elastomere gehören zu den Werkstoffen die ein reversibles oder größtenteils reversibles Verhalten zeigen. Hierbei spielt die mechanische Relaxation eines Bauteils in der industriellen Anwendung und bei Verwendung in privaten Haushalten eine entscheidende Bedeutung. So muss z.B. ein Dichtring oder ein Gummiband auch nach längerem Gebrauch noch den technischen Anforderungen entsprechen und seine ihm übertragene Aufgabe erfüllen. Die hierfür notwendigen Relaxationsmessungen waren bereits Thema von Forschungsarbeiten seit den dreißiger Jahren [118–126] und sollen nun durch die folgenden Untersuchungen erweitert werden.

Zur Beobachtung der Leitfähigkeit unter statischer Belastung wurde die Multihystere-



semessung erweitert. Hierzu wurden die Probekörper erst zyklisch auf die maximal zu fahrende Dehnung fünfmal ausgelenkt um dann die Probe aus der Gleichgewichtsspannung in verschiedene Dehnungsstufen auszulenken. Hierbei werden die Stufen 20, 40, 60, 70, 60, 40 und 20 %, bezogen auf die Steglänge des Probekörpers, in der angegebenen Reihenfolge angefahren und je Stufe 10 min bei konstanter Dehnung gehalten (siehe linker Graph in Abbildung 2.25).

Der rechte Graph in Abbildung 2.25 zeigt die aufgezeichnete Spannung über der gefahrenen Dehnung während einer solchen Relaxationsmessung. Der erste Zug wird im Allgemeinen als Konditionierungszug bezeichnet. Beim ersten Ziehen auf die Maximale Dehnung von 70 % startet die Spannung bei 0 MPa und läuft bis zu einer Endspannung von etwa 2,8 MPa (oberste, einzelne Kurve). Beim ersten Entlastungszug verliert das Material schnell an Spannung und läuft ab ca. 55 % fast linear zurück auf 0 % Dehnung, hierbei wird der Nulldurchgang der Spannung unterschritten und es kommt zu einer Kompression des Probekörpers ab ca. 25 % Dehnung. Beim erneuten Ziehen folgt die Spannung der Form nach der ersten Spannungskurve, ist aber deutlich nach unten versetzt, da sie nicht bei null, sondern bei -0,75 MPa startet. In der maximalen

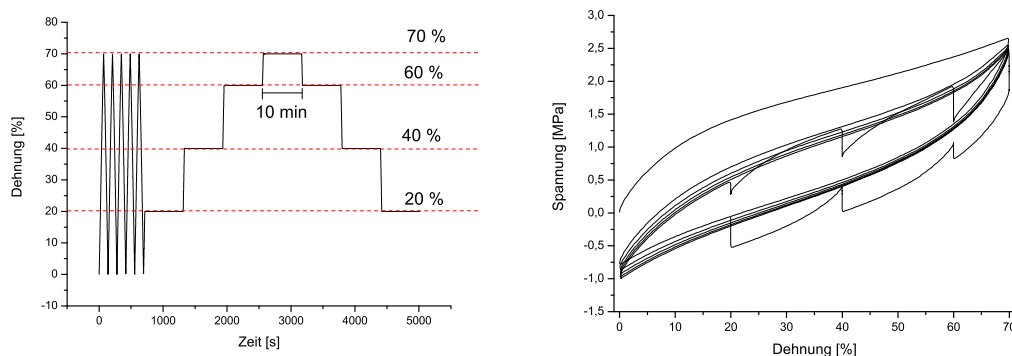


Abbildung 2.25: Darstellung der gefahrenen Dehnung über die Zeit (links) und gemessene Spannung über Dehnung (rechts).

Dehnung erreicht die Spannung nicht die Höhe des ersten Zuges, welche auch in den folgenden Zyklen nicht erreicht wird. Die Spannung nähert sich nach dem Konditionierungszug mit jedem Zyklus der Gleichgewichtslage des Materials, was man an den dicht übereinander liegenden glatten Kurven erkennen kann.

Das Sägezahnmuster des Spannungsverlaufs entsteht durch die Relaxationszyklen, in denen die Dehnung konstant gehalten wird und die Spannung zur Mitte der Hystereseschleife hin relaxiert. Bei Dehnungen auf einer Halteposition kann man beim Aufwärtszyklus (20, 40, 60 und 70 % Dehnung) eine Abnahme der mechanischen Spannung beobachten. Dies sind die oberen Sägezähne, deren Spitzen nach unten zeigen. Bei einer Relaxationsposition auf dem absteigendem Weg (60, 40 und 20 % Dehnung) nimmt die



Spannung bei konstant gehaltener Dehnung zu. Dies sind die unteren Sägezähne, deren Spitzen nach oben, zur Mitte hin, zeigen. In beiden Fällen relaxiert das belastete System zur Mitte der Hystereseurve hin, was der Gleichgewichtslage des Probekörpers entspricht.

Mechanische Spannung und elektrischer Widerstand werden in diesen Messungen synchron aufgezeichnet. Diese Untersuchungen wurden bereits für EPDM, SBR und NR-Proben mit dem hochaktiven Ruß N234 in dieser Form von Stübler et. al. durchgeführt [127]. Diese Untersuchungen werden nun im Laufe dieser Arbeit um strukturvariierte und oberflächenmodifizierte Ruße erweitert. Die Relaxationsstufen wurden in jedem Polymer einzeln separiert und unabhängig voneinander ausgewertet (siehe beispielhaft Abbildung 2.26). Für die Auswertung der Relaxationsstufen wurden zwei unterschiedliche Ansätze für die mathematische Anpassung der einzelnen experimentellen Kurven verfolgt.

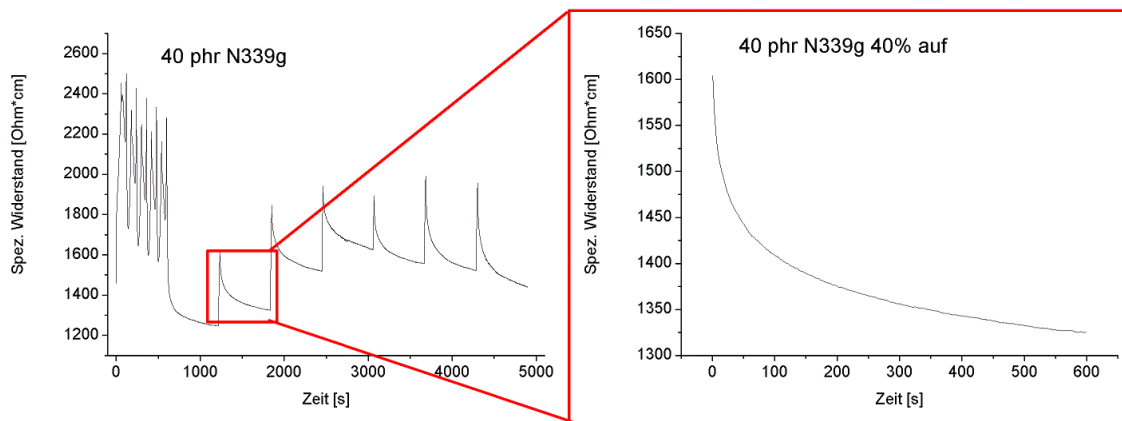


Abbildung 2.26: Links: Widerstandsmessung inkl. Relaxationszyklen über der Zeit. Rechts: Relaxationszyklus über der Zeit für 40 % Dehnung im Aufwärtsszyklus.

In der ersten wird eine komprimierte Exponentialfunktion verwendet um die Relaxationszeit  $\tau$  zu erhalten. In der zweiten Anpassung wird eine aus zwei Komponenten zusammengesetzte Exponentialfunktion verwendet.

Bei einer mathematischen Anpassung der Relaxation mit einer einfachen Exponentialfunktion, die mit einem zusätzlichen Exponenten  $c$  arbeitet, erhalten wir nur eine zeitabhängige Größe  $\tau$ . Hierbei unterscheidet man nicht zwischen einer Kurz- und einer Langzeitrelaxation, sondern vereinfacht das System um eine generelle Aussage über das Entspannungsverhalten des Materials zu erhalten.

In diesem Fall wird folgende Funktion zur Anpassung der Relaxationsstufen verwendet:

$$y = y_0 + B \cdot e^{(-\frac{x}{\tau})^c} \quad (2.31)$$

hier ist  $\tau$  die Relaxationszeit,  $c$  der Kompressionsexponent der die Polymertypabhängigkeit des Systems beschreibt,  $y_0$  (der Achsenabschnitt von Null berechnet) und  $B$  (der Anfangswert) sind Parameter der Fitfunktion.

Der Achsenabschnitt  $y_0$  wird für die Auswertung der mechanischen Kurven als Achsenabschnitt bezeichnet und beschreibt das Niveau das die Relaxationsstufen in ihrer asymptotischen Annäherung erreichen. Der sogenannte Vorfaktor  $B$  beschreibt mathematisch den y-Achsenabschnitt an welchem die Relaxationsmessung die y-Achse schneidet bis zum Plateau, welches zum Zeitpunkt  $t \rightarrow \infty$  erreicht.

Für die zweite Anpassung wird eine zusammengesetzte Exponentialfunktion wie folgt verwendet:

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{x}{t_2}} \quad (2.32)$$

hierbei beschreibt die erste Exponentialfunktion den schnellen Abfall des Widerstandes am Anfang der Relaxationsstufe und die zweite beschreibt die zeitverzögerte „Langzeitrelaxation“ des Füllstoffclusters, welches sich in einer Zunahme der Leitfähigkeit äußert.

Anhand von Abbildung 2.27 soll gezeigt werden, wie sich eine Kurvenform ändert, wenn ausschließlich an den mathematischen Parametern, aber nicht an der Relaxationszeit gedreht wird. Hierbei wird in drei unterschiedlichen Fälle (rot, grün und blau) gezeigt, wie sich der Kurvenverlauf ändert, wenn nur die Parameter  $A_i = A_1, A_2$  oder  $A_3$  und  $y_0$  variiert werden.

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Plateaus  $y_0$ . Hierbei wird in der mathematischen Anpassung der Wert von  $y_0$  bestimmt der bei  $t \rightarrow \infty$  erreicht wird. Die grüne Kurve erreicht somit den höchsten Wert, gefolgt von der blauen Kurve. Die rote Kurve erreicht ihr Plateau nicht innerhalb dieser Darstellung und wird viel niedriger liegen als die beiden anderen. Dies gilt für beide Anpassungsmethoden.

Für den Vorfaktor  $A$  wird der Punkt bestimmt, bei dem die y-Achse geschnitten wird. Im angebrachten Beispiel schneidet die rote Kurve zuerst (also bei dem niedrigsten Wert) die Achse dicht gefolgt von der grünen Kurve. Die blaue Kurve zeigt einen deutlich höheren Wert. Somit zeigt der Parameter  $A_3$  aus der komprimierten Funktion und die Vorfaktoren  $A_1$  und  $A_2$  aus der zusammengesetzten Exponentialfunktion die Höhe einer Relaxationsstufe vom Beginn am Peak bis zum Erreichen des Plateaus der Gleichgewichtslage.

Die blaue Kurve zeigt somit einen schnellen, steilen Abfall, was zu einem kleinen Wert der Relaxationszeit führt, einem großen Vorfaktor  $A$  und einem Wert für  $y_0$  von etwa 0,87. Die grüne Kurve zeigt bei einem Fit einen (in diesem Vergleich) mittleren Wert für die Relaxationszeit, ein kleines  $A$  und einen höheren Wert für  $y_0$  als die blaue Kurve. Die rote Kurve der letzten Messung zeigt den größten Wert für die Relaxationszeit und je nach Höhe des resultierenden  $y_0$ , welches jedoch deutlich unterhalb der anderen

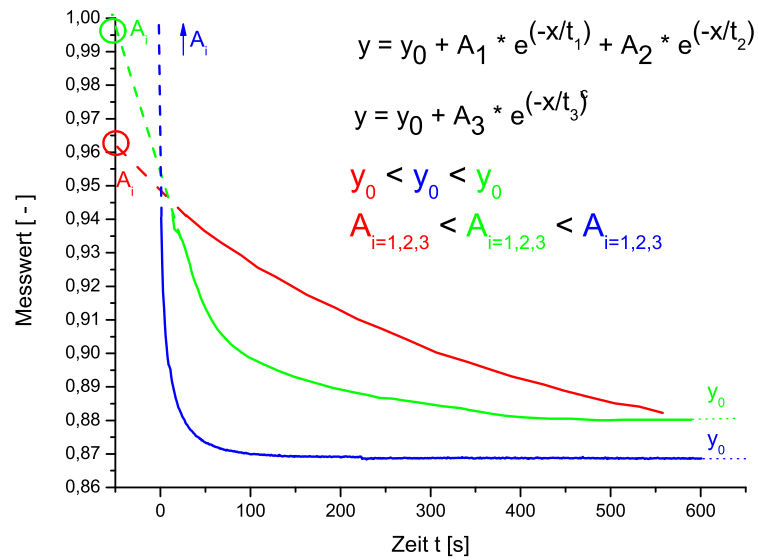


Abbildung 2.27: Beispielhafte Darstellung der Parameter der mathematischen Anpassungen.

liegen wird, einen vermutlich kleinen Wert für  $A$ .

Da die Variation der Parameter zu einer Veränderung der Relaxationszeit führen können, sollten immer alle Parameter im Zusammenhang mit anderen Messungen ausgewertet und interpretiert werden, da nur ein Vergleich aller Parameter zu einer physikalisch verwertbaren Aussage über das Materialverhalten der Probekörper führen kann.



## Kapitel 3

# Einfluss der Rußmorphologie auf die physikalischen Eigenschaften von EPDM Mischungen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Rußmorphologie auf die physikalischen Eigenschaften von Elastomerkompositen betrachtet. Hierfür werden Systeme betrachtet in denen die Füllstoff-Struktur durch Verwendung unterschiedlicher Ruße variiert wird. Um einen systematischen Effekt einer erhöhten Struktur bei sonst gleichen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Konzentrationsvariationsreihen des Standardrußes N550 und eines höherstrukturierten experimentellen Rußes EB247 (EB = experimental black) in EPDM, HNBR und NR in Standardtests und in Multihysteresemessungen verglichen (Rezepturen siehe Kapitel 2.4.1). Der experimentelle Ruß EB247 unterscheidet sich vom Standard N550 lediglich durch eine höheren Struktur, diese beträgt beim N550  $121 \text{ cm}^3/100\text{g}$  und  $178 \text{ cm}^3/100\text{g}$  beim EB247 (siehe Tabelle 3.1). Um auch noch den Unterschied zu einer veränderten Oberfläche zu untersuchen wurde als Vergleich in der EPDM-Reihe der N339 den Messungen hinzugefügt, dieser besitzt eine Oberfläche von  $88 \text{ m}^2/\text{g}$  und einen OAN-Wert von  $120 \text{ cm}^3/100\text{g}$  und liegt somit nur einen Punkt unterhalb von dem des N550. N550 besitzt einen Oberflächenwert von  $39 \text{ m}^2/\text{g}$  und EB247 einen von  $41 \text{ m}^2/\text{g}$ .

	Einheit	N339	N550	EB247
OAN-Wert	$\text{cm}^3/100\text{g}$	120	121	178
Oberfläche	$\text{m}^2/\text{g}$	88	39	41

Tabelle 3.1: Struktur- und Oberflächenwerte der Ruße N339, N550 und EB247.

Die Standardmessungen wurden wie in Kapitel 2.4 beschrieben durchgeführt. Ein besonderer Fokus liegt zum einen auf der Wirkung des Hochstrukturrußes im Vergleich

zum Standardruß und zum anderen wird die unterschiedliche Verstärkungswirkung in den verschiedenen Polymeren verglichen. Zunächst konzentriert sich diese Arbeit auf die Ergebnisse der EPDM Mischungen. Ein Vergleich der Polymersysteme untereinander erfolgt im Anschluss in Kapitel 4.

### 3.1 Grundcharakterisierung der physikalischen Eigenschaften

Die Ergebnisse der physikalischen Grundcharakterisierung zeigen mit zunehmender Füllstoffkonzentration eine systematische Zunahme der Dichte mit steigendem Füllgrad des Vulkanisates für beide Ruße. Dies war zu erwarten, da Ruß eine weitaus höhere Dichte von  $1,84 \text{ g/cm}^3$  besitzt als das Polymer, welches eine Dichte von  $0,86 \text{ g/cm}^3$  hat. Im Allgemeinen liegt die Dichte von Polymeren zwischen  $0,8$  bis  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , bis auf Fluorkautschuke, diese haben eine Dichte von ca.  $1,8 \text{ g/cm}^3$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit erreichen N550 und EB247 dieselben Dichtewerte. Dieses Ergebnis ist im Einverständnis mit der Annahme, dass die Dichte eines Vulkanisates nur vom Füllgrad nicht aber vom Füllstofftyp abhängt. Die Dispersion von Ruß in Kautschuk ist, wie bereits weiter oben besprochen, abhängig von Füllgrad und von den im Mischer auftretenden Scherkräften. Sie ist niedrig für geringe Füllgrade und steigt mit zunehmendem Füllstoffanteil, da mit zunehmender Rußmenge höhere Scherkräfte im Mischer entstehen. Somit kommt es zu einer besseren Distribution und Dispersion des Füllstoffs im Polymer. Dispersionsmessungen zeigen, dass die Füllstoffverteilung für EB247 deutlich besser gelingt als für N550 (siehe auch Abbildung 3.1). Es bleiben lediglich 2 bis

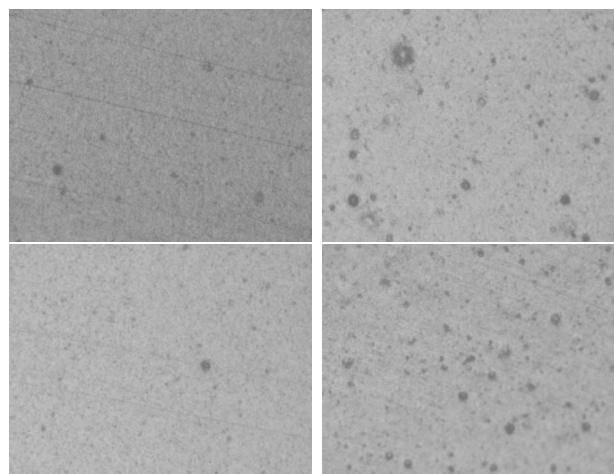


Abbildung 3.1: Dispersionsmessungen für je 30 (oben) und 70 phr (unten) EB247 (links) und N550 (rechts) in EPDM.

5 % des Feststoffes (in den EB247 Mischungen) im mikroskopisch sichtbaren Bereich übrig, die restlichen 95 bis 98 % bleiben unterhalb der Detektionsgrenze des optischen Messsystems.

Die Shore A Härtewerte zeigen eine deutliche Zunahme mit steigendem Füllstoffgehalt, die Mischungen werden härter. In den hier betrachteten EPDM Mischungen sind die Werte für N550 kleiner als die für EB247. Das genau umgekehrte Verhalten zeigt der Rückprall, indem er für steigende Füllgrade abnimmt. Dies ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, da mit zunehmender Härte der Rückprall sinkt. Der Rückprall zeigt jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied zwischen N550 und EB247. Die Ergebnisse der Abriebmessungen zeigen, dass in EPDM der EB247 einen niedrigeren Abrieb aufweist, als der N550 im gleichen Polymer. Dieses Ergebnis ist ein starkes Indiz dafür, dass der höher strukturierte Ruß eine bessere Wechselwirkung mit dem Polymer zeigt als der inaktivere N550. Der Wert der Abriebfestigkeit sinkt im Allgemeinen mit steigender Härte und ist stark abhängig von der Dispersion einer Mischung. Die Mischungen mit N550 zeigen einen außergewöhnlichen Verlauf in den Abriebwerten, da diese stark fluktuieren und keine eindeutige Kontinuität aufweisen. Dies könnte auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass diese Messungen erst zu einem relativ spätem Zeitpunkt durchgeführt wurden und die Mischungen etwa 11 Monate im Probenlager aufbewahrt wurde, wo sie einer gewissen Alterung unterliegen. Speziell die Abriebfestigkeit ist stark abhängig von den Oberflächeneigenschaften einer Probe, ist diese beispielsweise Verhärtet, durch eine Oberflächenalterung so ändert sich der Abriebwert stark.

Abbildung 3.2 zeigt die Zug-Dehnungskurven für die Konzentrationsvariationen in EPDM. Bruchdehnung und Bruchspannung zeigen, dass EB247 zu einer höheren Versteifung des Vulkanisates führt. Im direkten Vergleich zwischen EPDM Mischungen mit N550 und EB247 bei gleichem Füllgrad zeigt sich in Zug-Dehnungsmessungen, dass im Bereich niedriger Füllgrade der Spezialruß eine deutlich bessere Verstärkung bietet. Ab einem Füllgrad von 60 phr unterscheiden sich die Systeme kaum noch. Dieses Ergebnis ist auch sehr deutlich in den Multihysteresekurven in Abbildung 3.3 zu erkennen.

## 3.2 Weiterführende Messungen

Die in Abbildung 3.3 dargestellten Multihysteresekurven zeigen das mechanische Spannungsverhalten (schwarz) zweier Proben jeweils mit 50 phr Füllstoff EB247 und N550 in EPDM und die durch Anwendung des Dynamischen Flokkulationsmodells erhaltenen mathematische Anpassungen (rot). Bereits bei der ersten groben Betrachtung fällt auf, dass bei vergleichbarer Setzspannung (Bereich negativer Spannungswerte) die Mischung mit dem Ruß EB247 eine deutlich höhere Verstärkung und eine breitere Hysterese zeigt

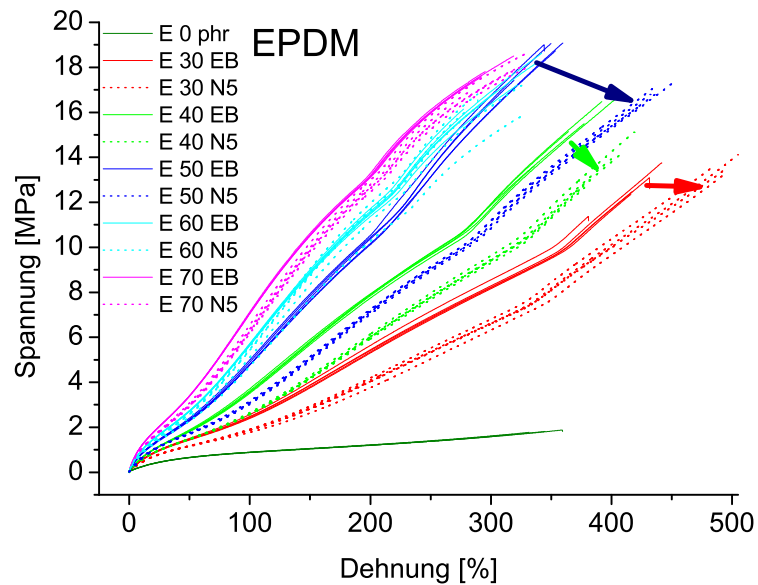


Abbildung 3.2: Vergleich Zug-Dehnungskurven N550 und EB247 in NR.

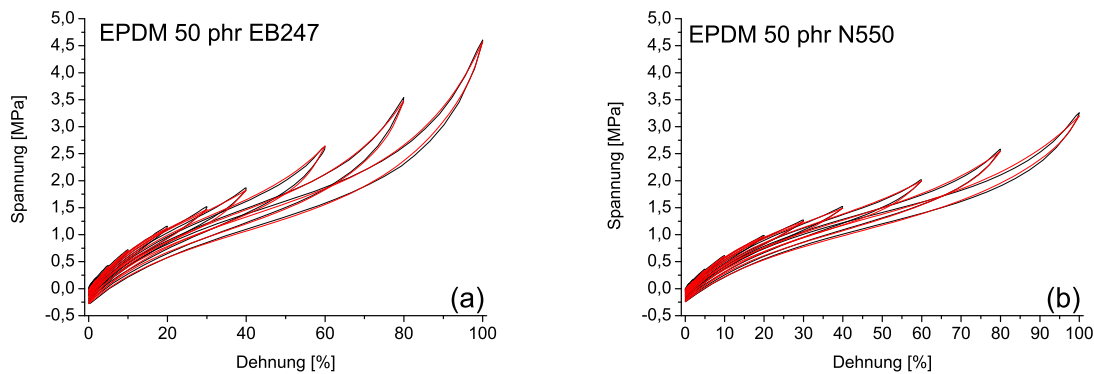


Abbildung 3.3: Multihysteresekurven (schwarz) und Anpassung (rot) für je 50 phr (a) EB247 und (b) N550 in EPDM.

als die Probe mit N550. Aus den resultierenden Parametern des Dynamischen Flokkulationsmodells in Tabelle 3.2 können genauere Aussagen über das mikromechanische Verhalten gemacht werden.

Der Verhakungsmodul  $G_e$  nimmt mit steigender Füllstoffkonzentration systematisch für beide Ruße zu und ist bei gleichem Füllgrad in EB247-Mischungen, höher als in Mischungen mit N550. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Anzahl an Verhakungen in einem System mit steigendem Rußgehalt zunimmt und bei einem strukturierteren Ruß höher ist. Der Vernetzungsmodul  $G_c$  bleibt in beiden Konzentrationsvariationsreihen, im Rahmen der Probenschwankung gleich. Das Vernetzungsverhalten des



Probe	$G_e$ [MPa]	$G_c$ [MPa]	$n$ [-]	$s_d$ [MPa]	$s_v$ [MPa]	$x_0$ [-]	$\phi_{eff}$ [-]	$s_{set}$ [MPa]
E30N5	0,527	0,527	26	8	28	7,2	0,201	-0,190
E40N5	0,778	0,482	14	13	44	8,4	0,190	-0,180
E50N5	1,106	0,502	10	22	66	9,3	0,196	-0,241
E60N5	1,277	0,474	9	34	91	10,7	0,208	-0,240
E70N5	1,495	0,470	9	40	96	10,7	0,241	-0,310
E30EB	0,765	0,514	14	15	52	9,6	0,159	-0,160
E40EB	0,989	0,530	10	19	66	9,2	0,186	-0,220
E50EB	1,276	0,515	8	29	88	9,7	0,212	-0,279
E60EB	1,447	0,558	9	45	117	10,7	0,226	-0,350
E70EB	1,664	0,523	9	55	127	11,1	0,245	-0,390

Tabelle 3.2: Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für N550 und EB247 in EPDM-Mischungen in verschiedenen Konzentrationen.

Kautschuks wäre somit unabhängig von der Menge des Füllstoffs. Der Kettendehnbarkeitsparameter  $n$ , der die Anzahl an Segmenten zwischen zwei eingefangenen Verhakungen wiedergibt, ist bei niedrigem Füllgrad hoch und nimmt mit steigendem Füllgrad ab, um ab einem Füllstoffanteil von 50 phr konstant zu bleiben. Somit verringert die Anwesenheit von Ruß die Beweglichkeit der Ketten indem er diese auf eine minimale Segmentzahl zwischen Verhakungspunkten reduziert. Sowohl die Vernetzungsdichte als auch der Kettendehnbarkeitsparameter scheinen aber unabhängig vom Rußtyp zu sein, da sich in dieser Messreihe kein eindeutiger Effekt der Rußstruktur nachweisen lässt. Die Parameter für die Bindungsstärken  $s_d$  und  $s_v$  sind bei gleichem Füllgrad für EB247 höher als für N550 und zeigen eine stetige Zunahmen mit steigendem Rußgehalt. Die physikalisch, mechanische Anbindung der Rußagglomerate aneinander, ist somit für den höherstrukturierten Ruß durchgängig stärker. Die Clustergröße  $x_0$  zeigt einen sehr leichten Anstieg, der jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant betrachtet werden kann. Der effektive Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  zeigt für EB247 eine leichte Zunahme mit steigendem Füllstoffgehalt und eine in etwa gleich bleibende Ausprägung für den Standardruß. Dieses Ergebnis zeigt, dass eine Zunahme an Füllstoff keinen messbaren Einfluss auf den effektiven Füllstoffanteil zeigt und sich somit der Anteil an immobilisiertem Polymer nicht verändert. Die Setzspannung nimmt mit steigendem Füllstoffanteil wie zu erwarten zu und liegt für den Ruß EB247 etwas höher als für N550. Beim Vergleich der Ergebnisse für die zwei Rußtypen sind diese jedoch auch hier im Rahmen der Probenschwankung und damit als in etwa gleich anzusehen.

Anhand dieser Ergebnisse kann auch die erhöhte Versteifungswirkung des EB247 in

den Zug-Dehnungsmessungen (Abbildung 3.2) gut verstanden werden.

Um eine Einschätzung über die Energiedissipation, und damit über die Strukturstabilität des Füllstoffnetzwerkes, der unterschiedlichen Füllstofftypen zu erhalten, wurden die Flächen der Hysteresekurven, die ein Maß für die Energiedissipation sind, der maximalen Dehnungsstufe von 100 % ausgewertet. Hierfür wurde diese Dehnungsstufe einzeln betrachtet und via Integration die Fläche innerhalb des Aufwärts und Abwärtszyklusses ( $\Delta 100$ ) berechnet. In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse dieser Auswertung aufgelistet. Hierbei wurden jeweils Füllstoffkonzentrationen miteinander verglichen, die in etwa gleiche Materialeigenschaften aufweisen und eine Zuordnung am Beispiel der Härtedaten durchgeführt d.h. 20 phr EB247 wurde z.B. mit 30 phr N550 verglichen, da beide eine Shore A Härte von ca. 57 zeigen. Es zeigte sich, dass bis zu einem Füllgrad von 50 phr N550 bzw. 40 phr EB247 der Energieverlust beim Hochstrukturuß geringer ist als der des N550. Bei höheren Füllgraden liegen beide Ruße gleich auf.

EPDM	EB	N5	EB	N5	EB	N5	EB	N5	EB	N5	EB
phr	20	30	30	40	40	50	50	60	60	70	70
Shore A	57	58	62	63	67	68	71	73	76	76	80
$\Delta 100$	7	10	10	13	17	18	27	26	38	37	48
EPDM	N3	N3		N3		N3		N3		N3	
phr	20	30		40		50		60		70	
Shore A	55	60		66		70		74		76	
$\Delta 100$	7	10		16		25		39		–	

Tabelle 3.3: Multihystereseflächen und Härtewerte bei unterschiedlichen Füllgraden von EB247 (EB), N550 (N5) und N339 (N3) in EPDM.

Der Energieverlust ist somit zwar bei gleichem Füllgrad beim EB247 höher, aber dieser kann bei einem ca. 10 phr niedrigerem Füllgrad die gleichen physikalischen Ergebnisse vorweisen wie der Standardruß N550. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass der Einsatz des höherstrukturierten EB247, bei sonst gleichen Eigenschaften, bei Füllgraden unter 50 phr zu einer deutlichen Verbesserung der Materialeigenschaften gegenüber dem Standardruß N550 führt.

Der Vergleich mit Mischungen mit N339 (gleiche Struktur wie N550 aber deutlich höhere Oberfläche als N550 und EB247, siehe Tabelle 3.1) zeigt, dass bei gleichem Füllstoffgehalt die Shore A Härte und auch die Flächenauswertung ( $\Delta 100$ ) zwischen denen für EB247 und N550 liegen und meist eher zum EB247 tendieren. Vergleicht man nun gleiche Härtewerte, so zeigt sich, dass Mischungen mit N339 immer ein bis zwei

Punkte weniger Shore A Härte aufweisen und auch leicht niedrigere  $\Delta 100$ -Werte liefern als EB247-Mischungen. Somit ergibt sich eine Reihung der Ergebnisse, bei etwa gleichen Härtewerten, wie folgt: N339 < EB247 < N550. Demnach kann man zusammenfassend sagen, dass eine Strukturhöhung (EB247), genau wie eine Partikelgrößenverkleinerung (N339), zu einem stabileren Füllstoffnetzwerk führt.

Diese Ergebnisse zeigen darüber hinaus einen weiteren füllstoffstrukturabhängigen Effekt und zwar den des Strukturabbaus bei höheren Füllgraden durch die Verarbeitung. Wird die Füllstoffstruktur bei höheren Füllgraden durch die erhöhten Scherkräfte abgebaut, so erklären sich hiermit auch die Einbußen in den Materialvorteilen des EB247 in höheren Konzentrationen gegenüber N550. Dieser Punkt wird in Kapitel 5 genauer erläutert.

### 3.3 Perkolation und Lückenabstand

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt hängt die Leitfähigkeit einer Mischung von der Perkolation des leitfähigen Füllstoffs im Polymer ab. Erst oberhalb der Perkolationsschwelle kommt es zu einer Leitung durch den Probekörper. Abbildung 3.4 zeigt die unterschiedlichen Perkolationsschwellen der ähnlichen Füllstoffe EB247, N550 und N339 in EPDM. Hierbei ist zu bedenken, dass sich EB247 vom Standardruß N550 lediglich durch eine höhere Struktur unterscheidet, und dass N339 eine kleinere Partikelgröße und damit eine höhere Oberfläche im Vergleich zu EB247 und N550 besitzt. In Abbildung 3.4 zeigt der linke Graph, dass die Perkolationsschwellen für die drei Ruße im gleichen Polymer unterschiedlich liegen. Die früheste Perkolation, d.h. die schnellste Ausbildung eines durchgehenden Füllstoff-Netzwerks, zeigt der N339, die langsamste zeigt der N550. Hierbei ist hervorzuheben, dass der experimentelle Ruß EB247 frü-

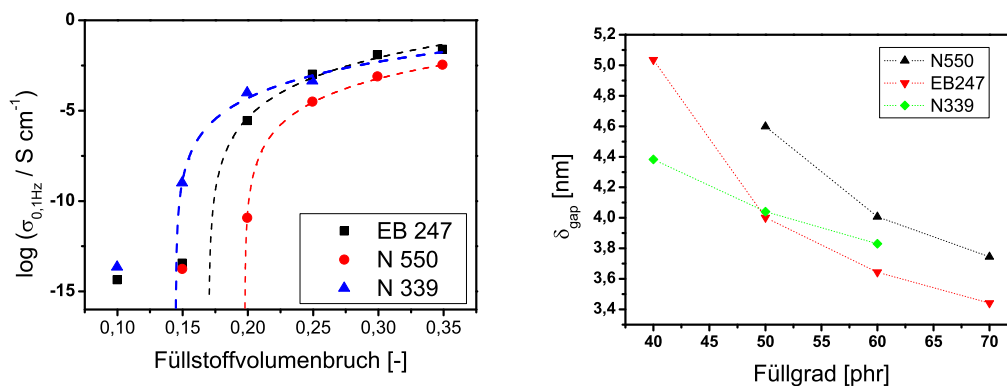


Abbildung 3.4: Perkolationsschwellen und Lückenabstände von EB247, N550 und N339 in EPDM.

her perkoliert als der Standardruß N550 und somit seine Perkolationsschwelle zwischen der von N550 und N339 liegt. Dies lässt die Annahme zu, dass die höhere Struktur des EB247, bei gleichbleibender Partikelgröße, ausschlaggebend für eine Perkolation bei niedrigen Füllgraden ist. Bei höheren Füllgraden wird die Leitfähigkeit  $\sigma_{0,1Hz}$  des EB247 mit der des N339 gleich und bleibt nicht zwischen N339 und N550. Dieser Effekt ist erklärbar durch den in Kapitel 5 beschriebenen Strukturabbau bei höheren Füllgraden.

Der rechte Graph in Abbildung 3.4 zeigt den Verlauf der Lückenabstände mit steigendem Füllgrad, bestimmt über Dielektrikmessungen wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben. Eine tabellarische Darstellung der Ergebnisse ist in Tabelle 3.4 zu finden.

EPDM phr	$\delta$ [nm] N550	$\delta$ [nm] EB247	$\delta$ [nm] N339
40	-	5,04	4,38
50	4,59	4,00	4,04
60	4,00	3,64	3,83
70	3,74	3,45	-

Tabelle 3.4: Lückenabstände von EB247, N550 und N339 in EPDM

Wie zu erwarten nimmt der Lückenabstand mit steigendem Füllstoffgehalt für alle drei Rußtypen ab. Die Lückenabstände von Mischungen mit N550 sind durchgängig höher als die von EB247 welche im Rahmen der Messgenauigkeit so groß sind wie die von N339. Die energetisch unterschiedlichen Oberflächen, entstanden durch verschiedene Herstellungsprozesse, sorgen für unterschiedlich starke Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und damit für unterschiedlich starke Behinderungen der Polymerketten an den Oberflächen, speziell in den Füllstoff-Füllstoff-Lücken [128]. Die kleineren Lückenabstände bei EB247 und N339 deuten somit auf eine geringere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung (im Vergleich zu N550) hin.

### 3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluß einer Rußstruktur- (N550 und EB247) und Partikelgrößenvariation (N339 und N550/EB247) im Polymer EPDM untersucht. Wir haben gesehen, dass eine höhere Struktur zu einer besseren mechanische Verstärkung der Polymermatrix bis 50 phr Füllgrad führt, jedoch bei hohen Füllgraden keinen Zugewinn gewährleistet. Der höherstrukturierte Ruß lässt sich besser Einarbeiten und zeigt eine bessere mikroskopische Verteilung im Polymer. Eine Auswertung der dynamisch-mechanischen Daten zeigt eine stärkere Anbindung des Rußes EB247 an die Polymerketten, sowie deutlich höhere Verhakungsmoduli. Mit steigendem Füllstoffgehalt

nehmen diese Werte zu und sind für den strukturierten Ruß höher als für den Standardruß N550.

Die Energiedissipationswerte liegen für den Standardruß immer etwa 10 phr oberhalb des experimentellen Rußes und die Ergebnisse der N339-Mischungen zeigen bei gleichem Füllgrad durchgängig Werte die ein bis zwei Punkte unterhalb der EB247-Mischungen liegen. Diese Nähe des höherstrukturierten Rußes mit dem N339 findet man auch in der Auswertung der Lückenabstände und des Perkulationsverhaltens wieder.



# Kapitel 4

## Einfluss der Füllstoffmorphologie auf die physikalischen Eigenschaften in unterschiedlichen Polymeren

### 4.1 Grundcharakterisierung

Ruße können in unterschiedlichen Polymeren unterschiedliche Wirkungen zeigen. Dies liegt zum einen an der unterschiedlichen Verträglichkeit und zum anderen an den Verarbeitungsparametern. So haben verschiedene Polymere u.a. unterschiedliche Polaritäten und Scherkräfte, die einen großen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit des Rußes mit dem Kautschuk haben. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Füllstoffmorphologie im Hinblick auf die physikalischen Eigenschaften in variierenden Polymeren untersucht.

Wie zu erwarten ist, nimmt mit zunehmender Füllstoffkonzentration die Dichte des Vulkanisates sowohl in EPDM als auch in HNBR und NR für beide Ruße systematisch zu. Im Rahmen der Messgenauigkeit erreichen der Standardruß N550 als auch der höherstrukturierte Ruß EB247 dieselben Dichtewerte. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Annahme, dass die Dichte eines Vulkanisates nur vom Füllgrad nicht aber vom Füllstofftyp abhängt. Die Dispersion von Ruß in Kautschuk ist, wie bereits weiter oben besprochen, abhängig von Füllgrad und im Mischer auftretenden Scherkräften. Sie ist niedrig für geringe Füllgrade und steigt mit zunehmendem Füllstoffanteil. Die Füllstoffverteilung gelingt für Mischungen mit EB247 besser als für jene mit N550. Die Füllstoffdispersion ist in allen Polymeren etwa gleich gut.

Die Shore A Härtewerte zeigen, wie zu erwarten, eine deutliche Zunahme mit steigendem Füllstoffgehalt in allen Polymeren. Vergleicht man EB247 Mischungen in NR, EPDM und in HNBR, zeigt sich bei Härtemessungen, dass bei gleichem Füllstoffgehalt

die HNBR Mischungen generell härter sind als die EPDM Mischungen und HNBR und NR Werte bis auf eine Messtoleranz gleich sind (siehe Abbildung 4.1 links). Die Shore A Werte sind in allen Systemen für N550 kleiner als für EB247. Weiterhin ergeben Rückprallmessungen, dass die EPDM Mischungen einen generell höheren Rückprall aufweisen als die HNBR Mischungen bei gleicher Füllstoffkonzentration, jedoch bleiben beide Konzentrationsreihen unterhalb der Rückprallwerte für NR. Diese Abfolge ist für beide Ruße erfüllt (siehe Abbildung 4.1 rechts). Dabei sind die Unterschiede bei der Härte deutlich geringer ausgeprägt als die Rückprallunterschiede, allerdings ist es nicht weiter verwunderlich, dass der Naturkautschuk die höchste Elastizität zeigt. Seine Polymerketten sind unbeweglicher und dissipieren somit am wenigsten Energie [10]. Der Rückprall ist im NR für beide Ruße in etwa gleich, zeigen aber eine Tendenz zu geringeren Werten für den Hochstrukturruß. In EPDM und HNBR sind die Rückprallergebnisse im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Ruße gleich. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in Übereinstimmung mit der Theorie, da mit zunehmender Härte der Rückprall sinkt.

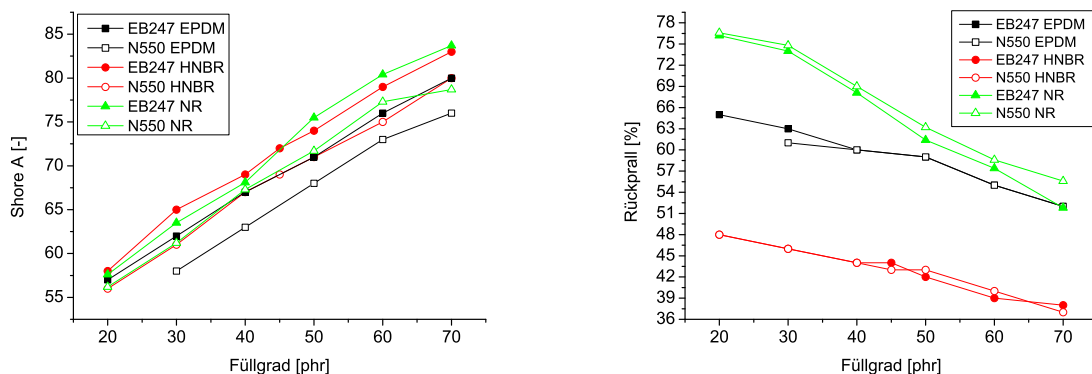


Abbildung 4.1: Vergleich ShoreA- (links) und Rückprallwerte (rechts) für Mischungen mit N550 und EB247 in HNBR, EPDM und NR.

Die Abriebfestigkeit des EB247 ist in allen getesteten Polymeren besser als die des N550. Im gleichen Polymer erwartet man eine höhere Abriebbeständigkeit immer bei steigender Rußstruktur, was zeigt, dass trotz des Strukturabbaus im Mischvorgang der EB247 noch immer die besseren Eigenschaften zeigt. In HNBR nimmt der Abrieb bei EB247-Mischungen zunächst leicht ab und bleibt dann im Rahmen der Fehlertoleranzen konstant ist und somit unabhängig von der Füllstoffkonzentration. Die N550-Mischungen zeigen in HNBR ebenfalls über mehrere Konzentrationen ein unabhängiges Verhalten, wobei es zu einer Zunahme des Abriebs bei den hohen Konzentration 60 und 70 phr kommt. In NR nimmt im Gegensatz zu den zwei anderen Mischungen der Abrieb kontinuierlich mit steigender Füllstoffkonzentration ab. Polymerübergreifend lässt sich festhalten, dass der höherstrukturierte Ruß zu einer höheren Härte und einem geringe-



ren Abrieb führt, wobei der EPDM mit N550 einen außergewöhnlichen Verlauf in den Abriebwerten zeigt, die in Kapitel 3 bereits diskutiert wurden. Da die Mischungen sehr ähnliche Härtewerte zeigen, kann kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Shore A Wert der Gummisorte und der Abriebfestigkeit gezeigt werden.

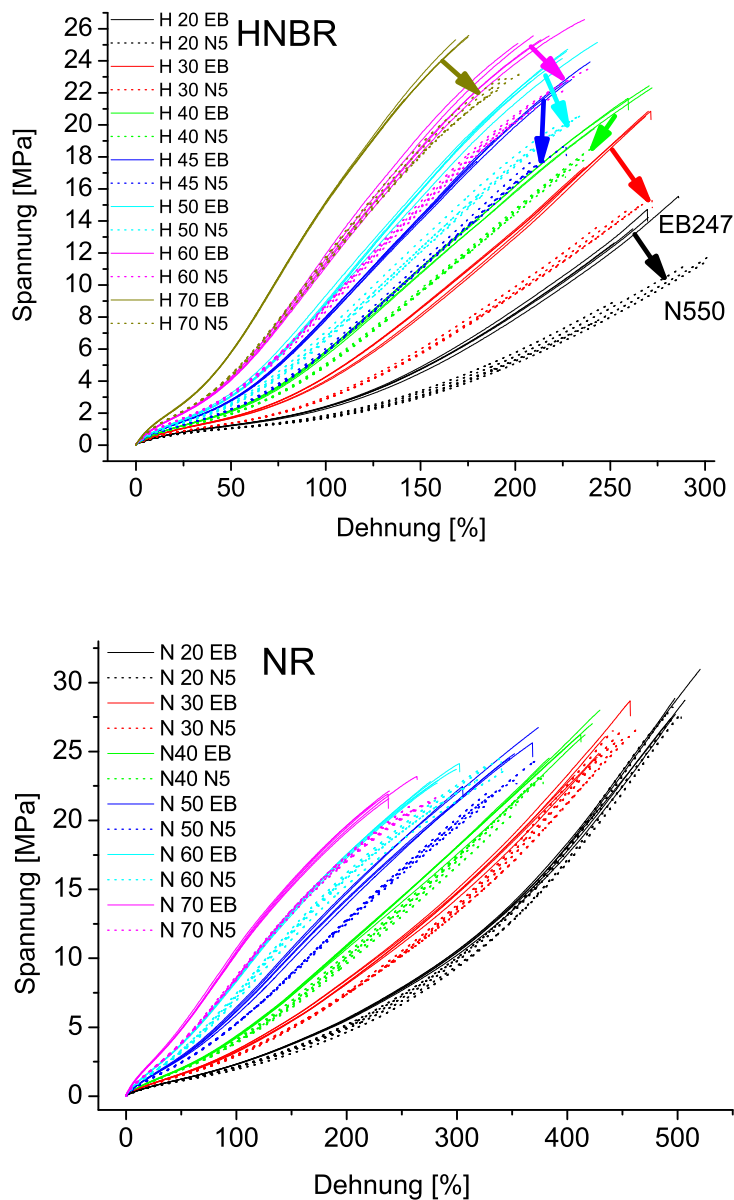


Abbildung 4.2: Vergleich Zug-Dehnungskurven N550 und EB247 in HNBR (oben) und NR (unten).

Bruchdehnung und Bruchspannung zeigen, dass der Einsatz von EB247 zu einer höheren Versteifung der Polymere EPDM, HNBR und NR führt. Die Zug-Dehnungskurven des EPDM wurden im vorherigen Kapitel gezeigt und diskutiert (siehe Abbildung 3.2).

Abbildung 4.2 zeigt die Zug-Dehnungskurven für die Konzentrationsvariationen in HNBR (oben) und NR (unten). In den HNBR Konzentrationsvariationen sieht man in allen Füllgraden deutliche Unterschiede zwischen Standardruß und dem höherstrukturierten Ruß. Bei den 20 phr Rußmischungen (schwarze Kurven) ist der Kurvenverlauf bis 50 % Dehnung noch recht identisch, trennt sich jedoch mit zunehmender Dehnung immer weiter auf. Dieses Verhalten ändert sich mit zunehmendem Füllgrad, wobei sich die Kurven immer früher, sprich bei kleineren Dehnungen trennen. Der EB247 zeigt somit von Anfang an eine höhere Versteifung des Systems bei höherer maximaler Bruchspannung als der N550. Auch bei diesen Untersuchungen zeigt sich was wir schon beim EPDM beobachtet haben, dass der experimentelle Ruß mit ca. 10 phr weniger die gleiche Verstärkung zeigt wie die Mischungen mit N550. Die Bruchdehnung nimmt bei kleinen und bei sehr hohen Füllgraden ab und erreicht bei den Füllgraden 40, 45 und 50 phr einen etwa gleich guten oder besseren Wert.

Die NR Mischungen zeigen weit weniger Einfluss der Rußstruktur. Hier liegen zwar die EB247 Mischungen auch immer deutlich oberhalb derer mit N550, jedoch ist der Unterschied in den Kurvenverläufen erst ab einem Füllgrad von 50 phr signifikant und mit zunehmendem Füllgrad auch immer deutlicher. Bruchspannung und Bruchdehnung sind bei kleinen Füllgraden vergleichbar und trennen sich zu hohen Konzentrationswerten weiter auf. Hierbei bleibt die Bruchspannung in etwa gleich, die Bruchdehnung jedoch liegt bei Mischungen mit dem Standardruß N550 etwas höher.

Im direkten Vergleich der Zug-Dehnungsmessungen der Polymere untereinander (siehe Abbildung 3.2 und 4.2) haben wir somit in den EPDM und HNBR Systemen gesehen, dass im Bereich niedriger Füllgrade der Spezialruß eine deutlich bessere Verstärkung bietet. Mit zunehmendem Füllgrad wird der Unterschied in der Verstärkung bei NR größer und bei den beiden anderen Mischungen geringer. Im Falle von HNBR und EPDM können wir davon ausgehen, dass mit zunehmender Füllstoffkonzentration die Scherkräfte für die Rußstabilität zu hoch werden. In diesen Polymeren haben wir eine sehr hohe Viskosität, die durch den Füllstoff noch verstärkt wird. Im Vergleich dieser drei Polymere besitzt NR mit einer Mooneyviskosität von  $50 \text{ Ns/m}^2$  den niedrigsten Wert. Diese Ergebnisse sind auch in den folgenden Multihysteresekurven wieder zu finden.

## 4.2 Untersuchungen mit Multihystereseversuchen

Bei vergleichbarer Setzspannung zeigt der Ruß EB247 immer eine deutlich höhere Verstärkung als der N550. In Abbildung 4.3 sind vier Multihysteresekurven dargestellt, die den experimentellen und den normalen Ruß einmal in HNBR (oben) und einmal in NR

(unten) eingearbeitet, gegenüberstellen. Deutlich zu sehen ist eine weitaus größere Verstärkungswirkung des Rußes EB247 in HNBR und in NR gegenüber dem N550, wobei die Differenz im HNBR deutlich größer ist, wie schon bei den Zug-Dehnungsprüfungen zu sehen war. Bei 100 % Dehnung erreicht der HNBR-EB247 Compound eine maximale Spannung von etwa 10 MPa wobei der NR-EB247 Compound, bei gleichem Füllgrad von 60 phr, nur eine maximale Spannung von ungefähr 6 MPa erreicht. Der EPDM erreicht bei einem Füllgrad von 60 phr ebenfalls einen Wert von etwa 6 MPa.

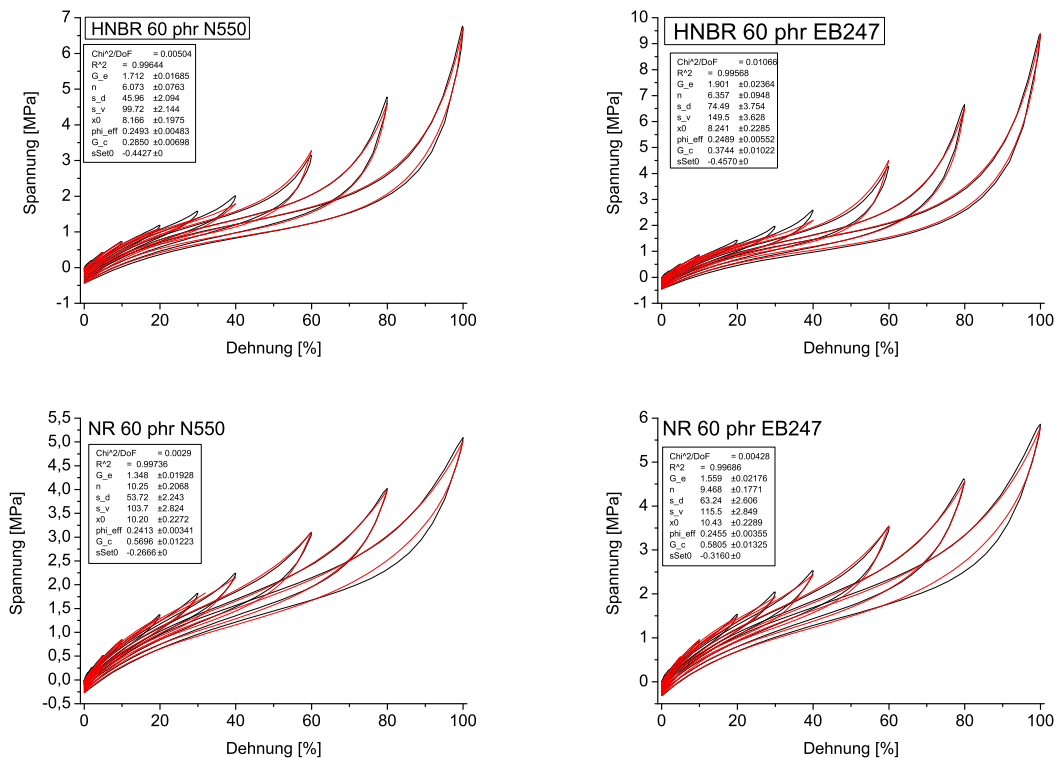


Abbildung 4.3: Multihysteresekurven (schwarz) und Fits (rot) für je 60 phr N550 (links) und EB247 (rechts) in HNBR (oben) und in NR (unten).

In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse aus der Anpassung mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell an die Multihysteresekurven dargestellt (eine tabellarische Auflistung aller Werte ist in Tabelle 12.4 zu finden). Die Werte der H70EB Messung (HNBR mit 70 phr EB247) dürfen für den Vergleich nicht mit berücksichtigt werden, da diese aus einer Anpassung einer Multihysteresekurve stammen, die nur bis 80 % Dehnung lief. Diese Probe riss noch vor Erreichen der 100 %-igen Dehnungsstufe. Wie sich die mikromechanischen Materialparameter ändern, wenn man unterschiedliche Dehnungsstufe berücksichtigt, wird im folgenden Kapitel 4.3 näher erläutert.

Der Verhakungsmodul  $G_e$  nimmt mit steigender Füllstoffkonzentration systematisch

für beide Ruße in allen drei Polymeren zu und ist bei gleichem Füllgrad in EB247-Mischungen höher als in Mischungen mit N550 (siehe Abbildung 4.4 links oben). Dieses Ergebnis bestätigt das bereits bei den EPDM Mischungen gefundene und deutet darauf hin, dass die Anzahl an Verhakungen in einem System mit steigendem Rußgehalt zunimmt und bei einem strukturierteren Ruß höher ist als mit N550.

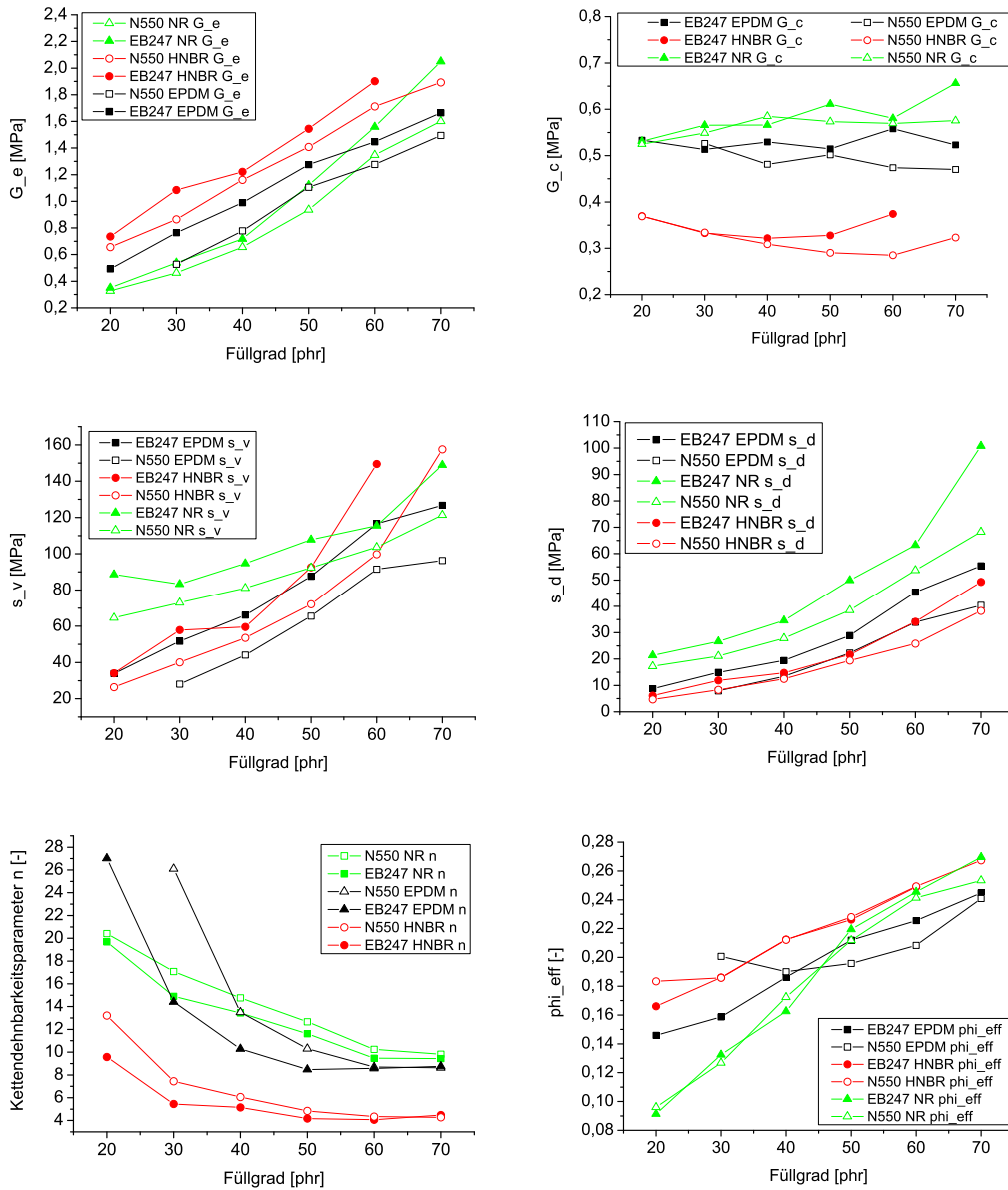


Abbildung 4.4: Vergleich der Parameter  $s_v$ ,  $s_d$ ,  $G_e$ ,  $G_c$ ,  $n$  und  $\phi_{eff}$  für EPDM (schwarz), HNBR (rot) und NR (grün).

Der Vernetzungsmodul  $G_c$  bleibt in allen Konzentrationsvariationsreihen im Rahmen der Probenschwankung gleich (siehe Abbildung 4.4 rechts oben). Das Vernetzungsverhalten des Kautschuks ist somit in allen drei Polymeren unabhängig von der Menge

an Füllstoff in der Matrix. In vier der achtzehn Vergleiche zwischen EB247 und N550 im gleichen Polymer und in der gleichen Konzentration (NR 70 phr Ruß, EPDM und HNBR je 60 phr Ruß) wurde ein sehr geringer Anstieg des Vernetzungsmoduls  $G_c$  von EB247 Mischungen gefunden. Diese liegen zwar außerhalb der Fehlertoleranz, sind aber dennoch zu gering und zu selten um einen eindeutigen Effekt erkennen zu lassen.

Die Parameter für die Bindungsstärken  $s_d$  und  $s_v$  sind in allen behandelten Polymeren bei gleichem Füllgrad für EB247 höher als für N550 und zeigen eine stetige Zunahme mit steigendem Rußgehalt (siehe Abbildung 4.4 mittig). Die Werte für HNBR und EPDM liegen sowohl für  $s_d$  als auch für  $s_v$  sehr nahe beieinander. In der NR-Reihe zeigen sich höhere Werte als bei den anderen Polymeren, wobei sich eine flachere Steigung bei den ungeschädigten Bindungen  $s_v$  zeigt und es im Bereich hoher Füllgrade zu einer Überschneidung mit den Werten von HNBR und EPDM kommt. Bei den geschädigten Bindungen  $s_d$  zeigt sich eine kontinuierlich höhere Bindungsstärke in allen Füllgraden für NR im Vergleich zu den Polymeren EPDM und HNBR. Auffällig ist die starke Zunahme der Werte für  $s_v$  in HNBR. Hier kommt es zu einem extremen Zuwachs ab einem Füllgrad von ca. 50 phr. Die physikalisch-mechanische Anbindung der Rußagglomerate aneinander ist somit für den höherstrukturierten Ruß durchgängig in allen Systemen stärker.

Der Kettendehnbarkeitsparameter  $n$ , der die Anzahl an Segmenten zwischen zwei eingefangenen Verhakungen wiedergibt, ist im Naturkautschuk bei niedrigen Füllgraden hoch und nimmt mit steigendem Füllgrad leicht ab (siehe Abbildung 4.4 unten links). In HNBR bleibt  $n$  im Rahmen der Messgenauigkeit und der Probenschwankung gleich, obwohl der 20 phr Wert für EB247 und N550 etwas höher liegt als die restlichen. Somit zeigen EPDM und NR ein ähnliches Verhalten, indem die Anwesenheit von Ruß die Beweglichkeit der Ketten in diesen Systemen verringert. Beim HNBR erreicht die Segmentzahl zwischen Verhakungspunkten bereits bei einem Füllgrad von 30 phr ein Minimum. Sowohl die Vernetzungsdichte als auch der Kettendehnbarkeitsparameter sind somit unabhängig vom Rußtyp, da sich hier in keinem der untersuchten Systeme ein Effekt der Rußstruktur nachweisen lässt. Die Kurvenverläufe im Bereich 60 und 70 phr lassen die Vermutung zu, dass es hier zu einem konstanten Minimum in der Entwicklung des Kettendehnbarkeitsparameters kommt.

Der effektive Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  nimmt in den drei Polymeren mit steigendem Füllstoffgehalt leicht zu, wobei kein bedeutender Unterschied zwischen den zwei Rußsorten gefunden werden konnte (siehe Abbildung 4.4 unten rechts). Der Verlauf des effektiven Füllstoffvolumenbruchs ist für NR steiler als für EPDM und HNBR, die parallel verlaufen. HNBR zeigt hier über weite Strecken den höchsten effektiven Füllstoffvolumenbruch, gefolgt von EPDM und bei niedrigen Füllgraden NR, welcher jedoch mit zunehmender Konzentration die Werte der HNBR-Mischungen einholt. Der

effektive Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  ist somit in NR stärker vom Füllgrad abhängig als in EPDM oder in HNBR und generell unabhängig vom Füllstofftyp.

Die Clustergröße  $x_0$  zeigt einen sehr leichten Anstieg in EPDM und HNBR, der jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit auch als gleich bleibend betrachtet werden kann. In NR nimmt die Clustergröße  $x_0$  deutlicher ab, wobei sie ab 50 phr EB247 und 40 phr N550 konstant bleibt. Der Vergleich zwischen EB247 und N550 zeigt für Füllgrade bis 50 phr eine leicht höhere Clustergröße für den strukturierteren Ruß. Ab 50 phr verschwindet dieser Unterschied jedoch und die zwei Rußsorten sind nicht mehr unterscheidbar.

Die Setzspannung  $s_{set}$  nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu und liegt für den EB247 sowohl in EPDM als auch in HNBR und NR etwas höher als bei Proben mit N550, jedoch sind die Ergebnisse auch hier im Rahmen der Probenschwankung als in etwa gleich anzusehen. Die Setzspannung ist in HNBR höher als in EPDM und diese ist höher als in NR (siehe Abbildung 4.5).

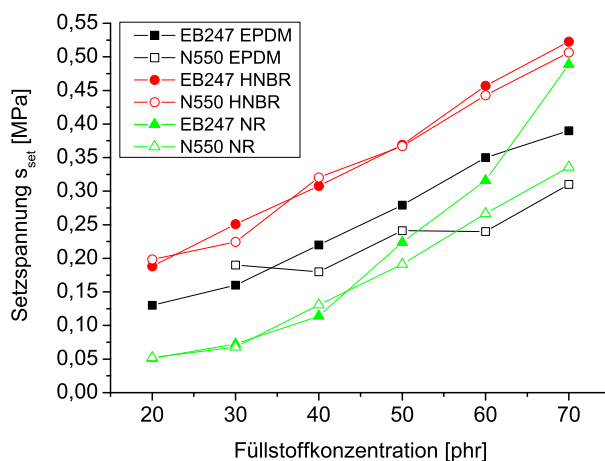


Abbildung 4.5: Setzspannung über Füllstoffgehalt für EPDM, NR und HNBR Konzentrationsreihen mit EB247 und N550.

### 4.3 Parameterabweichungen des DFM bei unterschiedlichen maximalen Dehnungen

Das Dynamische Flokkulationsmodell wurde für Anpassungen an Multihysteresedaten von 1 bis einschließlich 100 % Dehnung entwickelt und optimiert. Verfügt eine experimentelle Messung aber über weniger (etwa 5 statt 10 verschiedene Dehnungsstufen) oder andere Stufen (statt den vorher vorgestellten 20 %-Schritte, etwa 3 %-Schritte),

so kann das Modell zwar immer noch angewandt werden, wird jedoch im Vergleich zu einer vollständigen oder andersartigen Messung abweichende Werte angeben. Um solche Prozessänderungen zu berücksichtigen muss das Programm angepasst werden, so sind auch frei wählbare Dehnungsschritte und Dehnungsstufen anpassbar, jedoch sind immer nur gleiche Messungen untereinander vergleichbar.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Materialien miteinander verglichen, um eine Vergleichbarkeit der resultierenden Parameter zu gewährleisten müssen die verglichenen mikromechanischen Parameter somit von identischen Messprozeduren stammen.

Um einen Eindruck über die Abweichungen der mikromechanischen Parameter zu erhalten, wurden die mikromechanischen Parameter aus Anpassung des Dynamischen Flokkulationsmodells an Multihysteresekurven einmal für einen maximalen Zug bis 100 % und einmal bis 80 % Dehnung durchgeführt und in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bei dieser Auswertung wurden dieselben experimentellen Messungen zweimal ausgewertet, wobei einmal alle Stufen bis zur maximalen Dehnung von 100 % berücksichtigt wurden und beim zweiten Mal die letzte Dehnungsstufe weggelassen wurde. Somit bleiben die Dehnungsstufen bis zu dem 80 % Maximum in beiden Auswertungen identisch.

Der Vergleich zeigt, dass einige Parameter sehr empfindlich auf einen kleineren Messbereich reagieren, wobei andere relativ unbeeinflusst bleiben. Hierbei zeigt sich, dass durch die Gewichtung der einzelnen Parameter die Bindungsstärken sehr stark und der Verhakungsmodul sowie der effektive Füllstoffvolumenbruch eher weniger beeinflusst werden. Der Verhakungsmodul  $G_e$  ändert sich um durchschnittlich 1,1 %, wobei der Vernetzungsmodul mit zunehmender Dehnung eine deutliche Abnahme von durchschnittlich 24,4 % zeigt. Die Zahl der Segmente zwischen zwei eingefangenen Verhakungen  $n$  nimmt mit zunehmender Dehnung von 80 auf 100 % um etwa 20,6 % zu. Bei den Bindungsstärken der unbelasteten  $s_v$  und bereits belasteten Bindungen  $s_d$  zeigen einen sehr hohen Anstieg von 41,7 und 37,8 %. Die mittlere Clustergröße  $x_0$  nimmt ebenfalls zu, jedoch mit 16,0 % nicht ganz so deutlich wie die Parameter zuvor. Zuletzt sieht man am effektivem Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  eine sehr geringe Abnahme von 4,3 %.

Bei mehrmaligem Anwenden des DFM auf dieselben Stufen einer Messung, kommt es zu keiner Abweichung in den Messergebnissen; somit stammen unterschiedliche Resultate nicht aus programmspezifischen Fehlern, die z.B. durch internes Runden von Werten entstehen können. Um einen Satz an mikromechanischen Materialparametern zu erhalten, wurden so lange Iterationen am Fit durchgeführt bis der  $Chi^2$  Wert nicht mehr weiter reduziert wurden. Der  $Chi^2$ -Test prüft, ob eine Zufallsgröße einer Normalverteilung genügt [129].

Somit wurde gezeigt, dass ein Vergleich der aus DFM resultierenden mikromechanischen Parameter nur herangezogen werden kann, wenn die Messungen die exakt glei-



Probe	$G_e$ [MPa]	$G_c$ [MPa]	$n$ [-]	$s_v$ [MPa]	$s_d$ [MPa]	$x_0$ [-]	$\phi_{eff}$ [-]
20EB247 bis 100 %	0,736	0,370	10,2	9,9	34,0	7,5	0,166
20EB247 bis 80 %	0,731	0,434	9,6	6,1	22,7	6,0	0,172
30EB247 bis 100 %	1,085	0,333	6,5	18,9	57,9	8,5	0,186
30EB247 bis 80 %	1,104	0,399	5,4	11,9	38,5	6,9	0,191
40EB247 bis 100 %	1,222	0,322	6,2	22,7	59,6	8,1	0,212
40EB247 bis 80 %	1,217	0,401	5,1	14,8	40,4	6,9	0,218
50EB247 bis 100 %	1,545	0,328	5,7	39,4	92,5	8,1	0,226
50EB247 bis 80 %	1,535	0,417	4,2	21,7	54,6	7,0	0,235
60EB247 bis 100 %	1,901	0,374	6,4	74,5	149,5	8,2	0,249
60EB247 bis 80 %	1,888	0,480	4,1	34,2	75,0	7,1	0,267
70EB247 bis 100 %	-	-	-	-	-	-	-
70EB247 bis 80 %	2,188	0,480	4,5	49,3	95,4	7,2	0,304
20N550 bis 100 %	0,656	0,369	14,0	7,6	26,4	6,5	0,183
20N550 bis 80 %	0,664	0,423	13,2	4,7	17,5	5,2	0,191
30N550 bis 100 %	0,864	0,334	8,3	13,1	40,1	7,8	0,186
30N550 bis 80 %	0,863	0,406	7,4	8,3	27,0	6,3	0,191
40N550 bis 100 %	1,161	0,309	7,0	19,1	53,5	8,1	0,212
40N550 bis 80 %	1,147	0,390	6,1	12,5	37,4	6,7	0,217
50N550 bis 100 %	1,408	0,290	6,1	31,6	72,1	8,8	0,228
50N550 bis 80 %	1,390	0,381	4,8	19,4	47,3	7,5	0,236
60N550 bis 100 %	1,712	0,285	6,1	46,0	99,7	8,2	0,249
60N550 bis 80 %	1,669	0,386	4,3	25,9	57,4	7,3	0,265
70N550 bis 100 %	1,892	0,323	7,6	89,6	157,5	8,7	0,267
70N550 bis 80 %	1,928	0,394	4,3	38,2	74,4	7,6	0,287
mittlere Streuung in [%]	1,13	24,39	20,59	41,66	37,80	15,96	4,29

Tabelle 4.1: Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für Anpassungen bis 100 % und bis 80 % Dehnung für HNBR Messungen.

chen Messstufen haben. Da sich die resultierenden Parameter zwischen unterschiedlichen Messbereichen zu stark unterscheiden, kann ein Vergleich zwischen den Messergebnissen von HNBR 70 phr EB247 mit 70 phr N550 nur bei Reduzierung des größeren Messbereichs auf den kleineren durchgeführt werden. Führt man diesem Vergleich bei der niedrigeren Dehnung durch, so geht, aus oben genannten Gründen, die Vergleichbarkeit mit den Messungen der anderen Füllgrade verloren. Um eine Vergleichbarkeit garantieren zu können, müssten alle Messungen auf den reduzierten Messbereich ange-



passt werden. Da das Modell jedoch für die komplette Messreihe ausgelegt ist, liefert es auch hierfür die genauesten Ergebnisse. Somit werden nicht alle Messungen bei der kleineren Dehnung ausgewertet, sondern auf diesen einen Vergleich verzichtet, da der generelle Trend des Einflusses durch eine Füllstoffstrukturvariation auch ohne diesen einen Vergleich, sehr deutlich zu sehen ist.

## 4.4 Dielektrikmessungen

Nach Bestimmung der mikromechanischen Materialparameter soll geprüft werden ob durch Dielektrikmessungen die gefundenen Ergebnisse gestützt werden können. Die aus Dielektrikmessungen bestimmten Lückenabstände sind in Tabelle 4.2 für diejenigen Proben in EPDM, HNBR und NR dargestellt, welche oberhalb der Perkolationschwelle liegen und somit eine Abschätzung der Füllstoff-Füllstoff-Brücken erlauben. Die Lückenabstände geben Auskunft über die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung [130–132]. Bei einem System in dem der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Füllstoffpartikeln sehr klein ist, haben wir eine sehr gute Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, da es dem Polymer offenbar leicht fällt, in die Lücken zwischen den Rußpartikeln einzudringen und sie somit gleichmäßig im System zu verteilen. In einem System mit großen

$\delta$ [nm]	EPDM N550	EPDM EB247	HNBR N550	HNBR EB247	NR N550	NR EB247
40 phr	-	5,0	-	-	3,9	3,8
50 phr	4,6	4,0	-	5,3	3,4	3,4
60 phr	4,0	3,6	5,4	4,5	3,4	3,2
70 phr	3,7	3,5	4,3	4,2	3,2	3,0

Tabelle 4.2: Lückenabstände von EB247 und N550 in EPDM, HNBR und NR

$\delta$ -Werten hat das Polymer viele Aggregate nicht trennen können und ist in weniger Rußkontaktstellen präsent, was wiederum zu Inseln aus Ruß in der Polymermatrix führt. Innerhalb dieser Inseln ist kein Polymer vorhanden, jedoch liegen die Rußcluster weit voneinander entfernt, was im Mittel zu einem höheren Wert für  $\delta$  führt.

Wie auch schon in EPDM gesehen, bilden die Rußcluster des strukturierteren Rußes auch in HNBR und in NR kleinere Lücken als dies der Ruß N550 vermag. Die polymer-spezifischen Unterschiede in der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung kommen auch bei dieser Messung deutlich zum Vorschein. Diese zeigen sich in unterschiedlich großen Lückenabständen  $\delta$  bei Verwendung des gleichen Füllstoffs. Vergleichen wir die Füllstoffkonzentrationen, finden wir die kleinsten Lücken in NR, gefolgt von EPDM und die größten Lückenabstände weisen die HNBR Mischungen auf. Somit lässt sich aus

diesen Messungen direkt folgern, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung in NR am besten und in HNBR am schlechtesten ausgeprägt ist.

In Abbildung 4.6 ist das Perkolationsverhalten in den Polymeren HNBR und NR dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen HNBR und NR, da in HNBR eine deutliche Abweichung im Perkolationsverhalten des EB247 und des N550 zu erkennen ist (wie auch schon bei EPDM gesehen). Die Mischungen des NR zeigen hingegen keine Abweichung in der Perkolationsgrenze zwischen den zwei Rußen.

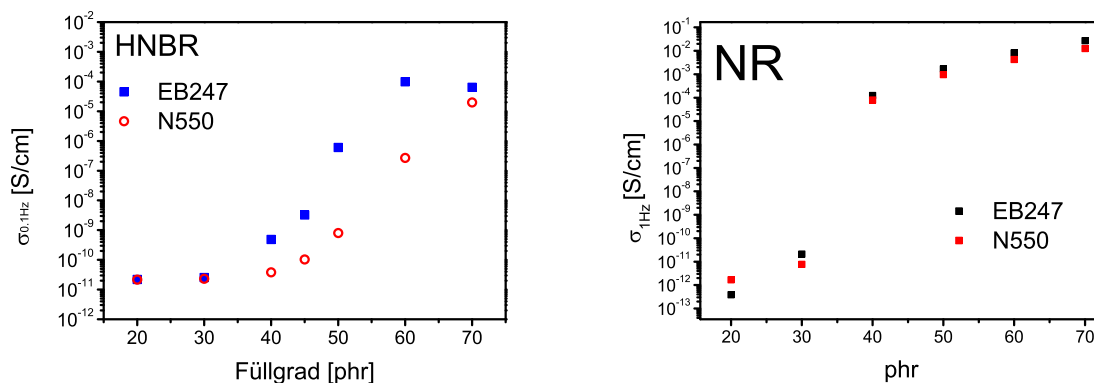


Abbildung 4.6: Perkolationsverhalten in HNBR (links) und NR (rechts).

Des Weiteren kann man deutlich erkennen, dass in HNBR die Perkolationsgrenze zu höheren Füllgraden hin verschoben ist. Hier beginnt die Perkolationsgrenze erst ab einem Füllgrad von etwa 40 phr und erreicht erst bei 60 phr eine vollständige Perkolationsgrenze des Systems mit EB247. Die Perkolationsgrenze wird mit N550 erst bei 70 phr, also 10 phr später erreicht. HNBR zeigt für beide Rußen einen breiten Perkolationsübergang, dies ist der Bereich in dem die Leitfähigkeit  $\sigma_{0,1Hz}$  von ihrem Minimum zu einem Maximum gelangt. Der Perkolationsübergang ist in etwa 30 bis 40 phr breit.

Dies legt nahe, dass der N550 in HNBR nicht so gut verteilt werden kann und größere zusammenhängende Cluster bildet. Diese Vermutung wird durch die Auswertung der mikromechanischen Parameter des Flokkulationsmodells (siehe oben) zumindest für niedrige Füllgrade gestützt. Hier wurden größere Werte für die Clustergröße  $x_0$  für N550 als für EB247 gefunden.

In NR ist die Breite des Perkolationsübergangs sehr viel schmaler, begrenzt sich auf ca. 10 phr und weist keinen Unterschied zwischen EB247 und N550 auf. Im Vergleich mit EPDM zeigt sich, dass die Rußen in NR am schnellsten perkolieren und im HNBR am spätesten. Der Perkolationsübergang findet in EPDM zwischen 30 und 50 phr statt und ist somit schmaler als der in HNBR und breiter als in NR. Dieser Effekt hängt mit der Verträglichkeit des Polymers mit den Rußen zusammen. Bei NR sieht man eine schnelle, strukturvariationsunabhängige Verteilung des Rußes in der Kautschukmatrix. Hierbei kann man folgern, dass die relativ hohe Viskosität und die außerordentlich hohe

Molare Masse (ca. 2 Millionen g/mol) des NR schon bei kleinen Füllgraden zu einer gleichmäßigen Verteilung des Füllstoffs führt. Dieser Effekt ist auch in den Dispersionsmessungen zu sehen, hier zeigen NR-Mischungen die besten Dispersionswerte.

## 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Rußstrukturvariation von N550 zu EB247 anhand von Füllstoffkonzentrationsvariationen in HNBR und NR untersucht und mit den Ergebnissen der EPDM-Mischungen verglichen.

Die physikalischen Eigenschaften Shore A, Abrieb, Dispersion sowie die Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Mischungen sind für EB247 gefüllte Proben besser als für jene mit N550. Häufig finden sich gleiche Werte für Mischungen mit EB247 die 10 phr weniger Ruß enthalten als N550-Compounds. Auswertungen mit dem dynamischen Flokkulationsmodell zeigten diese unterschiedliche Verstärkungswirkung ebenfalls, können darüber hinaus jedoch auch eine bessere Füllstoff-Füllstoff-, sowie Füllstoff-Polymer-Kopplung und einen höheren Verhakungsmodul nachweisen. Diese Ergebnisse gelten für alle drei untersuchten Polymersysteme EPDM, HNBR und NR, wobei die deutlichsten Unterschiede immer in den EPDM-Compounds zu finden sind.

Dielektrikmessungen zeigten kleinere Lückenabstände beim strukturierten Ruß EB247 in allen Polymeren, wobei im Allgemeinen die Lückenabstände in NR am kleinsten waren, gefolgt von den EPDM- und anschließend den HNBR-Mischungen. Das Perkulationsverhalten der verschiedenen Ruße unterscheidet sich in NR nicht, in EPDM und HNBR jedoch zeigt N550 die spätere Perkolation.

Somit konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Rußstruktur bei sonst gleichen Eigenschaften eindeutige Vorteile gegenüber dem Standardruß bringt.

Außerdem haben wir in diesem Kapitel nachgewiesen, dass Messungen mit unterschiedlichen maximalen Dehnungen im dynamischen Flokkulationsmodell nicht vergleichbar sind. Eindeutige Entsprechungen kann man nur zwischen gleichen Messtufenverläufen auswerten.



# Kapitel 5

## Untersuchungen zum Füllstoffstrukturabbau durch den Mischvorgang mittels TEM

Es ist bekannt, dass es beim Einmischen von Füllstoffen in eine Kautschukmatrix im Innenmischer oder auf der Walze zu einem Abbau der Füllstoffstruktur kommt [73] [116]. Wie stark dieser Abbau ist und was das eventuell für Auswirkungen auf die weiterführenden Messungen an Vulkanisaten dieser Mischungen zur Folge hat, soll in diesem Kapitel näher untersucht werden.

Die in den vorangegangenen Kapiteln erläuterten Ergebnisse zeigen, dass der Spezialruß EB247 keine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ab einem Füllgrad von ca. 60 phr zeigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass bei höheren Füllgraden die Rußstruktur während der Verarbeitung abgebaut wird. Der Ruß wird bei hohen Füllgraden und den daraus resultierenden hohen Scherkräften regelrecht zermörsert. Um diesen Effekt nachzuweisen wurden die nun folgenden TEM Untersuchungen durchgeführt.

In diesen Versuchsreihen hat NR (je nach Mastikationszustand) die höchsten Scherkräfte gefolgt von HNBR und die niedrigsten Kräfte zeigt EPDM. Die folgenden Untersuchungen zum Strukturabbau und zur Bestimmung des effektiven Füllstoffvolumenbruchs anhand von TEM-Aufnahmen, wurden an der Mischung mit den geringsten Scherkräften, an EPDM-Mischungen durchgeführt.

## 5.1 Untersuchungen zum Rußstrukturabbau in Mischungen mit EPDM

Um quantifizieren zu können wie stark der Abbau der Füllstoffstruktur beim Einmischen in die Kautschukmatrix ist, wurden Aufnahmen von EPDM Mischungen mit EB247 und N550 mit Hilfe eines 2D Transmissions-Elektronen Mikroskopes (TEM) durchgeführt. Die fraktale Dimension des Rußes in der Mischung und dessen effektiver Füllstoffvolumenbruch wurden wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben bestimmen. Der effektive Füllstoffvolumenbruch gibt Auskunft über den Anteil einer Mischung der nicht zur elastischen Deformation beitragen kann und somit als nicht deformierbarer Feststoff in der Kautschukmatrix vorliegt. Zu diesem nicht deformierbaren Anteil gehört vor allem der Ruß, aber auch der auf der Oberfläche gebundene bound rubber. Somit kann diese Methode einen indirekten Nachweis über die Struktur des Rußes in der Mischung geben. Abbildung 5.1 zeigt beispielhaft zwei Rußagglomerate des Rußes EB247. Links ist ein Agglomerat aus dem reinen Ruß zu sehen, rechts ein Agglomerat nach Einmischen in EPDM zu 20 phr Füllstoffanteil. Auch ohne eine analytische Auswertung ist zu sehen, dass die rechte Abbildung weniger einzelne Partikel an den Rändern aufweist und scheinbar kompakter ist.

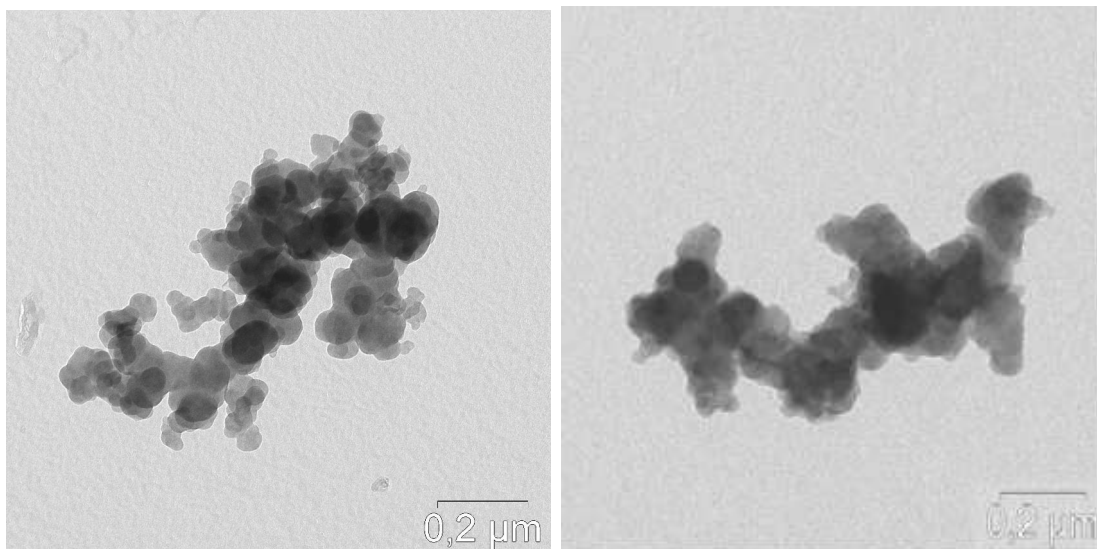


Abbildung 5.1: Der Ruß EB247 vor (links) und nach (rechts) Einmischen zu 20 phr in EPDM.

Zunächst wurde das Feststoffvolumen  $V_p$  nach Herd, McDonald und Hess bestimmt. Mit Hilfe der Beziehung  $V_p \sim R^{d_f}$  lässt sich die fraktale Dimension aus der Steigung einer linearen Anpassung der Werte nach Auftragen von  $V_p$  über den Aggregatsdurchmesser  $d$  bestimmen. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.2 links dargestellt.

Durch die zweite Methode nach Meakin et. al. ist es möglich die tatsächliche Anzahl an Partikeln  $N_P$  in einem Agglomerat zu nähern. Diese Auftragung ist in Abbildung 5.2 rechts dargestellt.

Betrachtet man die Medianwerte der Agglomeratgrößen (grüne Punkte in Abbildung

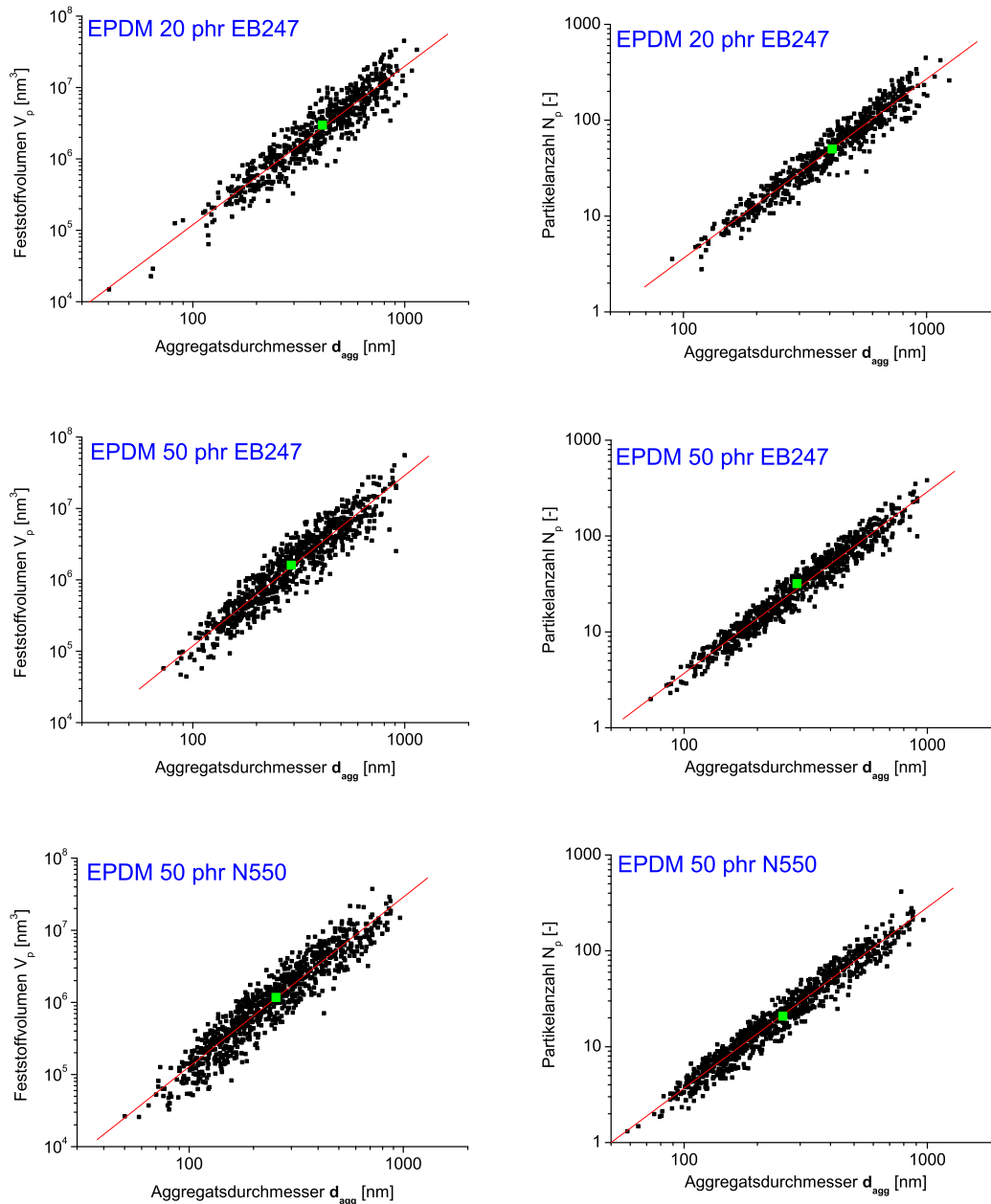


Abbildung 5.2: Füllstoffvolumen (links) und Partikelzahl (rechts) über maximalem Aggregatsdurchmesser für 20 phr EB247 (oben), 50 phr EB247 (Mitte) und 50 phr N550 (unten). Medianwerte sind grün gekennzeichnet.

5.2), so zeigt sich, dass die Mischung mit dem niedrigen Füllgrad von 20 phr EB247 mit

408 nm den größten Medianwert hat. Deutlich kleinere Agglomeratgrößen zeigt die 50 phr Mischung, ebenfalls mit EB247. Hier liegt der Medianwert mit 291 nm noch über dem für 50 phr N550, welche eine Größe von 255 nm erreicht. Der Medianwert gibt auch eine gute Übersicht über die Feststoffvolumenverteilung der einzelnen Mischungen. Hierbei wird ersichtlich, dass erneut die 20 phr Mischung die größten Agglomerate aufweist gefolgt von den 50 phr EB247 und N550 Mischungen. Eine Zusammenfassung findet sich in Tabelle 5.1. Die Anzahl an Partikeln in einem Agglomerat liegt ebenfalls für 20 phr EB247 am höchsten, vor 50 phr EB247 und N550 mit 50, 32 und 21 Partikeln pro Agglomerat (siehe ebenfalls Tabelle 5.1).

EPDM	Median Aggregatdurchmesser $d_{agg}$ [nm]	Partikelzahl $N_p$ [-]	Aggregatvolumen $V_p$ [nm <sup>3</sup> ]
20 phr EB247	408	50	$2,98 \cdot 10^6$
50 phr EB247	291	32	$1,60 \cdot 10^6$
50 phr N550	255	21	$1,18 \cdot 10^6$

Tabelle 5.1: Median des Aggregatdurchmessers, Aggregatvolumen  $V_p$  und Partikelzahl  $N_p$  für die untersuchten Systeme.

Die 20 phr EB247 Mischung besitzt somit durchschnittlich die größten Aggregatdurchmesser, Volumina und Partikelzahlen pro Agglomerat. Dieses Ergebnis kann als Beweis auf große, raumgreifende und verzweigte Strukturen interpretiert werden. Die Mischung mit 50 phr EB247 hat demnach deutlich geringere Aggregatdurchmesser, Volumina und Partikelzahlen pro Agglomerat als die 20 phr Mischung, liegt jedoch noch knapp oberhalb der Werte der 50 phr N550 Mischung. Somit kann gezeigt werden, dass der höhere Füllgrad zu einer starken Erniedrigung der Füllstoffstruktur durch die Verarbeitung kommt. Die hohe Struktur des EB247 im Vergleich zum N550 wird bei höheren Füllgraden zerkleinert, womit ab einem polymerspezifischen Füllgrad der Experimentalruß mit einer sehr hohen Struktur bei kleiner Oberfläche keine Vorteile gegenüber dem Standardruß aufweist.

Aus den in Abbildung 5.2 dargestellten Partikelzahlen und Volumina, wird deutlich, dass trotz der stark variierenden Agglomeratformen, die meisten Agglomerate eine Größe zwischen 500 und 1000 nm und ein Volumen von  $10^6$  nm<sup>3</sup> haben. Geht man von einer durchschnittlichen Partikelgröße von 50 nm aus, so zeigen sich die meisten Agglomerate mit einer Partikelzahl von 10 bis 200 Stück, was sich auch in den Diagrammen auf der rechten Seite in Abbildung 5.2 widerspiegelt. Im Bereich großer Volumina wird hier eine stark ausgeweitete Verteilung an Partikelzahlen deutlich, was auf eine breite Verteilung an unterschiedlichsten Strukturen weist.

Die 50 phr Mischungen neigen zu kleineren Ausdehnungen und etwas kleineren Volumina, was auf kompakte Strukturen deutet. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Annahme



einer Strukturzerstörung durch höhere Scherkräfte beim Mischprozess. N550 zeigt eine große Verteilung an Partikelzahlen pro Volumen und weist genau wie EB247 bei 50 phr einige Aggregate auf, die weniger als sieben Partikel pro Aggregat groß sind, was als Untergrenze für eine Auswertung nach Meakin et.al. gilt. Die 20 phr EB247 Mischung scheint gegenüber den 50 phr Mischungen zu höheren Aggregatdurchmessern und größeren Partikelzahlen verschoben zu sein, siehe hierzu die Vergleichsgraphiken in Abbildung 5.3. Dies stützt die zuvor in der Betrachtung der Aggregatvolumina gefundene Aussage, dass Rußaggregate dieser Mischung größer und Verzweigter sind, als die Mischungen höherer Konzentration.

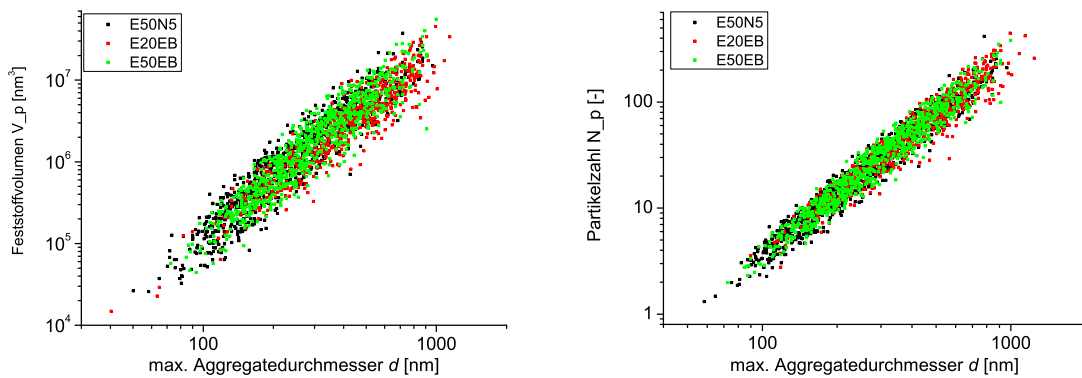


Abbildung 5.3: Füllstoffvolumen (links) und Partikelzahl (rechts) über maximalem Aggregatdurchmesser für alle drei betrachteten Systeme

Um die Verstärkungswirkung eines Rußes in der Polymermatrix zu bestimmen benötigt man den effektiven Füllstoffvolumenbruch, der das in den Kavitäten gebundene Polymer, den occluded rubber, welches keinen Betrag zur Verformung leistet, mit berücksichtigt. Bei beiden Methoden wird das Ergebnis der Rechnung über den Gyrationradius, d.h. den mittleren Abstand aller Punkte auf der Rußoberfläche zum Schwerpunkt, aufgetragen und so die fraktale Dimension aus der Kurvensteigung über die Beziehung  $N_p \sim R^{d_f}$  (nach Meakin et. al.) bestimmt. Der Gyrationradius  $R_G$  ist aus TEM-Bildern nicht direkt bestimmbar, daher kann der Feststoffanteil  $\phi_A$  nur bezogen auf den Aggregatdurchmesser  $d$  bestimmt werden.

Betrachtet man die in Abbildung 5.4 dargestellten Feststoffvolumenanteile, so kann man ihnen Informationen über die Aggregatzusammensetzung eines bereits eingemischten Rußes in Kautschuk entnehmen. Findet man eher Werte im Bereich links oben zu hohen Feststoffanteilen und niedrigen Aggregatgrößen, so handelt es sich um eher sphärische Aggregate. Verteilen sich die Werte zu hohen Feststoffanteilen mit großen Aggregatdurchmessern, so handelt es sich um verzweigte aber immer noch kompakte Aggregatstrukturen. Findet man hohe Aggregatdurchmesser aber niedrige Füllstoffanteile so kann man von schlanken, länglichen und weniger verzweigten Agglomeraten ausgehen.

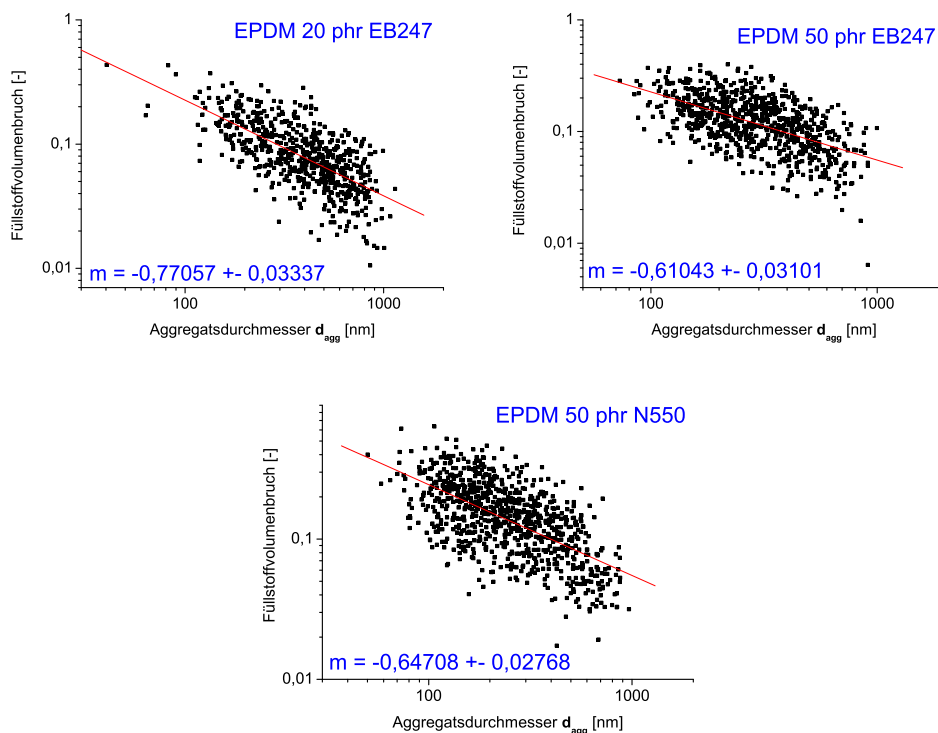


Abbildung 5.4: Füllstoffvolumenbruch über maximalem Aggregatsdurchmesser für EB247 aus 20 und 50 phr (oben) und N550 aus 50 phr (unten) EPDM Mischungen.

Wie in Kapitel 2.4.3 gezeigt wurde, wird der berechnete Feststoffanteil über den maximalen Durchmesser aufgetragen und durch lineare Anpassung mit Hilfe der Beziehung  $m = d_f - 3$  die fraktale Dimension  $d_f$  bestimmt. Tabelle 5.2 zeigt die resultierenden Ergebnisse dieser Anpassung. Die größte fraktale Dimension  $d_f$  findet man für 50 phr EB247. Somit hat der Ruß dieser Mischung im Vergleich zu den zwei anderen Mischungen die kompakteste Struktur. Das zeigt, dass der Strukturbruch, bedingt durch die

EPDM	$d_f (V_p)$	$d_f (N_p)$
20 phr EB247	2,22	1,869
50 phr EB247	2,39	1,892
50 phr N550	2,35	1,886

Tabelle 5.2: Fraktale Dimension  $d_f$  bestimmt durch das Aggregatvolumen  $V_p$  und durch die Partikelzahl  $N_p$ .

höhere Festigkeit in der Mischung, welche durch die verzweigte Struktur des EB247 entsteht, hier besonders ausgeprägt ist. Die kleinste fraktale Dimension zeigen die Aufnahmen der Probe, die aus der 20 phr EB247 Mischung gelöst wurden, und ist somit

die Mischung mit den noch am weitesten verzweigten Rußagglomeraten. Der Ruß der in diese Mischung eingearbeitet wurde erfuhr am wenigsten Schädigung und kann somit seine verstärkende Wirkung im Polymer am besten entfalten.

## 5.2 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Untersuchungen konnte mit Hilfe von TEM-Aufnahmen gezeigt werden, dass der höherstrukturierte Ruß EB247 auch nach Einmischen zu 20 phr in EPDM seine großen Agglomerate behält und diese im Mittel etwa 1/3 größer sind als Agglomerate der Mischung zu 50 phr EB247. Der Median des Aggregatdurchmessers für 50 phr EB247-Mischung ist jedoch immer noch größer, als der gemessen an der 50 phr N550-Mischung.

Aggregatvolumen  $V_p$  und Partikelzahl  $N_p$  zeigen die größten Werte für die Mischung mit dem niedrigsten Füllgrad 20 phr EB247, mit großem Abstand vor der 50 phr EB247-Mischung, gefolgt von der 50 phr N550-Mischung. Die Auswertungen zeigten darüber hinaus deutlich eine große Verzweigung der 20 phr EB247-Mischung mit zum Teil komplex verzweigten Strukturen und ebenfalls fragilen eher linearen Agglomeraten. Die 50 phr-Mischungen zeigen beide sehr viel kompaktere Agglomerate, von denen die N550-Agglomerate leicht höhere Strukturen zeigten. Somit konnte gezeigt werden, dass der Ruß EB247 beim gleichen Füllgrad fragiler auf einwirkende Scherkräfte reagiert und somit strukturell mehr beeinträchtigt wird als der N550.

Die fraktale Dimension  $d_f$ , jeweils bestimmt durch das Aggregatvolumen  $V_p$  und durch die Partikelzahl  $N_p$ , zeigt die größten Werte für die 50 phr Mischung mit EB247. Demnach zeigen diese TEM-Aufnahmen, dass die Agglomerate dieser Mischung die kompakteste Form besitzen, was durch den Strukturabbau im Mischprozess entsteht. Die Mischung mit 50 phr N550 zeigt leicht kleinere Werte für  $d_f$ , als die 50 phr Mischung mit EB247. Die Agglomerate sind demnach nicht ganz so unverzweigt, jedoch wesentlich kompakter als die 20 phr Mischung mit EB247.

Demnach konnte die in den vorherigen Kapiteln aufgestellte Vermutung einer Strukturzerstörung durch hohe Kräfte bestätigt werden.



## Kapitel 6

# Untersuchungen zur elektrischen Gleichstromleitfähigkeit

Ob ein Vulkanisat isolierend oder leitfähig sein soll, hängt von der Art der Anwendung ab. In der Industrie ist es in vielen Fällen erwünscht, dass ein Produkt entweder elektrisch isoliert oder aber aus Sicherheitsgründen Strom ableitet. Ein im Alltag häufig gesehenes, aber selten als solches angesehene Hochleistungsprodukt ist der Autoreifen. Dieser hat nicht nur die Funktion das Auto fortzubewegen, einen kurzen Bremsweg, niedrigen Verbrauch und eine hohe Abriebfestigkeit und sicheres Fahren in Kurven zu gewährleisten, sondern dient auch der Fahrgastsicherheit indem er z.B. den Strom eines Blitzschlages an den Untergrund ableitet.

Polymere und die aus ihnen hergestellten Materialien gehören meistens zu den Nichtleitern. Fügt man einem Polymer einen leitfähigen Füllstoff hinzu, so kann dieser im Falle einer niedrigen Konzentration nur die Kautschukmatrix mechanisch verstärken, oder bei Überschreiten der elektrischen Perkolationschwelle diesen zusätzlich zu einem leitenden Material machen. Die mechanische Verstärkung und die elektrische Leitfähigkeit eines Vulkanisates hängen naturgemäß vom Polymertyp, dem Füllstofftyp und der Füllstoffkonzentration, sowie deren gewählte Kombinationen ab. Es ist bekannt, dass es günstige und ungünstige Kombinationen an Polymeren mit bestimmten Füllstoffen gibt, so sind manche Polymere besonders gut mit inaktiven Füllstoffen kombinierbar und andere zeigen eine bessere Verträglichkeit mit aktiveren Füllstofftypen. Für alle gilt, dass nur ein Füllgrad oberhalb der Perkolationschwelle zu einer Leitfähigkeit des Vulkanisates führt.

In den hier angeführten Messungen wurde die Gleichstromleitfähigkeit unter quasi-statischer mechanischer Belastung aufgenommen. Hierzu wurden wie in Kapitel 2.4.7 beschreiben verschiedene Mischungen in Multihysteresetests auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht. Die so erhaltenen Relaxationszeitspektren geben Auskunft über die Beweglichkeit der Füllstoffcluster im Probekörper. Abbildung 6.1 zeigt beispielhaft das

mechanische und elektrische Verhalten einer NR-Probe während der Multihysterese-messung. Mit der Zunahme der mechanischen Spannung in Folge der immer größeren

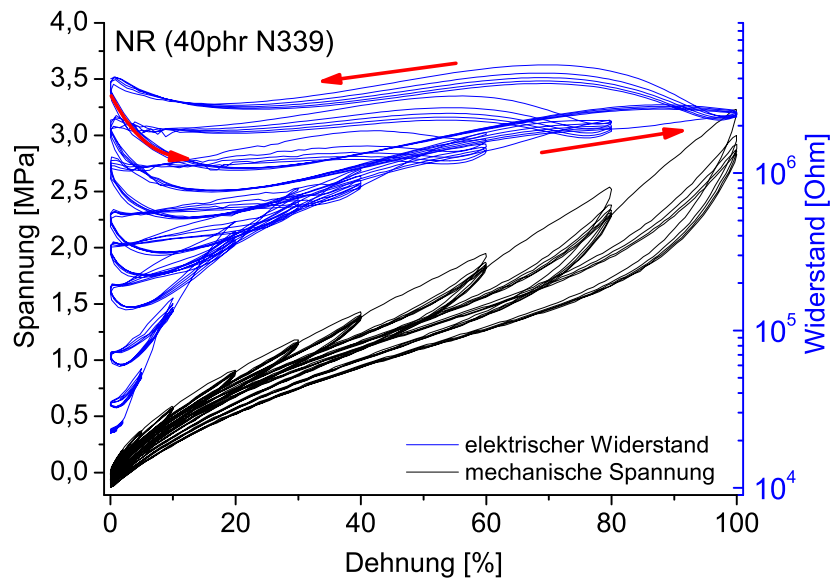


Abbildung 6.1: Elektrischer Widerstand und mechanische Spannung aufgetragen über die Dehnung für NR mit 40 phr N339.

Dehnung kommt es ebenfalls zu einer systematischen Zunahme des elektrischen Widerstandes. Im Gegensatz zu der mechanischen Spannung verändert sich die Kurvenform des elektrischen Signals im Laufe der Messung und im Bereich der jeweils maximalen Dehnung kommt es zu einer Verschlaufung des Widerstandes. Diese und andere Charakteristika werden im Folgenden diskutiert.

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass ein Batch mit einer Füllstoffkonzentration an der Perkolationschwelle leitfähig sein kann, obwohl das Vulkanisat es nicht ist. In Untersuchungen an EPDM-Mischungen mit EB247 mit 60 phr Füllstoff konnte im Rheometer Leitfähigkeit detektiert werden, aber in den anschließenden Dielektrikmessungen an 2 mm dicken Vulkanisaten konnte kein Strom gemessen werden [133]. Demnach hat der Vulkanisationsprozess einen starken Einfluss auf die Dispersion und die Beweglichkeit des Füllstoffes in der Polymermatrix. Die Leitfähigkeit einer Mischung kann sich demnach von der eines Vulkanisates unterscheiden. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden ausschließlich an Vulkanisaten durchgeführt. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits von Aneli et. al durchgeführt [134] unser Fokus wird allerdings auf quasistatischen Messungen und Relaxationstests liegen.

## Messgenauigkeit

Die Messgenauigkeit der elektrischen Leitfähigkeit unterliegt sehr starken Probenschwankungen. Wie Abbildung 6.2 zeigt, reagiert die elektrische Leitfähigkeit sensibler auf einen Wechsel von Proben als die mechanische Spannung. Diesem Beispiel ist deutlich zu entnehmen, dass die mechanische Spannung so gut wie keine Unterschiede zeigen, das elektrische Signal jedoch eine deutliche Differenz zwischen den Proben aufweist. Im Vergleich zu Proben mit geringeren oder höheren Füllstoffkonzentrationen bleiben Charakteristiken wie Höhe des Widerstands, Größe der Hysterese und Dehnungsstufenabhängigkeit des elektrischen Signals jedoch weitgehend unbeeinflusst. Aus diesem

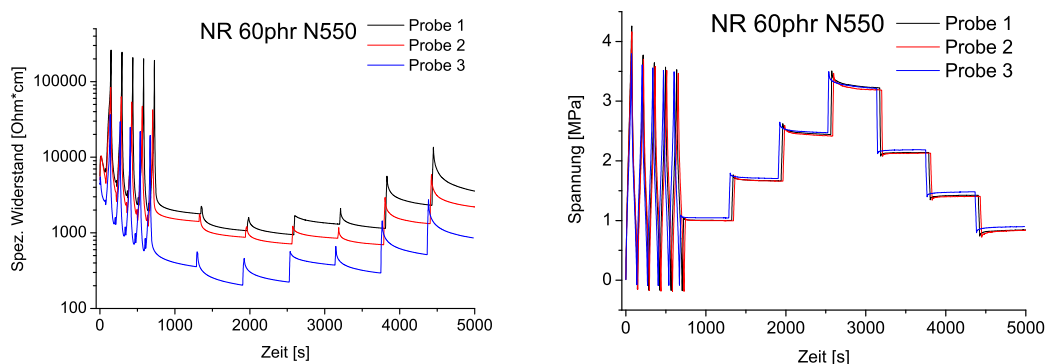


Abbildung 6.2: Einfluss der Probenschwankung auf die Messgenauigkeit des elektrischen (links) und des mechanischen (rechts) Signals.

Grund wurden in den folgenden Untersuchungen, soweit möglich, mindestens zwei und bis zu fünf Proben einer Polymer-Füllstoffkombination vermessen und immer diejenige Probe ausgewertet, die das arithmetische Mittel aus der Messreihe bildete. Bei nur zwei zur Verfügung stehenden Proben wurde die Messung ausgewertet die eine kontinuierliche Auswertung erlaubte, d.h. diejenige Probe in der möglichst die komplette Datenreihe fehlerfrei aufgezeichnet wurde.

Die Leitfähigkeit des reinen Rußes ist wegen seines niedrigen Widerstandes nur schwer zu messen. Für die Bestimmung seiner Leitfähigkeit war das Multimeter 6517A von Keithley leider nicht geeignet und somit mit einem Milliohmmeter gemessen worden. Die erhaltenen Signale waren stark druckempfindlich, daher wurde zur Kontrolle der reine Ruß auch mit dem dielektrischen Breitband Spektrometer (siehe Kapitel 2.4.4) untersucht. Für einen Standardruß beträgt der spezifische Widerstand um die  $1,4 \Omega \cdot \text{cm}$  (gemessen an N339). Der graphitierte Ruß hat eine noch höhere Leitfähigkeit, hier konnte der spezifische Widerstand zu ca.  $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$  (gemessen an graphitiertem N339) bestimmt werden.

## 6.1 Einfluss des Polymertyps auf die Leitfähigkeit

Um den Einfluss des Polymertyps auf die Gleichstromleitfähigkeit von Vulkanisaten zu untersuchen, wurden Vulkanisate unterschiedlicher Polymere mit dem gleichen Füllstoff, in der gleichen Konzentration vermessen und verglichen. Hierbei konzentrierten sich die Arbeiten auf die Rußtypen N234, N339 und N550 welche sich sowohl in ihren Partikelgrößen als auch in ihrer Struktur unterscheiden (siehe Kapitel 2.2.4). Die folgenden Abbildungen zeigen Aufnahmen synchron laufender Spannungs-Dehnungs- und Widerstandsmessungen. In den folgenden Abbildungen zeigen die schwarze Kurve den mechanischen Spannungs-Dehnungszyklus der Vordehnungsstufen von 0 auf 70 % und die blauen Kurven zeigen die Widerstandsmessungen zur gleichen Dehnung.

Abbildung 6.3 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Vorzyklen bis 70 % der Multihysteresemessungen für die Polymere NR und EPDM gefüllt mit 50 phr des hochaktiven Rußes N234. In den mechanischen Kurven kann man deutlich die Auswirkungen des Polymer-

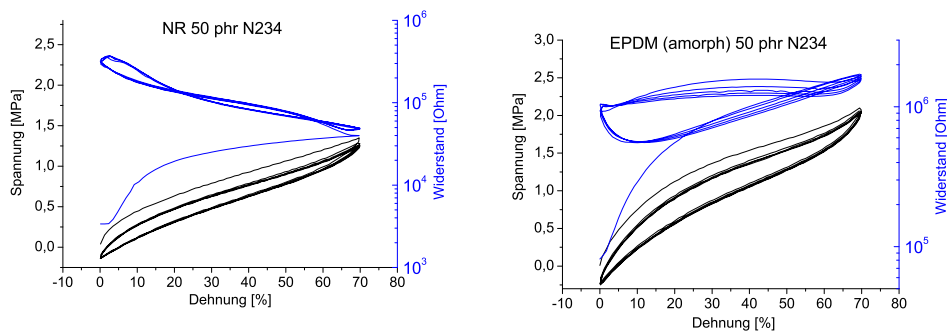


Abbildung 6.3: Online Leitfähigkeitsmessungen mit 50 phr N234 in NR (links) und EPDM (rechts).

typs erkennen. Ein auffälligerer Unterschied kommt beim Betrachten der Widerstandskurven (blau) zum Vorschein. Hier fällt zum einen auf, dass die Kurven stark in Form, Weite, Größe der Verschlaufung und Neigungswinkel variieren und zum anderen die maximalen Widerstandsniveaus stark unterschiedlich sind. Diesen Effekt findet man auch bei Verstärkung mit N339 (siehe Abbildung 6.4) und dem inaktiveren Rußtyp N550 (siehe Abbildung 6.5).

Die zwei in Abbildung 6.5 gezeigten Systeme ACM und EPDM mit 50 phr N550 liegen nahe der Perkolationschwelle und durchlaufen innerhalb der Dehnungszyklen große Schwankungen (bis zu 3 Dekaden) in den Widerstandswerten. Gerade am Beispiel des ACM sieht man deutlich, dass bei hohen Dehnungen das Rußnetzwerk komplett aufgebrochen wird und es dadurch zu einem völligen Einbrechen der Leitfähigkeit kommt. Somit kann auch keine durchgängige Signalaufnahme im Bereich sehr hoher Wider-



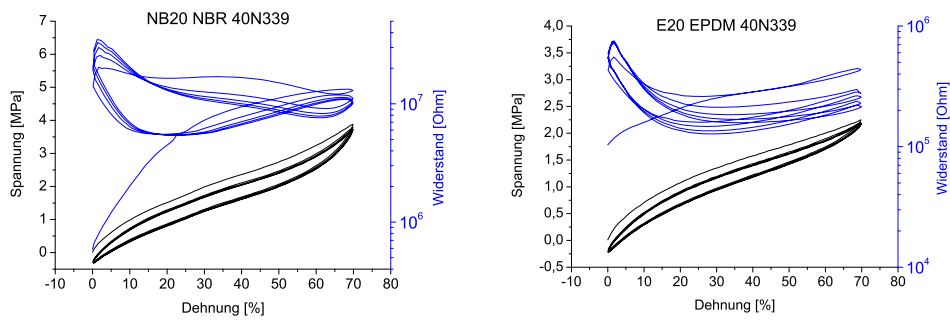


Abbildung 6.4: Online Leitfähigkeitsmessungen mit 40 phr N339 in NBR (links) und in EPDM (rechts).

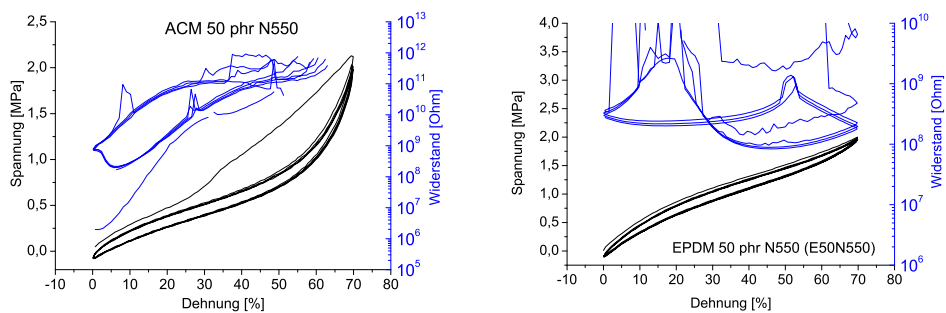


Abbildung 6.5: Online Leitfähigkeitsmessungen mit 50 phr N550 in ACM (links) und in EPDM (rechts).

stände (ab  $10^{10} \Omega$ ) gewährleistet werden. In diesem Bereich ist davon auszugehen, dass es sich hierbei beim elektrischen Signal nicht um ein Signal vom Rußnetzwerk handelt, sondern die Ionenleitung aus der Kautschukmatrix hier dominiert.

Auch wenn sich die verschiedenen Mischungen in ihren Leitfähigkeitsniveaus, ihrer Form, Weite, Größe der Verschlaufung und dem Neigungswinkel der Schleife unterscheiden, so findet man doch einige Gemeinsamkeiten in allen Messungen (auch in den nicht dargestellten Messungen sind diese Effekte zu sehen):

1. Der Widerstand steigt bei der ersten Belastung der Probe stark an.
2. Im Bereich der maximalen Dehnung kommt es in der Leitfähigkeitsmessung immer zu einer Verschlaufung d.h. zu einer Überschneidung des Signals auf dem Hin- und Rückweg der Dehnung.
3. Die maximale Aufweitung der Hystereseschleife erreichen Leitfähigkeitsmessungen immer im Bereich niedriger Dehnungen und im Druckbereich der Messung. D.h. im Bereich niedriger Dehnungen von ca.  $< 30\%$  wird der Widerstandsunterschied zwischen Dehnungs- und Entspannungsrichtung maximal.

Das sich die Leitfähigkeitsniveaus generell unterscheiden liegt an den verschiedenen Perkolationschwellen für Ruß in den unterschiedlichen Polymermatrizen. Diese wiederum werden beeinflusst von der Füllstoffoberflächenaktivität, der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, der Rußstruktur und den Polymereigenschaften wie Kettenbeweglichkeit, -länge, -durchmesser, molare Masse und so weiter. Gleiches gilt für den Strukturabbau und damit der Reduktion der Leitfähigkeit in verschiedenen Polymeren. Der Strukturabbau wird hauptsächlich durch die Scherkräfte im Mischer bestimmt, welche wiederum polymerviskositätsabhängig sind.

## 6.2 Einfluss des Füllstoffgehalts und des Füllstofftyps auf die Leitfähigkeit

Bei den folgenden Untersuchungen wurde der Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die Leitfähigkeit in Relaxationsmessungen an Vulkanisaten untersucht (ähnliche Untersuchungen findet man in [135]). In allen Polymersystemen kann man eine systematische Zunahme der Leitfähigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt nachweisen. Unterhalb der Perkolationschwelle kann zwar noch eine sehr geringe Leitfähigkeit bzw. ein sehr hoher Widerstand von  $10^9$  bis  $10^{15} \Omega$  detektiert werden, wobei es sich hierbei nicht mehr um eine Leitfähigkeit aus dem Rußnetzwerk handelt, sondern die Leitfähigkeit stammt von der reinen Ionenleitung des Kautschuks. Beispielpfah sind die Konzentrationsreihen von SBR mit N234 und EPDM mit N339 in Abbildung 6.6 dargestellt.

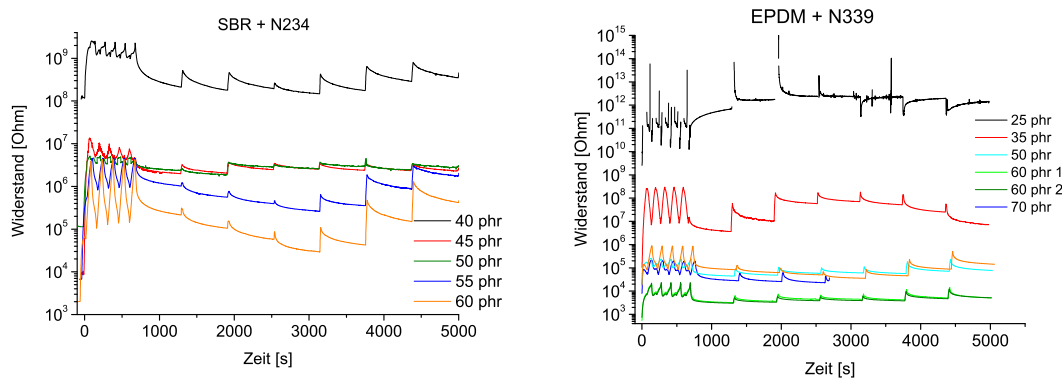


Abbildung 6.6: Online Leitfähigkeitsmessungen mit Füllstoffkonzentrationsvariationen für SBR und EPDM Proben.

Abbildung 6.7 zeigt einen direkten Vergleich zweier Rußtypen im gleichen Polymer. Zum einen N339 und zum anderen N550 zu je 60 phr in EPDM. Die Graphen zeigen sowohl mechanische (links) als auch elektrische (rechts) Daten. Im Vergleich sieht man, dass sich die mechanischen Kurven, gerade im Bereich niedriger Dehnungen, nicht groß

unterscheiden. Die Mischung mit dem N339 liegt minimal unterhalb der Messwerte der Mischung mit N550. In beiden Mischungen ist in allen Stufen ein schneller Abfall der Spannung in den einzelnen Relaxationsstufen zu erkennen, die sich schnell einem jeweiligen Minimum nähern.

Im Gegensatz hierzu, ist im elektrischen Widerstand ein deutlicher Unterschied bereits in den Vorzyklen zu sehen. Das elektrische Signal des N550 liegt nicht nur zwei Dekaden niedriger sondern zeigt zudem auch in seinem Verlauf ein unterschiedliches Verhalten. So sieht man bei der N550-Mischung einen relativ konstanten Widerstandswert nach der Relaxation in allen Dehnungsstufen, der nur minimal in Aufwärtsrichtung ab- und in Abwärtsrichtung zunimmt. In der N550-Messung sieht man zudem einen schnellen

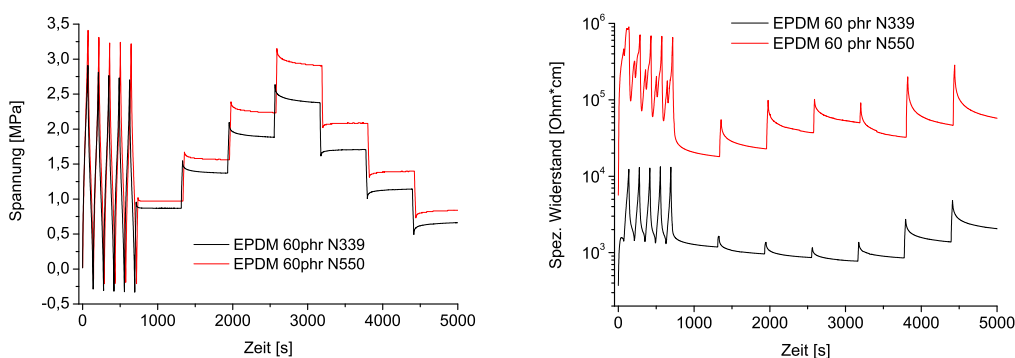


Abbildung 6.7: Vergleich Online Leitfähigkeitsmessungen an EPDM Mischungen mit je 60 phr N339 und N550.

Abfall zu einem Widerstandsplateau hin, dass in den 10 min der Relaxationsphase fast komplett erreicht wird. In der N339-Mischung wird bereits in den ersten Stufen deutlich, dass das Plateau mit 10 min Wartezeit nicht erreicht wird. Dies wird auch in den folgenden Zyklen nicht besser, sondern im Falle der letzten zwei Dehnungsstufen nur noch extremer.

Bei höheren Konzentrationen als 70 phr wird dem Compound meist ein Weichmacher beigefügt, da sich sonst die hohe Menge an Ruß nicht in die Kautschukmatrix einarbeiten lässt. Diese Öle stören nicht nur die Füllstoff-Polymer-Bindung sondern auch die Füllstoff-Füllstoff-Bindung und beeinflussen somit auch die elektrische Leitfähigkeit in hohem Maße, daher wurden nur Mischungen untersucht in denen kein zusätzliches Öl verwendet wurde.

## 6.3 Zusammenfassung

Wir wissen nun, dass die Messung der elektrischen Leitfähigkeit eine sehr empfindliche Messmethode ist, mit der Mechanismen im Innern einer Gummiprobe in Ruhe oder

unter quasistatischer Belastung gemessen werden können. Die Methode ist ausschließlich für Compounds mit leitfähigem Füllstoff geeignet und nur für Proben oberhalb der Füllstoffperkolationsgrenze verwendbar.

Wir haben gesehen, dass die Messmethode einer höheren Probenschwankung unterliegt, als die mechanische Messung, weshalb ein größerer Probenpool von großem Nutzen für die Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Messungen ist.

Die elektrische Leitfähigkeit ist bei Verwendung gleicher Füllstoffe in unterschiedlichen Polymeren unterschiedlich hoch. Ruße mit niedriger Struktur zeigen im gleichen Polymer einen höheren spezifischen Widerstand als jene mit einer höheren Struktur. Außerdem wissen wir nun, dass der strukturiertere Ruß bereits bei einem niedrigeren Füllgrad perkoliert und somit früher leitfähig wird als ein Ruß mit niedrigerer Struktur.

# Kapitel 7

## Leitfähigkeitsuntersuchungen an strukturvariierten Rußen

### 7.1 Leitfähigkeitsuntersuchungen mit Strukturvariationen in EPDM

In den Gleichstromleitfähigkeitsmessungen kann das elektrische Verhalten einer füllstoffverstärkten Gummiprobe unter mechanischer Belastung untersucht werden. Bislang haben wir allgemeine Informationen über das elektrische Verhalten von quasistatisch belasteten Proben diskutiert. Wir wissen nun, dass der strukturierte Ruß EB247 bereits bei einem niedrigeren Füllgrad perkoliert und somit früher leitfähig wird. In den folgenden Untersuchungen wird die Stabilität der ausgebildeten Netzwerke untersucht. Erste Versuche einen Zusammenhang zwischen Struktur und Leitfähigkeit von Rußen aufzuzeigen wurden bereits 1986 von Nelson und Wissing unternommen [136].

Zunächst werden Multihysterese-messungen an gesputterten Hantelprüfkörpern durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden Probekörper zyklisch auf 70 % Dehnung und wieder zurück auf 0 % Dehnung, bezogen auf die Steglänge des Probekörpers, ausgelenkt. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt um ein Spannungsgleichgewicht zu erreichen. Hierbei wurden mechanische Spannung und elektrischer Widerstand synchron aufgezeichnet (siehe Kapitel 2.4.7).

Abbildung 7.1 zeigt zwei Messungen der mechanischen Spannung (schwarz) und des elektrischen Widerstandes (blau) an zwei EPDM Proben mit jeweils 60 phr EB247 und N550. In diesen online Leitfähigkeitsmessungen kann man die deutlich niedrigeren Widerstandswerte für den strukturierteren Ruß (EB247) erkennen. Das Maximum des spez. Widerstandes für den experimentellen Ruß liegt fast zwei Dekaden niedriger (etwa  $2 \cdot 10^2 \Omega \cdot cm$ ), als die des Standardrußes N550 (etwa  $1 \cdot 10^4 \Omega \cdot cm$ ). Die somit höhere Leitfähigkeit kann erneut als ein Indiz für ein besseres Füllstoffnetzwerk im Po-

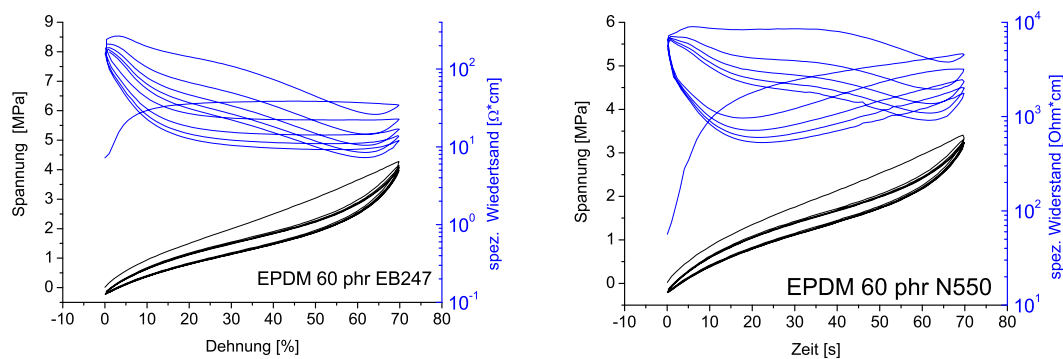


Abbildung 7.1: Mechanische Spannung (schwarz) und elektrischer Widerstand (blau) von EPDM Proben mit EB247 (links) und N550 (rechts) zu je 60 phr.

lymer verstanden werden. Betrachtet man die Kurven der mechanischen Spannung, so fällt auf, dass sich der zweite Zyklus im mechanischen Signal deutlich von dem ersten unterscheidet, sich fortan aber nicht mehr deutlich zu ändern scheint. Im Vergleich hierzu zeigen die Zyklen des elektrischen Widerstandes in allen fünf Wiederholungen noch deutliche Unterschiede. Der erste Zyklus ist zwar deutlich von den kommenden zu unterscheiden, jedoch wird, anders als beim mechanischen Signal, nach fünf Wiederholungen noch kein Gleichgewichtssignal erreicht. Die Signalhöhenunterschiede nehmen aber von Wiederholung zu Wiederholung ab, sodass man davon ausgehen kann, dass auch das elektrische Signal sich einer Gleichgewichtslage nähert. Das elektrische Signal zeigt somit noch eine Änderung im Füllstoffnetzwerk, die im mechanischen Verhalten nicht mehr detektierbar ist.

## 7.2 Leitfähigkeitsuntersuchungen mit Strukturvariationen in unterschiedlichen Polymeren

Die hier folgenden Untersuchungen zur Leitfähigkeit unter mechanischer Belastung sollen Aufschluss über die mechanische Belastbarkeit der Füllstoffnetzwerke in unterschiedlichen Polymeren geben. Hierfür wurden online Leitfähigkeitsmessungen wie in Kapitel 2.4.7 beschrieben, an Konzentrationsvariationen von EB247 und N550 in NR und HNBR zusätzlich zu den oben vorgestellten EPDM Mischungen, durchgeführt.

### 7.2.1 Mischungen mit Naturkautschuk

Abbildung 7.2 zeigt zwei Graphen des elektrischen Widerstandes für 50, 60 und 70 phr EB247 (links) und N550 (rechts) in NR. In diesen online Widerstandsmessungen zeigt sich, dass auch in NR der strukturiertere Ruß eine höhere Leitfähigkeit bei gleichem

Füllgrad zeigt als der Standardruß. Die generellen Unterschiede in den Widerständen sind in NR nicht so ausgeprägt wie wir es in EPDM (siehe Abbildung 7.1 in Kapitel 7.1) gesehen haben. Die Widerstandsmaxima liegen in NR maximal eine Dekade auseinander. Die größte Übereinstimmung findet sich bei einem Füllgrad von 60 phr, wobei auch hier die Mischung mit N550 den höheren Widerstand zeigt. Die somit höhere Leitfähigkeit des EB247 kann erneut als ein Indiz für ein besseres Füllstoffnetzwerk im Polymer verstanden werden.

Bereits zu Beginn der Messung gibt es einen entscheidenden Unterschied zwischen den Widerstandsverläufen in EPDM und NR. Das elektrische Signal des ersten Zuges unter-

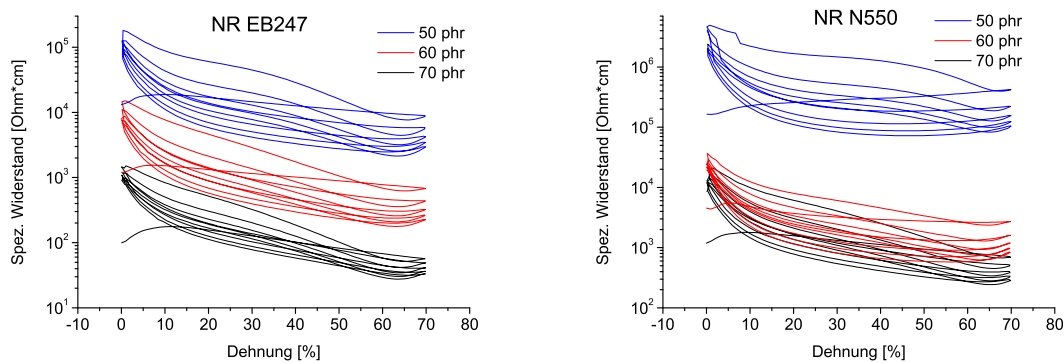


Abbildung 7.2: Leitfähigkeitsvergleich von EB247 und N550 in NR.

scheidet sich in den NR Mischungen deutlich von jenen in EPDM. In EPDM sieht man einen starken Anstieg des Widerstandes beim ersten Zug von 0 % auf 70 % Dehnung, in NR hingegen sinkt der maximale Widerstand, im Dehnungsmaximum sinkt dieser sogar auf einen Wert der unterhalb des Ausgangswiderstandes beim Start der Messung liegt.

In Abbildung 7.3 links ist skizzenhaft das Rußnetzwerk eines unbelasteten Probenausschnitts zu sehen. Hier existieren viele Pfade auf denen es zu einer Elektronenleitung kommen kann. Nach einer Belastung der Probe hingegen (rechtes Bild), werden die benachbarten Rußagglomerate auseinandergerissen, was in unserem Beispiel dazu führt, dass nur noch ein durchgängiger Pfad zur elektrischen Leitung zur Verfügung steht. Die Leitfähigkeit bricht ein. Dieser Effekt ist es auch, den man bei der ersten Auslenkung auf 70 % Dehnung mal mehr und mal weniger ausgeprägt sehen kann. Die Unterschiede in den Widerstandszunahmen beim ersten Zug scheinen in unseren Messungen stark polymertypabhängig zu sein.

Um zu verstehen, warum sich bei den NR Mischungen der erste Zyklus nicht so deutlich von den kommenden unterscheidet, wie jener in EPDM, muss man sich den Zeitraum vor dem tatsächlichen Messbeginn anschauen.

Wie bereits in Kapitel 2.4.9 erwähnt, werden die Probekörper bei der Messvorbereitung

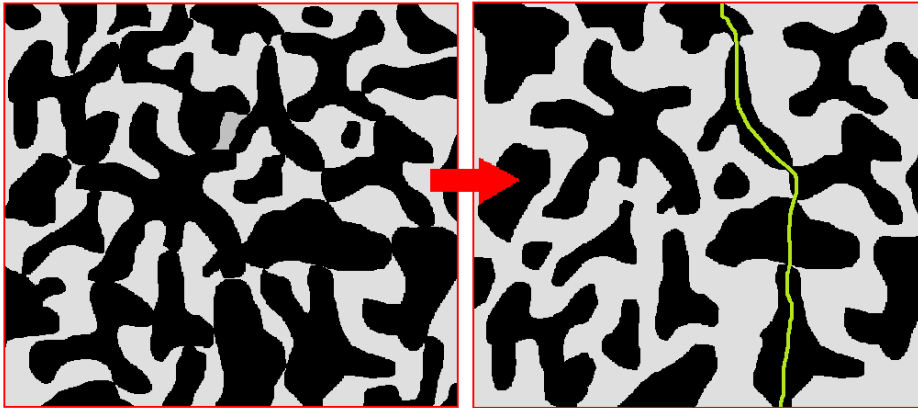


Abbildung 7.3: Skizzierter Rußnetzwerkabbau vor (links) und nach mechanischer Belastung mit Leitungspfad (rechts).

unumgänglich belastet. Die Empfindlichkeit gegenüber dieser mechanischen Belastung ist im Rahmen unserer Messreihen vom Polymertyp, vom Füllgrad der Probe und vom Füllstofftyp abhängig. Hierbei zeigte sich, dass die relative Widerstandsänderung in NR deutlich größer ist als in EPDM. Zudem zeigt sich eine ausgeprägtere Änderung in Mischungen mit N550 als mit EB247, wobei mit beiden Rußtypen die leitfähigeren Mischungen, also jene mit einem hohen Füllgrad, einen geringeren Leitfähigkeitsverlust erleiden, als welche mit niedrigerem Füllgrad. Die Werte sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die letzte Spalte dieser Tabelle zeigt den relativen Vergleich der Messwerte zueinander. Dieser Spalte kann man entnehmen, dass in allen Fällen mit einem sinkenden Füllgrad ein drastischer Anstieg im Verhältnis zu finden ist. So steigt z.B. der Wert der unbelasteten Probe einer 70 phr N550-Mischung von  $520 \Omega$  um das 4,32-fache auf  $2.245 \Omega$ , die Werte für die 40 phr-Mischung steigen jedoch um das 53.000-fache an. In den verglichenen Füllgraden 70 und 60 phr Füllstoff in NR und in EPDM zeigt sich, dass Mischungen mit EPDM deutlich unempfindlicher reagieren als Mischungen aus Naturkautschuk.

Der kleinere Unterschied zwischen der unbelasteten Probe und Messbeginn bei hohen Füllgraden, lässt sich durch die höhere Füllstoffdichte der Probe erklären. Obwohl es auch hier zu einem starken Bruch der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und damit der Kontaktflächen der leitfähigen Rußpartikel kommt, ist die Wahrscheinlichkeit für eine Pfadneubildung in einem System mit viel Ruß deutlich höher. In Systemen mit weniger Ruß sind statistisch gesehen die Abstände zwischen Rußaggregaten größer, was wiederum die Wahrscheinlichkeit für einen neuen Kontakt verringert.

Wie bereits in vorangegangenen Kapiteln diskutiert wurde, kommt es bei Mischungen mit hohen Füllgraden zu einem verstärkten Aggregatbruch in der Mischkammer. im Allgemeinen kann man hierbei davon ausgehen, dass es zu einer statistischen Normal-



NR	phr	$R_{unbelastet}$ [Ohm]	$R_{Messbeginn}$ [Ohm]	$R_{Messbeginn}/R_{unbelastet}$ [-]
N550	70	520	2.245	4,32
N550	60	1.281	9.931	7,75
N550	50	3.447	302.401	87,73
N550	40	186.215	$1 \cdot 10^{10}$	53.701,14
EB247	70	88	188	2,14
EB247	60	220	512	2,33
EB247	50	1258	15.329	12,19
EB247	40	127.375	64.921.020	509,68
EPDM				
N550	70	4.436	5.185	1,17
N550	60	6.334	10.417	1,64
EB247	70	212	223	1,05
EB247	50	425	985	2,32

Tabelle 7.1: Unterschiede in den Widerstandsniveaus verschiedener Proben beim Probeneinbau und zu Messbeginn.

verteilung der Aggregatdurchmesser kommt. Beim Aggregatbruch werden zunächst die großen Aggregate und Agglomerate zerkleinert, die kleineren bleiben vorerst unbeschädigt. Dies bedeutet zum einen eine Erniedrigung der mittleren Aggregatgröße, zum anderen bedeutet es aber auch eine Zunahme an Aggregaten und Agglomeraten mit sehr viel kleineren Durchmessern. Kleinere Agglomeratdurchmesser bedeuten wiederum eine höhere Beweglichkeit und eine breitere Verteilung im Material. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei unabhängigen Rußaggregaten nimmt ab. Dies wird durch die oben gezeigten Dispersionsmessungen gestützt, welche zeigen, dass Mischungen mit niedrigen Füllgraden eine schlechte Verteilung bei höheren Partikeldurchmessern zeigen als jene mit hohen Füllgraden, die eine ausgezeichnete Verteilung mit durchschnittlich niedrigeren Partikeldurchmessern aufweisen.

Abbildung 7.4 zeigt links die Widerstandsmessung einer EPDM Probe mit 60 phr N550 in den fünf Vorzyklen von 0 bis 70 % und die ersten vier Relaxationsstufen, 20 % auf und 40 % auf, einmal Aufgetragen über der Dehnung (oben) und zum anderen aufgetragen über der Zeit (unten). Abbildung 7.4 rechts zeigt dieselbe Messanordnung für die gleichen Mischung aber hier in NR. Die 0 % Dehnung ist im jeweils oberen Graph als grüne Parallele zur Y-Achse eingezogen und im unteren Graph als grüne Kreise gekennzeichnet. Das Erreichen der maximalen Dehnung von 70 % ist im oberen Graph als rote Parallele zur Y-Achse eingezogen und im unteren Graph als rote Kreise eingezeichnet. Der Beginn der ersten Relaxationsstufe bei 20 % Dehnung ist mit einem

blauen Kreis gekennzeichnet und der Beginn der zweiten Dehnungsstufe bei 40 % mit schwarz.

### EPDM-Mischung

In der EPDM Mischung kann man in beiden Graphen den deutlichen Anstieg des spez. Widerstandes im ersten Zug auf die maximale Dehnung erkennen. Bei genauer Betrachtung des unteren Graphen in Abbildung 7.4 links sieht man anhand der roten Pfeile, dass hier das Dehnungsmaximum (70 %) auch zu einem lokalen Maximum im Widerstand der EPDM-Mischung führt (rote Kreise liegen auf Messspitzen). Dieses lokale Minimum ist aber sehr begrenzt, da der spez. Widerstand der ersten Entlastung den des Zuges übersteigt. Zusätzlich kann eine kontinuierliche Abnahme des Widerstands in allen folgenden Zyklen detektiert werden (Abwandern der roten Kreise, die für die maximale Dehnung von 70 % stehen). Im Falle der minimalen Dehnung bei 0

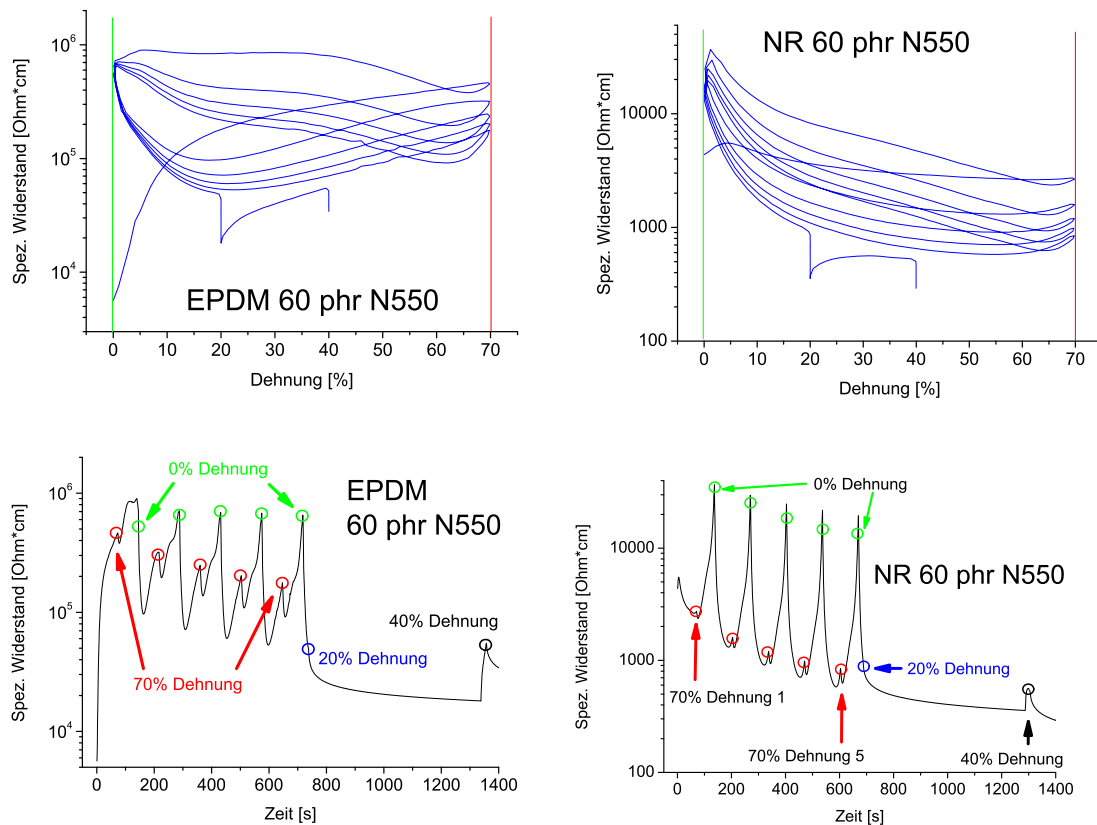


Abbildung 7.4: Zyklenzuordnung 60 phr N550 in EPDM und NR.

% kommt es mit zunehmender Zyklenzahl zu einem annähernd konstanten Wert des Widerstandes. Auffällig ist die Lage der globalen Minima des spez. Widerstandes innerhalb einzelner Zyklen. Hier sieht man, dass beim Erreichen des Dehnungsminimums das

Maximum des Widerstandes bereits durchlaufen wurde. Folgt man dem Kurvenverlauf in der Dehnungsauftragung, so wird deutlich, dass das Minimum des Widerstandes in keinem Extremum der mechanischen Messung liegt. Beim zweiten Zug liegt das Minimum des Widerstandes bei 18 % Dehnung, wandert mit zunehmender Zyklenzahl zu höheren Dehnungen und erreicht beim fünften Zug 23 %. Diese globalen Minima liegen immer auf der Kurve in Belastungsrichtung, sprich werden durchlaufen bei zunehmender Dehnung.

Bei höheren Dehnungen zeichnet sich ein zweites Minimum ab, dass um die 65 %-Dehnung liegt und auf dem Entlastungszyklus sitzt. Dieses Minimum ändert seine Lage zu kleiner werdenden Dehnung hin, so liegt das erste Minimum des Abwärtszyklusses bei etwa 67 %-Dehnung und nimmt bis zu 62 % beim fünften Zyklus ab.

Dieser Effekt findet sich auch in den Messungen für die NR Mischung, obwohl hier die Verschiebung nicht so ausgeprägt ist.

### **NR-Mischung**

Betrachtet man die 60 phr NR-Mischung rechts in der Abbildung 7.4 so wird deutlich, dass auch hier generell der Widerstand, mit steigender Zyklenzahl systematisch abnimmt. Neu ist hierbei das Abwandern des Wertes vom lokalen Maximum des spez. Widerstandes. Der bei Dehnung 0 % erreichte Wert entfernt sich immer mehr vom lokalen Maximum des spez. Widerstandes. Bevor wir mögliche Ursachen dieses Effektes erörtern, soll der Widerstandswert für Erreichen der maximalen Dehnung von 70 % für NR diskutiert werden. Dieser unterscheidet sich nur sehr schwach vom Anfangswiderstand und nimmt mit zunehmender Zyklenzahl ebenfalls systematisch ab. Auch hier liegt ein lokales Maximum des Widerstandes im Maximum der Dehnung, liegt jedoch fast im globalen Minimum der Messung pro Zyklus.

### **Mögliche Ursachen für dieses Verhalten**

Der Effekt der Verschiebung der lokalen Maxima des Widerstandes bei 0 % Dehnung kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist bekannt, dass die mechanische Spannung der Dehnung hinterher eilt, da Gummi sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten zeigt, was zur Phasenverschiebung zwischen aufgebrachtener Dehnung und gemessener Spannung führt [137]. Vermutlich erklärt dieser Effekt auch die zeitliche Versetzung des elektrischen Signals. Eine andere mögliche Erklärung findet sich im Messaufbau. In Kapitel 2.4.7 wurde gezeigt, dass die Messung der elektrischen Leitfähigkeit parallel zu der der mechanischen Spannung mit einem separaten Gerät, dem Keithley 6517A durchgeführt wurde. Die Datenerfassung erfolgte via LabView aus technischen Gründen an einem separaten PC; die Zusammenführung von elektrischem Widerstand und

mechanischer Dehnung erfolgt per Hand und orientiert sich am Zeitstempel des jeweiligen PCs. Diese Systemzeiten sollten gleich laufen, jedoch wurden im Laufe der hier vorgestellten Arbeit an acht von 298 Messungen Verschiebungen der Widerstandsmaxima festgestellt, die zunächst nicht erklärbar schienen. Wenn man die Vermutung über eine zeitliche Disharmonie in den Systemzeiten zulässt, so würde sich die schrittweise Verschiebung der Extrema, die mit zunehmender Zeit immer größer wird, erklären. Ebenfalls für diese Theorie spricht die Tatsache, dass diese Verschiebung in anderen Messungen nicht auftritt und auch nicht systematisch in bestimmten Polymeren oder in bestimmten Füllgraden auftrat. Ein zufälliges Erscheinen dieses Effektes, stützt die Vermutung der inkonsistenten Systemzeiten.

Der konstant bleibende Widerstandswert beim Dehnungsminimum ist EPDM-spezifisch und tritt hier bei allen untersuchten Proben auf. Die einzige Ausnahme bildet der E60EB (siehe Abbildung 7.5 rechts, rote Kurve); hier ist eine leichte Abnahme des Widerstandes in allen drei Wiederholungsmessungen zu beobachten. In NR ist dieser Abfall in allen Proben zu sehen. Bei den gefüllten Naturkautschukproben liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine schnellere Relaxation des Systems handelt, zumal auch der Anfangswiderstand nach Probenvorbereitung höher liegt als der Endwiderstand bei 70 % Dehnung. Hierbei könnte es schon zu einem Ausheilen der Probe gekommen sein, die allerdings nicht allein als Erklärung für die Leitfähigkeitszunahme dienen kann. Gewiss spielt hier die Reaggregation der Füllstoffcluster in Querrichtung zum Zug eine dominante Rolle. Bei den angeführten Messungen kann

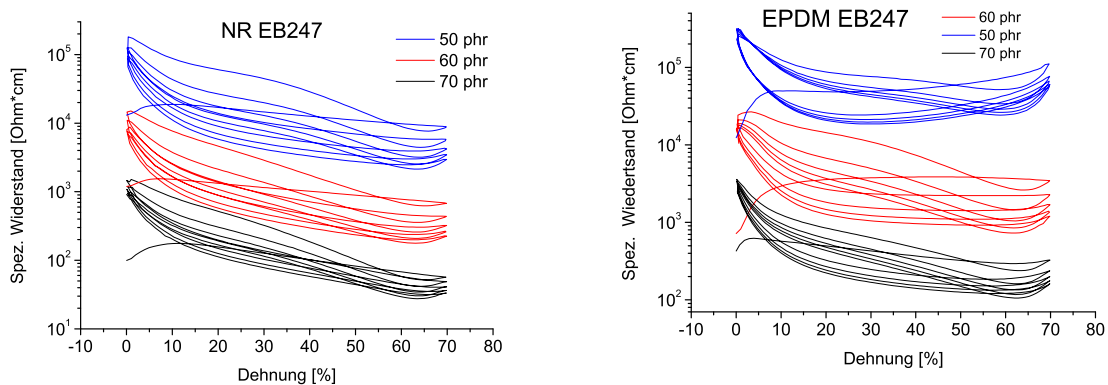


Abbildung 7.5: Leitfähigkeitsvergleich von EB247 in NR und EPDM.

man in Abbildung 7.5 sehen, dass bei sehr kleinen und bei sehr großen Dehnungen, die Widerstandswerte deutlicher zusammenrücken, als sie dies bei mittleren Dehnungen tun. In den Grenzbereichen, in denen sich die Belastungsrichtung der Zugprüfmaschine (Zwick) von Belastung zu Entlastung und wieder zurück ändert, wird die Geschwindigkeit von 20 mm/min gedrosselt, so dass es nicht zu einem ruckartigen Stoppen der

Probe kommt. Somit haben wir eine langsamere Verfahrensgeschwindigkeit, die auch weniger Belastung für ein Bauteil bedeutet und es kann mit einer höheren Wahrscheinlichkeit zu einer Relaxation des Systems kommen. Dies kann als ein weiteres Indiz für die schnellere Relaxation des Füllstoffnetzwerkes in NR angesehen werden. Mit steigendem Füllstoffanteil nimmt nicht nur die Leitfähigkeit des Systems zu, sondern auch die Annäherung an eine Gleichgewichtslage wird deutlicher.

Der leichte Anstieg des Widerstandes in der Entlastungsphase vor dem Erreichen des Nulldurchgangs wird auf das Druckverhalten des Rußnetzwerkes zurückgeführt, da in diesem Bereich eine mechanische Druckbelastung auf den Probekörper aufgebracht werden muss um mit der vorgegebenen Verformungsgeschwindigkeit die Nulllage der Deformation zu erreichen. Wie wir schon aus vorhergehenden Untersuchungen aus Kapitel 2.4.7 wissen, ist das Aufbringen von mechanischem Druck auf einen Probekörper direkt verbunden mit einer Erhöhung des Widerstandes.

In den zwei verschiedenen Polymeren ist das Füllstoffnetzwerk offensichtlich unterschiedlich aufgebaut. In NR reagiert das Netzwerk empfindlicher auf die mechanische Belastung in Form einer Dehnung, indem die Leitfähigkeit stark steigt. Gleichzeitig ist nicht das Niveau der Auslenkung entscheidend, zumal sich beim ersten Zug fast nichts ändert. Hieraus kann man schließen, dass das Rußnetzwerk in NR auf kleine Belastungen sehr empfindlich reagiert, nach einer weiteren Beanspruchung jedoch nicht mehr viel an Leitfähigkeit verliert.

In EPDM ist der erste Zug deutlich wirkungsvoller, mehr Cluster scheinen zu brechen, da die Leitfähigkeit hier stark einbricht. Anschließend ist bei der Entlastung nur eine geringe Zunahme des Widerstandes zu verzeichnen, vor allem bei 50 phr Füllgrad. Der erneute Zug hingegen zeigt wieder einen starken Effekt in den ersten 10 bis 20 % Dehnung. Danach bleibt der Widerstand auch fast konstant bei EB247 und steigt nur leicht für N550.

### 7.2.2 Mischungen mit HNBR

Im Falle der Untersuchungen der HNBR-Proben zeigte sich, dass eine Messung der Gleichstromleitfähigkeit nicht hinreichend gut durchführbar war. Abbildung 7.6 zeigt beispielhaft die Messungen der Proben mit 60 und 70 phr N550 in HNBR.

Deutlich zu erkennen ist, dass sich bei der 60 phr Probe gar kein Signal identifizieren lässt und bei der 70 phr Probe nur teilweise ein Signal zu erhalten ist.

Dies liegt zum einen daran, dass bei 60 phr, wie schon in Dielektrikmessungen gezeigt, das Füllstoffnetzwerk noch nicht vollständig ausgebildet ist und wir uns hier in der Perkolationsschwelle befinden. Dies hat zur Folge, dass es durch die mechanische Belastung des Probekörpers zu diffusen Störsignalen, aber zu keinem klaren Messsignal kommt. Somit konnte diese Messreihe leider nicht ausgewertet werden.

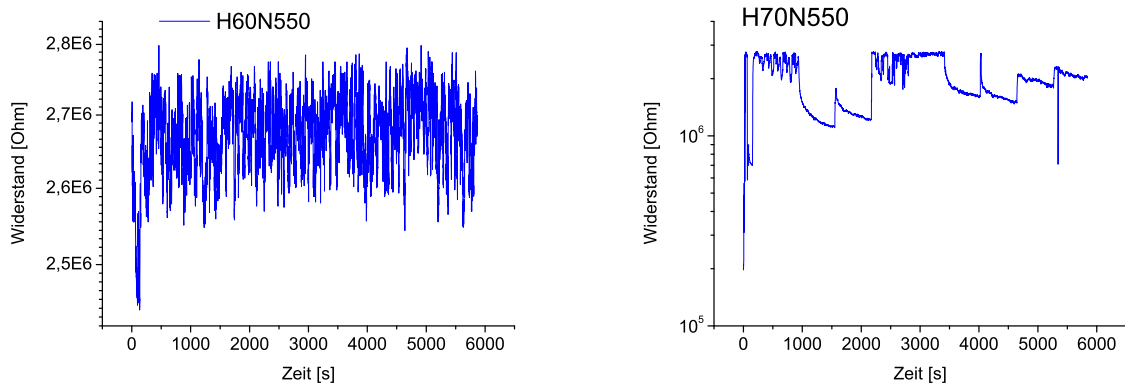


Abbildung 7.6: Leitfähigkeitsmessung 60 phr (links) und 70 phr (rechts) N550 in HNBR.

### 7.2.3 Flächenauswertung von Hystereseschleifen

Im Folgenden wurden die Hystereseschleifen einiger Messungen der NR Mischungen mit EB247 und N550 normiert, separiert und anschließend die Fläche innerhalb einer Schleife berechnet. Ziel dieser Untersuchung ist es, einen Eindruck von der Stärke der Hysterese am Anfang und nach der fünften Schleife mit unterschiedlichen Füllgraden und unterschiedlichen Füllstofftypen zu erhalten. Da die unterschiedlichen Füllgrade einer Mischung zu stark unterschiedlichen Widerstandsniveaus führen, wurden die Kurven auf ihre jeweiligen Anfangswerte normiert.

Abbildung 7.7 zeigt die normierten Kurven der Leitfähigkeitsmessungen für die Füllgrade 50, 60 und 70 phr in NR. Zunächst kann man erkennen, dass trotz der Normierung die Leitfähigkeitsniveaus immer noch deutlich unterschiedlich sind. Dies liegt allein an

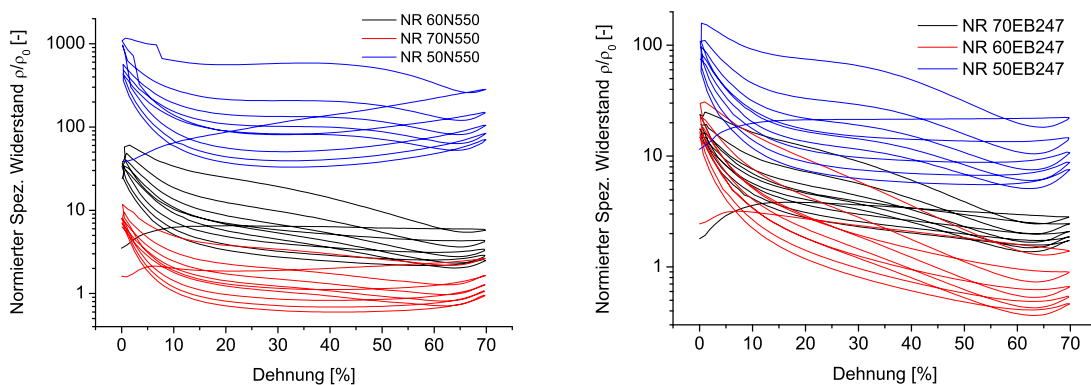


Abbildung 7.7: Normierte spezifische Widerstände der NR-Mischungen mit N550 (links) und EB247 (rechts).

der Tatsache, dass Proben mit unterschiedlichen Füllgraden unterschiedlich stark auf die erste mechanische Belastung reagieren und somit verschieden stark normiert wer-

den. Liegen die Anfangsniveaus ähnlich weit auseinander wie die Hystereseschleifen der unterschiedlichen Füllgrade, so würden diese nach einer Normierung auf ihre Anfangswerte viel enger übereinander liegen.

Abbildung 7.8 zeigt beispielhaft die Widerstandsmessung über der Dehnung für eine 50 phr EB247 Probe in NR (schwarz). In rot ist die erste Wiederholung von Dehnung und Relaxation (als 2. Schleife bezeichnet) und der fünfte Durchlauf in grün (als 5. Schleife bezeichnet) dargestellt. Über diese separierten Hystereseschleifen wurde integriert und die Flächenänderung in Tabelle 7.2 verglichen. Kam es während der Messung zu einer Verschlaufung im Kurvenverlauf, so wurde die Integration in zwei Schritten, für jede Schlaufe separat durchgeführt und die Ergebnisse summiert.

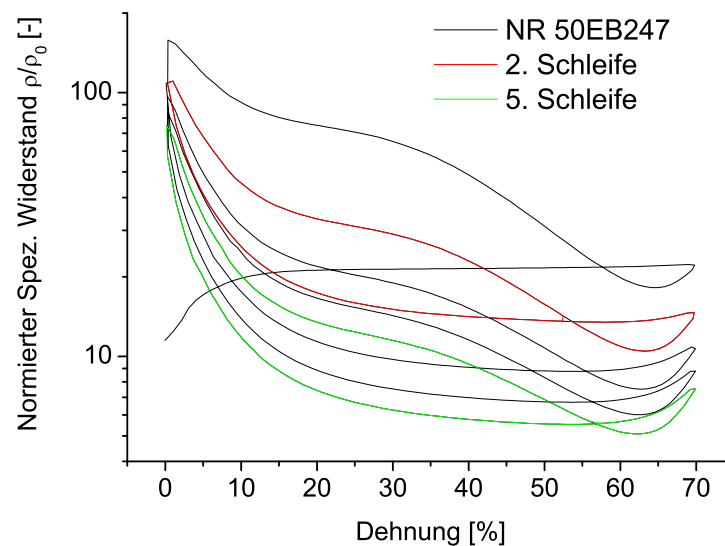


Abbildung 7.8: Beispiel der auszuwertenden Flächen anhand von NR50EB247.

Die in Tabelle 7.2 dargestellten Ergebnisse zeigen die Flächenberechnungen von sechs Mischungen mit drei unterschiedlichen Konzentrationen von 50 bis 70 phr und mit den zwei Rußtypen N550 und EB247. Wie zu erwarten war, liegen die Flächenwerte der niedrigen Füllgrade deutlich höher, als jene mit einem hohen Füllgrad, was zum Teil auf das höhere Widerstandsniveau zurückgeführt werden kann.

Die Ergebnisse der Mischungen mit N550 sind in allen Fällen deutlich größer als die der EB247 Proben. Damit zeigen die Mischungen mit dem Standardruß eine höhere Hysterese als die mit dem strukturierten Ruß. Die letzte Spalte in Tabelle 7.2 zeigt das Verhältnis von letzter zu zweiter Schleife und zeigt, dass in allen Fällen der fünfte Zyklus in etwa halb so groß ist, wie die erste auswertbare Schleife.

Im Gegensatz zu den mechanischen Messungen, in denen wir zuvor gesehen haben, dass die erste Wiederholung sich nicht signifikant von der letzten unterscheidet, be-



NR	phr	2. Schleife	5. Schleife	5. Schleife / 2. Schleife
N550	50	6804	3129	0,46
	60	279	146	0,52
	70	47	26	0,55
EB247	50	792	354	0,44
	60	73	36	0,49
	70	98	52	0,53

Tabelle 7.2: Berechnete Flächen der Hystereseschleifen von NR-Mischungen.

obachten wir hier einen deutlichen Unterschied mit einem Faktor von 0,5. Das heißt, dass die Beeinträchtigung durch mechanische Belastung und Entlastung über die Zeit gesehen zu einer geringeren Änderung des Widerstandes führt, je öfter die gleiche Beanspruchung stattfindet. Obwohl in den mechanischen Signalen nicht zu erkennen ist, kommt es auch nach mehrfacher Belastung noch zu Bruch und Reaggregation des Rußnetzwerkes. Lediglich die Stärke dieser Änderungen nimmt mit der Zeit und damit mit der Zahl der Belastungszyklen ab.

Logische Konsequenz wäre die Durchführung einer Messreihe mit Wiederholungen der Multihysterese bis zu dem Zeitpunkt an dem sich der Widerstand nicht mehr von Zyklus zu Zyklus unterscheidet. Diese Messungen können allerdings aus Zeitgründen nicht mehr im Laufe dieser Arbeit durchgeführt werden.

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit Zunehmender Zyklenzahl kann aus weiteren Brüchen von noch nicht gebrochenen Füllstoff-Füllstoff-Bindungen kommen oder auch von Umlagerungen von Rußpartikeln oder kleineren Rußaggregaten und -agglomeraten. Dieses Verhalten soll Abbildung 7.9 graphisch veranschaulichen. Hierbei ist ein Rußnetzwerk nach der ersten Belastung zu sehen (links), welches in dem abgebildeten Probenabschnitt nur einen durchgängigen Leitungspfad zeigt. Die mittlere Graphik zeigt denselben Ausschnitt nach zusätzlicher mechanischer Belastung in Form von Dehnung. Die Rußagglomerate sind neu angeordnet und bilden neue Möglichkeiten für den Strom zum Durchfließen der Probe; die Leitfähigkeit nimmt zu. In der rechten Graphik sind die eben noch unverteilter Agglomerate teilweise gebrochen. Die kleineren Agglomerate können sich nun unabhängig von den großen Bruchstücken ebenfalls neu anordnen und neue Leitungspfade im System bilden.

Beide Erklärungen sind mögliche Ursachen für die weitere Erniedrigung des Widerstandes bei fortwährender Wiederholung der mechanischen Belastung. Auch eine Kombination aus beiden Reaktionen ist denkbar, aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht eindeutig nachweisbar.



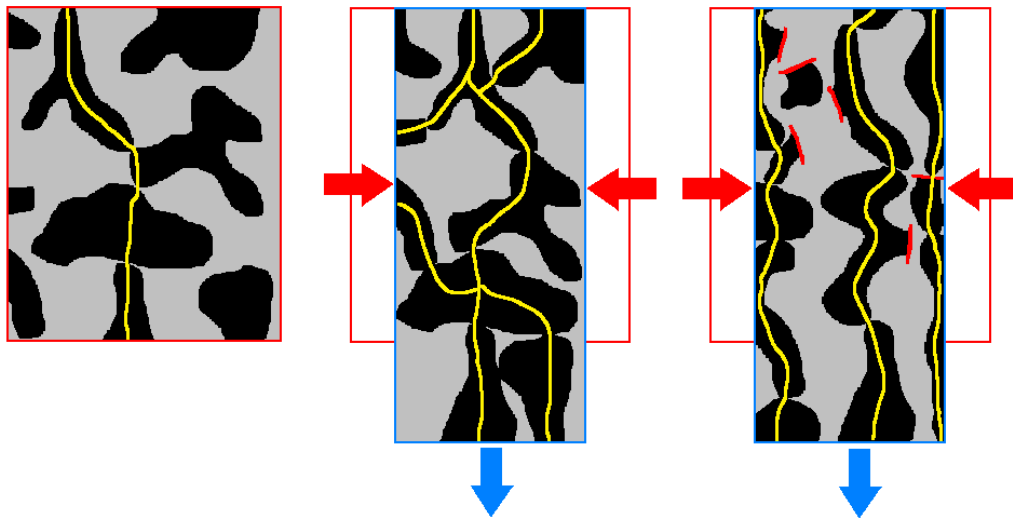


Abbildung 7.9: Ein unangetastetes Rußnetzwerk mit einem einzigen Leitungspfad (links) und zwei Beispiele eines Rußnetzwerks nach mechanischer Dehnung mit neu ausgebildeten Leitungspfaden (mitte und rechts).

### 7.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten wir zeigen, dass die Leitfähigkeit mit dem Füllgrad und dem Füllstofftyp eindeutig zusammenhängt. Je höher der Füllgrad oder je strukturierter der Ruß, desto leitfähiger wird die Mischung. Des Weiteren ist aus den oben genannten Resultaten deutlich geworden, dass ein Ruß mit einer höheren Struktur auch dann zu einer höheren Leitfähigkeit führt, wenn die Partikelgröße gleich gehalten wird.

Die Messung der Leitfähigkeit während Multihysterese-messungen hat gezeigt, dass im Vergleich zu den Ergebnissen der mechanischen Spannung die elektrische Leitfähigkeit sensibler für Änderungen im Füllstoffnetzwerk ist und auch dort noch deutliche Unterschiede in den Messergebnissen zeigt, wo die mechanische Spannung bereits keine Abweichungen mehr registriert.

Gleicher Füllgrad mit dem gleichen Ruß in unterschiedlichen Polymeren führt nicht zwangsläufig zu gleichen Widerstandswerten, da das Perkolationsverhalten abhängig vom Polymertyp ist.

Die Effekte der Probenvorbereitung sind stark abhängig vom Polymertyp, lassen sich aber auch von der Füllstoffstruktur und dem Füllgrad beeinflussen.

Die Auswertung der Hysterese-flächen zeigte einen deutlichen Unterschied zwischen dem zweiten und dem letzten (fünften) Zug wobei die Änderungen in Compounds mit dem Standardruß N550 deutlicher waren als jene mit dem aktiven Ruß EB247.



# Kapitel 8

## Systeme mit graphitiertem Ruß

Der Effekt des Füllstofftyps soll in diesem Kapitel mit Schwerpunkt auf die Oberflächenaktivität und deren Einfluss auf die Polymeranbindung und die Lückenabstände untersucht werden. Hierzu wurden neben den Standarduntersuchungen, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, auch die füllstoffspezifischen Parameter des Dynamischen Flokkulationsmodells und Dielektrikmessungen an Mischungen mit dem Standardruß N339 und dem oberflächenmodifizierten graphitierten Ruß N339g durchgeführt. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, unterscheidet sich der graphitierte Ruß N339g vom Standardruß N339 durch eine graphitierte Oberfläche. Diese wird erzeugt indem nach der Herstellung der Ruß in einer Inertgasatmosphäre erneut erhitzt wird, wobei sich die Dehydrierung und Carbonisierung des Rußes fortsetzt und somit die obersten Schichten zu Graphit werden. Das Zusammenwirken von Rußen mit defunktionalisierter Oberfläche und den ihm umgebenem Polymer ist immer wieder Thema der Forschung und wurde zum Beispiel von Wang und Wolf [138] und anderen [139–141, 141, 142] untersucht.

### 8.1 Grundcharakterisierung

Schon beim Einmischen des Rußes in Kautschuk zeigte sich, dass der graphitierte Ruß eine viel geringere Affinität gegenüber dem Polymer aufweist, als der Standardruß. Das Einmischen im Knetter gestaltete sich als sehr schwierig, wodurch die Füllstoffverteilung in der Polymermatrix nur schlecht gelang. Hierbei wurden nur Dispersionsgrade von 45 bis 76 % erreicht. Um eine akzeptable Rußverteilung zu gewährleisten wurden die Mischungen dieser Versuchsreihe alle auf der Walze hergestellt. Die so erhaltenen Dispersionsgrade lagen für N339g zwischen 83 und 97 %, dies bedeutet, dass lediglich 3 bis 17 % des Füllstoffs nicht makroskopisch dispergiert wurde. Diese Mischungen gelten somit als gut bis sehr gut.

Abbildung 8.1 zeigt eine zusammenfassende graphische Darstellung der Ergebnisse aus den Grundcharakterisierungsmethoden Shore A (schwarz), Rückprall (rot) und die aus

Zug-Dehnungsprüfungen gewonnene Bruchspannung (grün) und Bruchdehnung (blau). Auf der x-Achse sind die verschiedenen Mischungen jeweils paarweise, sortiert nach Polymertyp aufgelistet. Hierbei werden die Rußtypen in der abgekürzten Form N3 statt mit N339 dargestellt. Mischungen mit graphitiertem Ruß (jeweils rechts) sind mit einem *g* gekennzeichnet. Es wird deutlich, dass der graphitierte Ruß in allen Systemen in der Shore A Härte etwas niedriger liegt, als der Standardruß. Die Differenz ist gering, aber deutlich. Der Rückprall zeigt in den unterschiedlichen Polymersystemen unterschiedliche Tendenzen. In EPDM und in NR kommt es zu einer geringen (EPDM) und zu einer deutlichen (NR) Erniedrigung der Werte. Sowohl SBR als auch der NBR zeigen bei sehr niedrigen Rückprallwerten nur eine minimale Erhöhung der Messwerte für Mischungen mit graphitiertem Ruß. Die Bruchspannung sinkt für die Systeme EPDM, SBR und NR deutlich (um bis zu 6 MPa bei den SBR-Mischungen) und nimmt in NBR leicht zu (von 20 auf 21 MPa). Die Bruchdehnung ändert sich drastisch und verschiebt sich in jedem Polymer hin zu deutlich höheren Dehnungen. Eine detaillierte Auflistung der Messergebnisse findet sich in Tabelle 12.3 im Anhang.

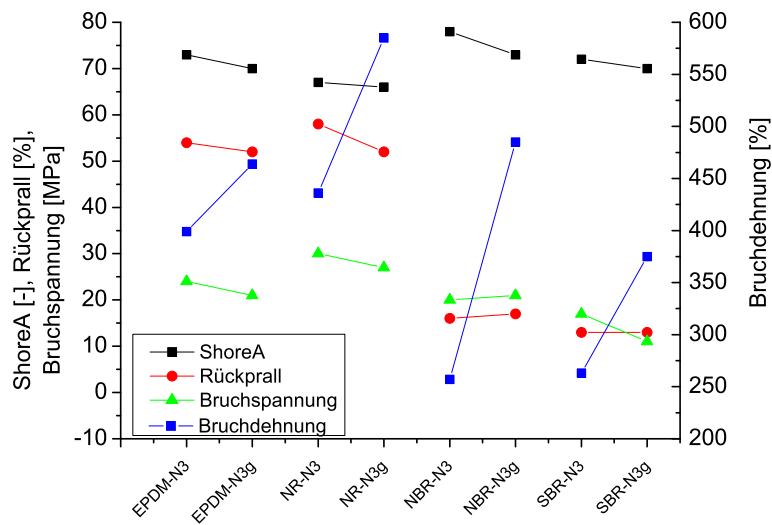


Abbildung 8.1: Grundcharakterisierung der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.

Abbildung 8.2 verdeutlicht noch einmal graphisch die unterschiedliche Verstärkungswirkung des graphitierten gegenüber dem Standardruß in den Zug-Dehnungskurven. In allen Versuchen verlaufen die Kurven der N339g Mischungen unterhalb der für N339, die Bruchspannung ist geringfügig und die Bruchdehnung deutlich erhöht, bis auf die EPDM-Mischung; hier ist lediglich die Bruchspannung bei gleicher Bruchdehnung herabgesetzt. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Füllstoffcluster des graphitierten Rußes eine schlechtere Matrixverstärkung bietet als die des N339. Die attraktive Wechselwirkung

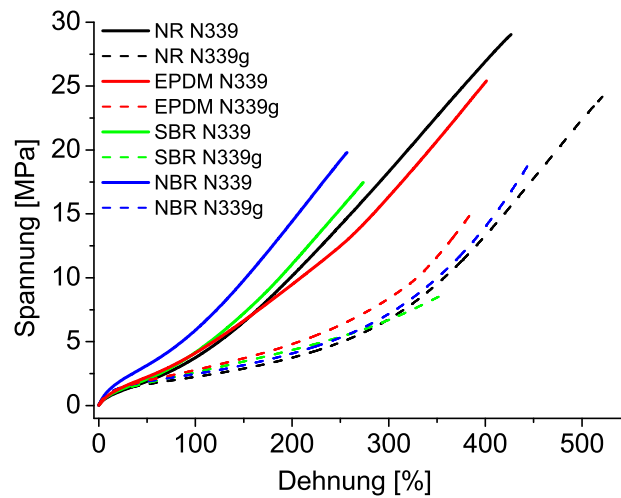


Abbildung 8.2: Zug-Dehnungskurven der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.

zwischen Rußoberfläche und Polymerkette ist durch die Defunktionalisierung stark beeinträchtigt und führt somit zu schwächeren Füllstoff-Polymer Bindungen im Vergleich zu N339.

Abbildung 8.3 zeigt Payne-Effekt Kurven (zur Theorie des Payne-Effekts siehe Kapitel 2.2.8). In diesen zeigen die graphitierten Systeme immer deutlich höhere Werte

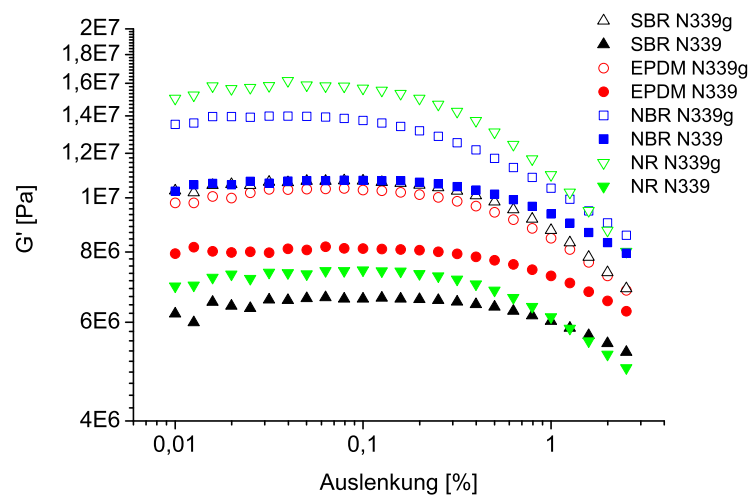


Abbildung 8.3: Dehnungsabhängigkeit des dynamischen Speichermoduls der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.

für den Speichermodul  $G'$  und einen früheren Abfall der Spannung, also einen frü-

heren Abfall der Spannung aus dem Plateau, als die N339 Systeme. Diese Ergebnisse bestätigen die zuvor gefundenen, da sie auf eine schlechtere Nanodispersion schließen lassen, was im Falle von N339g wegen der defunktionalisierten Oberfläche zu erwarten ist. Die schlechtere Polymer-Füllstoff-Kopplung führt zu einer höheren Festigkeit des Systems, was demnach nicht so hohe Auslenkungen unbeschadet überstehen kann als das Standardsystem. Dieses Ergebnis wird durch die folgenden Untersuchungen weiter bestätigt.

## 8.2 Weiterführende Untersuchungen

Bei Dielektrikmessungen kann man, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, Lückenabstände zwischen benachbarten Rußpartikeln durch Cole-Cole-Fits bestimmen. Die Abhängigkeit von Polymer- und Ruß-Typ ist in Abbildung 8.4 zu sehen. Die berechneten Lückenabstände sind Mittelwerte über die gesamte Probe und in Tabelle 8.1 aufgelistet. Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Potenzialen  $V_0$  berechnet, einmal mit 0,3 eV und einmal mit 0,2 eV. Der Wert von 0,3 eV für die Potentialbarriere wurde mittels TEM-Messungen an SBR-Ruß-Mischungen laut Fritzsche und Klüppel [93] validiert, jedoch war der frühere Standard 0,2 eV, daher wurden beide Berechnungen durchgeführt. In beiden Anpassungen ist zu sehen, dass Systeme mit graphitiierten Rußen kleinere Lückenabstände zeigen als jene mit unbehandeltem Ruß N339. Daraus kann geschlos-

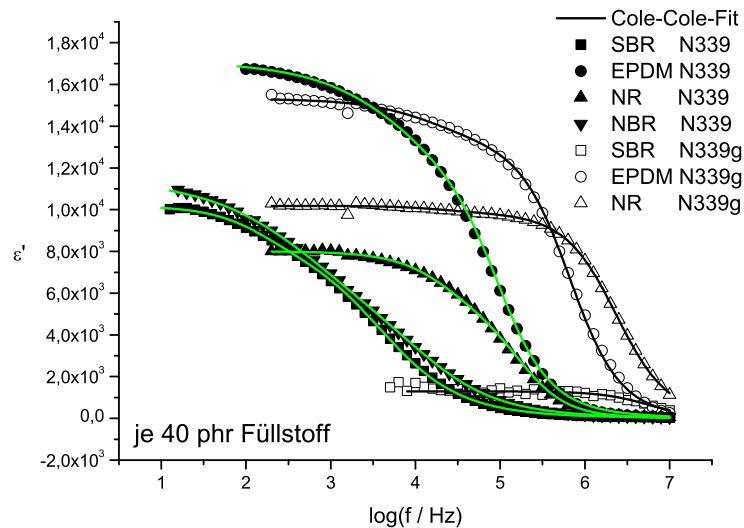


Abbildung 8.4: Realteil der Permittivität  $\epsilon'$  mit Cole-Cole-Fits

sen werden, dass die Interaktion zwischen Polymerketten und der defunktionalisierten Oberfläche behindert ist. Die Polymerketten haften nicht so stark an der Füllstoffo-

berfläche, was das Abgleiten der Ketten begünstigt (siehe hierzu auch [143, 144]). Dies

Lückenabstand	$\delta$ [nm]	$\delta$ [nm]	$\Delta\delta$ [nm]	$\delta$ [nm]	$\delta$ [nm]	$\Delta\delta$ [nm]
	N339	N339g		N339	N339g	
$V_0$ [eV]	0,3	0,3		0,2	0,2	
NR	3,22	2,44	0,78	3,90	2,94	0,96
EPDM	3,26	2,70	0,56	3,95	3,26	0,69
NBR	3,40	2,47	0,93	4,12	2,99	1,13
SBR	4,07	2,50	1,57	4,49	3,01	1,48

Tabelle 8.1: Lückenabstände für standard und graphitertem Ruß in verschiedenen Polymeren.

führt wiederum zu weniger Aggregatbruch beim Mischen, da Scherkräfte, die für Dispersion und Distribution des Füllstoffs verantwortlich sind, deutlich geringer ausfallen, was wiederum zu größeren, zusammenhängenden Rußclustern führt. Eine Bestätigung hierfür findet sich in der Anpassung der Multihysteresedaten mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell (siehe unten).

Eine weitere Information, die man aus den Lückenabständen bestimmen kann, ist die der Verträglichkeit. Vergleicht man die polymerspezifischen Lückengrößenunterschiede zwischen graphitertem und unbehandeltem Ruß, so zeigt sich, dass der geringste Unterschied (0,56 nm) bei EPDM, der größte (1,57 nm) bei SBR auftritt. Dieser Verträglichkeitsunterschied kommt auch in anderen Messungen zum Ausdruck. Zum einen kann man diese Tendenz schon in den Zug-Dehnungskurven erkennen, zum anderen werden sie in den folgenden Multihysteresemessungen deutlich.

Die mikroskopischen Materialparameter wurden durch Multihysteresetests, wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben, bestimmt. Vergleicht man die Multihysteresemessungen von Mischungen mit graphitertem und unbehandeltem Ruß (siehe Abbildung 8.5), so fällt auf, dass die maximale Spannung, die bei 100 % Dehnung erreicht wird, bei den Proben mit graphitierten nur halb so hoch ist, wie bei Mischungen mit Standardruß. Die Verstärkungswirkung des N339g ist demnach viel geringer als die des N339. Dieser Effekt ist in allen Polymersystemen zu beobachten und wurde bereits in den Zug-Dehnungsversuchen an S2-Stäben (siehe Abbildung 8.2 oben) deutlich.

Die mikroskopischen Materialparameter aus Tabelle 8.2 zeigen, dass beim Ersetzen von N339 durch N339g der Vernetzungsmodul  $G_c$  in allen Mischungen abnimmt. Dieser Effekt kann auf die schlechtere Anbindung des Polymers an die graphitierte Füllstoffoberfläche verstanden werden, welche zu einer Ablösung des Polymers bei hohen Dehnungen führen kann. Mit derselben Argumentation kann man begründen, dass die Anzahl an eingefangenen Verhakungen  $n$  und die Zugfestigkeit der ungeschädigten Bindungen  $s_v$

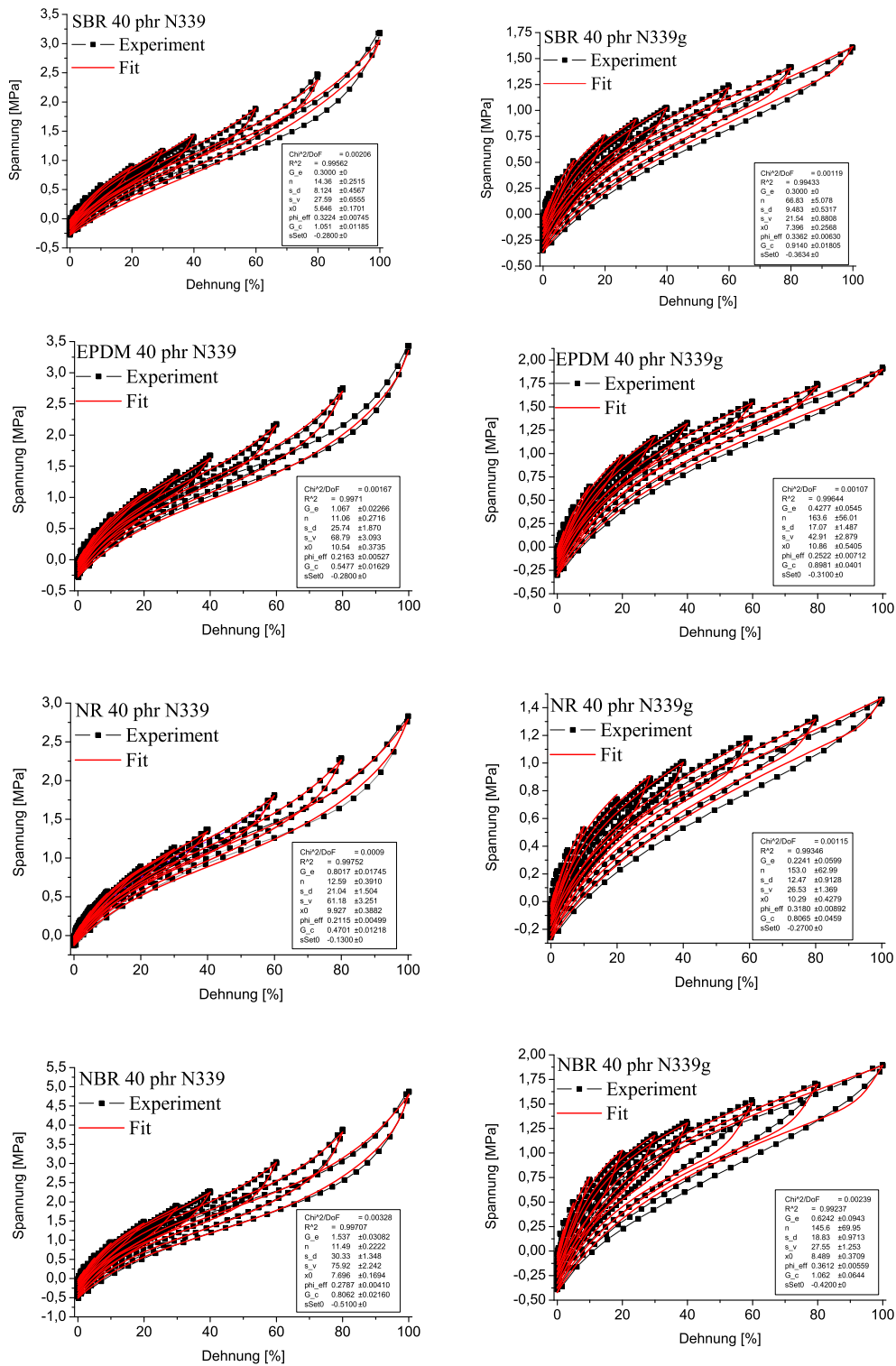


Abbildung 8.5: Multihysteresemessungen und Fits mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell an (links) 40 phr N339 und (rechts) 40 phr N339g in (von oben nach unten) SBR, EPDM, NR und NBR



in allen Polymersystemen zunimmt. Wenn die Anbindung des graphitierten Rußes an

40 phr	$G_c$ [MPa]	$G_e$ [MPa]	$n$ [-]	$s_d$ [MPa]	$s_v$ [MPa]	$x_0$ [-]	$\phi_{eff}$ [-]	$s_{Set0}$ [MPa]
S-N3	0,597	0,894	10	15	40	6,62	0,257	-0,28
S-N3g	1,013	0,157	103	9	21	7,39	0,351	-0,36
E-N3	0,548	1,067	11	26	69	10,54	0,216	-0,28
E-N3g	0,898	0,428	164	17	43	10,86	0,252	-0,31
N-N3	0,470	0,802	13	21	61	9,93	0,212	-0,13
N-N3g	0,807	0,224	153	12	27	10,29	0,318	-0,27
NB-N3	0,806	1,537	11	30	76	7,70	0,279	-0,51
NB-N3g	1,062	0,624	146	19	28	8,49	0,361	-0,42

Tabelle 8.2: Mikroskopische Materialparameter aus dem Dynamischen Flokkulationsmodell für N339 und N339g Systeme

das Polymer schwächer ist, lässt sich auch der höhere effektive Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  und die größere mittlere Clustergröße  $x_0$  für N339g erklären. Da es in diesem Fall zu weniger Aggregatbruch beim Mischen kommt, womit die Aggregate stabiler bleiben. Unter Belastung nimmt die Zugfestigkeit der geschädigten Bindungen  $s_d$  von N339g im Vergleich zu N339 zu. Eine denkbare Erklärung hierfür ist, dass durch die geringere Bindungsstärke der Polymerketten an den Ruß diese in den Füllstofflücken beweglicher sind, was die Reaggregation der Rußagglomerate begünstigt.

### 8.3 Leitfähigkeitsuntersuchungen

In den folgenden Experimenten wird das piezo-resistive Verhalten der Proben anhand von Leitfähigkeitsmessungen an Hantelproben geprüft. Bei diesen quasistatischen Messungen werden Multihysterese-messungen mit anschließender Relaxation auf verschiedenen Dehnungsstufen durchgeführt. Zunächst werden die Hantelprüfkörper auf eine Dehnung von 70 % gezogen und fünf Wiederholungszyklen folgen. Im Anschluss werden Relaxationsstufen wie in Kapitel 2.4.10 beschrieben durchgeführt. In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob ein genereller Zusammenhang zwischen mechanischer Belastung und elektrischer Leitfähigkeit gegeben ist und ob dieser durch das verwendete Polymer beeinflussbar ist. Eine Erweiterung erfährt die Messung durch das zusätzliche Verwenden eines Rußes mit graphitierter Oberfläche (N339g) der mit dem Standardruß N339 in Vergleich gesetzt wird.

Wie bereits weiter oben erläutert, ist der Ladungsträgertransport in rußgefüllten Kau-

tschukmischungen durch den Tunnelprozess über Lücken zwischen benachbarten Rußpartikeln limitiert [145]. In dieser Annahme ist der Leerraum zwischen Rußpartikeln mit verglastem Polymer gefüllt. Diese Polymerbrücken brechen unter Belastung (z.B. Zug) und reaggregieren unter Entlastung aufgrund einer entstandenen Verarmungszone, die zwischen den Partikeln entstanden ist. Das mechanische Verhalten konnte schon von Mullins [43, 146] auf eine Füllstoff-Füllstoff-Bindungsdynamik zurückgeführt werden. Das Zerbrechen der ursprünglichen Füllstoff-Füllstoff-Bindungen, die eine wesentlich größere Zugfestigkeit zeigen, als die reaggregierten Bindungen. Hierbei tragen beim Brechen und Reaggregieren von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen nur Beiträge mit positiver Dehnrate zur Clusterspannung bei [147–149].

Misst man nun den elektrischen Widerstand in Zug-Dehnungszyklen, erhält man ein elektrisches Signal, welches von allen drei Raumrichtungen bestimmt wird. Beim ersten Auslenken des Probekörpers auf 70 % Dehnung kommt zu einem vermehrten Bruch von Rußclustern in allen drei Raumrichtungen, was zu einem starken Anstieg des elektrischen Widerstandes führt (für Silikonkautschuke siehe [150]). Abbildung 8.6 zeigt dieses Verhalten anhand zweier NBR-Proben mit je 40 phr des Rußes N339 und des graphitierten Rußes N339g. Dargestellt ist der elektrische Widerstand  $R$  über die Zeit. Zu sehen ist die erste Auslenkung am starken Anstieg des Widerstandes die etwa bis zur Messzeit von 100 s reicht.

Bei Entlastung des Systems brechen Füllstoffcluster lateral zur Zugrichtung und reaggregieren in Entlastungsrichtung. Der Widerstand nimmt im Folgenden zyklisch zu und ab. Innerhalb von Relaxationsphasen nimmt der Widerstand immer ab, gleich ob die

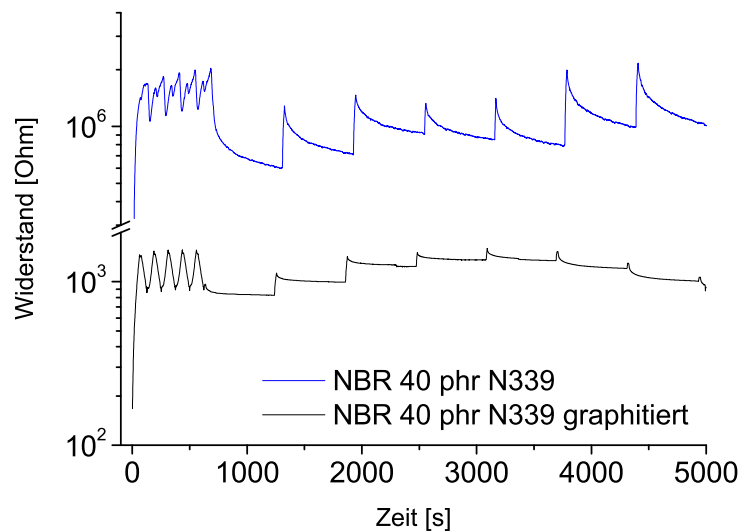


Abbildung 8.6: Relaxationsmessung an NBR mit N339 (blau) und N339g (schwarz).

Relaxationsstufe auf einem Aufwärtszyklus oder im Abwärtszyklus angefahren wird. In Abbildung 8.6 ist dies in den sieben Relaxationsstufen ab einer Messzeit von ca. 600 s in sieben Widerstandspitzen zu sehen. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass es im System zu einer verzögerten Reaggregation der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen kommt. Ob allerdings Reaggregation oder Bruch der dominante Prozess ist, ist stark vom Polymer- und vom Füllstofftyp abhängig.

Im Falle der hier gezeigten NBR-Mischungen liegt das Messergebnis des Widerstandes für N339 um drei Dekaden höher als die Kurve des graphitierten Rußes. Prüft man auch die Polymere EPDM, SBR und NR auf dieses Verhalten, so ist zu beobachten, dass auch diese ein ähnliches Ergebnis liefern. In den Systemen SBR, NR und NBR liegt die Leitfähigkeit der Systeme mit graphitierten Rußen wesentlich höher (kleinerer Widerstand) als die der unbehandelten Ruße. In EPDM liegen die zwei Messwerte nahe beieinander und überlappen sich teilweise. Eine Tendenz zur höheren Leitfähigkeit der Mischung mit N339 bei hohen Dehnungen ist erkennbar.

Abbildung 8.7 zeigt die spezifischen Widerstände in den vier unterschiedlichen Polymeren mit N339 und N339g während der fünf Vorzyklen bis 70 % Dehnung. Dieser Effekt kann nicht alleine auf gute oder schlechte Dispersion zurückgeführt werden, da diese stark unterschiedlich für die verschiedenen Systeme ausfallen. Eine hohe Dispersion des Füllstoffs in der Mischung führt im Allgemeinen zu einer deutlich besseren Leitfähigkeit der Probe. Es spricht allerdings für ein durchgängigeres Füllstoffnetzwerk, welches weit

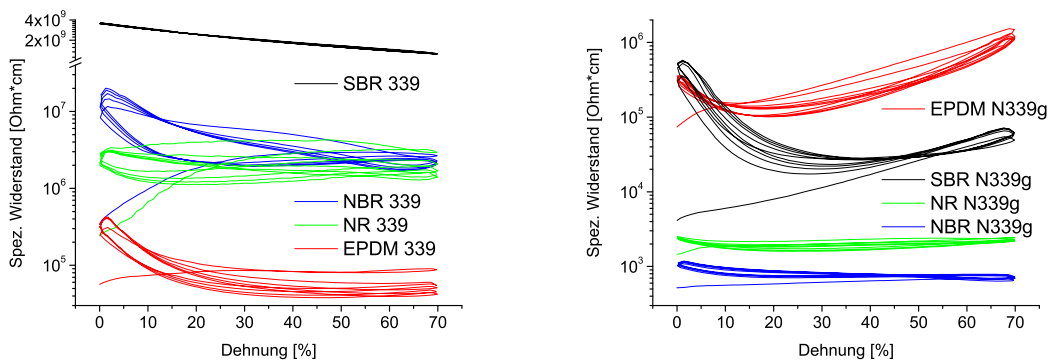


Abbildung 8.7: Spezifischer Widerstand  $\rho$  über der Dehnung  $\epsilon$  für alle acht Kombinationen mit N339 (links) und N339g (rechts) in den vier Polymeren SBR, NR, NBR und EPDM.

mehr perkolierte Pfade offeriert, als dies der Standardruß in diesen Polymeren bieten kann. Somit profitiert die Leitfähigkeit von einer defunktionalisierten Oberfläche des Rußes in jedem verwendeten Polymer.

Abbildung 8.8 zeigt Messungen des spez. Widerstandes für alle vier verwendeten Polymere (EPDM, NR, SBR und NBR) mit N339 und N339g, sowie Wiederholungsmes-

sungen des spez. Widerstandes und der mechanischen Spannung beispielhaft an EPDM mit 40 Teilen N339g, zu sehen in der unteren Zeile.

Eine deutliche Separation der SBR Probe mit 40 phr N339 (S-N339) von den anderen Polymeren mit dem gleichen Ruß ist im Graphen links oben zu sehen. Die Leitfähigkeit ist stark zurückgesetzt und am gleichförmigen Sägezahnmuster der Vorzyklen kann man erkennen, dass diese Probe keinen realen Einfluss der Dehnung auf die elektrische Leitfähigkeit zeigt. Dieser hohe Wert des spez. Widerstandes zeigt, dass hier die Leitfähigkeit nicht durch das Füllstoffnetz allein bewirkt wird. Die Relaxationsstufen zeigen des Weiteren ebenfalls kein typisches Relaxationsverhalten. Diese Messung wurde fünfmal wiederholt und ist reproduzierbar. Die gemessene Probenschwankung

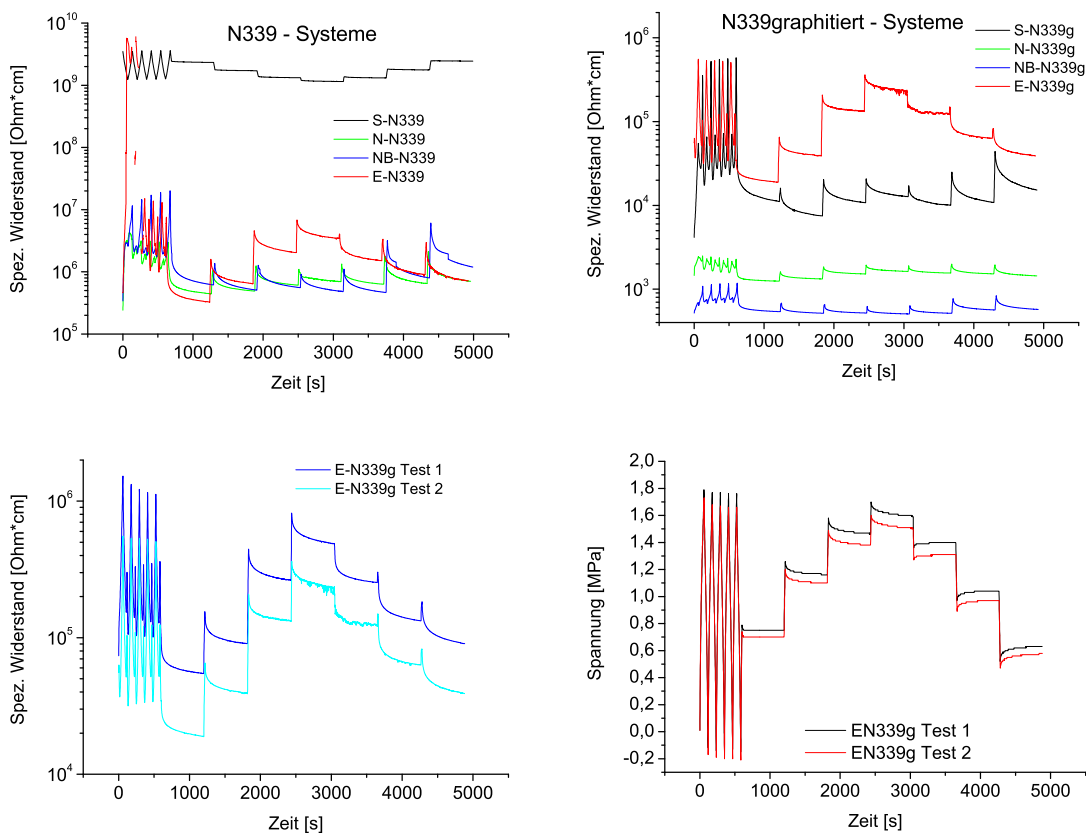


Abbildung 8.8: Messung des spezifischen Widerstandes an N339 (links oben), N339g (rechts oben) in EPDM, NR, SBR und NBR. Wiederholungsmessungen an EPDM mit 40 phr N339g elektrisch (links unten) mechanisch (rechts unten).

ist sehr gering, was auf einen Effekt aus der Mischungsherstellung ausschließen lässt. Die Dispersion der Mischung mit 83 % ist als mittelmäßig zu bewerten und somit für einen weiteren Gebrauch zugelassen und unterscheidet sich nicht von den Dispersionswerten der Mischungen E-N339g, N-339g und NB-N339. Da in diesen Proben keine so signifikant anderen Werte gemessen wurden, kann der Einfluss der Dispersion auf diese

Messung ausgeschlossen werden.

Die NR und die NBR Proben zeigen kontinuierliche Messwerte mit deutlichen Relaxationsverläufen die sich in weiten Teilen in einem höheren Leitfähigkeitsbereich abspielen, als die Signale der Vorzyklen. Des Weiteren liegen die Messwerte dieser zwei Polymer-systeme eng beieinander. Eine leichte Zunahme der absoluten Werte des spezifischen Widerstandes in den Relaxationsstufen ist mit zunehmender Zahl deutlich zu sehen. Hierbei nimmt der Widerstand für die NBR-N339-Probe in den Stufen 20, 40, 60 und 70 % in Aufwärtsrichtung leicht ab und in den anschließenden Stufen 60, 40 und 20 stark zu (blaue Kurve). In der NR-N339-Probe nimmt der spez. Widerstand mit jeder Relaxationsstufe systematisch zu (grüne Kurve). Für beide Polymere sind diese Effekte auch in den Messungen mit graphitierten Proben zu sehen, jedoch etwas schwächer.

Die EPDM Probe zeigt eine sehr starke Streuung der Leitfähigkeit im Bereich der Vordehnung 0-600 s (siehe Abbildung 8.8 links oben), was ein Hinweis auf die Perkolationschwelle im System darstellt. Hierbei ist die vollständige Perkolation des Füllstoffs N339 mit nur 40 phr in EPDM anscheinend noch nicht hinreichend durchlaufen. Zudem zeigt sich ein deutlicher dehnungsstufenabhängiger Effekt in den Relaxationsstufen. Hierbei ist zu erkennen, dass der spezifische Widerstand im Aufwärtszyklus mit jeder Relaxationsstufe steigt und bei abnehmenden Stufen ebenfalls im Startwert der Relaxation abnimmt. Eine derartige Zunahme des spez. Widerstandes mit zunehmender Dehnung konnte schon in den Untersuchungen zum Einfluss des Füllstofftyps auf die Leitfähigkeit in Kapitel 6.1 beobachtet werden. Die Messungen zeigen, dass der beobachtete Effekt nur mit dem Füllstoff N339 vorkommt. Untersuchungen von EPDM gefüllt mit N550 oder EB247 zeigen diesen Effekt nicht. Warum es zu so einem Verhalten kommt, kann nur auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die gute Kompatibilität von EPDM mit N339 sorgt für eine bessere Reaggregation und damit zu einem sehr starken Füllstoffeffekt in diesem Polymer.

Es zeigt sich allerdings auch, dass EPDM Proben den größten Streuungen unterliegen (siehe Abbildung 8.8 links unten). Im Gegensatz hierzu ist die Probenschwankung der NBR Proben mit N339g so gering, dass die Abweichung im elektrischen Signal nicht sichtbar ist und die beiden Messung in weiten Teilen deckungsgleich bleiben.

## 8.4 Zusammenfassung

In den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen haben wir gesehen, dass eine defunktionalisierte Oberfläche des Füllstoffs zu starken Einschränkungen in der Verarbeitbarkeit führt, da sich dieser Ruß nicht im Innenmischer einmischen lässt. Eine Compoundierung auf der Walze ist möglich und gelingt für die unterschiedlichen Po-

lymere EPDM, SBR, NR und NBR unterschiedlich gut bis sehr gut (Dispersionsraten zwischen 83 und 97 %).

Anhand der physikalischen Grundcharakterisierung und erweiterten Messungen Dielektrik, Multihysterese und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit konnte gezeigt werden, dass Proben mit graphitiertem Ruß eine deutlich schlechtere Polymer-Füllstoff-Kopplung aufweisen. Folglich sind die Lückenabstände in Systemen mit N339g geringer, die Verstärkungswirkung herabgesetzt und die Clusterung des Rußes begünstigt.

Es konnte des Weiteren gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit mit dem Polymer- und dem Füllstofftyp eindeutig zusammenhängt. Die Resultate machen deutlich, dass der Ruß N339g mit seiner defunktionalisierten Oberfläche zu einer höheren Leitfähigkeit führt.

# Kapitel 9

## Relaxationsmessungen

In diesem Kapitel befassen wir uns mit der Untersuchung des asymptotischen Verhaltens der elektrischen und mechanischen Messungen in der Relaxation. In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass ein System welches einer zyklischen Deformation unterzogen wird, sowohl im Polymernetzwerk als im Rußnetzwerk stark in Anspruch genommen wird. In den nun folgenden Untersuchungen des Relaxationsverhaltens soll das Langzeitverhalten eines Systems untersucht werden, welches nach einer Belastung keine weitere Verformung erfährt. Hierbei steht die Annahme im Vordergrund, dass eine Probe, der man nach einer zyklischen Belastung in Form einer mechanischen Deformation einen längeren Zeitraum von 10 min zum Erholen gibt, einen deutlichen Effekt auf das Netzwerkverhalten zeigt. Es soll elektrisch und mechanisch geprüft werden, in welcher Form und mit welchen globalen Zusammenhängen sich die Relaxation des Polymersystems auf das in ihr enthaltene Rußnetzwerk auswirkt. Die Vermutung liegt nahe, dass das Relaxationsverhalten direkt von der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung abhängt und somit eine Variation von Ruß- oder Polymertyp sich direkt auf die Relaxationsstärke auswirkt. Hierbei werden die einzelnen Relaxationsstufen der in Kapitel 2.4.10 beschriebenen Messungen mit einer Exponentialfunktion angepasst. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Ansätze für die mathematische Anpassung der experimentellen Kurven verwendet, welche in Kapitel 2.4.10 vorgestellt wurden. In der ersten wird eine komprimierte Exponentialfunktion verwendet um die Relaxationszeit  $\tau$  zu erhalten. In der zweiten Anpassung werden aus einer zusammengesetzten Exponentialfunktion die Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  bestimmt.

Gummi ist ein isolierender Werkstoff, daher lässt die Zunahme der Leitfähigkeit auf eine Bewegung der Füllstoffcluster im Polymernetzwerk schließen. Die Auswertung der Relaxationsstärken erfolgte für die Vergleichsmessungen von N550 und EB247 in NR, für die Konzentrationsreihe von N339 in EPDM, sowie für die Vergleichssysteme von je 40 phr graphitiertem N339 und dem Standardruß N339 in NR, SBR, EPDM und NBR (siehe Tabelle 9.1). Somit werden die Bereiche Füllstoffkonzentrations-, Füllstoffstruktur-,

	Struktur		Oberflächen- energie		Konzentration
	N550	EB247	N339g	N339	N339
	phr	phr	phr	phr	phr
NR	50	50	40	40	-
EPDM	-	-	40	40	0 25 35 45 50 60 70
SBR	-	-	40	40	-
NBR	-	-	40	40	-

Tabelle 9.1: Variation von Füllstofftyp, Oberflächenaktivität, Polymertyp und Füllstoffmenge.

Oberflächenenergie und Polymertypvariation untersucht.

In den beiden Graphen der Abbildung 9.1 ist eine einzelne Relaxationsstufe dargestellt. Hier handelt es sich bei der Messung um den spezifischen Widerstand (oben) und die mechanische Spannung (unten, jeweils schwarze Symbole) der 40 % Dehnungsstufe im Abwärtszyklus mit einer mathematischen Anpassung durch die komprimierte (rote Linie) und die zusammengesetzte (grüne Linie) Exponentialfunktion. Bei diesem Vergleich wird zum einen deutlich, dass die Qualität der mechanischen und elektrischen Messungen unterschiedlich ausfallen. Die Messung des elektrischen Signals (oben) ist in der Regel gleichmäßig, weist keine großen Sprünge im Datenpunkteverlauf auf und ist dadurch gut für einen Fit geeignet. Die meisten Daten der mechanischen Messungen weisen deutliche Sprünge in den Spannungswerten auf, siehe unterer Graph. Diese kommen aus der Messgenauigkeit des Kraftaufnehmers der Apparatur und sind nicht auf das Materialverhalten zurückzuführen.

Konsequenterweise wurden für die Interpretation der Ergebnisse der Relaxationsmessungen nur Systeme betrachtet, bei denen die Ergebnissprünge klein genug für eine Anpassung waren. Des Weiteren wurden nur Proben die oberhalb der Perkolationschwelle lagen berücksichtigt, da nur diese elektrisch leitfähige Testkörper bilden. In der Konzentrationsvariation von EB247 in NR sind dies Mischungen ab einem Füllstoffgehalt von 50 phr.

Eine weitere Information die wir aus den in Abbildung 9.1 dargestellten Graphen entnehmen können ist die Qualität der mathematischen Anpassungen. Deutlich sind die Unterschiede zu der experimentellen Messung zu sehen. Die rote Kurve zeigt das Ergebnis der Anpassung nach Gleichung 2.31 mit der komprimierten Funktion. Die Anpassung trifft das Experiment genau und folgt ihr auch im Knick zur Langzeitrelaxation sehr gut. Die grüne Kurve resultiert aus der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion (Gleichung 2.32) und trifft die experimentelle Kurve sehr gut, jedoch liegt sie in einigen Bereichen nicht ideal über dem Experiment. Speziell der Übergang



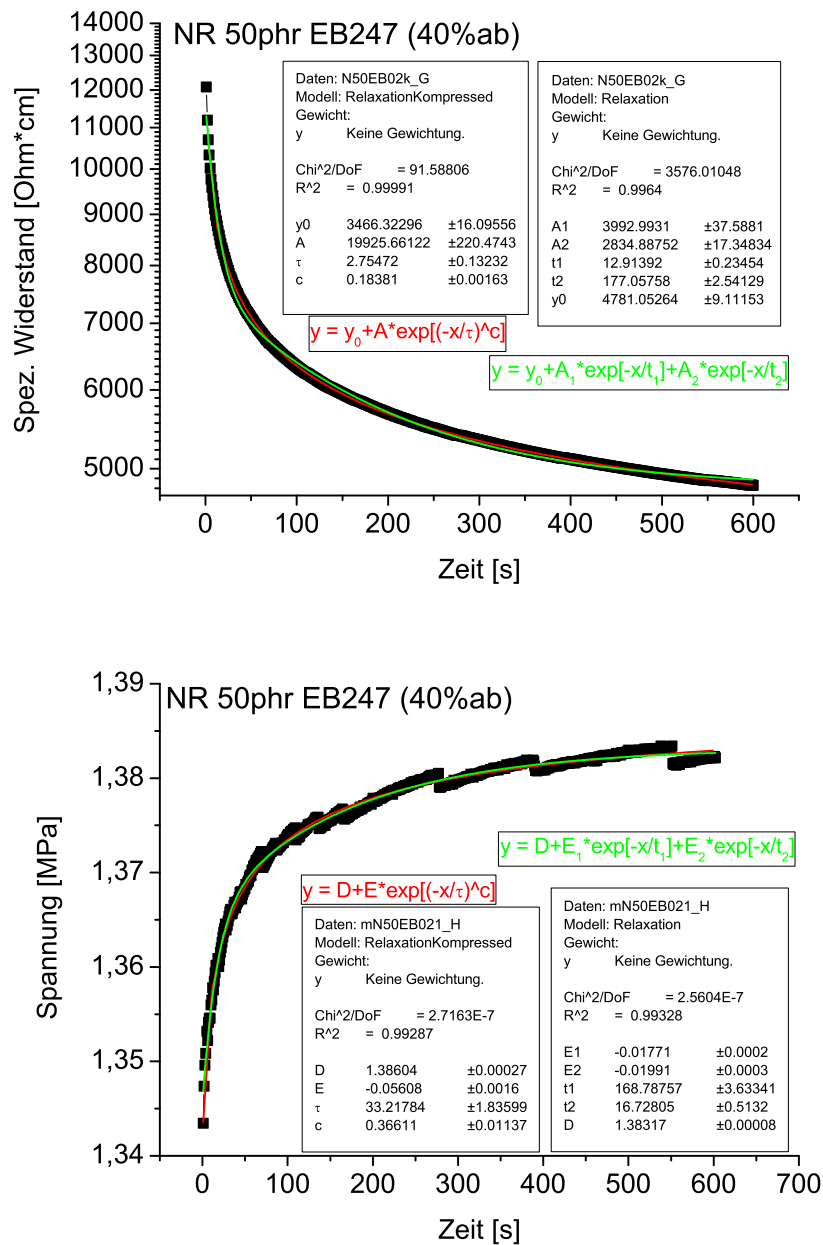


Abbildung 9.1: Beispiel je einer Relaxationszeitauswertung am elektrischen (links) und am mechanischen Signal (rechts).

von Kurzzeit- zur Langzeitrelaxation wird zu scharf und es kommt zu einem deutlichen Knick in der Kurve.

Während im elektrischen Signal (obere Kurve) eindeutig die Anpassung mit der komprimierten Funktion (rot) dem Messergebnis besser folgt, ist es in der mechanischen Messung nicht genau zuzuordnen. Das sprunghafte Verhalten dieser Messungen erlauben keine allgemeine Aussage darüber welche Anpassung besser am Ergebnis liegt.

In Abbildung 9.2 sind die Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  der elektrischen Messungen für N550 und EB247 gefüllte NR Mischungen über der entsprechenden Dehnungsstufe der Relaxationsschritte dargestellt. Um einen Überblick über den Einfluss der Proben-schwankung auf die Relaxationszeiten zu gewinnen, wurden für jeden Füllgrad von 50, 60 und 70 phr drei Proben vermessen (schwarz für 70 phr, rot für 60 phr und grün für 50 phr). Zunächst kann man erkennen, dass eine klare Trennung zwischen den Relaxationsprozessen  $t_1$  und  $t_2$  vorliegt. Für alle Proben sieht man einen schnellen Prozess ( $t_1$  offene Symbole) um die 20 s und einen verzögerten, langsameren Prozess ( $t_2$  geschlossene Symbole), der bei etwa 200 s liegt. Wie man sieht, hat die Probenschwankung einen

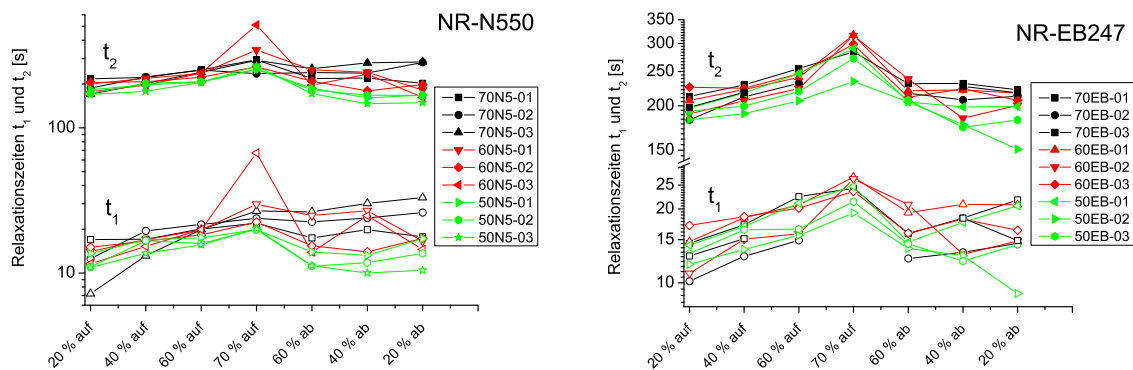


Abbildung 9.2: Probenschwankung der Ergebnisse der Relaxationszeitauswertung des elektrischen Signals am Beispiel von N550 gefülltem NR in den Konzentrationen 50, 60 und 70 phr (links). Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  für EB247 gefüllte NR Proben (rechts).

sehr deutlichen Effekt auf die Relaxationszeiten. Dennoch ist eine leichte Tendenz in den Relaxationszeiten für die unterschiedlichen Füllgrade zu erkennen. Je niedriger der Füllgrad desto schneller der Relaxationsprozess, sowohl in der Kurzzeitrelaxation  $t_1$  als auch in der Langzeitrelaxation  $t_2$ . Dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel eingehender untersucht.

Der Effekt lässt sich durch die größere Anzahl an Füllstoff-Polymer-Bindungen erklären, die in einem System mit höherem Füllgrad ausgeprägter ist, als in einem System mit weniger Füllstoff. Die Füllstoff-Polymer-Kopplung ist fester als die Polymer-Polymer-Wechselwirkung und daher auch langsamer. Die stark behinderten Polymerketten an der Rußoberfläche, die sich in einem glasähnlichen Zustand befinden, reagieren zeitlich verzögert auf die mechanische Belastung des Probekörpers.

In beiden Graphen kann man einen Dehnungsstufenabhängigen Effekt erkennen. In beiden Systemen nehmen die Relaxationszeiten mit zunehmender Dehnung ebenfalls zu. Die Relaxationszeiten fallen dann mit der ersten niedrigeren Dehnung (60 % abwärts) deutlich ab und bleiben dann etwa konstant, wobei bei den 70 phr N550-Messungen eine weitere leichte Erhöhung der Werte zu vermuten ist. Die Ergebnisse streuen jedoch

im Bereich der Abwärtszyklen deutlich stärker als in den vorangegangenen Stufen. Die geringste Probenschwankung erzielt man in den Messstufen von jeweils 60 % Dehnung und zwar sowohl in Aufwärts- als auch in Abwärtsrichtung.

Da die Messungen der mechanischen Spannung, wie im unteren Graphen in Abbildung 9.1 zu sehen ist, mehrere Sprünge aufweisen, beziehen sich die folgenden Relaxationsauswertungen in den Kapiteln 9.2 und 9.3 immer auf das elektrische Signal, weil das in einem großen Probenbereich glatte, verlässliche Anpassungen liefernde Kurvenverläufe zeigte.

## 9.1 Konzentrationsvariation von N339 in EPDM

Im vorliegenden Abschnitt wird der Einfluss einer systematischen Füllstoffkonzentrationsvariation von 0 bis 70 phr Ruß N339 in EPDM auf das Relaxationsverhalten untersucht. Die Auswertung ist, wie in allen Relaxationsmessungen, nicht für alle Konzentrationen möglich, da zumindest die elektrische Leitfähigkeit nur an Proben gemessen werden kann, die oberhalb der Perkolationschwelle liegen und selbst hier kann es während der Messung zum Verlust des Widerstandssignals kommen. Lücken im Signal können entstehen, wenn sich eine Probe nahe der Perkolationschwelle befindet, oder es während der Messung zu Kontaktproblemen kommt. Die mechanischen Prüfungen können über alle Füllstoffkonzentrationen hinweg durchgeführt werden. Es kann jedoch auch hier zu Relaxationsstufen kommen, die nicht ausgewertet werden können, da manche Messungen so geringe Spannungsänderungen zeigen, dass die verwendete Kraftmessdose an ihre Grenzen stößt. Hierbei kommt es bei einigen Messungen zu einem Sprung im Signal, wie auch in Abbildung 9.1 unten bereits gezeigt wurde. Relaxationsstufen, die viele oder sehr große Sprünge aufwiesen, wurden nicht ausgewertet und erscheinen nicht in den zusammenfassenden Graphen (in der Regel deutlich zu erkennen an der Lücke, die sie hinterlassen). Die Auswertung erfolgte mit der in Kapitel 2.4.10 vorgestellten Methoden einer komprimierten und einer zusammengesetzten Exponentialfunktion.

Abbildung 9.3 zeigt die Relaxationszeiten  $\tau$  des elektrischen Signals der Konzentrationsvariation von N339 in EPDM. In der linken Darstellung sind die Ergebnisse der Anpassung durch die komprimierte Exponentialfunktion dargestellt und in der rechten Abbildung sind die Ergebnisse der zusammengesetzten Funktion zu sehen. Die Relaxationszeit  $\tau$  liegt für EPDM mit N339 in der Konzentrationsvariation recht gut zusammen zwischen 10 und 300 s, es gibt keine Werte, Konzentrationen oder Dehnungsstufen, die sich relevant von den anderen unterscheiden würden. Bei dieser Auftragung kann man trotz der großen Messwertschwankung einen Einfluss der Dehnungsstufe auf die Relaxationszeit erkennen. Mit zunehmender Dehnung (20auf bis 70auf) wird  $\tau$  größer und

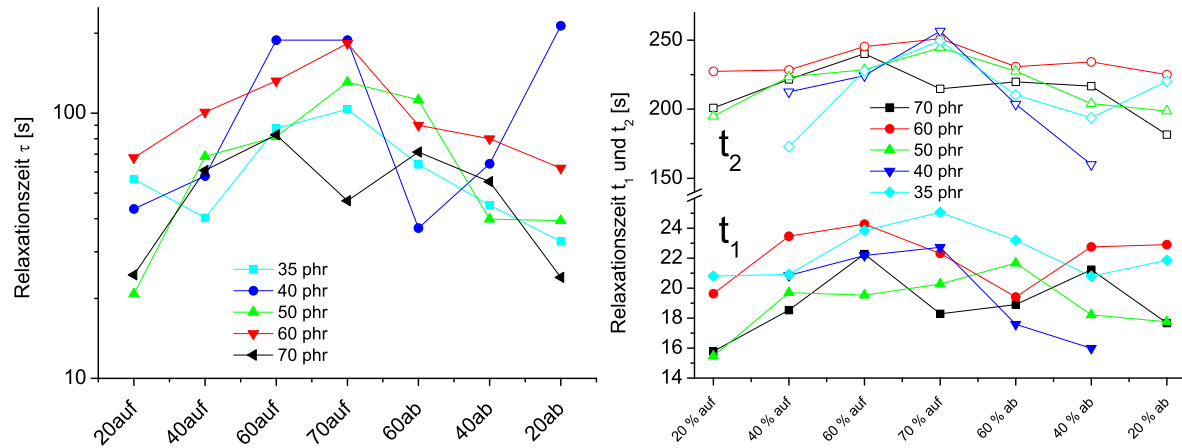


Abbildung 9.3: Resultierende Relaxationszeiten aus Anpassung des elektrischen Signals der Konzentrationsvariation des N339 in EPDM, mit der komprimierten (links) und mit der zusammengesetzten (rechts) Exponentialfunktion.

nimmt mit sinkender Dehnung (60ab bis 20ab) ab. Die Dehnungsstufe *40auf* zeigt eine sehr systematische Zunahme der Relaxationszeit mit zunehmender Füllstoffkonzentration (außer 70 phr, hellblaue Kurve) und eine anschließende Abnahme, jedoch ist dieser Effekt wahrscheinlich reiner Zufall, betrachtet man die erhebliche Signalschwankung. Durch die immense Probenschwankung kann hier der Effekt der Füllstoffkonzentrationsabhängigkeit nicht eindeutig bestätigt werden. Die 70 phr Probe liegt im unteren Mittelfeld und bekleidet in drei von sieben Fällen die unterste Position, wobei die 60 phr Probe zumindest in den Aufwärtszyklen weit oben liegt. Die 40 phr Probe zeigt starke Schwankungen und ist ohne klaren Trend.

Die zwei Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  in der rechte Graphik zeigen sehr ähnliche Trends. Zunächst kann man erkennen, dass es zu einer deutlichen Separation der zwei Relaxationszeiten kommt. Ein leichter Aufwärtstrend ist in dieser Auswertung ebenfalls bei beiden Relaxationszeiten bis zur maximalen Dehnung zu finden. Hierbei ist zu beachten, dass die Kurvenverläufe von  $t_1$  und  $t_2$  für eine Probe ähnlich aber nicht gleich verlaufen. In den Ergebnissen der Langzeitrelaxation  $t_2$  liegt das Maximum der Relaxationszeit bei 70 % Dehnung, bei der Kurzzeitrelaxation streut das Maximum jedoch um die maximale Dehnung. Die 35 und 40 phr Proben erreichen ihren höchsten Wert bei 70 % Dehnung, die 50 phr-Probe bei 60 % ab und die 60 und 70 phr-Proben durchlaufen ihr Maximum bei 40 % auf. Eine übergeordnete Systematik in den Rußkonzentrationen ist auch in dieser Auswertung nicht zu finden. Die Konzentrationen wechseln sich in ihrer Reihenfolge ab, wobei die 60 phr-Probe, wie auch schon bei der Auswertung nach  $\tau$ , in beiden Relaxationszeiten weit oben angesiedelt ist.

Abbildung 9.4 zeigt die Relaxationszeit  $\tau$  gewonnen aus den mechanischen Daten. Deutlich zu sehen ist der starke Anstieg in der Relaxationszeit bis zur maximalen Dehnung

von 70 %. Der anschließende Abfall zur Stufe 60 % ab, den wir bereits im elektrischen

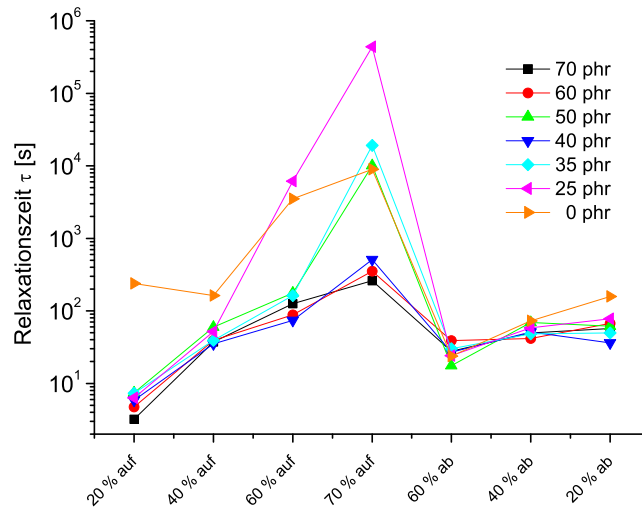


Abbildung 9.4: Relaxationszeit  $\tau$  aus Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion an die Ergebnisse der mechanischen Messung der EPDM Konzentrationsvariation mit N339.

Signal gesehen haben, wiederholt sich hier, jedoch kann man hier einen eindeutigen Anstieg mit den kommenden Stufen in  $\tau$  beobachten.

Um besser verstehen zu können was in der Probe vor sich geht, betrachten wir zunächst alle anderen Parameter aus den unterschiedlichen Auswertemethoden.

Abbildung 9.5 zeigt die logarithmische Darstellung der Parameterauswertung des mechanischen (links) und des elektrischen Signals (rechts) der Konzentrationsvariation von N339 in EPDM im Vergleich. Mechanische Spannung und elektrische Leitfähigkeit wurden gleichzeitig an derselben Probe gemessen und anschließend mit der gleichen Methode ausgewertet.

Der Verschiebungsfaktor  $A$  zeigt für das mechanische Signal (Abbildung 9.5 links oben) eine sehr deutliche systematische Zunahme mit steigender Füllstoffkonzentration. Die ungefüllte EPDM-Probe (E00N3-mech, orange) liegt in allen Dehnungsstufen unterhalb der gefüllten Proben. Je höher die N339-Konzentration desto enger verlaufen die Kurven, die 50 und 60 phr gefüllten Proben überlagern sich gar. Während des Aufwärtszyklusses steigt der Wert des Verschiebungsfaktors in allen Konzentrationen deutlich und überschreitet ein Maximum bei einer Dehnung von 70 %. Anschließend kommt es mit sinkender Dehnung zu einem immer geringerem Faktor  $A$ . Dieses Verhalten zeigt auch die orangefarbene Kurve *E00N3 – mech*, diese Probe enthält keinen Füllstoff.

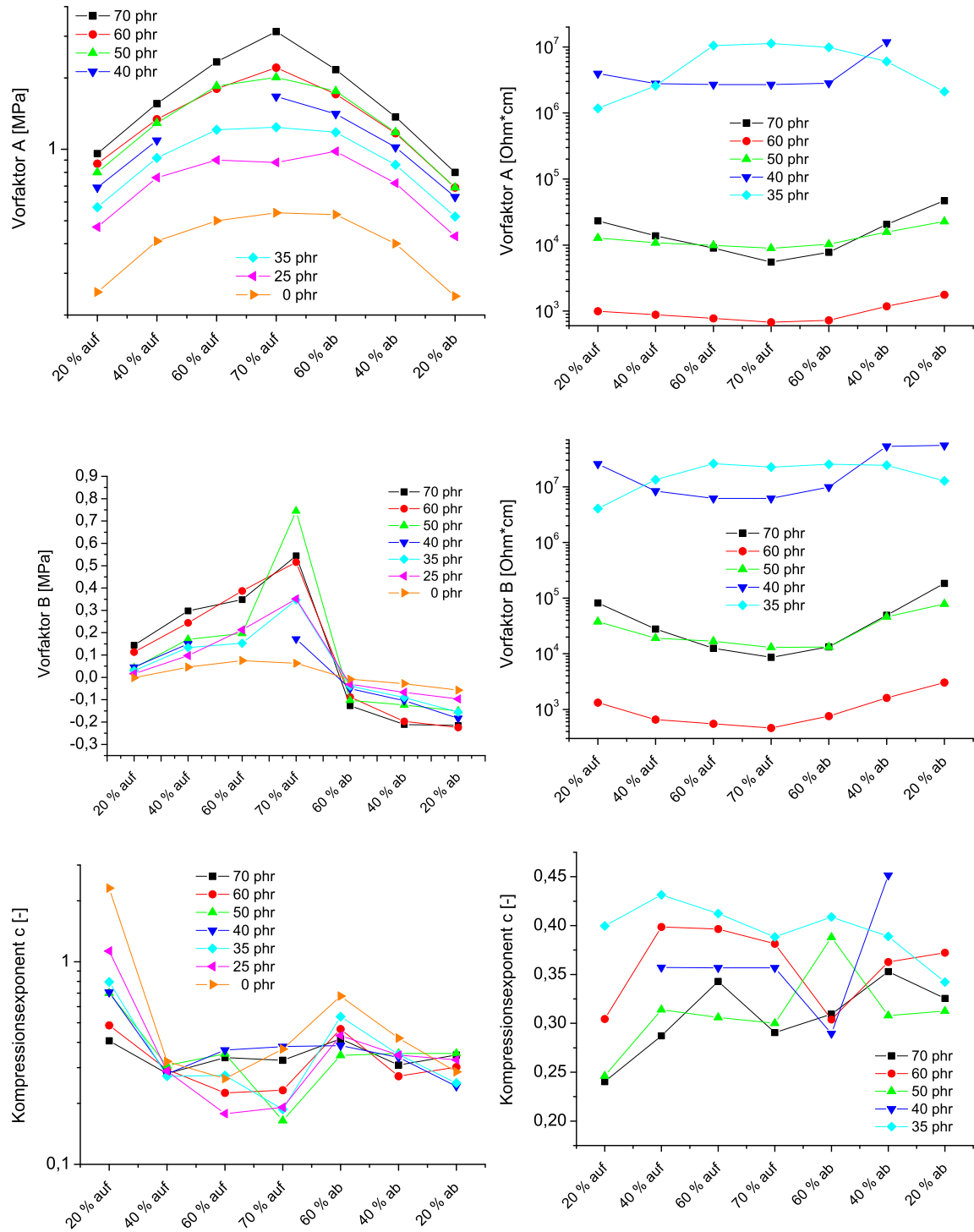


Abbildung 9.5: Ergebnisse der Anpassung (komprimierte Exponentialfunktion) an das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal der Relaxationsmessungen an EPDM mit variierenden Anteilen an N339.

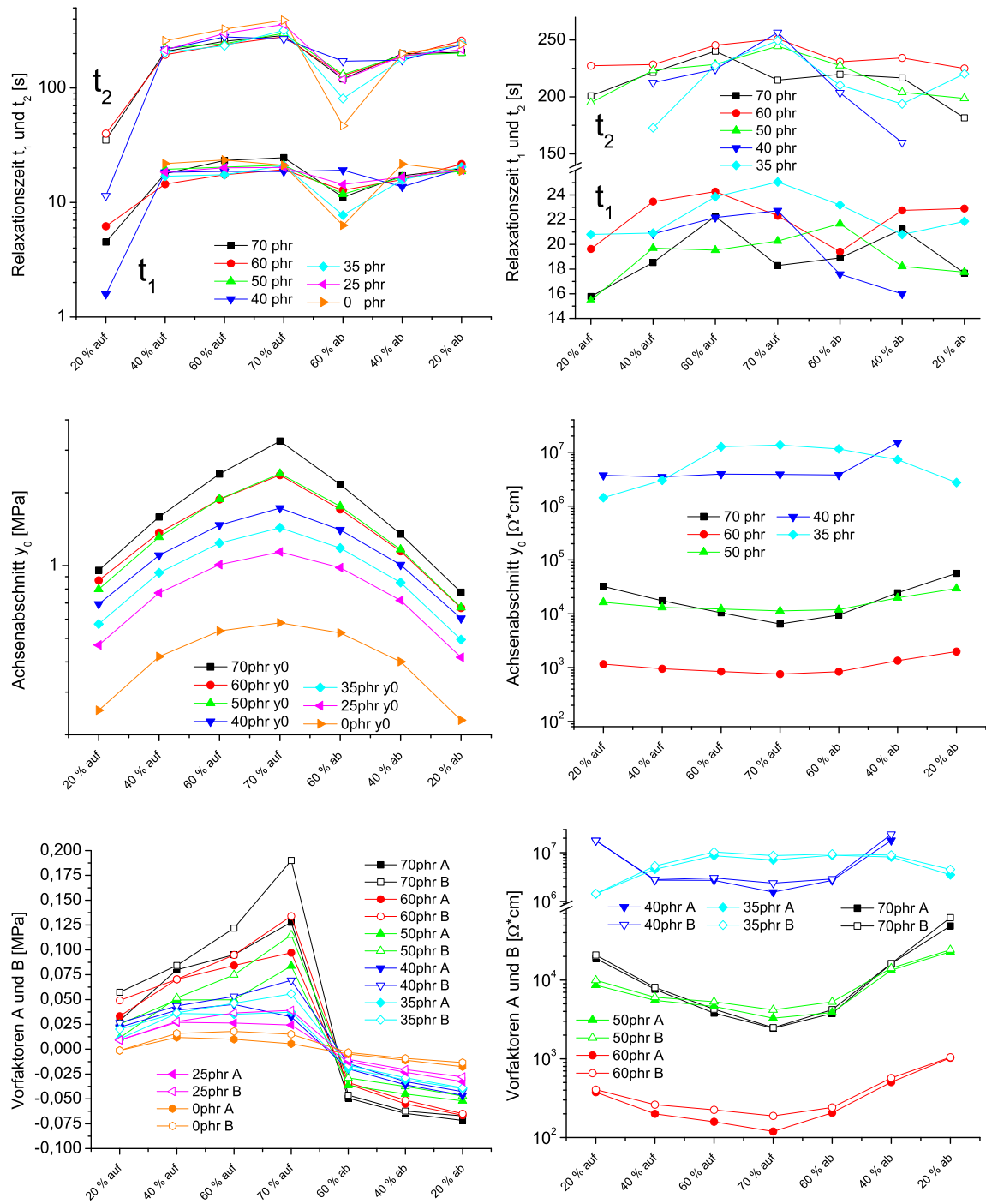


Abbildung 9.6: Parameter der Anpassung (zusammengesetzte Exponentialfunktion) an das mechanische (links) und das elektrische Signal (rechts) der Relaxationsmessungen an EPDM mit N339.



Bei den Systemen mit einem Füllstoffanteil unterhalb der Perkolationschwelle liegt der Verschiebungsfaktor zwar höher, zeigt aber keine deutlichen Unterschiede zu dem ungefüllten System. Die Füllgrade ab 40 phr hingegen zeigen bei großen Dehnungen einen deutlichen Verstärkungseffekt durch einen steileren Kurvenverlauf.

Somit zeigt die Anpassung durch den Parameter  $A$  der den Achsenabschnitt beim Nulldurchgang beschreibt und somit ein Maß für die Steilheit jeder einzelnen Kurve in einer Relaxationsstufe beschreibt, eine systematischen Zunahme der mechanischen Spannung mit zunehmendem Füllgrad in allen Dehnungsstufen.

Der Vorfaktor  $B$  (Abbildung 9.5 links Mitte) zeigt bei steigender Zugbelastung ein Ansteigen bis zur maximalen Dehnung. Nach durchlaufen der 70 % Dehnung fallen die Werte aller Füllgrade drastisch ab. Im ersten Abschnitt ist eine Systematik der Füllgrade zu erkennen. Die Füllgrade reihen sich innerhalb einer Dehnungsstufe in der Reihenfolge ihres Füllstoffgehalts auf. Niedrige Füllgrade haben kleinere, höhere Füllgrade höhere  $B$ -Werte (bis auf wenige Ausnahmen die auf Messfehler zurückzuführen sind). Nach dem Durchlaufen der maximalen Dehnung ist diese Reihung in umgekehrter Folge zu sehen; hohe Füllgrade erzeugen kleinere Werte als niedrige Füllgrade. In Folge der Abnehmenden Belastung kommt es zu dem Bekannten Hystereseeffekt, bei dem nun das belastete Material wieder in Richtung seiner Gleichgewichtslage relaxiert. In diesem Fall ist das die Richtung negativer  $B$ -Werte (siehe Abbildung 2.25). Somit ist die Reihung wieder ähnlich der die bei positiver Dehnrichtung beobachtet wurde, nur auf einer negativen Skala. Auffällig ist dennoch, dass diese Ergebnisse enger zusammen liegen und keine klare Steigung oder Gefälle zeigen. Eine bekannte Dehnung, also eine die das Material bereits durchlaufen hat, induziert einen viel geringeren Effekt auf das Material. Hierbei ist bemerkenswert, dass für die ungefüllte Referenzprobe der Vorfaktor fast gleich bleibt, was im Rahmen unsrer Vorstellung richtig ist, denn der Hauptteil dieses Effektes kommt durch das verstärkende Füllstoffnetzwerk.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Anfangsspannung bei niedrigen Dehnungen in Aufwärtsrichtung niedrig ist und mit steigender Dehnung zunimmt. Ab einer Dehnung von 60 % in Abwärtsrichtung kommt es zunächst zu einer Entlastung des Systems, da diese von einer höheren Dehnung von 70 % kommt. Mit zunehmender Verringerung der maximalen Probedehnung auf bis zu 20 % *ab*, was einer Gesamtdehnung von 120 % des ursprünglichen Probekörpers entspricht, kommt es zu einer systematischen Zunahme der Anfangsspannung im Relaxationsabschnitt. Dies kann auf die innere Bewegung der Polymerketten im Probekörper zurückgeführt werden, da diese bei einem Verfahren der Probe auf 20 % *ab* aktiv gestaucht werden muss. Die daraus resultierende Kraft ist entsprechend höher als die für die vorangegangenen Stufen der Abwärtsrichtung.

Der Kompressionsexponent  $c$  (Abbildung 9.5 links unten) streut besonders stark in der ersten Dehnung (20 % *auf*), bleibt sonst jedoch zwischen 0,15 und 0,50. Eine eindeutige



Korrelation mit Füllstoffvolumenbruch oder Dehnungsstufen sind nicht nachweisbar. Die Graphen der elektrischen Signale für Verschiebungsfaktor  $A$  und Anfangswiderstand  $B$  in Abbildung 9.5 (oben und Mitte) zeigen Gruppierungen der Füllstoffkonzentrationen. Hierbei liegen 35 und 40 phr N339 nahe beieinander, sowie die Füllgrade 50 und 70 phr. In Anbetracht der logarithmischen Darstellung und der Empfindlichkeit der elektrischen Messungen sind diese Kurven nicht eindeutig voneinander zu unterscheiden. Eine eindeutige Reihung der Füllgrade ist somit nur begrenzt möglich. Erkennbar sind jedoch höhere Werte für  $A$  und  $B$  für die niedrigen Füllgrade 35 und 40 phr um  $10^7 \Omega \cdot cm$ . Eine ungewöhnliche Aufspaltung wird bei den Füllgraden 50, 60 und 70 phr deutlich. 50 und 70 phr zeigen sehr ähnliche Werte in allen Dehnungsstufen und obwohl die Ergebnisse der 60 phr Mischung einem vergleichbaren Verlauf folgen, sind sie durch eine ganze Dekade getrennt. Zu erwarten wäre eine Separation der 70 phr Mischung von jenen mit geringerem Füllstoffvolumenbruch, allerdings zeigt dieses reproduzierbare Ergebnis, dass es offenbar eine ideale Füllstoffkonzentration für die elektrischen Leitungsmechanismen in EPDM gibt. Mehr Ruß kann zu einer schlechteren effektiven Verteilung in der Kautschukmatrix führen, welche die mechanischen Eigenschaften nicht negativ beeinflussen, wohl aber im elektrischen Signal sichtbar zu detektieren sind.

In den Ergebnissen des Verschiebungsfaktors  $A$  kann man einen klaren Trend zu niedrigeren Werten bei zunehmender Dehnung erkennen. Im Gegensatz zu den mechanischen Werten (die ausschließlich in der Probe E35N3-elekt zu sehen sind) zeigen die elektrischen eine konstante, wenn auch im Falle von E40N3 nicht signifikante, Abnahme des spezifischen Widerstandsniveaus in Dehnungen in Aufwärtsrichtung. Nach durchlaufen der maximalen Dehnung von 70 % zeigt sich eine erneute Zunahme in  $A$ . Somit nimmt der Kehrwert des Widerstandes, die elektrische Leitfähigkeit, mit zunehmender Dehnung zu und mit abnehmender Dehnung ab. Die Messung der Probe mit 35 phr N339 zeigt diesen Trend nicht und spiegelt das mechanische Verhalten wieder, was auf ein nicht ausreichend perkoliertes Netzwerk mit einer Dominanz der Polymermatrix schließen lässt.

Der Vorfaktor  $B$  zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie der Verschiebungsfaktor  $A$ . Der Achsenabschnitt ist erneut für kleine Dehnungen groß, nimmt mit zunehmender Dehnung ab und nimmt nach durchlaufen des Maximums stark zu. Dieser letzte starke Zuwachs bei niedrigen Dehnungen in Abwärtsrichtung der Relaxationsmessungen zeigt somit die starke Zunahme der Relaxationsspitzen der Messungen.

Der Kompressionsexponent  $c$  (Abbildung 9.5 rechts unten) zeigt auch in den elektrischen Messungen kein klares Wechselverhältnis mit Füllgrad oder Dehnung. Diese Ergebnisse bleiben dennoch eng beisammen zwischen 0,25 und 0,45.

Abbildung 9.6 zeigt die resultierenden Parameter der Fitprozedur mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion. Die Relaxationszeiten des elektrischen Signals (rechts oben) wurden weiter oben im Vergleich mit der Anpassung der komprimierten Funktion bereits diskutiert. Die Ergebnisse der Anpassung an die mechanischen Messwerte zeigen ebenfalls sehr nahe beieinander liegende Werte für  $t_1$  und  $t_2$  (Graph links oben), wobei auch hier eine deutliche Separation der zwei Relaxationsprozesse zu beobachten ist. In dieser Auswertung ist jedoch neben der deutlichen Zunahme der Relaxationszeiten bis zur maximalen Dehnung, der deutliche Abfall bei 60 % *ab* zu sehen. Der anschließende Anstieg in  $t_1$  und  $t_2$  bei 40 und 20 % *ab* ist jedoch überraschend deutlich und stützt die weiter oben aufgestellte Deutung der verlängerten Relaxationszeit mit steigendem Kompressionsdruck auf die Probe beim Anfahren der niedrigen Relaxationsstufen auf dem Abwärtsweg.

Der Achsenabschnitt  $y_0$  zeigt sowohl für das mechanische als auch für das elektrische Signal die gleichen Verläufe wie die vorangegangene Auswertung und ist somit weiter oben diskutiert worden. Bei der Auswertung der Vorfaktoren ist in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Auswertung mit der komprimierten Exponentialfunktion zu finden. Hierbei ist anzumerken, dass die Parameter  $A$  und  $B$  mit den entsprechenden Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  korrelieren. Der Vorfaktor  $A$  der mit der Kurzzeitrelaxation verknüpft ist, zeigt durchweg niedrigere Werte als der Parameter  $B$  der zur Langzeitrelaxation gehört. Die Parameter unterschieden sich zum Teil deutlich voneinander, behalten jedoch die innere Ordnung im Rußkonzentrationsverlauf bei.

### 9.1.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann zunächst festgehalten werden, dass die Auswertung der Parameter Verschiebungsfaktor  $A$  und Vorfaktor  $B$  eindeutig mechanische Effekte der Dehnung und der Kompression zeigen. Hierbei ist auch eine Systematik des Füllstoffgehalts zu erkennen. Die Ergebnisse sind überwiegend eindeutig und physikalisch erklärbar. Der Parameter der den Achsenabschnitt modelliert läuft in beiden Anpassungsmethoden mit den experimentellen Ergebnissen konform.

Die Auswertung der Relaxationszeit zeigt durchaus signifikante Unterschiede in den verschiedenen Relaxationsstufen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in allen Untersuchungen die Relaxationszeiten mit zunehmender Dehnung systematisch zunehmen und nach Durchlaufen der maximalen Dehnung von 70 % einen starken Abfall mit der ersten Folgestufe (60 % *ab*) zeigen. Im Anschluss an diese Stufe zeigen die Auswertungen des elektrischen Signals keinen eindeutigen Trend für die Relaxationszeiten. Die Resultate gewonnen an den mechanischen Kurven zeigen jedoch einen eindeutigen Anstieg der Relaxationszeiten in den folgenden Dehnungsstufen. Dieser Effekt wurde, gestützt

durch die Auswertung der anderen Parameter, auf die starken Kompressionskräfte die auf die Probe wirken zurückgeführt.

Ergebnisse des Kompressionsexponenten  $c$  haben gezeigt, dass es keinen Effekt des Füllgrades oder Füllstoffkonzentration gibt. Wir werden in den folgenden Abschnitten den Kompressionsexponenten  $c$  auf eine Polymertypabhängigkeit prüfen.

## 9.2 Morphologievariation N550 und EB247 in NR

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit den Konzentrationsvariationsreihen der Ruße N550 und EB247 in Naturkautschuk. Wir werden klären ob eine Erhöhung der Rußstruktur des N550 auf die des EB247 zu einer Veränderung der mechanischen und elektrischen Daten in den durchgeführten Relaxationsmessungen zeigen.

Zum einen kann bei diesem Vergleich der Einfluss der Rußstruktur beobachtet werden, zum anderen waren wegen des großen Probenpools eine ein- oder mehrfache Wiederholung der Messungen möglich. Dadurch können auftretende Messschwankungen charakterisiert und gewichtet werden.

Die folgende Abbildung 9.7 zeigt die aus Anpassung mit der komprimierten (oben) und mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion (unten) erhaltenen, über der Dehnung aufgetragenen, Relaxationszeiten  $\tau$ ,  $t_1$  und  $t_2$  für N550 und EB247 gefüllte NR Proben. In der linken Spalte sind die Anpassungen an die mechanischen Daten zu sehen, rechts die der elektrischen Messwerte. Hier findet sich eine direkte Korrelation der Relaxationszeiten  $\tau$ ,  $t_1$  und  $t_2$  mit der Dehnung. Mit zunehmender Dehnung im Aufwärtszyklus nimmt auch die Relaxationszeit für jede Probe kontinuierlich zu. Im mechanischen Signal zeigen  $t_1$  und  $t_2$  nur eine schwache Steigung in diesem Bereich. Nach Durchlaufen der maximalen Dehnung von 70 % nehmen die Relaxationszeiten unterschiedlich stark ab und zeigen in den mechanischen Messungen eine deutliche Zunahme der Relaxationszeiten. Bei den Messwerten der elektrischen Messungen kommt es zu einer starken Streuung der Tendenzen. Bei der Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion zeigen die Werte für  $\tau$  (bis auf Streuungen) keine Veränderungen. Die in den Anpassungen an die mechanischen Messungen gefundene Tendenz der Relaxationszeitzunahme bei der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion für  $t_1$  und  $t_2$  wird im elektrischen Signal bestätigt.

Eine Abhängigkeit vom Füllstofftyp konnte in den Relaxationszeiten nicht nachgewiesen werden. Ebenso wenig konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen gleichen Dehnungsstufen im Aufwärts- oder Abwärtszyklus gefunden werden, z.B. 40 %*auf* zu 40 %*ab*.

Abbildung 9.8 zeigt die resultierenden Parameter der Fitprozedur mit der komprimierten Exponentialfunktion  $y = y_0 + B \cdot e^{(-\frac{x}{\tau})^c}$ . In der linken Spalte sind die Ergebnisse

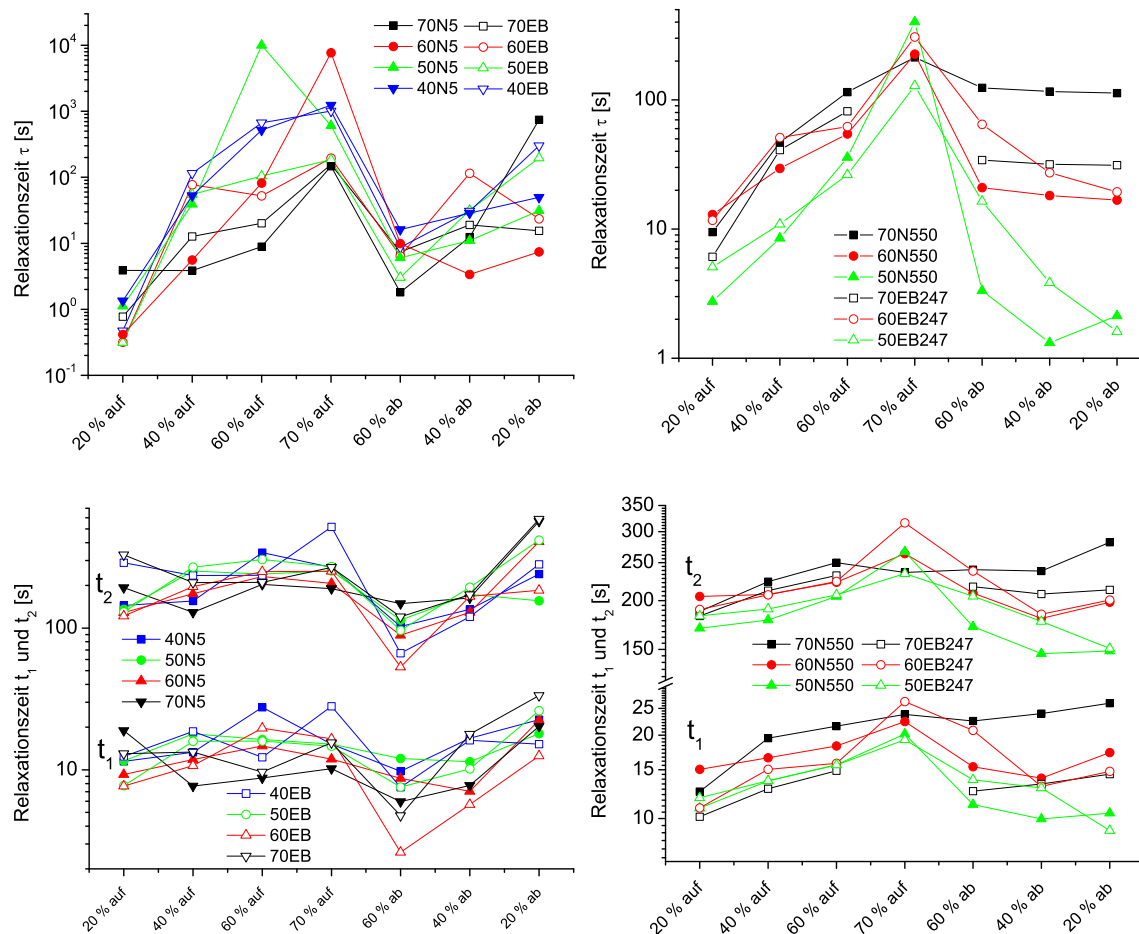


Abbildung 9.7: Relaxationszeiten über der Dehnung für N550 und EB247 gefüllte NR Proben angepasst an das mechanische (links) und an das elektrische (rechts) Signal.

der Anpassung an die mechanische, rechts die an die elektrischen Messungen gezeigt. Während in den Daten der Relaxationszeiten keine Abhängigkeit der Füllstoffstruktur zu erkennen ist, zeigen die anderen Parameter eine klare Abhängigkeit, die in ihrer Stärke abhängig von der Füllstoffkonzentration ist.

Der Achsenabschnitt  $y_0$  zeigt sowohl in der Auswertung des mechanischen als auch des elektrischen Signals, für Proben mit EB247 (offene Symbole) bessere Werte als Proben mit N550 (geschlossene Symbole). Im mechanischen zeigen die EB247-Proben eine deutlich bessere Verstärkung mit zunehmendem Füllgehalt. Erneut nimmt der Achsenabschnitt mit zunehmender Dehnung zu und mit abnehmender Verformung nach maximaler Auslenkung wieder ab, wobei der Abfall stärker verläuft als der Anstieg am Anfang der Messung. Die Anpassung an das elektrische Signal zeigt niedrigere spezifische Widerstände  $y_0$  für Proben mit dem höherstrukturierten Ruß EB247. Dieses Verhalten zeigt sich von der Füllmenge unbeeindruckt und verläuft weitestgehend parallel um eine Dekade verschoben.

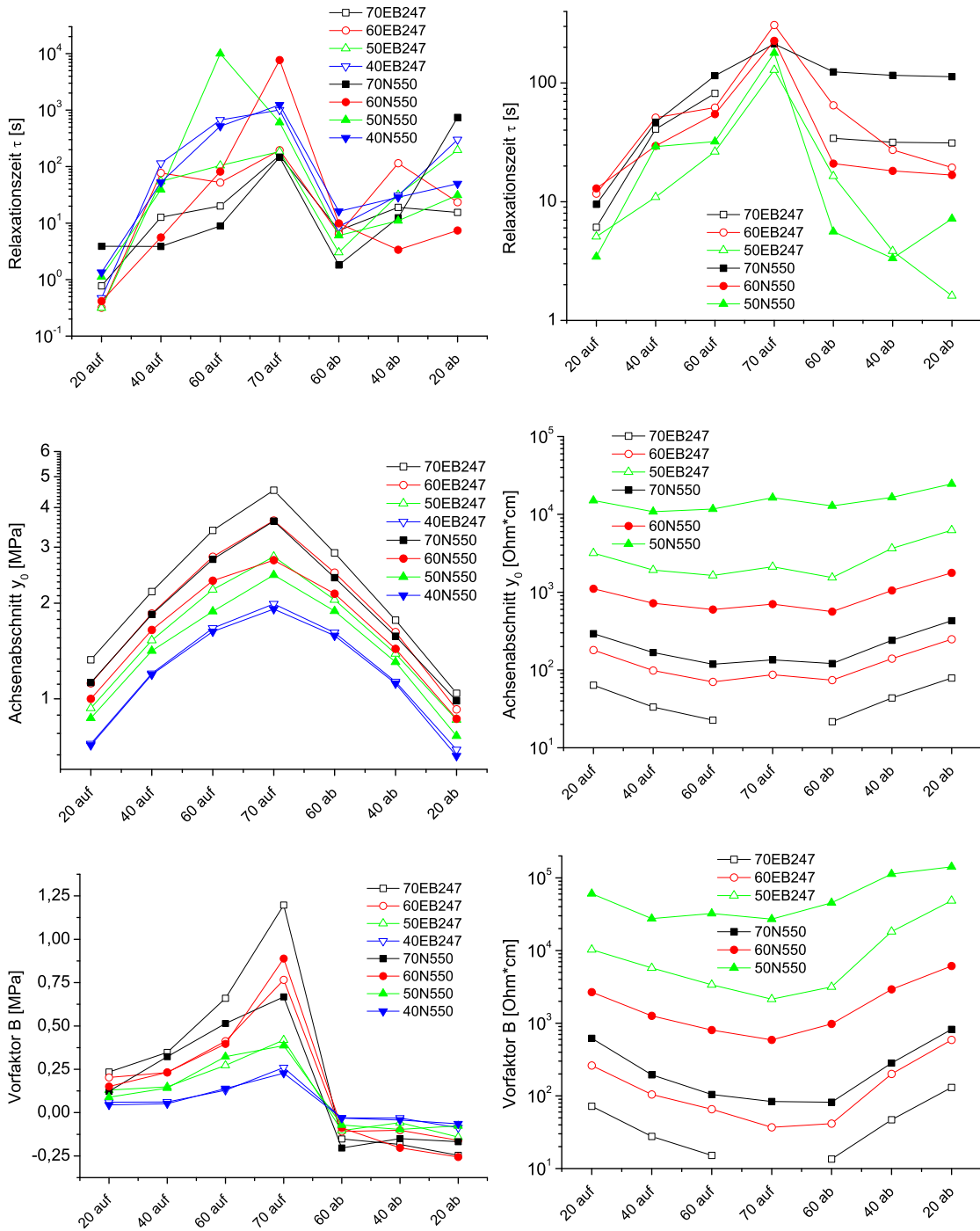


Abbildung 9.8: Parameter der Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische Signal (rechts) der NR-Reihe.

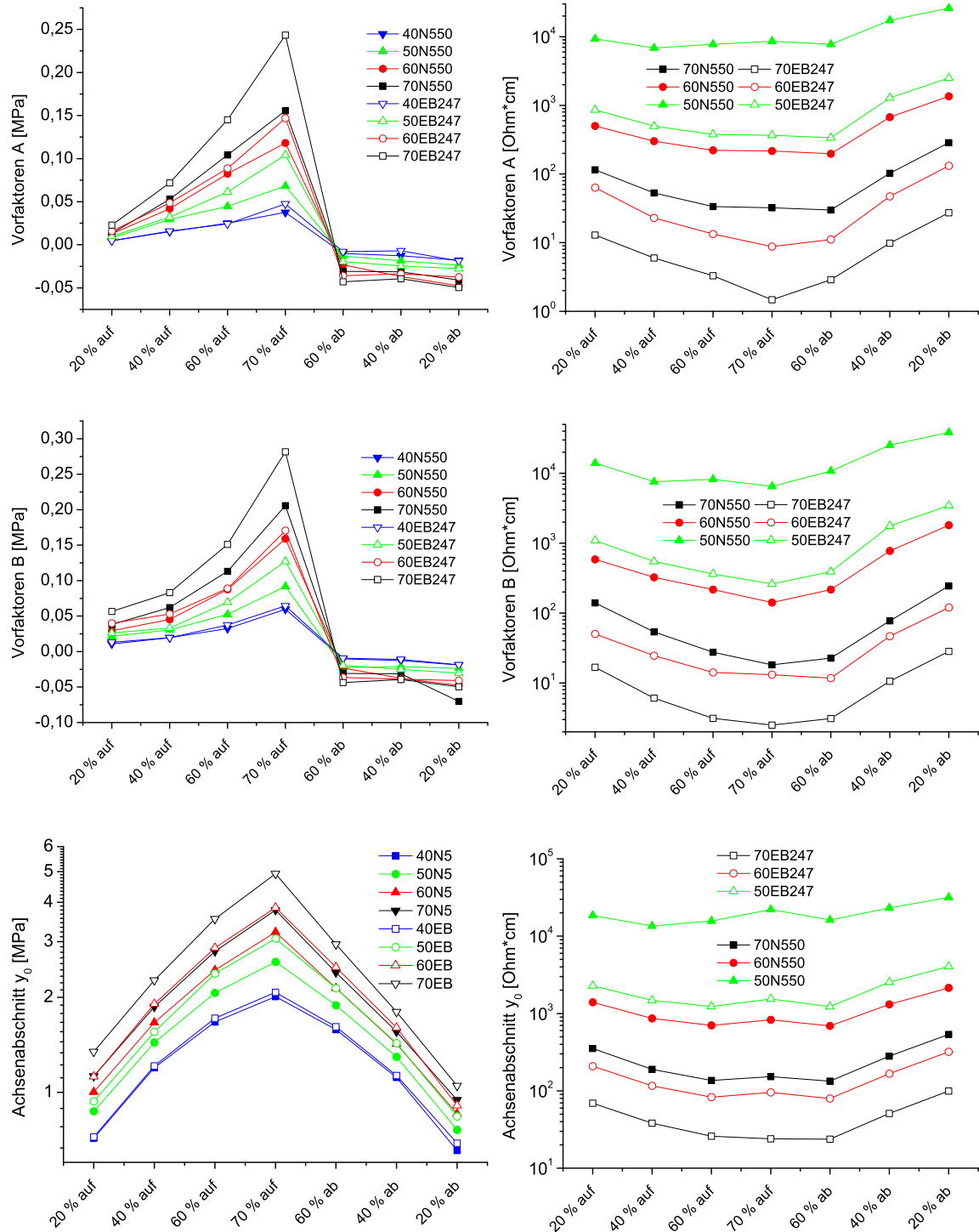


Abbildung 9.9: Parameter der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion für das mechanische und das elektrische Signal der NR-Reihe.

Demnach ist die elektrische Leitfähigkeit mit strukturiertem Ruß deutlich höher als mit dem Standardruß gleicher Partikelgröße N550.

Der Verschiebungsfaktor  $B$  zeigt für die mechanische Messreihe die bereits gefundene starke Zunahme bis zur maximalen Dehnung und den signifikanten Abfall in der ersten Entlastungsdehnung 60 %*ab*. Die deutliche Zunahme für die folgenden Relaxationsstufen der Abwärtsrichtung, wie sie bei der Relaxationszeit auftaucht, konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Werte bleiben weitestgehend konstant. Eine Abhängigkeit zwischen EB247 und N550 ist nicht eindeutig nachweisbar. Ergebnisse von Proben mit den unterschiedlichen Rußen liegen bei gleicher Konzentration erstaunlich eng beinander und zeigen keine dominanten Tendenzen. In der Auswertung der elektrischen Messungen zeigt sich für der Verschiebungsfaktor  $B$  ein ähnliches Bild wie für den Achsenabschnitt  $y_0$ .

Abbildung 9.9 zeigt die resultierenden Parameter der Fitprozedur mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion  $y = y_0 + A \cdot e^{-\frac{x}{t_1}} + B \cdot e^{-\frac{x}{t_2}}$ . Die Parameter  $A$  und  $B$  sind mit den entsprechenden Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  korreliert. Der Vorfaktor  $A$  (obere Zeile) der mit der Kurzzeitrelaxation  $t_1$  verknüpft ist, zeigt durchweg niedrigere Werte als der Parameter  $B$  (mittlere Zeile) der zur Langzeitrelaxation  $t_2$  gehört. Die Parameter unterschieden sich zum Teil deutlich voneinander, behalten jedoch die innere Ordnung im Rußkonzentrationsverlauf bei. Wie auch in der Auswertung mit der komprimierten Exponentialfunktion zeigt sich für den niedrigen Füllgrad von 40 phr kaum ein Unterschied zwischen EB247 und N550-Proben, wohl aber mit zunehmendem Füllstoffanteil. Sowohl für den Parameter  $A$  als auch für  $B$  zeigen sich deutlich bessere Verstärkungen mit dem höherstrukturierten EB247. Die starke Zunahme bei Dehnungen in Aufwärtsrichtung ist auch hier gut zu erkennen, jedoch findet sich keine Zunahme im Bereich der Dehnungsreduzierung in Abwärtsrichtung. Die NR-Compounds passen sich demnach während des Anfahrens der Relaxationsstufen besser an, wodurch es nicht zu einer starken Stauchung mit zusätzlicher Krafteinwirkung kommt, wie wir dies in den EPDM-Proben gefunden haben.

Die Parameter der elektrischen Signale zeigen ebenfalls eine deutliche Separation der verschiedenen Füllstofftypen zu höherer Leitfähigkeit, bedingt durch die höhere Strukturierung des Rußes EB247. Die oben gefundenen Ergebnisse spiegeln auch die Parameter der Anpassung für den Achsenabschnitt wieder. Der EB247 zeigt auch hier bei Füllgraden oberhalb von 40 phr eine deutliche Verstärkung im mechanischen und eine höhere Leitfähigkeit in der Auswertung der elektrischen Messungen.



### 9.2.1 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt haben wir uns mit den Unterschieden in den Relaxationsergebnissen von Proben mit N550 und mit EB247 in NR beschäftigt. Es konnte gezeigt werden, dass die erhöhte Rußstruktur in den unterschiedlichen Anpassungen, mittels komprimierter und zusammengesetzter Exponentialfunktion, zu einer deutlichen Verschiebung der Ergebnisse führt. In den Verschiebungsfaktoren  $A$  und  $B$  konnten eine bessere Verstärkung und eine höhere Leitfähigkeit für EB247-Proben nachgewiesen werden. Hierbei ist auch eine Systematik des Füllstoffgehalts nachweisbar. Die Ergebnisse sind überwiegend eindeutig und physikalisch erklärbar. Der Parameter der den Achsenabschnitt modelliert läuft in beiden Anpassungsmethoden mit den experimentellen Ergebnissen konform.

Die Auswertung der Relaxationszeit zeigen keine deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Rußstrukturen.

## 9.3 Oberflächenmodifizierte Rußsysteme N339 und N339g

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln der Einfluss von Füllstoffgehalt sowie Rußstruktur untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt das Augenmerk auf oberflächenmodifizierte Ruße gelegt werden. Wir untersuchen hierfür die unterschiedliche Polymersysteme EPDM, SBR, NR und NBR die zu je 40 phr mit den Rußen N339 und N339g verarbeitet werden. Der Ruß N339g unterscheidet sich vom N339 durch seine defunktionalisierte Oberfläche, wie in vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Wir haben bereits im Kapitel 8 gezeigt, wie sich die physikalischen Eigenschaften und das mechanische Verhalten in quasistatischen Untersuchungen durch Oberflächenmodifizierung verändert. Die nun folgenden Auswertungen beziehen sich auf die mechanischen und elektrischen Signale von Relaxationsmessungen, um das Verhalten dieser Ruße in unterschiedlichen Polymeren nach einer Belastung zu beschreiben (siehe hierzu auch [151]).

### 9.3.1 Komprimierte Exponentialfunktion

Im ersten Teil werten wir die Messergebnisse zunächst mit der komprimierten Exponentialfunktion  $y = y_0 + B \cdot e^{(-\frac{x}{\tau})^c}$  aus. Die Ergebnisse der Anpassung sind wegen der besseren Übersicht in den folgenden Abbildungen graphisch dargestellt. Alle Messergebnisse finden sich im Anhang noch einmal als Tabelle. Die Messergebnisse der Relaxationsdaten des elektrischen Signals für die Probe SBR mit N339 wird im Folgenden aus der Betrachtung ausgegrenzt, da diese (wie bereits in Kapitel 8 Abbildung



8.7 gesehen) keine eindeutigen Messergebnisse liefern konnte.

Die resultierenden Werte der Relaxationszeit  $\tau$  sind in Abbildung 9.10 dargestellt. Sowohl die Anpassungen an die mechanischen als auch an die elektrischen Daten zeigen eine deutliche Zunahme der Relaxationszeiten bis zur maximalen Dehnung und einen starken Abfall mit der ersten Folgestufe 60 %*ab*. In der linken Abbildung zeigen die Relaxationszeiten erneut einen Anstieg der weiter oben bereits auf die zunehmende Kompression der Proben zurückgeführt werden konnte. Dieser Effekt ist für SBR- und NR-Proben deutlicher als für die EPDM-Proben. Das elektrische Signal zeigt keine eindeutige Zunahme für die Relaxationszeiten, da das elektrische Signal nicht allein von der Verfahrensrichtung abhängt, sondern Beiträge aus allen drei Raumrichtungen beinhaltet. Hier sorgen Kontakte zwischen Partikeln im Probekörper aus Lateralrichtungen für eine gleichbleibende, oder gar schnellere Relaxation als in der vorangegangenen Stufe.

Trotz der starken Schwankungen ist in den Relaxationszeiten der mechanischen Messungen zu sehen, dass die graphitierten Systeme eine leicht höhere Relaxationszeit aufweisen, als Proben mit dem Standardruß N339. Diese Tendenz ist sehr gering und in den Daten der elektrischen Auswertung nicht zu finden. In letzterer erkennt man aber

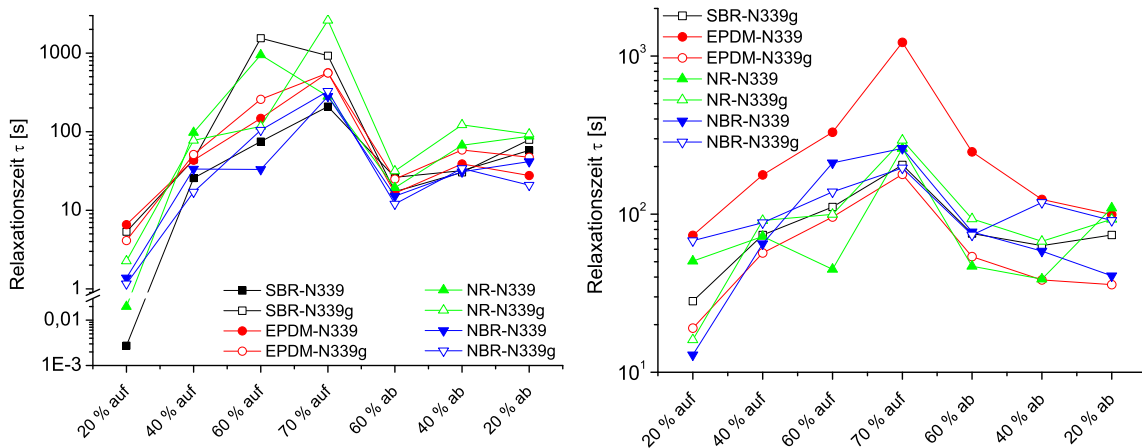


Abbildung 9.10: Relaxationszeiten über der Dehnung gewonnen aus Anpassungen an das mechanische (links) und an das elektrische (rechts) Signal durch die komprimierte Exponentialfunktion.

eine geringere Schwankungsempfindlichkeit. Die Relaxationsergebnisse liegen dichter beisammen und zeigen einen kontinuierlicheren Verlauf, ohne große Sprünge.

Eine sehr ausgeprägte systematische Reihung zeigt die Mischung EPDM 40 phr N339; hier nimmt die Relaxationszeit  $\tau$ , aus der Anpassung an das elektrische Signal, mit steigender Dehnungsstufe zu und nimmt ab 70 % mit sinkender Dehnung ebenfalls ab. Somit ergibt sich für die Relaxationszeiten die gleiche Reihung wie für die Dehnungsstufen: 20 %*auf*, 40 %*auf*, 60 %*auf*, 70 %*auf*, 60 %*ab*, 40 %*ab* und 20 %*ab*. In den Fällen

40 % und 60 % liegen die Relaxationszeiten der Aufwärtszyklen oberhalb derer, die für die Abwärtszyklen gefunden wurden. Somit kann man folgern, dass Relaxationsstufen die auf dem Aufwärtsweg angefahren werden, langsamer Relaxieren als jene, die auf dem Abwärtspfad erreicht werden. Dieser Trend findet sich in allen Polymersystemen. Wie wir in Kapitel 8 bereits gesehen haben, sind die Ruße N339 und N339g mit EPDM besonders gut verträglich, was sich auch in den Relaxationsauswertungen widerspiegelt. In den Werten für  $\tau$  für die mechanische Messungen zeigen sich außergewöhnlich ähnliche Ergebnisse, sie sind fast nicht zu unterscheiden. In den Relaxationszeiten der elektrischen Messungen liegen die beiden Kurven (rot) parallel verschoben. Hierbei liegt die Probe des Standardrußes oberhalb der für N339g und relaxiert somit durchgängig deutlich langsamer.

Eine eindeutige Reihung der Polymertypen gelingt anhand dieser Auswertung nicht, zeigt aber zumindest in den mechanischen Messungen durchweg höhere Relaxationszeiten für EPDM als für NBR. Die beiden anderen Systeme SBR und NR schwanken zu stark, als dass sie eindeutig eingereiht werden könnten.

In der folgenden Abbildung 9.11 sind in der linken Spalte die Parameter aus dem Fit mit der komprimierten Exponentialfunktion an das mechanische Signal dargestellt, rechts die für das elektrische Signal. Der Parameter  $A$  der die berechnete Höhe des Plateaus der Relaxation wiedergibt, zeigt eine eindeutige Reihung der Polymertypen von hohen zu niedrigen Werten wie folgt; NBR, EPDM NR und SBR. Diese Reihung gilt sowohl für die graphitierten als auch für den Standardruß. Gemeinsam haben sie außerdem, dass die Ergebnisse für den N339 immer deutlich oberhalb derer für N339g liegen. Die Höhe des Relaxationsendwertes ist somit zum einen Dehnungsstufen- und zum anderen Polymertyp- und Rußtypabhängig. Der Verschiebungsfaktor  $B$  welcher den Achsenabschnitt beim Nulldurchgang beschreibt und somit ein Maß für die Steilheit der Kurve in einer Relaxationsstufe beschreibt, zeigt eine starke Zunahme mit zunehmender Dehnung bis 70 %*auf*, einen starken Einbruch bei 60 %*ab* und einen erneuten leichten Zunahme. Die Relaxationsstufen fallen somit auf dem Aufwärtsast der Verformung schneller ab, je größer die auf die Probe ausgeübte Verformung ist. Bei abnehmender Verformung nimmt  $B$  kontinuierlich an Stärke zu. Hierbei ist es wichtig den Betrag des Messwertes vor Augen zu halten, da auf dem Abwärtspfad die Relaxation in positive Spannungsrichtung, also nach oben verläuft und nicht wie am Anfang der Messung zu geringeren Spannungswerten hin. In dieser Abbildung sieht man eindeutig eine Polymertypabhängigkeit der Messung. Proben die mit Naturkautschuk hergestellt wurden haben die geringsten  $B$ -Werte was auf einen sehr schnellen Abfall der Kurven deutet. EPDM zeigt bis 70 %-Dehnung sehr ähnliche Werte, steigt in Abwärtsrichtung allerdings über die Werte der NR-Proben hinaus. Die SBR-Proben zeigen durchgängig deutlich stärkere Werte die nur noch von den NBR-Proben übertroffen werden.

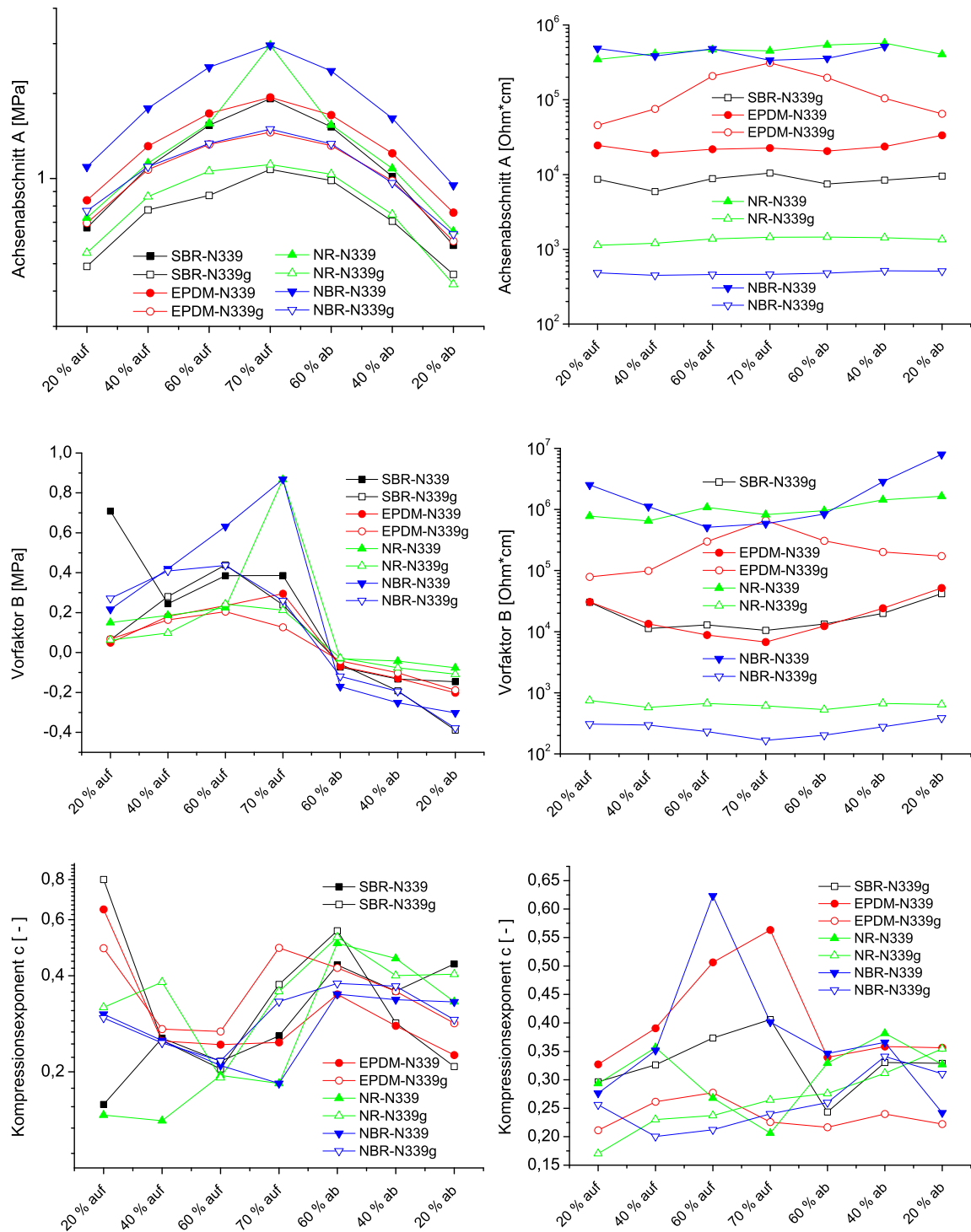


Abbildung 9.11: Parameter der Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal.

In den Anpassungen an das elektrische Messergebnis zeigt der Achsenabschnitt A, der die Höhe des Plateaus beschreibt, klare Trennungen zwischen Systemen mit graphitierterem und Systemen mit Standardruß. Die leitfähigeren Systeme mit N339g liegen, bis

auf die der EPDM-Probe, im Plateau des spez. Widerstandes deutlich unterhalb derer mit N339. Eine Systematik der Dehnungsstufen ist im Allgemeinen nicht zu erkennen, jedoch zeigt EPDM-N339g eine klare Zu- und erneute wieder Abnahme mit der stufenweisen Veränderung der aufgebrauchten Dehnung. Beide NR-Proben zeigen eine leichte Zunahme mit den gefahrenen Stufen die allerdings von der Dehnungsstärke unabhängig ist.

Der Verschiebungsfaktor  $B$  zeigt für die elektrischen Messungen die gleiche Reihung wie schon für den Parameter  $A$  gefunden wurde. Der Abfall von Maximum bis zum Relaxationsplateau  $B$  verläuft bei den Proben NBR-N339, NBR-N339g, EPDM-N339 und SBR-N339g durch ein Minimum im Bereich maximaler Dehnung (70 %auf). NR zeigt sich in diesem Parameter weitgehend unbeeinflusst von der Dehnung.

Um eine Polymertypabhängigkeit für den Kompressionsexponenten  $c$  prüfen zu können wurde dieser Wert beim Anpassen an die Messwerte komplett unbegrenzt gelassen. Erstaunlicherweise zeigen sie trotz großer Streuung einige Trends. Zum einen kann man im Kompressionsexponenten des elektrischen Signals eine Zunahme mit der Stufenzahl erkennen, aber weitaus deutlicher ist die klare Trennung von N339 und N339g gefüllten Proben. Proben die mit graphitiertem Ruß gefüllt wurden zeigen durchgängig niedrigere Werte als die Vergleichsmessungen mit dem Standardruß. Eine Reihung der Polymertypen ist schwierig, zeigt aber zumindest in den ersten vier Stufen folgende Reihung für N339g gefüllte Systeme von großen Werte zu kleinen: SBR, EPDM, NR und NBR.

Für die Ergebnisse aus den mechanischen Messungen kann eine Zuordnung nach Polymertyp nicht zweifelsfrei erfolgen, da die Streuung auch hier zu dominant ist. Die Ergebnisse aus den Anpassungen an die elektrischen Messungen lassen aber hoffen, dass mit einer ausreichenden Statistik eine Ranking möglich wird.

Vergleicht man die Werte für Relaxationszeiten von Mischungen mit dem Standardruß N339 und denen mit dem graphitierten N339g, so findet man ein polymertyp- und dehnungsstufenabhängiges Verhalten. Abbildung 9.12 zeigt die Relaxationszeiten der Vergleichssysteme für das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal. In der hier gewählten Darstellung soll zum einen der Einfluss der Oberflächenaktivität des Füllstoffs betrachtet und zum anderen die Relaxationsstufenabhängigkeit geprüft werden. In den Relaxationszeiten  $\tau$  der mechanischen und der elektrischen Messergebnisse findet sich im Vergleich zwischen den Rußen nur in EPDM ein durchgängiges Bild. Für die Tests an den mechanischen Messungen zeigt sich (bis auf 20 %auf in N339g) eine Zunahme der Relaxationszeiten mit Defunktionalisierung der Oberfläche. Die Relaxationszeiten nehmen zu. In den elektrischen Messungen sieht man den umgekehrten Effekt, hier aber in allen Stufen. Die Messungen der NR-Systeme zeigen ein

sehr ähnliches Verhalten. Hier nimmt die Relaxationszeit sowohl in den mechanischen als auch in den elektrischen Messungen (bis auf wenige Ausnahmen) zu. In diesen Fällen ist die mechanische und elektrische Relaxation bei Proben mit N339g behindert. In den NBR-Systemen entwickeln sich die Relaxationszeiten in den verschiedenen Dehnungsstufen unterschiedlich. Im mechanischen kommt es in vier von sieben Stufen zu einer Abnahme der Relaxationszeit beim Ersetzen von N339 durch N339g. Im elektrischen Fall kommt es in vier von sieben Schritten zu einer Zunahme in  $\tau$ . Da diese Unterschiede nicht nur bestimmte Stufen, z.B. nur die Stufen im Aufwärtsrichtung betreffen, ist eine Interpretation dieser Ergebnisse erst durch eine Mehrfachmessung mit Fehlerkorrektur möglich. Diese Option war im vorliegenden Fall leider aus Gründen der Materialkapazität nicht möglich. In den Messungen der EPDM-Systeme erkennt man

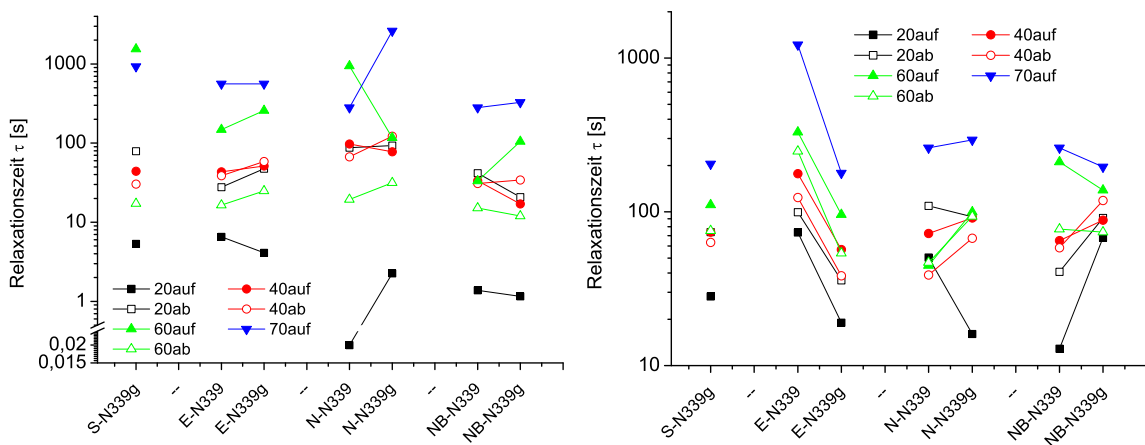


Abbildung 9.12: Relaxationszeit  $\tau$  der mechanischen Spannung (links) und des spezifischen Widerstandes (rechts) für die Systeme SBR, EPDM, NR und NBR mit jeweils 40 phr N339 und N339g für alle Dehnungsstufen.

neben dem Einfluss des Rußtyps eine kontinuierliche Staffelung der Dehnungsstufen. Die niedrigsten Dehnungen (20 %auf und 20 %ab, jeweils schwarze Symbole) liegen am niedrigsten, gefolgt von den Dehnungen 40 % (rot), 60 % (grün) und letztlich zeigen die 70 %-Stufen die höchsten Relaxationszeiten. Obwohl die Reihenfolge in den anderen Polymersystemen nicht so eindeutig vorliegt, liegt doch die 20 %auf-Messung (mit nur einer Ausnahme) am niedrigsten und die 70 %auf-Messung in den meisten Fällen am höchsten. Eine genauere Einstufung der Relaxationszeiten nach Dehnungsstufen ist leider nicht möglich.

### 9.3.2 Zusammengesetzte Exponentialfunktion

Mit Hilfe der zweiten Methode, der zusammengesetzten Exponentialfunktion, soll untersucht werden, ob ein genereller Zusammenhang für eine schnelle Kurzzeitrelaxation

und eine verspätete Langzeitrelaxation gefunden werden kann. Die erste Exponentialfunktion beschreibt den schnellen Abfall des Widerstandes am Anfang der Relaxation (beschrieben durch  $t_1$  und  $A$ ), die direkt nach Beendigung der äußeren Verformung einsetzt und für verschiedene Polymere und Rußsysteme unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Die zweite Funktion beschreibt eine zeitverzögerte Relaxation des Füllstoffnetzwerks (beschrieben durch  $t_2$  und  $B$ ), welches nach der kurzzeitigen, direkten Relaxation dominant wird und nur vom Füllstofftyp abhängen sollte.

Die Ergebnisse der Relaxationszyklenauswertung sind in vielen Bereichen mit den in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten gleich und sollen hier nicht gedoppelt dargestellt werden. Der Vollständigkeit halber finden sie diese im Anhang in Abbildung 12.1 und in Tabelle 12.6.

Die Relaxationsauswertung zeigt für die zwei Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  ein ähnliches Verhalten, wie wir es schon in den vorangegangenen Messungen an Konzentrationsvariationen in EPDM und in den NR-Messungen gesehen haben. Die Relaxationszeiten nehmen erwartungsgemäß mit zunehmender Dehnung zu und fallen mit reduzierter Dehnung ab. Für die mechanischen Messungen kommt es im Bereich des Abwärtszyklusses zu einer leichten Zunahme, in den elektrischen Messungen bleiben diese konstant. Dies ist sowohl für die Kurzzeit- ( $t_1$ ) als auch für die Langzeitrelaxation ( $t_2$ ) in N339 und in N339g Mischungen zu beobachten. Demnach ist dieses Verhalten von der Polymer-Füllstoff-Kopplung weitestgehend losgelöst und ein Phänomen das von den Eigenschaften des Polymernetzwerks herrührt.

Eine schnelle Annäherung an den Gleichgewichtszustand zeigen in dieser Versuchsreihe die Proben mit graphitiertem Ruß. Die Vorfaktoren  $A$  und  $B$  zeigen deutlich kleinere Achsenabschnitte von Peak der Messung bis zum Erreichen des Gleichgewichtsplateaus für N339g-Systeme, als Proben mit N339. Die Gleichgewichtsplateaus der Proben mit modifiziertem Ruß liegen unterhalb derer mit Standardruß gefüllten Proben. Dieses Ergebnis gilt sowohl für die mechanischen, wie auch für die elektrischen Messungen. Eine klare Trennung zwischen den Vorfaktoren der Kurzzeit- oder Langzeitrelaxation wird nicht gefunden.

Abbildung 9.13 zeigt in der oberen Abbildung die Relaxationszeiten des elektrischen Signals für alle untersuchten Proben. Die untere Abbildung zeigt einzeln die EPDM-Messungen für einen deutlicheren Vergleich der unterschiedlichen Rußtypen. In der Übersichtsabbildung zeigt sich zum einen eine weite Streuung der Relaxationszeitwerte für Proben mit dem Standardruß N339, wobei die Systeme mit dem graphitierten Ruß N339g sehr eng beisammen bleiben. In einem Großteil der Dehnungsstufen liegen die EPDM-Messungen mit N339 am höchsten und mit N339g am niedrigsten. EPDM-N339 und NBR-N339 zeigen eine leichte Abhängigkeit der Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  von den Dehnungsstufen. Ergebnisse der graphitierten Systeme zeigen keine Veränderungen

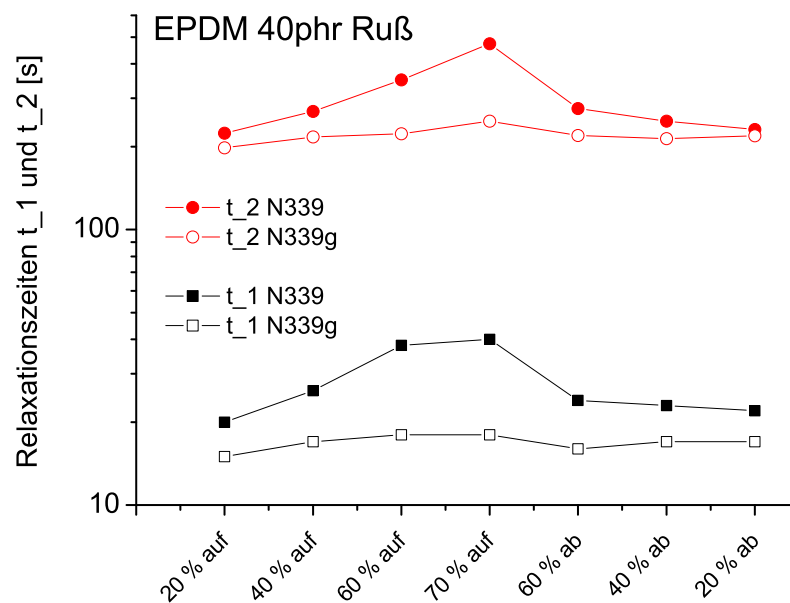
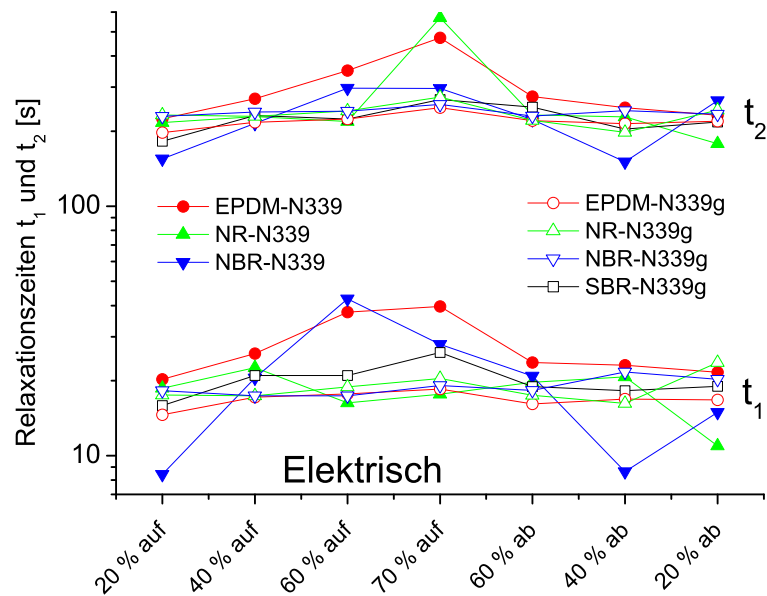


Abbildung 9.13: Vergleich der Relaxationszeiten  $t_1$ ,  $t_2$  für EPDM mit 40 phr N339 und N339g.

mit den Dehnungsstufen oder eine deutliche Polymertypabhängigkeit. Diese Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und streuen weniger stark wie die Ergebnisse der Standardrußsysteme.

Der untere Graph in Abbildung 9.13 zeigt beispielhaft den Vergleich der Messergebnisse des Standardsystems mit den Ergebnissen der Probe mit N339. Die Proben wurden



gewählt, da hier der Unterschied am größten ist und den konstanten Verlauf der Relaxationszeiten der Probe mit graphitiertem Ruß zeigt. Des Weiteren ist an diesem Beispiel deutlich die Zunahme beider Relaxationszeiten mit zunehmender Dehnung und der Abfall bei 60 %*ab* mit anschließender Konstanz zu sehen.

Dieses Ergebnis unterstützt die in den vorherigen Kapiteln gefundenen Erkenntnisse über den Einfluss der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Folgerung, dass in den Systemen mit graphitierten Rußen die defunktionalisierte Oberfläche zu einer besseren Beweglichkeit und zu einem besseren Gleiten der Polymerketten an der Füllstoffoberfläche führt, wird hier durch die kürzeren Relaxationszeiten bestätigt. Die schnelle Annäherung an einen Gleichgewichtszustand aus der Dehnung heraus untermauert diesen Schluss zusätzlich. Das EPDM-System mit 40 phr N339g verhält sich, in den elektrischen Untersuchungen, gegenläufig zu den anderen Polymersystemen, was wir schon bei Untersuchungen in vorherigen Kapiteln gesehen haben. Hier liegt erneut die Vermutung nahe, dass EPDM besonders gut mit N339 und seiner graphitierten Version N339g verträglich ist.

### 9.3.3 Vergleich der Anpassungsmethoden

Vergleicht man die zwei unterschiedlichen Methoden, so zeigt sich typischerweise eine Anpassung wie am Anfang dieses Kapitels in Abbildung 9.1 gezeigt. Beide mathematischen Anpassungen an dieselbe Stufe treffen die experimentellen Kurven für die elektrischen Messungen sehr gut, zeigen aber deutliche Unterschiede. Die mechanischen Kurven sind schwieriger anzupassen, da diese häufige Sprünge zeigen. Vergleicht man die resultierenden Parameter der zwei unterschiedlichen Methoden so zeigt sich, dass die Relaxationszeit  $\tau$  aus der komprimierten Exponentialfunktion in den Stufen 40 %*auf*, 60 %*auf*, 60 %*ab*, 40 %*ab* und 20 %*ab* zwischen den Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$  aus der zusammengesetzten Exponentialfunktion liegen. Abbildung 9.14 zeigt beispielhaft die Auswertung für die Relaxationsstufe 40 %*auf* der Vergleichssysteme mit graphitiertem und unbehandeltem Ruß. Die Messergebnisse streuen zwar, aber eine Separation der Relaxationszeiten  $t_1$  und  $t_2$ , sowie die Einordnung von  $\tau$  zwischen diesen Zeiten, ist deutlich zu erkennen. Für 20 %*auf* liegen die Werte für  $\tau$  sehr gestreut und sind somit nicht klar zuzuordnen. Eine leichte Tendenz zu  $t_1$ , also zur Kurzzeitrelaxation hin, ist aber zu vermuten. Im Falle der maximalen Dehnung 70 %*auf* liegen die Werte für  $\tau$  sowohl für die Relaxationszeit der Anpassung des elektrischen Signals als auch der mechanischen Spannung im Bereich  $t_2$  und somit im Bereich der Langzeitrelaxation. Beide Auswertemethoden zeigen Parallelen im physikalisch-mechanischen und elektrischen Verhalten der Probemischungen und dies materialübergreifend über alle Polymertypen und Rußsysteme hinweg. Zum einen konnte eine mechanische Auffälligkeit in der Relaxationszeit der Abwärtsstufen gezeigt werden, zum anderen konnte in den



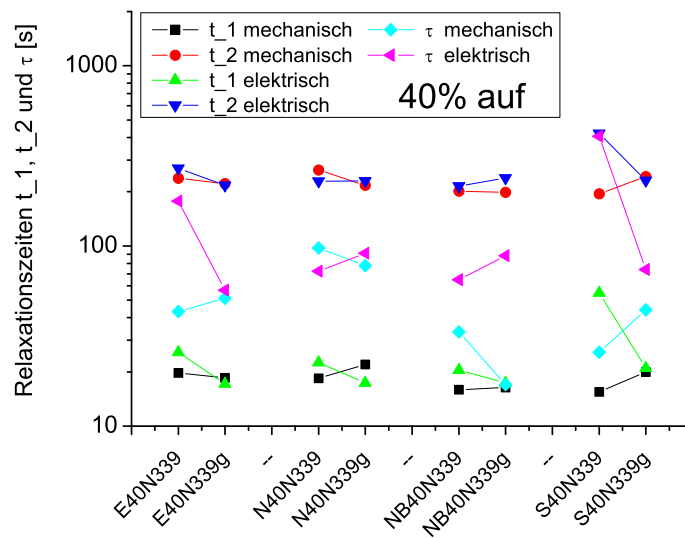


Abbildung 9.14: Vergleich der Relaxationszeiten  $t_1$ ,  $t_2$  und  $\tau$  am Beispiel 40 %auf.

elektrischen Daten der Einfluss einer dreidimensionalen elektrischen Leitung im Probekörper gezeigt werden.

Bei einer Betrachtung aller Relaxationsstufen (auch derer der vorangegangenen Messungen der Konzentrationsvariation von N339 in EPDM und N550 und EB247 in NR) zeigt sich, dass in etwa drei Viertel der Fälle eine Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion leicht besser über der Kurve liegt. Dieses Ergebnis wurde anhand der durch die mathematische Anpassung mitgelieferte Genauigkeit - den  $\chi^2$ -Wert - ermittelt. Der  $\chi^2$ -Test ist ein Maß für die Diskrepanz zwischen erwarteter und beobachteter Häufigkeit einer Messreihe an. In unserem Fall bedeutet dies, dass eine Reihe von Anpassungen in ihrer Qualität gewertet wird. Je geringer der  $\chi^2$ -Wert desto besser die Anpassung. Anhand dieser Auswertung liefert die Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion mathematisch gesehen die besseren Ergebnisse. Obwohl in komprimierten nur drei und nicht, wie in der zusammengesetzten Funktion, fünf freie Parameter in die Anpassung einfließen, werden die experimentellen Kurven besser beschrieben, als mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion.

### 9.3.4 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss der Rußoberfläche anhand von Verwendung des Standardrußes N339 und eines Rußes mit graphitierter Oberfläche N339g auf die

Relaxationsfähigkeit von Polymermischungen geprüft. Die hier verwendeten Polymere sind EPDM, SBR, NR und NBR. Die Relaxationszeiten beider Auswertemethoden zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Rußen, wobei bei Verwendung von Proben mit N339g kürzere Relaxationszeiten gefunden wurden. In den Verschiebungsfaktoren  $A$  und  $B$  konnten eine höhere Leitfähigkeit und eine geringere Verstärkungswirkung, bei Verwendung des Rußes mit graphitierter Oberfläche, nachgewiesen werden. Der Parameter der den Achsenabschnitt modelliert läuft in beiden Anpassungsmethoden mit den experimentellen Ergebnissen konform. Der Vorfaktor  $B$  zeigt für Proben mit N339g kleinere Werte was in Verbindung mit den kürzeren Relaxationszeiten eine schnellere aber auch geringeren Abfall in den Relaxationsstufen bedeutet. Bei der Auswertung des Kompressionsexponenten war es nicht möglich konkrete Werte bestimmten Polymertypen zuzuordnen, jedoch wurde eine Korrelation mit der Rußoberfläche gefunden. Die Auswertung der Relaxationszeit zeigen deutlichen Unterschiede zwischen den verschiedenen Rußoberflächen. Die Folgerung, dass in den Systemen mit graphitierten Rußen die defunktionalisierte Oberfläche zu einer besseren Beweglichkeit und zu einem besseren Gleiten der Polymerketten an der Füllstoffoberfläche führt, wird hier durch die kürzeren Relaxationszeiten bestätigt.

## 9.4 Zusammenfassung der Relaxationsergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen an Relaxationsmessungen konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass beide verwendeten Auswertemethoden eine Korrelation der Relaxationszeiten mit der mechanischen Auslenkung zeigen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass in allen untersuchten Polymeren (EPDM, SBR, NR und NBR) mit unterschiedlichen Rußen (N339, N339g, N550 und EB247) die Relaxationszeiten der untersuchten Dehnungsstufen von der vorher gefahrenen Dehnung abhängen. So nehmen die Relaxationszeiten mit steigender mechanischer Dehnung zu und nehmen bei der ersten Stufe auf dem Abwärtszweig ab. In den folgenden zwei Stufen der Abwärtsrichtung unterschieden sich mechanische von elektrischer Messung und resultieren in einer Zunahme der Relaxationszeiten für die mechanische Messung und in einem etwa konstanten Wert für die elektrischen Messergebnisse. Die Zunahme in den mechanischen Messungen wurde auf eine zusätzliche Behinderung durch die starke Komprimierung der Probe zurückgeführt. Das elektrische Signal hingegen ist nicht durch das Polymersystem behindert, da dieses durch die dreidimensionale Leitfähigkeit über die Rußpartikel in der Probe von einer Kompression des Probekörpers profitiert.

Im Punkt der maximalen Dehnung konnte in beiden Methoden ein Maximum der Relaxationszeit gefunden werden. Mögliche Ursache für dieses Phänomen könnten die noch nicht vollständig aufgebrochenen Füllstoffcluster sein. Diese wurden zwar in der Kon-

ditionierung belastet, aber eventuell noch nicht vollständig zerstört. Aus dem Mullins-Effekt ist bekannt, dass bei Dehnung unter einer zuvor gefahrenen maximalen Dehnung die Spannungserweichung dominant ist. Im Punkt der maximalen Dehnung hingegen können noch Bindungen, die noch nicht vollständig gebrochen waren, in einer Relaxationsphase von 600 s nach und nach aufbrechen, was eine Erklärung für die erhöhte Relaxationszeit darstellt.

Wir haben gesehen, dass die Relaxationszeiten sowohl mit der komprimierten als auch mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion einen eindeutigen Einfluss der Füllstoffkonzentration zeigen. Mit zunehmendem Füllgrad steigt auch die Relaxationszeit. Durch eine Defunktionalisierung der Rußoberfläche (von N339 zu N339g) wird die Relaxationszeit in allen Stufen und mit beiden Methoden verkürzt. Ein Einfluss auf die Relaxationszeiten konnte bei einer Strukturvariation von N550 zu EB247 nicht gefunden werden.

Die Verschiebungsfaktoren  $A$  und  $B$  für die zusammengesetzte bzw. nur  $B$  für die komprimierte Exponentialfunktion, zeigen in allen Messreihen deutliche Unterschiede. Bei der Füllstoffkonzentrationsvariation von N339 in EPDM nehmen die Vorfaktoren mit steigendem N339-Gehalt zu. Die Stufenhöhe von Relaxationspeak bis zum Plateau ist ebenfalls erhöht, wenn man die Rußstruktur erhöht (N550 zu EB247) oder die Oberfläche Defunktionalisiert (N339 zu N339g). Das heißt, durch eine Defunktionalisierung oder eine Strukturerhöhung ist der Abstand vom Messpeak bis zum Plateau kleiner als in den Vergleichssystemen, wird aber nicht immer schneller erreicht. Dies zeigt die Relaxationszeitauswertung. Für die Vergleichssysteme N339 und N339g findet man jedoch auch kürzere Zeiten, somit ist die Relaxation mit graphitiertem Ruß schneller und geringer.

Die mechanischen und elektrischen Werte für den Achsenabschnitt  $y_0$ , welche die Höhe der Relaxationsplateaus wiedergeben, zeigen einen deutlichen Unterschied bei Variation der Rußstruktur, die in den Vergleichssystemen mit N550 und EB247 untersucht wurde. Die erhöhte Struktur des EB247 zeigt eine starke Zunahme in den mechanischen und eine Abnahme in den Widerstandswerten. Eine Systematik mit der Füllstoffkonzentration konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Mit zunehmendem Füllgrad nehmen auch die Höhen der Plateaus zu. Die Oberflächenmodifikation führt hier, in den elektrischen und in den mechanischen Messungen, zu kleineren Werten für  $y_0$  bei Proben mit graphitiertem Ruß.

Der Kompressionsexponent  $c$  zeigt keinen Effekt durch eine Füllstoffkonzentrationsvariation oder durch eine Strukturvariation. In den mechanischen Messungen ist ebenfalls keine Abhängigkeit durch eine Oberflächenmodifizierung zu sehen, aber in den elektrischen Signalen findet sich eine leichte Erhöhung der Werte für N339-Systeme im

Vergleich zu jenen mit N339g. In dieser ist die Streuung auch viel geringer als in den anderen Messreihen. Eine klare Korrelation mit den unterschiedlichen Polymertypen konnte nicht nachgewiesen werden.

Wir haben außerdem gesehen, dass keine eindeutige Korrelation zwischen gleichen Dehnungsstufen in Aufwärts- und Abwärtszyklen bestehen, und dass sich in verschiedenen Polymertypen mit dem gleichen Füllstoff die Relaxationszeiten deutlich unterscheiden. Des Weiteren ist die Probenstreuung innerhalb einer Messreihe sehr groß und lässt somit keine weiterführenden eindeutigen Interpretationen der Ergebnisse der Relaxationszeiten zu.

# Kapitel 10

## Thermisch oxidative Alterung

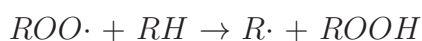
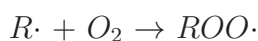
Im Buch *Kautschuktechnologie* von Röthemeyer und Sommer ist hierzu zu lesen: „Mit dem Begriff *Alterung* bezeichnet man die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge. Der Abbau von Polymeren und polymeren Netzwerken erfolgt durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme oder Licht bzw. durch Oxidationsprozesse (Sauerstoff, Ozon).“, ([5], S. 521). Kautschuke erleiden im Misch- und Vulkanisationsprozess durch auftretende Scherkräfte und die Temperaturbelastung eine Vorschädigung. In diesem Abschnitt soll daher der Einfluss der thermisch oxidativen Alterung und der dadurch bedingten Schädigung des Polymer-Füllstoff-Netzwerkes untersucht werden. Santoso et. al. zeigten, dass die Oxidationszeit (OIT-Wert (Oxidation-Induction-Time)) einer vulkanisierten Probe bei gleicher Temperatur kürzer ist als der Vergleichswert des unvulkanisierten Materials [152]. Demnach ist ein vulkanisiertes Material anfälliger für oxidative Einflüsse, die wir im Folgenden anhand einer thermisch oxidativen Alterung untersuchen werden.

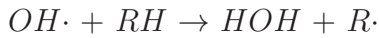
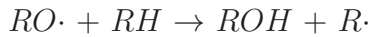
Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen thermischer und thermisch oxidativer Alterung. Bei der thermischen Alterung werden Proben unter Ausschluss von Sauerstoff in einer Kammer einer thermischen Belastung ausgesetzt. Bei der thermisch-oxidativen Alterung wird die Belastung in Anwesenheit von Sauerstoff / Luft durchgeführt.

Die thermisch oxidative Alterung basiert auf einem drei phasigen Radikalmechanismus. In der Initiationsphase wird durch den Einfluss einer erhöhten Temperatur an den organischen Verbindungen der Polymerkette ein Ausgangsradikal gebildet.



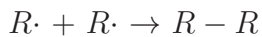
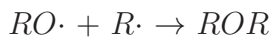
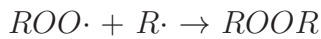
In der Fortpflanzungsphase reagieren die Radikale mit Sauerstoff zu Hydroperoxid-Radikalen die ihrerseits zu Bindungen mit Wasserstoff aus dem Polymer im Stande sind.





Das gebildete Peroxidradikal kann die Polymerkette an unterschiedlichen Punkten angreifen und zum Aufbrechen der Kette führen. Dieser Kettenbruch resultiert makroskopisch in einer erhöhten Klebrigkeit des Materials.

Die Kettenreaktion endet durch unterschiedliche Rekombinationen in denen stabile Bindungen entstehen. Hierbei können neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen entstehen, die zu einer höheren Anzahl an Verknüpfungen im Polymer führt, was wiederum zu einer Versteifung und Versprödung des Materials auf makroskopischer Ebene führt. Dieser Vorgang wird auch als Nachvernetzung des Materials bezeichnet.



Dieses Reaktionschema wird auch als Bolland-Gee-Mechanismus bezeichnet [153–155]. Um einen Werkstoff vor diesen Alterungseffekten zu schützen werden Alterungsschutzmittel eingesetzt, die als Radikalfänger den Alterungsprozess verlangsamen. Die Sättigung der Peroxo-Radikale wird erreicht indem der Wasserstoff aus dem Alterungsschutzmittel abstrahiert und somit nicht die Polymerkette weiter geschädigt wird.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wird mit den Polymeren SBR, NR, HNBR und EPDM gearbeitet, die auch in den vorangegangenen Kapiteln Verwendung fanden. Erweitert wurden sie um das Systeme ACM, welches als besonders thermisch oxidativ stabil gilt und daher einen guten Kontrast für die bislang verwendeten und thermisch oxidativ als nicht besonders stabil geltenden Polymeren bietet. Die Polymere werden in diesem Abschnitt sowohl mit dem inaktiven Ruß N550 als auch mit einem hochaktiven Ruß N234 kombiniert. Der hochaktive Ruß ist mit fast allen verwendeten Polymeren kompatibel, was eine sehr gute Vergleichbarkeit garantiert. Somit können Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Compounds direkt auf die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung zurückgeführt werden [156–158].

## 10.1 Grundcharakterisierung

Neben den Messungen der physikalischen Größen wie Dielektrik, Rückprall und Härte an nicht deformierten Proben wurden auch dynamische Messungen wie DMA, Zug-Dehnungskurven, Multihysterese und Relaxationsmessungen durchgeführt. Zusätzlich wurde an einigen ausgewählten Proben der Einfluss einer thermisch oxidativen Alte-

rung auf den elektrischen Widerstand einer Probe untersucht.

Da unterschiedliche Kautschuke unterschiedlich stark auf thermisch oxidative Belastungen reagieren, wurden die Alterungstemperaturen den Polymersystemen angepasst. Hierbei unterscheidet man zwischen:

1. *Thermisch oxidativ anfällige Systeme:* Polymere, die bereits bei niedrigen Temperatur starke Reaktionen zeigen (NR, SBR, NBR, CR).
2. *Wenig sensible Systeme:* Polymere, die erst bei leicht erhöhten Temperaturen reagieren (EPDM, HNBR).
3. *Thermisch oxidativ stabile Systeme:* Polymere, die auch bei hohen Temperaturen noch stabil bleiben (ACM).

Die Polymere SBR, NR, EPDM und HNBR wurden mit einem Füllgrad von 50 phr mit dem Ruß N234 gefüllt. Für die Polymere SBR und NR wurden zusätzlich noch je eine Mischung mit 90 phr N234 und 30 phr Öl hergestellt, um den Einfluss eines hohen Füllgrades auf die Alterungseigenschaften zu untersuchen. ACM wurde wegen seiner besseren Verträglichkeit mit N550 zu 50 phr hergestellt (die Rezepturen stehen in Kapitel 2.4.1 Tabelle 2.6).

Die thermisch oxidative Alterung erfolgte für alle Polymere für einen, drei, sechs und zehn Tage bei unterschiedlichen Temperaturen die in Tabelle 10.1 aufgeführt sind. Die

Kürzel	Polymer	Ruß	phr	Temperatur [°C]
A50N5	ACM - HyTemp AR-71	N550	50	150
Aa50N5	ACM - HyTemp 4051	N550	50	150
E50N2	EPDM - Nordel 4570	N234	50	130
Ek50N2	EPDM - Keltan 5508	N234	50	130
H50N2	HNBR - Zetpol 2020	N234	50	150
N50N2	NR - RSS1	N234	50	100
S50N2	SBR - VSL 5025	N234	50	100
N90N2	NR - RSS1	N234	90	100
S90N2	SBR - VSL 5025	N234	90	100

Tabelle 10.1: Füllstofftyp, Füllgrad sowie Temperaturen der thermisch oxidativen Alterung für die verwendeten Polymersysteme.

Untersuchungen der physikalischen Grundcharakterisierung erfolgten 24 Stunden nach Entnahme der Probekörper aus dem Heizofen, damit die Proben vollständig ausgekühlt sind und es zu keiner Verfälschung der Messung durch eine erhöhte Beweglichkeit der Polymerketten im erwärmten Zustand kommt.

In den Untersuchungen zeigte sich ein genereller Trend für alle Systeme in Härte und Rückprall, wie sie in Abbildung 10.1 abgebildet sind. Die Einzelbetrachtung zeigt jedoch, dass deutliche Unterschiede im Maß der Veränderung in den unterschiedlichen Systemen zu beobachten sind. Diese sollen nun einzeln herausgestellt und diskutiert werden.

Von den neun betrachteten Polymersystemen haben acht einen deutlichen Anstieg in der Härte in der ersten Alterungsstufe gemeinsam. Bei dem thermisch oxidativ als stabil geltenden System ACM zeigt sich für den HyTemp-4051 eine leichte Zunahme in der Härte, wobei der HyTemp-AR-71 einen leichten Anstieg nach drei Tagen und einen Abfall der Härte in den folgenden Alterungsstufen zeigt. Hier kann davon ausgegangen werden, dass in der Alterung die Polymerzusammensetzung die dominante Rolle spielt und die Effekte weitgehend unabhängig vom Ruß sind. Bei den Vergleichen der ther-

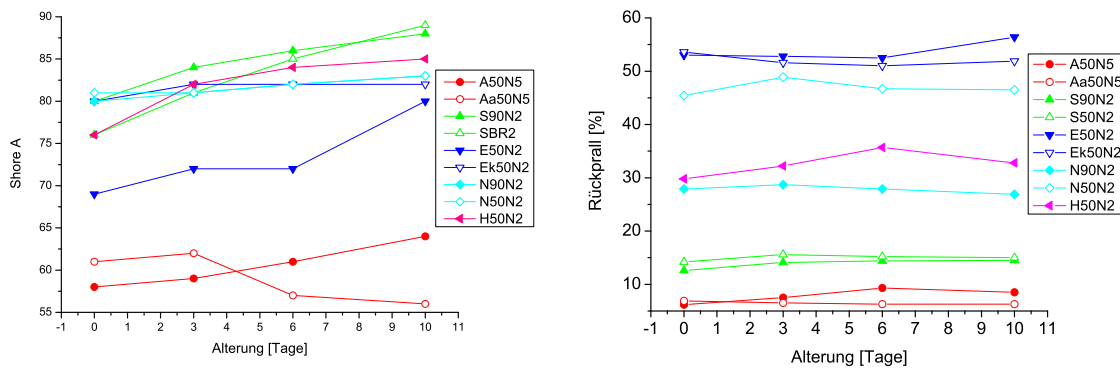


Abbildung 10.1: Härte und Rückprallwerte nach thermisch oxidativer Alterung.

misch oxidativ instabileren Polymersysteme NR und SBR mit einem Füllgrad von 50 und 90 phr, bleiben die ShoreA-Werte der NR Mischungen füllstoffkonzentrationsunabhängig konstant. Die Mischungen in SBR zeigen hingegen eine kontinuierliche Zunahme der Härte in allen Alterungsstufen, wobei die Mischung mit 50 phr die stärkere Zunahme zeigt, als die hochgefüllte Mischung mit 90 phr N234. In den thermisch oxidativ wenig sensiblen Systemen EPDM und HNBR zeigt der amorphe EPDM und der HNBR eine deutliche Zunahme der Härte wobei sich der teilkristalline EPDM unbeeindruckt gibt.

Interessanterweise findet man diese Trends nicht in den Rückprallwerten. Bei der HNBR-Probe kommt es zu einer Zunahme des Rückpralls, was auf eine Versteifung des Systems hindeutet. Für die thermisch oxidativ stabilen Systeme ACM zeigen sich keinerlei Änderungen in den Rückprallwerten durch thermisch oxidative Belastung; außer bei A50N5 zeigt sich eine leichte Zunahme von 3 %. Die Rückprallwerte liegen für alle Systeme in den Alterungsstufen sehr deutlich zusammen. Die dominanteste Änderung zeigt sich immer zwischen der ungealterten Probe und der ersten thermisch oxidativen Behand-



lung; in den folgenden Stufen sind keine deutlichen Effekte zu erkennen.

Der linke Graph in Abbildung 10.2 zeigt beispielhaft die Zug-Dehnungskurven der SBR-Mischung mit 50 phr N234 in allen Alterungsstufen. Im rechten Graphen in Abbildung 10.2 wurde die Bruchspannung über der Reißdehnung für alle Systeme und Alterungsstufen aufgetragen. Die ungealterten Proben sind durch ein Plus gekennzeichnet. Die thermisch oxidative Alterung hat auf einige Systeme einen sehr deutlichen und auf wieder andere praktisch keinen Effekt in der Bruchspannung und -dehnung. Die kleinste Beeinflussung findet sich in den Systemen des ACM, die trotz einer sehr hohen thermisch oxidativen Belastung von 150 °C nur eine geringe Änderung zeigen. Bei A50N5 nimmt die Reißdehnung minimal ab und die Bruchspannung bleibt konstant. Die ACM-Mischung Aa50N5 zeigt als einzige eine Zunahme der Bruchdehnung mit der thermisch oxidativen Belastungsdauer. Dieses Verhalten findet sich sonst in keinem

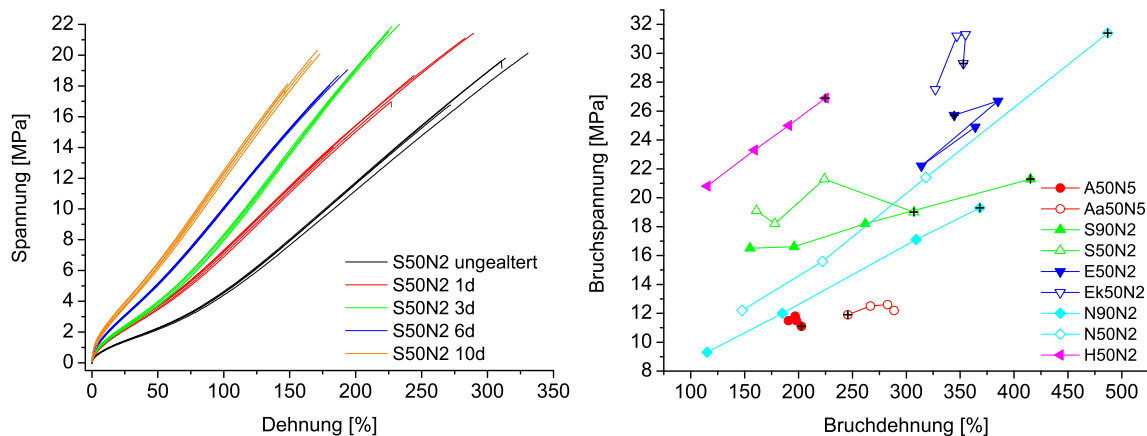


Abbildung 10.2: Zug-Dehnungskurve (links) für die Mischung SBR 50 phr N234 und Bruchspannung über Reißdehnung zusammenfassend für alle verwendeten Polymere (rechts) nach thermisch oxidativer Alterung.

System und zeigt somit eine Erweichung des Systems, allerdings ausschließlich in dem Bereich der Zug-Dehnungskurven, die durch das Polymer dominiert wird. Im Bereich niedriger Dehnungen, in denen die Wirkung des Füllstoffs Ruß vorherrscht, zeigt sich eine leichte Versteifung des Systems mit zunehmender Alterung, was auch in den anderen Systemen zu erkennen ist. Hierbei können wir also von einem Polymerabhängigen Effekt ausgehen, welcher nicht aus der Füllstoffwirkung herrührt.

Die stärksten Reaktionen zeigen in diesen Messungen die NR und SBR Mischungen. Diese brechen bereits nach der ersten Alterungsstufe signifikant ein und nehmen auch in den folgenden Stufen weiter ab. Die NR Mischungen verlieren ihre extrem hohe Bruchdehnungen und brechen von 500 auf 150 % für N50N2 und von 360 auf 115 % für N90N2 ein. Die Spannung verliert ebenfalls über 50 % und fällt von 31 auf 12 MPa (90 phr Ruß) bzw. von 19 auf 9 MPa (50 phr Ruß). Diese und die Werte der anderen

Mischungen sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst.

Bruchspannung und Bruchdehnung nehmen mit steigender Temperaturbelastung für HNBR systematisch ab. Für die zwei EPDM-Mischungen kann dieser Trend nicht bestätigt werden, da hier, bedingt durch eine große Probenschwankung, sich die Bruchspannung nicht ändert, wobei die Bruchdehnung zu höheren Werten hin verschoben wurde. Bei den Alterungsstufen trennen sich die Kurven der E50N2 Mischung ab ca.

	A50N550				Aa50N550				H50N234			
Tage	0	3	6	10	0	3	6	10	0	3	6	10
ShoreA	58	59	61	64	61	62	57	56	76	82	84	85
Rückprall	6	8	9	9	7	7	6	6	30	32	36	33
Br.-Spannung	11	12	12	12	12	13	13	12	27	25	23	21
Br.-Dehnung	203	198	197	191	246	267	283	289	225	191	159	115
	S90N234				S50N234				N90N234			
Tage	0	3	6	10	0	3	6	10	0	3	6	10
ShoreA	80	84	86	88	76	83	85	89	80	81	82	83
Rückprall	13	14	14	15	14	16	15	15	28	29	28	27
Br.-Spannung	21	18	17	17	19	21	18	19	19	17	12	9
Br.-Dehnung	415	262	196	155	307	224	178	161	368	309	185	115
	N50N234				E50N234				Ek50N234			
Tage	0	3	6	10	0	3	6	10	0	3	6	10
ShoreA	76	81	82	83	67	73	73	75	80	82	82	82
Rückprall	45	49	47	47	52	56	56	56	54	52	51	52
Br.-Spannung	31	21	16	12	26	27	22	25	29	31	31	28
Br.-Dehnung	487	318	222	148	344	385	314	364	353	355	347	327

Tabelle 10.2: Mechanische Parameter vor und nach thermisch oxidativer Alterung.

150 % Dehnung und verlaufen unterhalb der Kurven der ungealterten Proben, was auf ein Erweichen der Probe deutet. Die Polymer-Füllstoff-Bindung ist demnach geschädigt worden, da die Verstärkungswirkung, die durch den Füllstoff Ruß entsteht, stark abgenommen hat. Bei der teilkristallinen Mischung Ek50N2 sind im Rahmen der großen Probenschwankung und der Messgenauigkeit keine Unterschiede zwischen gealterten und ungealterten Proben zu sehen.

In den dynamisch-mechanischen Untersuchungen konnte eine Zunahme in  $G'$  (Speichermodul) bei hohen Temperaturen, für die gealterten Proben von N50N2 und S50N2 festgestellt werden. Das Maximum des Verlustfaktors  $\tan\delta$  nimmt für beide Proben leicht ab, wobei im relevanten Bereich der Gummielastizität bei hohen Temperaturen ein Abfall mit thermisch oxidativer Alterung zu sehen ist. In den Messungen der hoch-

gefüllten Vergleichsmischungen konnte eine Zunahme im Speicher- und Verlustmodul  $G'$  und  $G''$  für S90N2 für die gealterten Proben festgestellt werden. Der Naturkautschuk zeigt hier das umgekehrte Verhalten;  $G'$  nimmt für N90N2 ab. Hier zeigen die Untersuchungen eine stärkere Abnahme der Steifigkeit mit steigender Temperatur in S90N2 als in N90N2.

Für die beiden EPDM-Mischungen sind keine Effekte in der Interphasenmobilität zu sehen.

Die ACM Mischungen zeigen polymertypabhängig ein unterschiedliches Verhalten im Bereich hoher Temperaturen. Die A50N5 Proben zeigen einen leichten Abfall, wobei sich die verschiedenen Alterungsstufen nicht voneinander unterscheiden, wohl aber von der ungealterten Probe. Bei den Aa50N5 Proben kommt es hingegen zu einer systematischen Zunahme, vor allem in  $G''$ , im Bereich hoher Temperaturen.

Aus den dynamisch-mechanischen Messungen kann auch die Aktivierungsenergie, welche die Temperaturabhängigkeit des Schermoduls beschreibt, ermittelt werden. Diese ist für S90N2 (16,27 kJ/mol) größer als für N90N2 (11,56 kJ/mol). Das Füllstoffnetzwerk ist demnach für SBR instabiler als in NR-Mischungen. Die gleiche Auswertung gibt für den HNBR 6,9 kJ/mol für die ungealterte Probe und 6,1 kJ/mol für die 10 Tage gealterte Mischung. In EPDM findet man keinen Unterschied in den Aktivierungsenergien (5,24 und 5,26 kJ/mol). Nach thermisch oxidativer Alterung konnte in Ma-

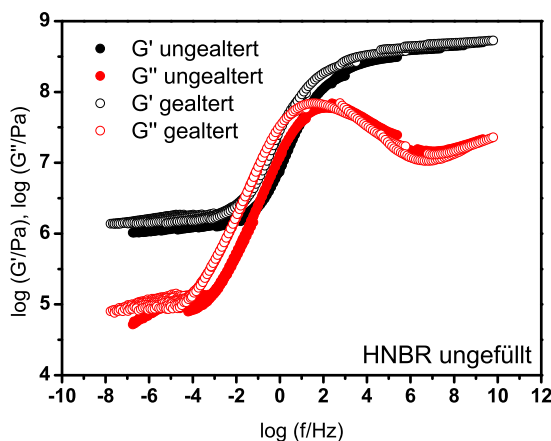


Abbildung 10.3: Masterkurve der ungefüllten HNBR Mischung

sterkurven (aus DMA-Messungen) eine Zunahme des Schermoduls im Füllstoffregime (kleine Frequenzen) für HNBR und die EPDM Mischungen festgestellt werden, was auf eine Versteifung im Füllstoffnetzwerk hindeutet. Somit sind hier die Füllstoff-Füllstoff-Bindungen durch eine thermisch oxidative Behandlung beeinflussbar. In Abbildung 10.3 ist die Masterkurve des ungefüllten HNBRs dargestellt. Hierbei ist ein auffälliges Verhalten des Polymers zu beobachten, dessen Glastemperatur  $T_g$  sich durch eine ther-

misch oxidative Belastung um mehr als 4 °C verschiebt. Da dieser Effekt sowohl beim gefüllten als auch beim ungefüllten System auftritt, kann die Glastemperaturverschiebung zu höheren Temperaturen nur dadurch erklären werden, dass sich das Polymer durch eventuelle Ausgasung von Additiven verdichtet.

## 10.2 Weiterführende Messungen

Die Dielektrische Spektroskopie zeigt für N90N2 und S90N2 sowohl eine Zunahme der Leitfähigkeit als auch der charakteristischen Frequenz des Relaxationsprozesses mit zunehmender Alterungszeit. Somit zeigen beide Prozesse eine leichte Zunahme der Lückenabstände zwischen benachbarten Füllstoffpartikeln. Die Dielektrikmessungen vor und nach thermisch oxidativer Alterung zeigen ein stabiles Füllstoffnetzwerk für die EPDM-Mischungen. Die Leitfähigkeit ändert sich nur minimal und die Lückenbreite nimmt nur leicht zu (E50N2 von 5,0 nm auf 5,18 nm und Ek50N2 von 5,11 nm auf 5,34 nm). Dies gilt auch für die N90N2 Mischung, in der die Lückenabstände um die 4,3 nm in etwa konstant bleiben. Bei der SBR Mischung mit gleichem Füllgrad von 90 phr zeigt sich nur eine geringe Zunahme im Lückenabstand (4,37 nm zu 4,61 nm); im Vergleich zeigen die 50 phr gefüllten Mischungen ein deutlich sensibleres Verhalten. Im Naturkautschuk wie auch im SBR nehmen die Lückenabstände stark zu (N50N2 von 4,71 nm auf 5,02 nm und S50N2 von 4,81 nm auf 6,34 nm). Somit haben bei den *thermisch oxidativ anfälligen Systemen* die Naturkautschukmischungen die stabileren Füllstoffnetzwerke. Bei den *thermisch oxidativ stabilen Systemen* findet sich auch in diesen Messungen kein Unterschied zwischen gealterten und ungealterten Proben.

Huncke et. al. untersuchten bereits mit dem nicht-affinem Röhrenmodell ungefüllte, schwefelvernetzte Polymersysteme auf ihre thermisch oxidative Alterungsbeständigkeit [23]. Die folgenden Untersuchungen sollen diese Ergebnisse um rußgefüllte Netzwerke erweitern. An Proben, bei denen es der Probenpool erlaubte, wurden Multihysteresemessungen zur Bestimmung der physikalischen Parameter mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell an ungealterten und gealterten Proben durchgeführt. Die resultierenden mikromechanischen Materialparameter sind in Tabelle 10.3 aufgelistet und die zugehörigen Messungen mit den Fitkurven für die ACM-, SBR- und NR-Proben in Abbildung 10.4 zu sehen. Für eine bessere Verdeutlichung des Einflusses der thermisch oxidativen Alterung wurden die Graphen der zusammengehörigen Messungen mit der gleichen Skala abgebildet. Auch ohne eine größere mathematische Analyse kann man anhand der Graphen deutliche Unterschiede erkennen. Bei den thermisch eher stabilen ACM-Mischungen kann man eine Zunahme der Hysterese bei sonst in etwa gleich bleibenden Spannungs-Dehnungswerten beobachten.

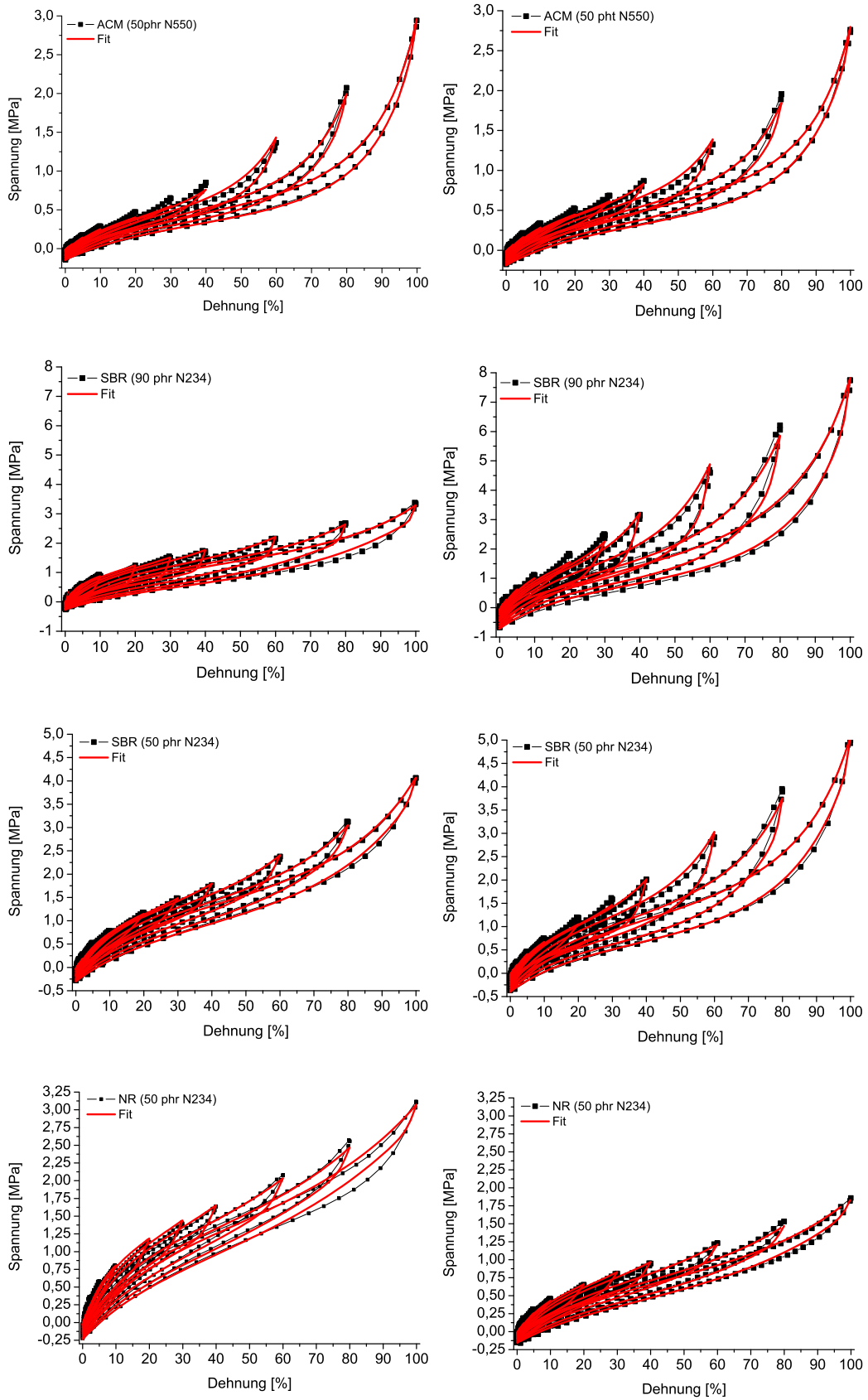


Abbildung 10.4: Multihysteresemessungen an ungealterten (links) und an gealterten (rechts) ACM-, SBR- und NR-Proben.

Die hochgefüllte SBR-Mischung mit 90 phr N234 zeigt eine deutliche Zunahme der Spannung in allen Stufen (bei 100 % Dehnung kommt es zu einer Zunahme von etwa 260 % von ca. 3 auf 8 MPa) nach thermisch oxidativer Alterung und eine Zunahme in der Hystereseefläche. Bei der gleichen Mischung mit lediglich 50 phr Ruß zeigt sich zwar

Parameter	$G_e$	$G_c$	$s_d$	$s_v$	$x_0$	$\phi_{eff}$	$s_{set}$
A50N5	0,516	0,170	17	42	8,7	0,229	-0,145
10 Tage	0,584	0,189	12	32	7,6	0,279	-0,187
N50N2	0,760	0,888	16	37	8,7	0,336	-0,161
10 Tage	0,355	0,460	13	28	10,2	0,323	-0,237
S90N2	0,608	0,722	36	61	14,7	0,475	-0,262
10 Tage	1,682	0,558	84	150	10,5	0,320	-0,708
S50N2	1,137	0,684	16	44	6,7	0,326	-0,301
10 Tage	1,124	0,446	30	80	8,3	0,345	-0,398
H50N2	1,829	0,341	32	66	7,5	0,280	-0,443
10 Tage	2,164	0,398	64	121	10,9	0,208	-0,588

Tabelle 10.3: Vergleich der mikromechanischen Parameter und der Setzspannung vor und nach thermisch oxidativer Alterung.

kein so gravierender Zuwachs in der Spannung, aber die Hysterese ist auch hier deutlich größer. Die Naturkautschukmischung mit 50 phr N234 zeigt den gleichen deutlichen Einbruch in den Spannungswerten, wie wir sie bereits in den Zug-Dehnungs-Kurven beobachten konnten.

Nach dieser ersten Bestandsaufnahme wenden wir uns der mathematisch-physikalischen Auswertung der Messergebnisse mit Hilfe der Anpassung durch das Dynamische Flokkulationsmodell zu.

Für die temperaturstabile ACM Mischung findet man einen geringen Anstieg im Verhakungsmodul sowie im Vernetzungsmodul. Die Spannungswerte  $s_d$ , und  $s_v$  sowie die Clustergröße zeigen eine deutliche Abnahme bei einer nur geringen Zunahme des effektiven Füllstoffvolumenbruchs. Stark unterschiedlich verhalten sich die SBR Proben mit den unterschiedlichen Füllgraden 90 und 50 phr. Die hochgefüllte Probe zeigt einen enormen Sprung im Verhakungsmodul, während der Modul der 50 phr Probe annähernd konstant bleibt. Eine Abnahme im Vernetzungsmodul sowie eine Zunahme in  $s_d$  und  $s_v$  zeigen beide Systeme. Bei der S90N2 Mischung kommt es allerdings zu einer starken Abnahme der Clustergröße und des effektiven Füllstoffvolumenbruchs; diese nehmen jedoch in S50N2 leicht zu.

Der Naturkautschuk zeigt in fast allen mikromechanischen Parametern ( $G_e$ ,  $G_c$ ,  $s_d$  und  $s_v$ ) eine deutliche Abnahme, außer in der Clustergröße, diese steigt leicht. Der effektive

Füllstoffvolumenbruch kann im Rahmen der Messgenauigkeit als unverändert angesehen werden. Die Setzspannung nimmt in allen untersuchten Systemen mit thermisch oxidativer Belastung, durch die hieraus resultierende Spannungserweichung zu.

An ausgewählten Proben sollte außerdem der Einfluss einer thermisch oxidativen Alterung auf den elektrischen Widerstand einer Probe untersucht werden. Hierfür wurden die Proben E50N2, N50N2 und S50N2 (jeweils 50 phr N234) drei Tage lang bei 130 °C für EPDM und 100 °C für NR und SBR gealtert. Abbildung 10.5 zeigt Spannungs-Dehnungs-Kurven sowie Widerstandsmessungen der ausgewählten Proben vor und nach thermische oxidativen Alterung. Hierbei ist zu erwähnen, dass es sich nicht um eine

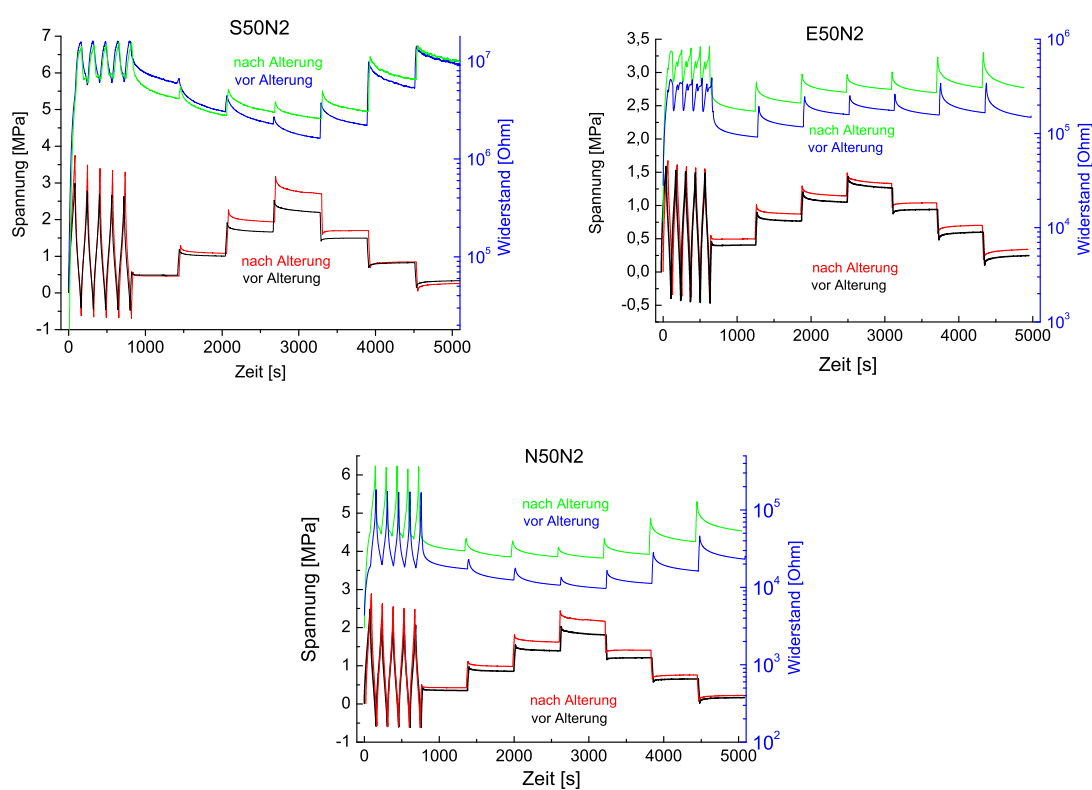


Abbildung 10.5: Relaxationsmessungen an ungealterten und drei Tage gealterten Proben N50N2, S50N2 und E50N2

Probe handelt die zweimal vermessen wird, sondern um zwei separate Proben. Die Verwendung von zwei Proben ist notwendig, da die Messung der physikalischen Eigenschaften vor einer thermisch oxidativen Alterung eine Belastung des Probekörpers darstellt und somit das Messergebnis des zweiten Versuchs nach thermisch oxidativer Alterung verfälscht. Deutlich zu erkennen ist eine leichte Veränderung der mechanischen Daten (schwarz und rot) in allen Mischungen. Die mechanische Spannung nimmt



nach thermisch oxidativer Belastung in SBR und NR bei niedrigen Auslenkungen leicht und bei hohen Dehnungen stark zu. Die EPDM-Mischung zeigt die thermisch oxidativ stabilste Messung, da diese nur eine leichte, in allen Dehnungsstufen annähernd konstante Zunahme der Spannung aufweist. Die elektrischen Widerstandsmessungen zeigen in NR und EPDM eine leichte Zunahme der Messwerte, liegen jedoch im Rahmen der Probenschwankung. Die SBR-Proben zeigen keinen eindeutigen Effekt der thermisch oxidativen Belastung, auch diese liegen im Rahmen der Probenschwankung.

### 10.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann aus diesen Ergebnissen gefolgert werden, dass die Betrachtung mikromechanischer Parameter aus dem dynamischen Flokkulationsmodell an gealterten Proben zu keinem polymer- oder rußtypübergreifenden Ergebnis führt. Der Einfluss einer thermisch oxidativen Belastung kann zurzeit nicht hinreichend gut durch das Modell beschrieben werden. Es ergeben sich nur wenige Zusammenhänge, die keiner Systematik zu folgen scheinen. Außerdem ist es schwierig, die bekannten Effekte, wie die der Netzwerkzerstörung von Naturkautschuk durch thermisch oxidative Belastung, mit dieser Methode zu belegen.

Im Falle der online elektrischen Leitfähigkeitsmessung ist deutlich zu erkennen, dass die thermisch oxidative Alterung die Leitfähigkeit der drei untersuchten Proben nicht signifikant beeinflusst, obwohl die Kurven der Widerstandsmessung für den Naturkautschuk und den EPDM leicht erhöht sind. Die Kurvenform sowie die Relaxationsstärken bleiben aber weitestgehend unverändert. Die Abweichungen liegen bei den elektrischen Messungen im Rahmen der Probenschwankung. In den mechanischen Ergebnissen hingegen kann man deutlich einen Unterschied zwischen den ungealterten und den thermisch oxidativ belasteten Proben erkennen.

Somit kann geschlossen werden, dass eine thermisch oxidative Alterung zwar das Polymernetzwerk beeinflusst nicht aber die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, die durch eine Messung der online elektrischen Leitfähigkeit untersucht wird.



# Kapitel 11

## Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit stand die Untersuchung von rußgefüllten Elastomeren hinsichtlich ihrer Polymer-Füllstoff-Anbindung unter quasistatischer, mechanischer Belastung und im Relaxationsprozess. Hierzu wurden mechanische, elektrische und dielektrische Messungen, sowie unterschiedliche Auswertemethoden genutzt. Im Besonderen lag der Schwerpunkt auf der Variation von Struktur und Oberflächenaktivität der verwendeten Ruße.

Mit Hilfe des Dynamischen Flokkulationsmodells konnte das Zusammenwirken von verschiedenen Polymeren mit unterschiedlichen Rußen genauer betrachtet werden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Rußstruktur zu einer besseren, sowie die Erniedrigung der Oberflächenaktivität zu einer schlechteren Polymer-Füllstoff-Kopplung führt. Die Parameter des Modells zeigten unter anderem das der Verhakungsmodul  $G_e$  in allen Polymeren mit zunehmender Füllstoffkonzentration zunimmt und mit einer Defunktionalisierung der Oberfläche (N339g) stark abnimmt. Die Parameter der Bindungsstärken der Füllstoff-Füllstoff-Kopplung zeigen eine deutliche Zunahme mit dem Füllgrad in allen Polymeren, wobei Mischungen mit EB247 stärkere Bindungen aufwiesen als der N550. Die Oberflächenmodifizierung zeigte eine deutliche Abnahme der Werte für  $s_v$  und  $s_d$ . Diese Ergebnisse konnten durch die Auswertung der dielektrischen Daten wie Perkolation und Lückenabstand bestätigt werden.

Untersuchungen mit dem dielektrischen Relaxationsspektroskop zeigten ein unterschiedliches Perkolationsverhalten für die Strukturvariierten Ruße in Kautschuk. Hierbei zeigte sich eine schnellere Netzwerkbildung für den höherstrukturierten Ruß EB247 im Vergleich zum Standardruß N550. Es konnte gezeigt werden, dass die Perkolation in EPDM und HNBR deutlich schneller mit dem EB247 gelingt, jedoch findet sich, bedingt durch die hohen Scherkräfte im Mischer, kein Unterschied in den NR-Proben. Die gefundenen Lückenabstände bestätigen kleinere Aggregatabstände bei Mischungen mit EB247, die vergleichbar sind mit denen von Mischungen mit N339. Die Lückenab-

stände entwickeln sich polymerbedingt im NR als am größten, sind in HNBR deutlich kleiner und in EPDM wurden die geringsten Lückenbreiten gefunden, was durch die Polymereigenschaften erklärt worden ist.

Das Relaxationsverhalten der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen wurde anhand von rußgefüllter Gummiprobe untersucht, indem Hantelprüfkörper nach einer bestimmten Dehnung einer Haltephase unterzogen wurden. Aus parallel aufgenommenen mechanischen und elektrischen Daten konnten die Relaxationszeiten dieser Messmethoden bestimmt werden. Die Prozesse zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten, wobei das mechanische Verhalten nur den Bruch von Füllstoffclustern in Dehnungs- oder in den Lateralrichtungen berücksichtigt. Das elektrische Signal hingegen wird von allen Bindungen im dreidimensionalen Probekörper beeinflusst und hängt lediglich von der variierenden mittleren Entfernung von Rußaggregaten ab. Die zu berechnenden Relaxationszeiten wurden anhand von zweier mathematischer Anpassungen, einer zusammengesetzten und einer komprimierten Exponentialfunktion, ausgewertet. Anhand dieser Untersuchungen konnte eine Zunahme der mechanischen und elektrischen Relaxationszeiten mit zunehmender Dehnung und eine signifikante Abnahme bei der ersten Stufe auf dem Abwärtszweig gefunden werden. In den folgenden zwei Stufen der Abwärtsrichtung unterschieden sich mechanische von elektrischer Messung und resultieren in einer Zunahme der Relaxationszeiten für die mechanische Messung und in einem etwa konstanten Wert für die elektrischen Messergebnisse. Die Zunahme in den mechanischen Messungen wurde auf eine zusätzliche Behinderung durch die starke Komprimierung der Probe zurückgeführt. Das elektrische Signal hingegen profitiert von der dreidimensionalen Leitfähigkeit über die Rußpartikel in der Probe, was zu einem konstanten Wert der Relaxationszeiten führt. Die Relaxationszeiten nehmen mit zunehmendem Füllgrad zu, wobei dieser Effekt unabhängig ist von der Rußstruktur. Eine Defunktionalisierung der Rußoberfläche jedoch zeigte eine Abnahme der Relaxationszeit im Vergleich gleicher Füllgrade mit dem Standardruß. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Polymerketten leichter von der Rußoberfläche gleiten, was die mechanischen Messungen mit Auswertung durch das dynamische Flokkulationsmodell, ebenfalls unterstreichen. Die Auswertungen zeigen zudem eine bessere Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion, wobei die zusammengesetzte Exponentialfunktion, die einen schnellen und einen anschließenden langsamen Abfall untersucht, nur leichte Defizite aufwies. Die Untersuchung an thermisch oxidativ gealterten Proben zeigten keine Beeinflussung der elektrischen, wohl aber des mechanischen Verhaltens, was auf eine thermisch oxidative Stabilität der Rußaggregate im Probekörper nicht aber der Polymere schließen lässt.

Eine wichtige Erkenntnis der vorgestellten Untersuchungen ist, dass selbst kleinste Verformungen eines Probekörpers zu einem massiven Einbruch der Leitfähigkeit führen,

auch wenn keinerlei oder nur sehr geringe Einflüsse auf die mechanischen Spannungsergebnisse gefunden werden konnten. Bei der Probenvorbereitung wurden die Proben zum einen mit den Elektroden versehen und elektrisch isoliert und zum anderen in die Halterung der Messapparatur Zwick eingebaut. Vor allem der letzte Schritt führt zu einer irreversiblen Schädigung des Probekörpers. Somit konnte gezeigt werden, dass die Messung der elektrischen online Leitfähigkeit beginnend mit der Probenpräparation einen signifikanten Erkenntnisgewinn über die Füllstoffnetzwerkstruktur erlaubt und ihre Sensibilität hervorhebt.

Mit Hilfe von Untersuchungen am Transmissions-Elektronen-Mikroskop konnte über den Rußstrukturabbau bei Einarbeitung in Kautschuk in unterschiedlichen Füllgraden hinaus, auch die Fraktale Dimension von zwei unterschiedlichen Rußen in drei Konzentrationen gezeigt werden. Die fraktale Dimension der Rußaggregate ist ein entscheidender Faktor bei der Füllstoff-Polymer-Anbindung und zeigt die größten Messwerte für die nur wenig gefüllte Kautschukmischung mit dem höherstrukturierten Ruß EB247. Obwohl die Struktur stark durch den Mischprozess abgebaut wird, zeigt die fraktale Dimension des EB247 selbst bei einem mittleren Füllgehalt deutlich verzweigtere Aggregate als der untersuchte Standardruß N550 im gleichen Polymer.

Über diese Untersuchungen konnten Erkenntnisse gewonnen werden die dazu beitragen, das unterschiedliche Perkolations-, Flokkulations- und Bruchverhalten von Rußnetzwerken im Polymer besser zu verstehen.



# Kapitel 12

## Anhang

### 12.1 Abkürzungsverzeichnis

$\alpha_j$	Breitenparameter	$\mu$	Hauptachsenrichtung $\mu = 1,2,3$
$\delta$	Lückenabstand (Gl. 2.14)	$\xi_\mu$	Clustergröße
$\Delta\epsilon_j$	Relaxationsstärke	$\xi$	Aggregatdurchmesser
$\epsilon_0$	Permittivität im Vakuum	$\rho$	spezifischer Widerstand
$\epsilon$	Permittivität des Polymers	$\sigma_{dc}$	dc-Leitfähigkeit
$\epsilon'$	Realteil der Permittivität	$\sigma_{R,\mu}$	Relativspannung in Richtung $\mu$
$\epsilon''$	Imaginärteil der Permittivität	$\sigma_{R,\mu} _0$	Anfangsspannung bei Zyklusbeginn
$\epsilon_b$	Fließspannung	$\tau$	Relaxationszeit
$\epsilon_A$	Spannung der fragilen Füllstoffcluster in $\mu$ -Richtung	$\phi$	Füllstoffvolumenbruch
$\epsilon_b$	Bruchspannung	$\phi$	Perkolationsgrad
$\epsilon_\mu$	externe Deformation in Hauptachsenrichtung $\mu$	$\phi_c$	kritischer Perkolationsgrad
$\eta$	Viskosität	$\phi_{eff}$	effektiver Füllstoffvolumenbruch
$\lambda_\mu$	lokale Deformationsrate	$\phi(\chi_\mu)$	gemittelte Clustergrößenverteilung
		$\omega_j$	Relaxationsfrequenzen

$A$	Aggregatsfläche	$A_P$	Partikelfläche
$C$	Konstante	$c_E$	Einsteinkoeffizient (Gl.2.8)
$C_G$	Kapazität des Plattenkondensators		
$d$	Probendurchmesser	$D$	Probendurchmesser
$d_{agg}$	Aggregatdurchmesser	$D_{diff}$	Diffusionskoeffizient
$d_f$	fraktale Dimension $1 < d_f < 3$ (meist 1,8 gesetzt)	$d_p$	Partikeldurchmesser (Gl.2.8), Partikelgröße (Gl. 2.1)
$d_k$	Durchmesser einer Polymerkette	$d_w$	(anormaler) Diffusionsexponent
$E$	EPDM	$EPDM$	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
$F$	Faradaysche Konstante $F = 9,6485309 \cdot 10^4$ C/mol		
$G^*$	komplexe dynamische Modul	$G_A$	Clustermodul
$G_0^*$	komplexer dynamischer Modul bei sehr kleinen Amplituden	$G_\infty^*$	komplexer dynamischer Modul bei sehr großen Amplituden
$G_c$	Vernetzungsmodul	$G_e$	Verhakungsmodul
$\hbar$	Plak'sches Wirkungsquantum $= 1,054572 \cdot 10^{-34}$ J s		
$k_B$	Boltzman-Konstante $= 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K	$k_0$	Potentialbarriere
$m$	Geradensteigung	$m_e$	Ruhemasse des Elektrons $= 9,109389 \cdot 10^{-31}$ kg
$N$	NR, Naturkautschuk	$n$	Kettendehnbarkeitsparameter
$n_e$	Anzahl der statistischen Kettensegmenten zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verhakungen	$NB$	NBR
		$NBR$	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
		$N_P$	Partikelzahl
$NR$	Naturkautschuk (Natural Rubber)		
$OAN$	Öladsorptionszahl [ $cm^3/100g$ ]		
$P$	Aggregatumfang		
$Q_\nu$	Elastizitätskonstante der virgin Füllstoff-Füllstoff-Bindungen		
$R$	Widerstand	$r$	Abstand
$R$	universelle Gaskonstante $R = 8,314510$ J/mol·K (Gl. 2.13)	$R_G$	Gyrationsradius
		$R_g$	Widerstand einer Füllstoff-Lücke
$S$	SBR	$SBR$	Styrol-Butadien-Kautschuk
$s_d$	Zugfestigkeit der geschädigten Cluster	$s_v$	Zugfestigkeit der ungeschädigten Cluster

$T$	absolute Temperatur (Gl. 2.1), Temperatur (Gl. 2.13)	$T_e$	Einfangfaktor ( $0 < T_e < 1$ )
$T_{max}$	maximale Scherkraft	$T_g$	Glastemperatur von Polymeren
$u$	Ionenbeweglichkeit		
$V$	Höhe der Potentialbarriere	$V$	Volumen
$V_P$	Partikelvolumen		
$W$	freie Energiedichte	$W_A$	gespeicherte Energie der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen
$W_R$	freie Energiedichte des Kautschuks		
$x$	Clustergroße	$X$	Verstärkungsfaktor
$z$	Ladung		

## 12.2 Rohstoffe

ACM	HyTemp AR-71	Zeon
	HyTemp 4051	Zeon
EPDM	Keltan 512	Lanxess
	Keltan 5580	Lanxess
	Nordel 4570	Dow
	EP G3440	Lanxess
HNBR	Zetpol 2020	Zeon
	Therban 3446	Lanxess
NBR	Perbunan NT-3945	Bayer AG
NR	CV-50	Weber und Schaer
	RSS1	Weber und Schaer
SBR	VSL-5025	Lanxess
N234	Ruß	Evonik Degussa (heute: Orion Engineered Carbons)
N339	Ruß	Evonik Degussa (heute: Orion Engineered Carbons)
N339g	graphitierter Ruß	Evonik Degussa (heute: Orion Engineered Carbons)
N550	Ruß	Evonik Degussa (heute: Orion Engineered Carbons)
EB247	Ruß	Evonik Degussa (heute: Orion Engineered Carbons)

## 12.3 Tabellen

Probe	1	2	3	4	5	$\varnothing$	$\sigma$	$\Delta$
$G_e$	1,445	1,407	1,332	1,385	1,402	1,394	0,037	8,11
n	8,199	8,668	8,326	9,28	9,045	8,704	0,412	12,42
$s_d$	23,06	20,2	20,81	19,42	19,87	20,67	1,277	17,61
$s_v$	61,88	60,61	58,71	55,95	59,52	59,33	1,999	9,99
$x_0$	6,914	6,267	6,519	6,439	6,422	6,512	0,217	9,94
$\phi_{eff}$	0,318	0,335	0,322	0,341	0,340	0,331	0,010	7,00
$G_c$	0,679	0,724	0,706	0,735	0,742	-0,683	0,023	8,81
$s_{Set0}$	-0,5204	-0,6342	-0,5697	-0,6308	-0,60716	0,7170	0,056	26,40
$\epsilon = 100 \%$	5,5503	5,5034	5,3639	5,0217	5,2946	5,3468	0,187	9,89
$\epsilon = 0 \%$	-0,5273	-0,5902	-0,4821	-0,5904	-0,6382	-0,5656	0,055	27,60

Tabelle 12.1: Proben- und Fitparameterschwankung für fünf Proben aus der gleichen Charge. Durchschnitt  $\varnothing$ , Standardabweichung  $\sigma$  und Differenz  $\Delta$  [%].



Probe	1	2	3	4	5
$G_e$	1,445	1,407	1,332	1,385	1,402
n	8,199	8,668	8,326	9,28	9,045
$s_d$	23,06	20,2	20,81	19,42	19,87
$s_v$	61,88	60,61	58,71	55,95	59,52
$x_0$	6,914	6,267	6,519	6,439	6,422
$\phi_{eff}$	0,318	0,3353	0,3218	0,3412	0,3397
$G_c$	0,679	0,7236	0,7055	0,7349	0,7422
$s_{Set0}$	-0,5204	-0,6342	-0,5697	-0,6308	-0,6807
$\epsilon = 100 \%$	5,5503	5,5034	5,3639	5,0217	5,2946
$\epsilon = 0 \%$	-0,5273	-0,5902	-0,4821	-0,5904	-0,6382
	Durchschnitt		Standardabweichung		Differenz
	[-]		[-]		[%]
$G_e$	1,3942		0,0368		8,11
n	8,7036		0,4116		12,42
$s_d$	20,672		1,2771		17,61
$s_v$	59,334		1,9993		9,99
$x_0$	6,5122		0,2168		9,94
$\phi_{eff}$	0,3312		0,0095		7,00
$G_c$	0,71704		0,0227		8,81
$s_{Set0}$	-0,60716		0,0559		26,40
$\epsilon = 100 \%$	5,34678		0,1869		9,89
$\epsilon = 0 \%$	-0,56564		0,0546		27,60

Tabelle 12.2: Proben- und Fitparameterschwankung für fünf Proben aus der gleichen Charge

	Dichte	Disper- sion	ShoreA	Rückprall	Bruch- spannung	Bruch- dehnung
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[-]	[%]	[MPa]	[%]
E-N3	1,105	88	73	54	24	399
E-N3g	1,048	83	70	52	21	464
N-N3	1,084	90	67	58	30	436
N-N3g	1,096	83	66	52	27	585
NB-N3	1,158	80	78	16	20	257
NB-N3g	1,172	97	73	17	21	485
S-N3	1,041	83	72	13	17	263
S-N3g	1,111	97	70	13	11	375

Tabelle 12.3: Physikalische Eigenschaften der Probenreihen mit N339 und N339g.

Probe	$G_e$ [MPa]	$G_c$ [MPa]	$n$ [-]	$s_v$ [MPa]	$s_d$ [MPa]	$x_0$ [-]	$\phi_{eff}$ [-]	$s_{set}$ [MPa]
H20EB	0,736	0,370	10,2	34,0	9,9	7,5	0,166	-0,188
H30EB	1,085	0,333	6,5	57,9	18,9	8,5	0,186	-0,251
H40EB	1,222	0,322	6,2	59,6	22,7	8,1	0,212	-0,308
H50EB	1,545	0,328	5,7	92,5	39,4	8,1	0,226	-0,369
H60EB	1,901	0,374	6,4	149,5	74,5	8,2	0,249	-0,457
H70EB	-	-	-	-	-	-	-	-
H20N5	0,656	0,369	14,0	26,4	7,6	6,5	0,183	-0,198
H30N5	0,864	0,334	8,3	40,1	13,1	7,8	0,186	-0,224
H40N5	1,161	0,309	7,0	53,5	19,1	8,1	0,212	-0,320
H50N5	1,408	0,29	6,1	72,1	31,6	8,8	0,228	-0,367
H60N5	1,712	0,285	6,1	99,7	46,0	8,2	0,249	-0,443
H70N5	1,892	0,323	7,6	157,5	89,6	8,7	0,267	-0,507
N20EB	0,351	0,531	19,7	88,6	21,4	15,2	0,091	-0,051
N30EB	0,538	0,566	14,9	83,3	26,7	12,3	0,133	-0,072
N40EB	0,718	0,566	13,5	94,7	34,6	11,7	0,163	-0,114
N50EB	1,121	0,612	11,6	107,8	49,9	10,7	0,22	-0,224
N60EB	1,559	0,581	9,5	115,5	63,2	10,4	0,246	-0,316
N70EB	2,050	0,656	9,4	148,9	100,8	10,3	0,27	-0,489
N20N5	0,328	0,525	20,4	64,6	17,2	13,1	0,096	-0,052
N30N5	0,463	0,549	17,1	73,0	21,1	11,7	0,127	-0,068
N40N5	0,656	0,585	14,8	81,1	27,9	10,7	0,172	-0,131
N50N5	0,937	0,573	12,7	92,3	38,5	10,4	0,212	-0,191
N60N5	1,348	0,570	10,3	103,7	53,7	10,2	0,241	-0,267
N70N5	1,601	0,576	9,8	121,4	68,3	10,5	0,253	-0,336

Tabelle 12.4: Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für N550 und EB247 in HNBR und NR

	EPDM 40phr N339				EPDM 40phr N339g			
	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]
20 % auf	24546	30670	73	0,3271	45570	79098	19	0,2113
40 % auf	19214	13385	177	0,3907	75417	99145	57	0,2614
60 % auf	21769	8796	330	0,5063	207422	298259	96	0,2773
70 % auf	22613	6782	1219	0,5632	310517	662762	179	0,2257
60 % ab	20587	12363	248	0,3396	187270	305848	54	0,2167
40 % ab	23683	24136	124	0,3583	104398	201817	38	0,2400
20 % ab	33527	51728	99	0,3564	64844	172476	26	0,2221
	SBR 40phr N339				SBR 40phr N339g			
	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]
20 % auf	$1,76 \cdot 10^9$	$2,04 \cdot 10^8$	868	0,5273	$8,63 \cdot 10^3$	$3,03 \cdot 10^4$	28	0,2964
40 % auf	$1,34 \cdot 10^9$	$8,73 \cdot 10^7$	406	0,6675	$5,92 \cdot 10^3$	$1,13 \cdot 10^4$	74	0,3262
60 % auf	$1,03 \cdot 10^9$	$8,75 \cdot 10^7$	432	0,6245	$8,79 \cdot 10^3$	$1,29 \cdot 10^4$	111	0,3736
70 % auf	$8,84 \cdot 10^8$	$8,04 \cdot 10^7$	541	0,6053	$1,05 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^4$	205	0,4058
60 % ab	$9,96 \cdot 10^8$	$1,27 \cdot 10^8$	666	0,3791	$7,48 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^4$	75	0,2435
40 % ab	$1,28 \cdot 10^4$	$1,48 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^6$	0,4087	$8,42 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^4$	63	0,3305
20 % ab	$1,94 \cdot 10^9$	$6,02 \cdot 10^7$	781	1,3174	$9,54 \cdot 10^3$	$4,18 \cdot 10^4$	74	0,3289
	NR40 N339				NR40 N339g			
	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]
20 % auf	$3,47 \cdot 10^5$	$7,76 \cdot 10^5$	509	0,2937	$1,13 \cdot 10^3$	$7,47 \cdot 10^2$	169	0,1702
40 % auf	$4,15 \cdot 10^5$	$6,49 \cdot 10^5$	729	0,3565	$1,20 \cdot 10^3$	$5,77 \cdot 10^2$	919	0,2303
60 % auf	$4,66 \cdot 10^5$	$1,08 \cdot 10^6$	45	0,2678	$1,37 \cdot 10^3$	$6,68 \cdot 10^2$	100	0,2374
70 % auf	$4,51 \cdot 10^5$	$8,26 \cdot 10^5$	261	0,2063	$1,45 \cdot 10^3$	$6,10 \cdot 10^2$	294	0,2647
60 % ab	$5,39 \cdot 10^5$	$9,60 \cdot 10^5$	47	0,3291	$1,46 \cdot 10^3$	$5,30 \cdot 10^2$	93	0,2759
40 % ab	$5,71 \cdot 10^5$	$1,44 \cdot 10^6$	39	0,3818	$1,43 \cdot 10^3$	$6,68 \cdot 10^2$	679	0,3115
20 % ab	$4,04 \cdot 10^5$	$1,64 \cdot 10^6$	1099	0,3269	$1,35 \cdot 10^3$	$6,45 \cdot 10^2$	93	0,3546
	NBR40 N339				NBR40 N339g			
	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]	$\rho_0$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$B$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\tau$ [s]	$c$ [-]
20 % auf	$4,84 \cdot 10^5$	$2,53 \cdot 10^6$	13	0,2765	$4,85 \cdot 10^2$	$3,08 \cdot 10^2$	68	0,2560
40 % auf	$3,84 \cdot 10^5$	$1,12 \cdot 10^6$	65	0,3515	$4,47 \cdot 10^2$	$2,97 \cdot 10^2$	88	0,2004
60 % auf	$4,80 \cdot 10^5$	$5,11 \cdot 10^5$	211	0,6232	$4,60 \cdot 10^2$	$2,31 \cdot 10^2$	138	0,2121
70 % auf	$3,37 \cdot 10^5$	$5,87 \cdot 10^5$	261	0,4013	$4,61 \cdot 10^2$	$1,67 \cdot 10^2$	196	0,2401
60 % ab	$3,57 \cdot 10^5$	$8,42 \cdot 10^5$	77	0,3463	$4,79 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^2$	74	0,2599
40 % ab	$5,13 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^6$	58	0,3658	$5,16 \cdot 10^2$	$2,78 \cdot 10^2$	119	0,3410
20 % ab	$8,15 \cdot 10^{-6}$	$7,97 \cdot 10^6$	41	0,2418	$5,09 \cdot 10^2$	$3,87 \cdot 10^2$	91	0,3105

Tabelle 12.5: Relaxationsstärken des elektrischen Signals von EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen für die Anpassung mit der der komprimierten Exponentialfunktion.

	$t_1$	$t_2$	$t_1$	$t_2$	$y_0$	$y_0$	$A$	$B$	$A$	$B$
	[s]	[s]	[s]	[s]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]	[ $\Omega\text{cm}$ ]
EPDM	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	20	224	15	198	$2,8 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	9012	$1,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^4$
40auf	26	269	17	217	$2,1 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	3614	5485	$2,5 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
60auf	38	350	18	223	$2,3 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^5$	2025	4610	$7,4 \cdot 10^4$	$8,9 \cdot 10^4$
70auf	40	473	18	248	$2,5 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^5$	708	3342	$1,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^4$
60ab	24	275	16	220	$2,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$	2924	4503	$6,8 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$
40ab	23	248	17	214	$2,7 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$	6806	8973	$5,0 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$
20ab	22	231	17	219	$4,0 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
SBR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	396	33	182	16	$1,8 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^7$	$8,2 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$
40auf	420	54	231	21	$1,4 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$
60auf	313	22	21	224	$1,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$
70auf	62	596	26	267	$8,9 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^7$	$5,2 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$
60ab	731	43	19	249	$1,0 \cdot 10^9$	$9,7 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^3$
40ab	15	421	18	204	$1,4 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^7$	$6,3 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^3$
20ab	1683	1645	19	217	$1,9 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$
NR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	216	19	18	232	$4,3 \cdot 10^5$	1239	$2,2 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	138	125
40auf	228	23	17	229	$4,8 \cdot 10^5$	1316	$2,2 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	126	144
60auf	16	218	19	241	$6,0 \cdot 10^5$	1507	$3,1 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	149	170
70auf	18	570	20	274	$6,1 \cdot 10^5$	1611	$2,1 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	128	177
60ab	20	232	17	221	$6,1 \cdot 10^5$	1548	$3,3 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	131	157
40ab	21	228	16	198	$6,2 \cdot 10^5$	1516	$6,0 \cdot 10^5$	$4,4 \cdot 10^5$	186	218
20ab	178	11	24	243	$7,0 \cdot 10^5$	1426	$5,7 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^5$	193	228
NBR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	8	155	18	229	$6,2 \cdot 10^5$	534	$9,3 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	76	82
40auf	20	215	17	238	$4,9 \cdot 10^5$	512	$3,5 \cdot 10^5$	$3,8 \cdot 10^5$	59	65
60auf	43	297	17	241	$5,1 \cdot 10^5$	515	$1,3 \cdot 10^5$	$3,1 \cdot 10^5$	46	54
70auf	28	296	19	256	$4,5 \cdot 10^5$	502	$1,4 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	35	44
60ab	21	222	18	230	$4,5 \cdot 10^5$	512	$2,5 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	50	55
40ab	151	9	22	241	$8,0 \cdot 10^5$	557	$1,2 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^5$	77	99
20ab	265	15	20	234	$9,6 \cdot 10^5$	565	$2,0 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	106	125

Tabelle 12.6: Resultierende Parameter für die Anpassung an EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen mit N339 und N339g mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion an das elektrische Signal.

	$t_1$	$t_2$	$t_1$	$t_2$	$y_0$	$y_0$	$A$	$B$	$A$	$B$
	[s]	[s]	[s]	[s]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
EPDM	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	3	17	4	24	0,023	0,023	0,018	0,030	0,838	0,696
40auf	20	238	19	222	0,045	0,047	0,044	0,045	1,324	1,096
60auf	19	252	21	270	0,052	0,062	0,044	0,060	1,752	1,374
70auf	19	290	28	330	0,057	0,079	0,021	0,063	2,032	1,494
60ab	11	124	12	115	-0,025	-0,020	-0,017	-0,015	1,675	1,307
40ab	16	194	17	187	-0,036	-0,035	-0,036	-0,032	1,214	0,973
20ab	14	190	19	216	-0,048	-0,047	-0,053	-0,052	0,732	0,578
SBR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	10	1396	8	561	0,044	0,015	0,053	-0,006	0,659	0,492
40auf	15	194	20	243	0,066	0,059	0,073	0,069	1,121	0,810
60auf	19	249	21	292	0,084	0,088	0,065	0,092	1,617	1,053
70auf	13	210	20	361	0,084	0,115	0,045	0,092	2,016	1,161
60ab	7	99	5	52	-0,030	-0,030	-0,027	-0,027	1,521	0,984
40ab	15	155	15	180	-0,045	-0,043	-0,055	-0,052	1,009	0,688
20ab	15	158	15	219	-0,051	-0,063	-0,080	-0,089	0,572	0,377
NR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	14	255	15	2923	0,016	0,005	0,023	0,017	0,728	0,531
40auf	18	263	22	217	0,028	0,029	0,031	0,036	1,182	0,873
60auf	19	272	21	276	0,035	0,047	0,046	0,050	1,651	1,117
70auf	29	367	47	644	0,055	0,073	0,032	0,073	2,011	1,209
60ab	7	74	10	95	-0,014	-0,012	-0,012	-0,013	1,547	1,036
40ab	13	153	136	136	-0,014	-0,020	0,408	-0,448	1,082	0,734
20ab	16	199	22	222	-0,021	-0,027	-0,034	-0,044	0,640	0,413
NBR	N339		N339g		N339	N339g	N339		N339g	
20auf	171	11	9	105	0,012	0,068	0,080	0,018	1,098	0,770
40auf	201	16	16	198	0,104	0,108	0,109	0,089	1,823	1,136
60auf	198	14	20	260	0,140	0,140	0,092	0,101	2,571	1,423
70auf	18	261	303	21	0,152	0,176	0,095	0,061	3,217	1,557
60ab	9	110	10	99	-0,062	-0,050	-0,046	-0,032	2,395	1,325
40ab	157	13	16	163	-0,079	-0,083	-0,069	-0,063	1,617	0,955
20ab	174	15	16	181	-0,098	-0,094	-0,116	-0,094	0,920	0,611

Tabelle 12.7: Resultierende Parameter für die Anpassung an EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen mit N339 und N339g mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion an das mechanische Signal.

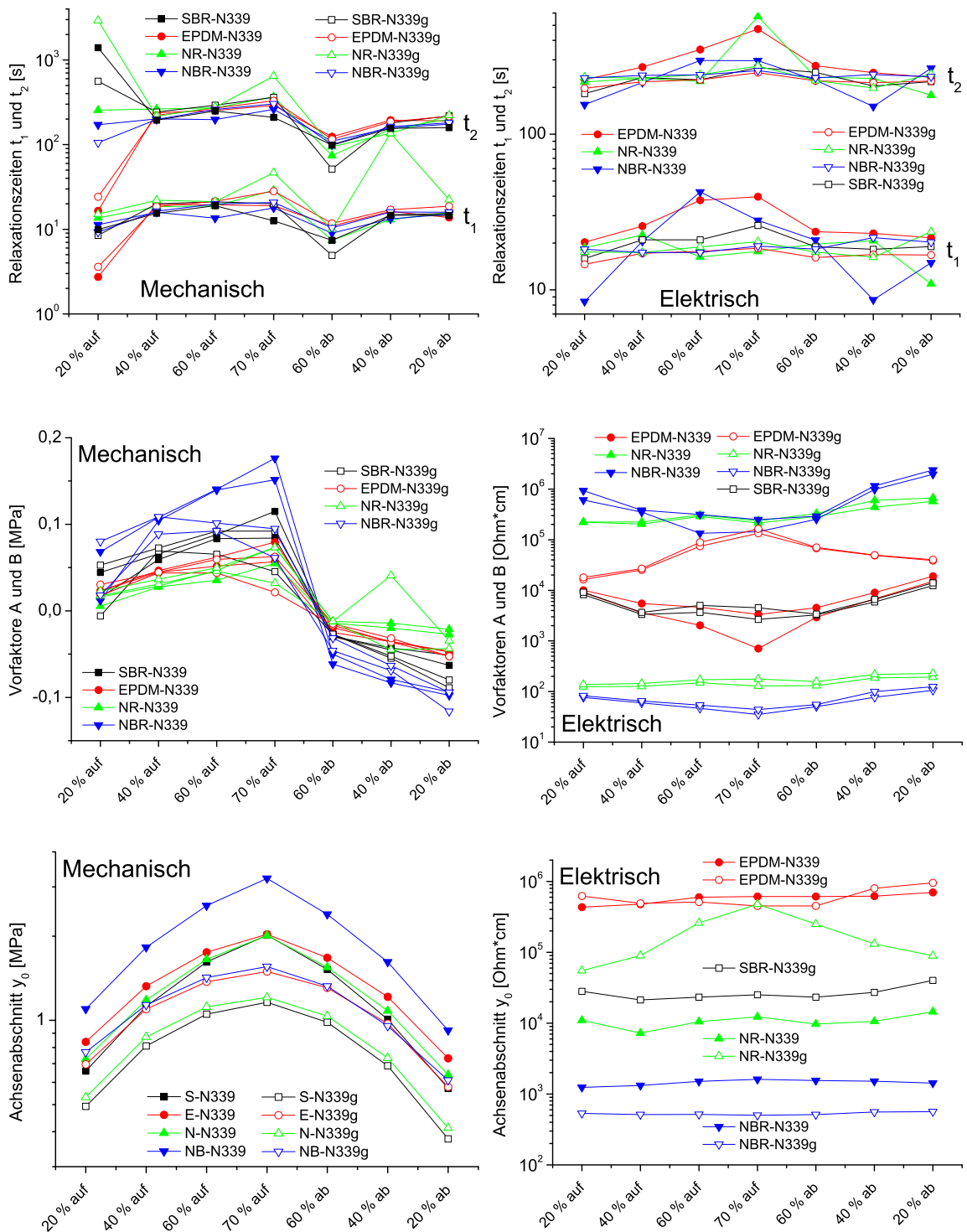


Abbildung 12.1: Parameter der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal der Vergleichssysteme mit N339 und N339g.

elektrisch	NR		NBR		EPDM		SBR	
N339	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]
20 % auf	19	216	8	155	20	224	33	396
40 % auf	23	228	20	215	26	269	54	420
60 % auf	16	218	43	297	38	350	22	313
70 % auf	18	570	28	296	40	473	62	596
60 % ab	20	232	21	222	24	275	43	731
40 % ab	21	228	9	151	23	248	15	421
20 % ab	11	178	15	265	22	231	1645	1683
N339g	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]	$t_1$ [s]	$t_2$ [s]
20 % auf	18	232	18	229	15	198	16	182
40 % auf	17	229	17	238	17	217	21	231
60 % auf	19	241	17	241	18	223	21	224
70 % auf	20	274	19	256	18	248	26	267
60 % ab	17	221	18	230	16	220	19	249
40 % ab	16	198	22	241	17	214	18	204
20 % ab	24	243	20	234	17	219	19	217

Tabelle 12.8: Resultierende Parameter für die Anpassung mit der zusammengesetzten  $e$ -Funktion an allen acht Mischungen mit 40 phr N339 und N339g.





# Abbildungsverzeichnis

2.1	Verschiedene Schwefelbrückentypen . . . . .	10
2.2	Der Füllstoff Ruß als Netzwerk in einem Polymer . . . . .	12
2.3	Beispiel eines höherstrukturierten (links), eines wenig verzweigten Rußagglomerats (mitte) und eines Rußagglomeratclusters mit Polymerrest (rechts). . . . .	14
2.4	Schematische Darstellung unterschiedlicher Wechselwirkungsplätze an Festkörperoberflächen. . . . .	15
2.5	Schematische Darstellung einer Rußoberfläche. . . . .	16
2.6	Schematische Darstellung unterschiedlicher Adsorbensen (gelb und grün) auf einer Rußoberfläche in Mono- und Multilaggen (orange). . . . .	16
2.7	Darstellung des ausgeschlossenen Volumens (grau) und der daraus resultierenden Depletionkräften (Pfeile) anhand von großen und kleinen, harten Kugeln. . . . .	19
2.8	Beispielhafte Darstellung der Flokkulation zweier Rußpartikel (blau) mit ausgeschlossenen Volumina (grün) im unvernetzten Polymer (schwarze Knäule) mit Ausbilden einer Verarmungszone (rot). . . . .	20
2.9	Schematische Darstellung eines Füllstoffnetzwerks mit harten und weichen Clustern (links). Clustergrößenverteilung mit $\xi_{min}$ als variable Grenze zwischen harten und weichen Clustern (rechts). . . . .	23
2.10	Schematische Darstellung der Perkolation und der Lücke zwischen Aggregaten. . . . .	29
2.11	Beispiel eines Cole-Cole-Fits an dielektrischen Daten. . . . .	30
2.12	Dispersionsmessungen einer guten Verteilung (links) und einer schlecht verteilten Mischung mit Stearatkorn (rechts). . . . .	36
2.13	Hochstrukturruß (links) vor und (rechts) nach dem Einmischen in Kautschuk. . . . .	37
2.14	Flächenbestimmung mittels Graustufenanalyse (links). Partikel und Agglomeratgrößenbestimmung (rechts). . . . .	38

2.15	Darstellung eines Rußaggregats mit Feststoffvolumenanteilbestimmung und Gyrationradius. . . . .	39
2.16	Feststoffanteil über Aggregatsdurchmesser mit linearer Anpassung (rot) und drei Beispielen für fraktale Dimensionen. . . . .	40
2.17	Beispiel einer kompletten Multihysteresemessung (links) und einer aufbereiteten Messung mit nur jedem fünften Zyklus (rechts). . . . .	42
2.18	Statistische Probenschwankung im Experiment (links) und in den Fitkurven (rechts). . . . .	43
2.19	Widerstand und Spannung während fünfmaliger Auslenkung auf 70 % Dehnung eines Beispiels. . . . .	44
2.20	Keithley . . . . .	46
2.21	Skizze einer Hantelprobe. . . . .	47
2.22	Vergleich des Widerstandes mit dem spezifischen Widerstand einer EPDM-Probe mit 60 phr N550. . . . .	49
2.23	Widerstände einer unbelasteten Probe oberhalb der Perkolationschwelle mit unterschiedlichen Kontaktierungen und dieselbe Probe nach Beschichtung (links). Beispiel zweier beschichteter Hantelprüfkörper (rechts). . . . .	50
2.24	Änderung der Leitfähigkeit des unbelasteten Probekörpers (Ruhelage) bis zur endgültigen Montage in die Zugprüfmaschine Zwick, gezeigt am Beispiel einer EPDM Probe mit 50 phr N3339. . . . .	51
2.25	Darstellung der gefahrenen Dehnung über die Zeit (links) und gemessene Spannung über Dehnung (rechts). . . . .	52
2.26	Links: Widerstandsmessung inkl. Relaxationszyklen über der Zeit. Rechts: Relaxationszyklus über der Zeit für 40 % Dehnung im Aufwärtszyklus. . . . .	53
2.27	Beispielhafte Darstellung der Parameter der mathematischen Anpassungen. . . . .	55
3.1	Dispersionsmessungen für je 30 (oben) und 70 phr (unten) EB247 (links) und N550 (rechts) in EPDM. . . . .	58
3.2	Vergleich Zug-Dehnungskurven N550 und EB247 in NR. . . . .	60
3.3	Multihysteresekurven (schwarz) und Anpassung (rot) für je 50 phr (a) EB247 und (b) N550 in EPDM. . . . .	60
3.4	Perkolationschwellen und Lückenabstände von EB247, N550 und N339 in EPDM. . . . .	63
4.1	Vergleich ShoreA- (links) und Rückprallwerte (rechts) für Mischungen mit N550 und EB247 in HNBR, EPDM und NR. . . . .	68
4.2	Vergleich Zug-Dehnungskurven N550 und EB247 in HNBR (oben) und NR (unten). . . . .	69

4.3	Multihysteresekurven (schwarz) und Fits (rot) für je 60 phr N550 (links) und EB247 (rechts) in HNBR (oben) und in NR (unten). . . . .	71
4.4	Vergleich der Parameter $s_v$ , $s_d$ , $G_e$ , $G_c$ , $n$ und $\phi_{eff}$ für EPDM (schwarz), HNBR (rot) und NR (grün). . . . .	72
4.5	Setzspannung über Füllstoffgehalt für EPDM, NR und HNBR Konzentrationsreihen mit EB247 und N550. . . . .	74
4.6	Perkolationsverhalten in HNBR (links) und NR (rechts). . . . .	78
5.1	Der Ruß EB247 vor (links) und nach (rechts) Einmischen zu 20 phr in EPDM. . . . .	82
5.2	Füllstoffvolumen (links) und Partikelzahl (rechts) über maximalem Aggregatsdurchmesser für 20 phr EB247 (oben), 50 phr EB247 (Mitte) und 50 phr N550 (unten). Medianwerte sind grün gekennzeichnet. . . . .	83
5.3	Füllstoffvolumen (links) und Partikelzahl (rechts) über maximalem Aggregatsdurchmesser für alle drei betrachteten Systeme . . . . .	85
5.4	Füllstoffvolumenbruch über maximalem Aggregatsdurchmesser für EB247 aus 20 und 50 phr (oben) und N550 aus 50 phr (unten) EPDM Mischungen. . . . .	86
6.1	Elektrischer Widerstand und mechanische Spannung aufgetragen über die Dehnung für NR mit 40 phr N339. . . . .	90
6.2	Einfluss der Probenschwankung auf die Messgenauigkeit des elektrischen (links) und des mechanischen (rechts) Signals. . . . .	91
6.3	Online Leitfähigkeitsmessungen mit 50 phr N234 in NR (links) und EPDM (rechts). . . . .	92
6.4	Online Leitfähigkeitsmessungen mit 40 phr N339 in NBR (links) und in EPDM (rechts). . . . .	93
6.5	Online Leitfähigkeitsmessungen mit 50 phr N550 in ACM (links) und in EPDM (rechts). . . . .	93
6.6	Online Leitfähigkeitsmessungen mit Füllstoffkonzentrationsvariationen für SBR und EPDM Proben. . . . .	94
6.7	Vergleich Online Leitfähigkeitsmessungen an EPDM Mischungen mit je 60 phr N339 und N550. . . . .	95
7.1	Mechanische Spannung (schwarz) und elektrischer Widerstand (blau) von EPDM Proben mit EB247 (links) und N550 (rechts) zu je 60 phr. . . . .	98
7.2	Leitfähigkeitsvergleich von EB247 und N550 in NR. . . . .	99
7.3	Skizzierter Rußnetzwerkabbau vor (links) und nach mechanischer Belastung mit Leitungspfad (rechts). . . . .	100
7.4	Zyklenzuordnung 60 phr N550 in EPDM und NR. . . . .	102
7.5	Leitfähigkeitsvergleich von EB247 in NR und EPDM. . . . .	104

7.6	Leitfähigkeitsmessung 60 phr (links) und 70 phr (rechts) N550 in HNBR.	106
7.7	Normierte spezifische Widerstände der NR-Mischungen mit N550 (links) und EB247 (rechts).	106
7.8	Beispiel der auszuwertenden Flächen anhand von NR50EB247.	107
7.9	Ein unangetastetes Rußnetzwerk mit einem einzigen Leitungspfad (links) und zwei Beispiele eines Rußnetzwerks nach mechanischer Dehnung mit neu ausgebildeten Leitungspfaden (mitte und rechts).	109
8.1	Grundcharakterisierung der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.	112
8.2	Zug-Dehnungskurven der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.	113
8.3	Dehnungsabhängigkeit des dynamischen Speichermoduls der Vergleichssysteme N339 und N339g in SBR, NR, EPDM und NBR.	113
8.4	Realteil der Permittivität $\epsilon'$ mit Cole-Cole-Fits	114
8.5	Multihysteresemessungen und Fits mit dem Dynamischen Flokkulationsmodell an (links) 40 phr N339 und (rechts) 40 phr N339g in (von oben nach unten) SBR, EPDM, NR und NBR	116
8.6	Relaxationsmessung an NBR mit N339 (blau) und N339g (schwarz).	118
8.7	Spezifischer Widerstand $\rho$ über der Dehnung $\epsilon$ für alle acht Kombinationen mit N339 (links) und N339g (rechts) in den vier Polymeren SBR, NR, NBR und EPDM.	119
8.8	Messung des spezifischen Widerstandes an N339 (links oben), N339g (rechts oben) in EPDM, NR, SBR und NBR. Wiederholungsmessungen an EPDM mit 40 phr N339g elektrisch (links unten) mechanisch (rechts unten).	120
9.1	Beispiel je einer Relaxationszeitauswertung am elektrischen (links) und am mechanischen Signal (rechts).	125
9.2	Probenschwankung der Ergebnisse der Relaxationszeitauswertung des elektrischen Signals am Beispiel von N550 gefülltem NR in den Konzentrationen 50, 60 und 70 phr (links). Relaxationszeiten $t_1$ und $t_2$ für EB247 gefüllte NR Proben (rechts).	126
9.3	Resultierende Relaxationszeiten aus Anpassung des elektrischen Signals der Konzentrationsvariation des N339 in EPDM, mit der komprimierten (links) und mit der zusammengesetzten (rechts) Exponentialfunktion.	128
9.4	Relaxationszeit $\tau$ aus Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion an die Ergebnisse der mechanischen Messung der EPDM Konzentrationsvariation mit N339.	129

9.5	Ergebnisse der Anpassung (komprimierte Exponentialfunktion) an das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal der Relaxationsmessungen an EPDM mit variierenden Anteilen an N339. . . . .	130
9.6	Parameter der Anpassung (zusammengesetzte Exponentialfunktion) an das mechanische (links) und das elektrische Signal (rechts) der Relaxationsmessungen an EPDM mit N339. . . . .	131
9.7	Relaxationszeiten über der Dehnung für N550 und EB247 gefüllte NR Proben angepasst an das mechanische (links) und an das elektrische (rechts) Signal. . . . .	136
9.8	Parameter der Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische Signal (rechts) der NR-Reihe. . . . .	137
9.9	Parameter der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion für das mechanische und das elektrische Signal der NR-Reihe. . . .	138
9.10	Relaxationszeiten über der Dehnung gewonnen aus Anpassungen an das mechanische (links) und an das elektrische (rechts) Signal durch die komprimierte Exponentialfunktion. . . . .	141
9.11	Parameter der Anpassung mit der komprimierten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal. . . . .	143
9.12	Relaxationszeit $\tau$ der mechanischen Spannung (links) und des spezifischen Widerstandes (rechts) für die Systeme SBR, EPDM, NR und NBR mit jeweils 40 phr N339 und N339g für alle Dehnungsstufen. . . . .	145
9.13	Vergleich der Relaxationszeiten $t_1, t_2$ für EPDM mit 40 phr N339 und N339g. . . . .	147
9.14	Vergleich der Relaxationszeiten $t_1, t_2$ und $\tau$ am Beispiel 40 %auf. . . .	149
10.1	Härte und Rückprallwerte nach thermisch oxidativer Alterung. . . . .	156
10.2	Zug-Dehnungskurve (links) für die Mischung SBR 50 phr N234 und Bruchspannung über Reißdehnung zusammenfassend für alle verwendeten Polymere (rechts) nach thermisch oxidativer Alterung. . . . .	157
10.3	Masterkurve der ungefüllten HNBR Mischung . . . . .	159
10.4	Multihysteresemessungen an ungealterten (links) und an gealterten (rechts) ACM-, SBR- und NR-Proben. . . . .	161
10.5	Relaxationsmessungen an ungealterten und drei Tage gealterten Proben N50N2, S50N2 und E50N2 . . . . .	163
12.1	Parameter der Anpassung mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion für das mechanische (links) und das elektrische (rechts) Signal der Vergleichssysteme mit N339 und N339g. . . . .	178



# Tabellenverzeichnis

2.1	Nomenklatur von Kautschuken anhand ihrer chemischen Struktur. . . .	4
2.2	Erste Ziffer der Klassifizierung von Rußtypen, ihre entsprechende Teilchengröße und Oberfläche. . . . .	13
2.3	Rezepturen für die Systeme EPDM und SBR mit standard N339 und dem graphitierten N339g. ( <i>phr</i> steht für <i>parts per hundred rubber</i> ) . . .	32
2.4	Rezepturen für die Systeme NR und NBR mit standard N339 und dem graphitierten N339g. . . . .	32
2.5	Konzentrationsvariationen von N550 und EB247 in EPDM, NR und HNBR mit $X = 20, 30, 40, 50, 60$ und $70$ phr Füllstoffanteil. . . . .	33
2.6	Rezepturen für Mischungen von N234, N550 oder N660 in ACM, EPDM (E = amorph, Ek = teilkristallin), NR und SBR. . . . .	33
3.1	Struktur- und Oberflächenwerte der Ruße N339, N550 und EB247. . . .	57
3.2	Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für N550 und EB247 in EPDM-Mischungen in verschiedenen Konzentrationen. 61	61
3.3	Multihystereseflächen und Härtewerte bei unterschiedlichen Füllgraden von EB247 (EB), N550 (N5) und N339 (N3) in EPDM. . . . .	62
3.4	Lückenabstände von EB247, N550 und N339 in EPDM . . . . .	64
4.1	Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für Anpassungen bis 100 % und bis 80 % Dehnung für HNBR Messungen. .	76
4.2	Lückenabstände von EB247 und N550 in EPDM, HNBR und NR . . . .	77
5.1	Median des Aggregatdurchmessers, Aggregatvolumen $V_p$ und Partikelzahl $N_p$ für die untersuchten Systeme. . . . .	84
5.2	Fraktale Dimension $d_f$ bestimmt durch das Aggregatvolumen $V_p$ und durch die Partikelzahl $N_p$ . . . . .	86
7.1	Unterschiede in den Widerstandsniveaus verschiedener Proben beim Probeneinbau und zu Messbeginn. . . . .	101
7.2	Berechnete Flächen der Hystereseschleifen von NR-Mischungen. . . . .	108

8.1	Lückenabstände für standard und graphitiertem Ruß in verschiedenen Polymeren. . . . .	115
8.2	Mikroskopische Materialparameter aus dem Dynamischen Flokkulationsmodell für N339 und N339g Systeme . . . . .	117
9.1	Variation von Füllstofftyp, Oberflächenaktivität, Polymertyp und Füllstoffmenge. . . . .	124
10.1	Füllstofftyp, Füllgrad sowie Temperaturen der thermisch oxidativen Alterung für die verwendeten Polymersysteme. . . . .	155
10.2	Mechanische Parameter vor und nach thermisch oxidativer Alterung. . . . .	158
10.3	Vergleich der mikromechanischen Parameter und der Setzspannung vor und nach thermisch oxidativer Alterung. . . . .	162
12.1	Proben- und Fitparameterschwankung für fünf Proben aus der gleichen Charge. Durchschnitt $\bar{\sigma}$ , Standardabweichung $\sigma$ und Differenz $\Delta$ [%]. . . . .	172
12.2	Proben- und Fitparameterschwankung für fünf Proben aus der gleichen Charge . . . . .	173
12.3	Physikalische Eigenschaften der Probenreihen mit N339 und N339g. . . . .	173
12.4	Vergleich der Fitparameter des Dynamischen Flokkulationsmodells für N550 und EB247 in HNBR und NR . . . . .	174
12.5	Relaxationsstärken des elektrischen Signals von EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen für die Anpassung mit der der komprimierten Exponentialfunktion. . . . .	175
12.6	Resultierende Parameter für die Anpassung an EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen mit N339 und N339g mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion an das elektrische Signal. . . . .	176
12.7	Resultierende Parameter für die Anpassung an EPDM-, SBR-, NR- und NBR-Mischungen mit N339 und N339g mit der zusammengesetzten Exponentialfunktion an das mechanische Signal. . . . .	177
12.8	Resultierende Parameter für die Anpassung mit der zusammengesetzten $e$ -Funktion an allen acht Mischungen mit 40 phr N339 und N339g. . . . .	179



# Literaturverzeichnis

- [1] WIKIPEDIA: *Naturkautschuk*. Mai 2011
- [2] KASTNER, Andreas: *Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere*, Technische Universität Darmstadt, Dissertation, 2002
- [3] MEINCKE, O.: *Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und nicht leitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in zähmodifizierten Polymer-blends*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Dissertation, 2003
- [4] ZIEGLER, J.: *Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen*, Universität Hannover, Dissertation, 2004
- [5] RÖTHEMEYER, F. ; SOMMER, F.: *Kautschuktechnologie*. Hanser, 2001
- [6] ULLMANN: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Bd. A23. VCH Publishers, 1993
- [7] RÖTHEMEYER, F. ; SOMMER, F.: *Kautschuktechnologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*. Bd. 2. Kap. Füllstoffe, Vernetzungsmittel, Additive. In: *Kautschuktechnologie* Bd. 2, Hanser Verlag München, Wien, 2006
- [8] DIK: *Einführung in die Kautschuktechnologie*. Interne Lehrveranstaltung zur Fortbildung wissenschaftlicher Mitarbeiter. 2009
- [9] DINGES, K.: *Kapitel 2 Kautschuk und Gummi*. S. 330 – 392. In: *Polymere Werkstoffe in 3 Bänden Band III Technologie 2*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1984
- [10] HOFMANN, W.: *Kautschuk-Technologie*. Gentner Verlag Stuttgart, 1980
- [11] KLÜPPEL, M. ; MENGE, H. ; SCHMIDT, H. ; SCHNEIDER, H. ; SCHUSTER, R. H.: Influence on preparation conditions on network parameters of sulfur-cured natural rubber. In: *Macromolecules* 34 (2001), Nr. 23, S. 8107–8116

- [12] O'FARRELL, C. P. ; GERSPACHER, M. ; NIKIEL, L.: Carbon black dispersion by electrical measurements. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 53 (2000), Nr. 12, S. 701–710
- [13] GERSPACHER, M. ; NIKIEL, L. ; O'FARRELL, C. P.: *Carbon black flocculation in rubber. Uncured compounds.* paper presented at the Intertech Conference Functional Tire Fillers 2001. January 2001
- [14] LE, H. H. ; TIWARI, M. ; ILISCH, S. ; RADUSCH, H.-J.: Effect of Molecular Structure on Carbon Black Dispersion in Rubber Compounds. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), November, S. 575–580
- [15] BOYSEN, M. ; CARLOWITZ, Bodo (Hrsg.): *Die Kunststoffe - Chemie, Physik, Technologie.* Bd. 1. München : Hanser Fachbuch, 1990
- [16] SCHUSTER, R. H.: *Grünes Buch Nr. 40.* Wirtschaftsverband der Deutschen Kautschukindustrie e.V., 1989
- [17] SCHRÖDER, A. ; KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R. H. ; HEIDBERG, J.: Energetic Surface Heterogeneity of Carbon Black. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 5 (2001), Nr. 54
- [18] SCHRÖDER, A. ; KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R. H. ; HEIDBERG, J.: Surface Energy Distribution of Carbon Black Measured by Static Gas Absorption. In: *Carbon* 40 (2002), S. 207 – 210
- [19] MERILAMPI, S. ; BJÖRNINEN, T. ; HAUKKA, V. ; RUUSKANEN, P. ; UKKONEN, L. ; SYDÄNHEIMO, L.: Analysis of electrically conductive silver ink on stretchable substrates under tensile load. In: *Microelectronics Reliability* 50 (2010), S. 2001–2011
- [20] KLÜPPEL, M. ; SCHRÖDER, A. ; HEINRICH, G.: *Carbon.* Kap. 31, S. 539–550. In: MARK, J. E. (Hrsg.): *Physical Properties of Polymers Handbook.* Polymer Research Centre and Department of Chemistry University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA : Springer Science + Business Media, 2007
- [21] SCHRÖDER, A. ; KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R. H.: Characterisation of Surface Activity of Carbon Black and its Relation to Polymere-Filler Interaction. In: *Macromol. Mat. Eng.* 292 (2007), S. 885 – 916
- [22] SCHRÖDER, A. ; KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R. H.: Charakterisierung der Oberflächenaktivität von Rußen. In: *GAK* 56 (2003), Nr. 3

- [23] HUNEKE, B. ; KLÜPPEL, M.: Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren Teil II. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* (2006)
- [24] MANI, J. W. ; MEIER, J. G. ; KLÜPPEL, M.: Study of Flocculation Dynamics of Carbon Black in Rubber Melts under Shear by Dielectric Spectroscopy. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* (2006), S. 648–652
- [25] MEIER, J. F. ; KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R. H.: Steuerung der physikalischen Eigenschaften von Elastomeren. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 3, S. 82–89
- [26] GESSLER, A. M.: Effect of Mechanical Shear on the Structure of Carbon Black in Reinforced Elastomers. In: *Rubber Chemistry and Technology* 43 (1970), S. 943–959
- [27] BOHM, G. G. A. ; NGUYEN, M. N.: Flocculation of carbon black in filled rubber compounds. I. Flocculation occurring in unvulcanized compounds during annealing at elevated temperatures. In: *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995), Nr. 734, S. 1041–1050
- [28] HESS, W. M. ; BAN, L. L. ; McDONALD, G. C.: Carbon Black Morphology: I, Particle Microstructure II, Automated EM Analysis of Aggregate Size and Shape. In: *Rubber Chem. Technol.* 42 (1969), Nr. 1209
- [29] MOROZOV, I. A. ; SVITKOV, A. L. ; HEINRICH, G. ; LAUKE, B.: Structure of carbon black particles framework in filled elastomer materials. In: *Polymer Science Ser. A* 49 (2007), Nr. 3, S. 292–299
- [30] LE, H. H. ; ILISCH, S. ; RADUSCH, H.-J. ; JAKOB, B.: Online Charakterisierung der Füllstoffdispersion rußgefüllter Kautschuke während des Mischprozesses unter der Nutzung der elektrischen Leitfähigkeit. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56 (2003), Nr. 7-8, S. 388–395
- [31] LE, H. H. ; ILISCH, S. ; RADUSCH, H.-J.: *Online electrical conductivity - a method for monitoring and characterizing the mixing process of carbon black filled rubber compounds*. DIK-Seminar. Oktober 2004
- [32] VISWANATHAN, R. ; HEANEY, M.B.: Direct imaging of the percolation network in a three-dimensional disordered conductor-insulator composite. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 24
- [33] OONO, R.: Distribution of Carbon Black in SBR. In: *Journal of Appl. Polym. Science* 21 (1977), S. 1743 – 1749

- [34] GERSPACHER, M. ; NIKIEL, L. ; YANG, H.H. ; O'FARRELL, C.P. ; SCHWARTZ, G.A.: Flocculation in Carbon Black Filled Rubber Compounds. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 55 (2002), Nr. 11
- [35] ROBERTSON, C. G. ; WANG, X.: Isoenergetic Jamming Transition in Particle-Filled Systems. In: *Physical Review Letter* 95 (2005), August, Nr. 075703, S. 1–4
- [36] KEYS, A. S. ; ABATE, A. R. ; GLOTZER, S. C. ; DURIAN, D. G.: Measurement of growing dynamical length scales and prediction of jamming transition in a granular material. In: *nature physics* 3 (2007), April, S. 260–264
- [37] WANG, Xr. ; RACKAITIS, M.: Fluctuations and critical phenomena of a filled elastomer under deformation. In: *Europhysics Letters* 75 (2006), Nr. 4, S. 590–596
- [38] BECHINGER, C. ; GRÜNBERG, H.H. von ; LEIDERER, P.: Entropische Kräfte - Warum sich repulsiv wechselwirkende Teilchen anziehen können. In: *Physikalische Blätter* 55 (1999), S. 55 – 56
- [39] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen*. Bd. 1. Springer, 1997
- [40] HEINRICH, G. ; COSTA, F. R. ; ABEL-GOAD, M. ; WAGENKNECHT, U. ; LAUKE, B. ; HÄRTEL, V. ; TSCHIMMEL, J. ; KLÜPPEL, M. ; SVISTKOV, A. L.: Structural Kinetics in Filled Elastomers and PE / LDH Composites. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 4, S. 163–167
- [41] BÖHM, J.: *Der Payneeffekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere*, Universität Regensburg, Dissertation, 2001
- [42] KRAUS, Gerard (Hrsg.): *Reinforcement of Elastomers*. Interscience Publishers, 1965
- [43] MULLINS, L.: Effect of Stretching on the Properties of Rubber. In: *Rubber Chemistry and Technology* 21 (1948), Nr. 2, S. 281–300
- [44] KLÜPPEL, M. ; SCHRAMM, J.: A generalized tube model of rubber elasticity and stress softening of filler reinforced elastomer systems. In: *Macromol. Theory Simul.* 9 (2000), Nr. 9, S. 742–754
- [45] KLÜPPEL, M.: The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales. In: *Adv. Polym. Sci.* 1 (2003), Nr. 164

- [46] KLÜPPEL, M. ; MEIER, J. ; DÄMGEN, M.: *Modelling of stress softening and filler induced hysteresis of elastomer materials*. S. 171 – 177. In: *Constitutive Models for Rubber IV*, K. Austrell, 2005
- [47] HEINRICH, G. ; KLÜPPEL, M. ; VILGIS, T.: *Reinforcement Theories*. Kap. 36, S. 599–608. In: MARK, J. E. (Hrsg.): *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer Science + Business Media, 2007
- [48] MEIER, J.G. ; KLÜPPEL, M.: Carbon Black Networking in Elastomers Monitored by Dynamic Mechanical and Dielectric Spectroscopy. In: *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2008), S. 12–38
- [49] KLÜPPEL, M. ; HEINRICH, G.: Physics and Engineering of Reinforced Elastomers. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 5, S. 217–224
- [50] LORENZ, H. ; MEIER, J. ; KLÜPPEL, M.: *Lecture notes in applied and computational mechanics - Elastomere Friction - Theory, Experiment and Simulation*. S. 27–52. In: *Micromechanics of internal friction of filler reinforced elastomers*, Springer Verlag Berlin, 2010
- [51] KUCHLING, H.: *Taschenbuch der Physik*. Bd. 16. Fachbuchverlag Leipzig, 1999
- [52] GRUBER, T.C. ; ZERDA, T.W.: 3D Morphological characterization of carbon black aggregates using transmission electron microscopy. In: *Rubber Chem. Technol.* 67 (1994), S. 281–287
- [53] ATKINS, P.W.: *Diffusion*. S. 798–807. In: *Physikalische Chemie* Bd. 3, Wiley-VCH, 2001
- [54] BAUSER, H.: Ladungsspeicherung in Elektronenhaftstellen in organischen Isolatoren. In: *Kunststoffe* 62 (1972), Nr. 3, S. 192–196
- [55] FISCHER, M. ; SCHMID, R.: *Polymere Werkstoffe Bnd. 1 Chemie und Physik*. Bd. 384. Kap. Leitfähigkeit, Polarisierung und Aufladung. In: BALZER, H. (Hrsg.): *Polymere Werkstoffe Bnd. 1 Chemie und Physik* Bd. 384, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1985
- [56] BROSSEAU, C. ; BOULIC, F. ; QUEFFELEC, P. ; BOURBIGOT, C. ; MEST, Y. L. ; LOAEC, J. ; BEROUAL, A.: Dielectric and microstructure properties of polymer carbon black composites. In: *J. Appl. Phys.* 81 (1997), Nr. 2, S. 882–891
- [57] GRIVEI, E. ; PROBST, N.: Electrical Conductivity and carbon network in polymer composites. In: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 56 (2003), Nr. 9

- [58] HUANG, J.-C.: Carbon black filled conducting polymers and polymer blends. In: *Advances in Polymer Technology* 21 (2002), Nr. 4, S. 299–313
- [59] KRAUS, G. ; SVETLIK, J.F.: Electrical conductivity of carbon black reinforced elastomers. In: *Journal Electrochem. Soc.* 103 (1956), Nr. 6, S. 337–342
- [60] MEDALIA, A. I.: Electrical conduction in carbon black composites. In: *Rubber Chem. and Technology* 59 (1985), S. 432–454
- [61] MIYASAKA, K.: Mechanism of electrical conduction in electrically-conductive filler-polymer composites. In: *International Polymer Science and Technology* 13 (1986), Nr. 6, S. 41–48
- [62] OUYANG, G. B.: On immittance spectroscopy for carbon black network characterization. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 55 (2002), Nr. 3, S. 104–113
- [63] ROLAND, C.M. ; PENG, K.L.: Electrical conductivity in rubber double networks. In: *Rubber Chem. Technol.* 64 (1991), S. 790–800
- [64] VOET, A. ; COOK, F. R.: Investigation of carbon chains in rubber vulcanizates by means of dynamic electrical conductivity. In: *Rubber Chemistry and Technology* (1968), S. 1207–1218
- [65] KARASEK, L. ; MEISSNER, B. ; ASAI, S. ; SUMITA, M.: Percolation concept: Polymer-filler gel formation. Electrical conductivity and dynamic electrical properties of carbon-black-filled rubbers. In: *Polymer Journal* 28 (1996), Nr. 2, S. 121–126
- [66] MAHAPATRA, S. P. ; SRIDHAR, V. ; CHAUDHARY, R. N. P. ; TRIPATHY, D. K.: Relaxation Behavior of Conductive Carbon Black Reinforced EPDM Microcellular Vulcanizates. In: *Polymer Engineering and Science* (2007), S. 984–995
- [67] KIRKPATRICK, S.: Percolation and conduction. In: *Review of Modern Physics* 45 (1973), Nr. 4, S. 574–588
- [68] FLORY, P. J.: Thermodynamics of High Polymer Solutions. In: *The Journal of Chemical Physics* 8 (1941), Nr. 9, S. 660
- [69] FLORY, P. J.: Thermodynamics of high polymer slutions. In: *The Journal of Chemical Physics* 10 (1942), S. 51 – 61
- [70] STOCKMAYER, W. H.: Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers. In: *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943), S. 45 – 55

- [71] SCHUELER, R. ; PETERMANN, J. ; SCHULTE, K. ; WENTZEL, H.-P.: Agglomeration and electrical percolation behaviour of carbon black dispersed in epoxy resin. In: *Appl. Polym. Sci.* 63 (1997), S. 1741–1746
- [72] K.MIYASAKA ; WATANABE, K. ; JOJIMA, E. ; AIDA, H. ; SUMITA, M. ; ISHIKAWA, K.: Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. In: *Journal of Material Science* (1982), Nr. 17, S. 1610–1616
- [73] GRUBER, T. C. ; HERD, C. H.: Anisometry Measurements in Carbon Black Aggregate Populations. In: *Rubber Chem. Technol.* 70 (1997), S. 727 – 740
- [74] SICHEL, E. K. ; GITTLEMAN, J. I. ; SHENG, P.: Electrical Properties of Carbon - Polymer Composites. In: *Journal of Electronic Materials* 11 (1982), Nr. 4
- [75] JEEVANANDA, T. ; PALANNA, O.G. ; JOONG, H. L. ; SIDDARAMAIAH ; RANGANATHAIAH, C.: Electrical, Thermal and Positron Lifetime Spectroscopy Studies on Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced High Density Polyethylene-Carbon Black Nanocomposites. In: *Advanced Materials Research* 123-125 (2010), S. 59–62
- [76] SONG, Y. ; NOH, T. W. ; LEE, S.-I. ; GAINES, J. R.: Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold. In: *Physical Review B* 33 (1986), Nr. 2, S. 904–908
- [77] NAKAMURA, S. ; SAITO, K. ; SAWA, G. ; KITAGAWA, K.: Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites. In: *Jpn. Journal of Applied Physics* 36 (1997), S. 5163–5168
- [78] NAN, C.-W. ; SHEN, Y. ; MA, J.: Physical Properties of Composites Near Percolation. In: *Annual Review of Materials Research* 40 (2010), S. 131–151
- [79] CHANDRASEKARAN, R. ; SONEDA, Y. ; YAMASHITA, J. ; KODAMA, M. ; HATORI, H.: Preparation and electrochemical performance of activated carbon thin films with polyethylene oxide-salt addition for electrochemical capacitor applications. In: *J. Solid state Electrochem* 12 (2008), S. 1349–1355
- [80] NANDA, M. ; CHAUDHARY, R. N. P. ; TRIPATHY, D. K.: Dielectric Relaxation of Conductive Carbon Black Reinforced Chlorosulfonated Polyethylene Vulcanizates. In: *Polymer Composites* 31 (2010), Nr. 1, S. 152–162
- [81] YAMAGUCHI, K. ; BUSFIELD, J. J. C. ; THOMAS, A. G.: Electrical and Mechanical Behavior of Filled Elastomers. I. The Effect of Strain. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 41 (2003), S. 2079–2089



- [82] BUSFIELD, J. J. C. ; THOMAS, A. G. ; YAMAGUCHI, K.: Electrical and Mechanical Behavior of Filled Rubber. III. Dynamic Loading and the Rate of Recovery. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43 (2005), S. 1649–1661
- [83] SINGH, D. ; SINGH, N. L. ; QUERESHI, A. ; GAVADE, C. ; AVASTHI, D.K. ; GULLUOGLU, A. N. ; PHASE, D. M.: Electrical and Thermal Studies on the Polyvinylchloride/Carbon Black Composites Induced by High Energy Ion Beam. In: *Integrated Ferroelectrics* 117 (2010), S. 85–96
- [84] N.N.: *Dielektrische Relaxationsspektroskopie an Polymeren*. In: *Dielektrische Relaxationsspektroskopie*, Literaturmappe zum physikalischen Praktikum für Fortgeschrittene, Technische Universität Darmstadt, 2004
- [85] JÄGR, K.-M. ; MCQUEEN, D.H. ; TUCHMUTIN, A. ; RYVKINA, N.G. ; KLÜPPEL, M.: Electron transport and ac electrical properties of carbon black polymer composites. In: *Journal of Physics D: Appl. Phys.* (2001), Nr. 34, S. 2699–2707
- [86] SHENG, P.: Fluctuation-induced tunnelling conduction in disordered materials. In: *Physical Review B* 21 (1980), Nr. 6
- [87] DEEPA, K. S. ; NISHA, S. K. ; PARAMESWARAN, P. ; SEBASTIAN, M. T. ; JAMES, J.: Effect of conductivity of filler on the percolation threshold of composites. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 142902
- [88] MEIER, J. G. ; MANI, J. W. ; KLÜPPEL, M.: Analysis of carbon black networking in elastomers by dielectric spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), Nr. 054202, S. 1 – 10
- [89] HUNEKE, B. ; KLÜPPEL, M.: Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren Teil I. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 7-8, S. 376–384
- [90] BELATTAR, J. ; GRAÇA, M. P. F. ; COSTA, L. C. ; ACHOUR, M. E. ; BROSSEAU, C.: Electric modulus-based analysis of the dielectric relaxation in carbon black loaded polymer composites. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), S. 124111
- [91] KAWAMOTO, H.: *Rheology of carbon-polymer composites*. Kap. 5. In: SICHEL, E. K. (Hrsg.): *Carbon Black - Polymer Composites*. New York : M. Dekker, 1982
- [92] SHENG, P. ; SICHEL, E. K. ; GITTLEMAN, J. I.: Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites. In: *Physical Review Letters* 40 (1978), Nr. 18, S. 1197 – 1200
- [93] FRITZSCHE, J. ; KLÜPPEL, M.: Structural dynamics and interfacial properties of filler-reinforced elastomers. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011), Nr. 035104



- [94] XIE, Z. ; Y-J, Yum ; H-G, Min ; J-H, Son ; 784, 775 (Hrsg.): *Characteristic Frequency of Carbon Black Filled Rubber*. Bd. 2007. Journal of Macromolecular Science, Part B Physics, 46
- [95] COSTA, L.C. ; HENRY, F.: DC electrical conductivity of carbon black polymer composites at low temperatures. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011), S. 1741–1744
- [96] LANZL, T.H. ; GÖRITZ, D.: Dielektrische Messungen zur Charakterisierung von Rußmischungen. In: *Deutsche Kautschuk Tagung*, September 2000, S. 265–267
- [97] WARD, A.A. ; KHALF, A.I.: Electrical and mechanical properties of SBR filled with carbonblack-silica blends. In: *KGK* (2007), November
- [98] ASTM: *ASTM Test Method D991*. American Society for Testing and Materials. 2000
- [99] BOLLER, F. ; GEISLER, H. ; SCHUSTER, R.H.: *Applikation "DIAS"*. DIK Aktuell. 1997
- [100] KELBACH, S. ; HEINZ, M. ; KOGLIN, J.: Ein neues Verfahren für schnelle, präzise und reproduzierbare Messungen von Füllstoffdispersionen in Gummi. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 56 (2003), Nr. 7-8
- [101] BOLLER, F. ; GEISLER, H. ; SCHUSTER, R. H.: Füllstoffverteilung in Kautschukverschnitten. In: *Kautsch. Gummi Kunststoffe* 44 (1991), Nr. 12
- [102] BOTTI, A. ; PYCKHOUT-HINTZEN, W. ; RICHTER, D. ; URBAN, V. ; STRAUBE, E. ; KOHLBRECHER, J.: Silica filled elastomers: polymer chain and filler characterisation in the undeformed state by a SANS-SAXS approach. In: *Polymer* 44 (2003), S. 7505–7512
- [103] KLÜPPEL, M.: Evaluation of viscoelastic master curves of filled elastomers and applications of fracture mechanics. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), S. 035104
- [104] KLÜPPEL, M. ; SCHUSTER, R.H. ; SCHAPER, J.: Dynamischer Glasübergang in füllstoffverstärkten Kautschukblends. In: *GAK* 51 (1998), Nr. 6, S. 508–513
- [105] KOHJIYA, S. ; KATOH, A. ; SUDA, T. ; SHIMANUKI, J. ; IKEDA, Y.: Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image. In: *Polymer* 47 (2006), S. 3298–3301

- [106] HERD, C. H. ; McDONALD, G. C. ; HESS, W. M.: Morphology of Carbon-Black Aggregates: Fractal vs, Euclidean Geometry. In: *Rubber Chem. Technol.* 65 (1991), S. 107 – 129
- [107] SCHUSTER, R. H. ; KLÜPPEL, M. ; SCHRAMM, J. ; HEINRICH, G.: Concerning the Relation between the Fractal Nature of Carbon Black Networks and Dynamic Behaviour of Elastomers at Low Strain Amplitudes. In: *Presented at the 153. Technical Meeting of the Rubber Division.* Indianapolis, India : American Chemical Society, Mai 1998, S. 1–21
- [108] HERD, C. H. ; McDONALD, G. C. ; SMITH, R. E. ; HESS, W. M.: The use of skeletonization for the shape classification of carbon black aggregates. In: *Rubber Chemistry and Technology* 66 (1993), S. 491–509
- [109] MEDALIA, A. I.: Morphology of Aggregates VI, Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy; Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber. In: *Journal of Colloidal and Interface Science* 32 (1970), Nr. 1, S. 115 – 131
- [110] HESS, W. M. ; CHIRICO, V. E. ; BURGESS, K. A.: Carbon Black Morphology in Rubber. In: *Kautsch. Gummi Kunstst.* 26 (1973), Nr. 344
- [111] RIEKER, T. P. ; HINDERMANN-BISCHOFF, M. ; EHRBURGER-DOLLE, F.: Small-angle X-ray scattering study of the morphology of carbon black mass fractal aggregates in polymeric composites. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 13, S. 5588–5592
- [112] MISONO, T. P. R. and S. ; EHRBURGER-DOLLE, F.: Small-angle X-ray scattering from carbon blacks: Crossover between the fractal and porod regimes. In: *Langmuir* 15 (1998), Nr. 4, S. 914–917
- [113] MEDALIA, A. I. ; HECKMAN, F. A.: Morphology of Aggregates VII, Comparison Chart Method for Electron Microscopic Determination of Carbon Black Aggregate Morphology. In: *Journal of Colloidal and Interface Science* 36 (1971), Nr. 2, S. 173 – 190
- [114] NG, T. S.: Estimation of the Aggregate Size of Carbon Black in Aqueous Dispersion by Turbidity Measurements. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 44 (1975), Nr. 685, S. 165 – 180
- [115] JOYCE, G. A. ; HENRY, W. M. ; MAGEE, R. W.: Advances in structure measurements of carbon black. In: *Rubber World* (2009), S. ISSN: 0035–9572

- [116] MEAKIN, P. ; DONN, B. ; MULHOLLAND, G. W.: Collision between point masses and fractal aggregates. In: *Langmuir* 5 (1989), S. 510 – 518
- [117] MESCHÉDE, D.: *Gehrtsen Physik*. Bd. 21. Springer-Verlag Berlin, 2002
- [118] MAHAPATRA, S. P. ; SRIDHAR, V. ; TRIPATHY, D. K. ; KIM, J. K. ; KWAK, H.: Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of microcellular rubber composites. In: *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008), S. 1311–1322
- [119] NANDA, M. ; TRIPATHY, D. K.: Relaxation Behavior of Conductive carbon Black reinforced Chlorosulfonated Polyethylene Composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 116 (2010), S. 2758–2767
- [120] ANTONIETTI, M. ; NEESE, M. ; BLUM, G. ; KREMER, F.: Dielectric and mechanical relaxation in polyelectrolyte-supported bilayer stacks: A model for the dynamics of membranes? In: *Langmuir* 12 (1996), S. 4436–4441
- [121] WOLFF, S. ; WANG, M.-J. ; TAN, E.-H.: Filler-Elastomer interaction. Part VII: Study on bound rubber. In: *Rubber Chem. Technol.* (1992), Nr. 66, S. 163–177
- [122] OONO, R.: Stress Relaxation in Carbon-Black-Filled Styrene-Butadien Rubber. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 12 (1974), S. 1383–1394
- [123] MEIER, U. ; KUSTER, J.: Stress Relaxation of NR and NBR: Comparison of measured data with reduced variables estimates. In: *Rubber Chemistry and Technology* 57 (1983), S. 254–264
- [124] BJÖRK, F. ; DICKMAN, O. ; STENBERG, B.: Long-Term Studies of Rubber Materials by Dynamic Mechanical Stress Relaxation. In: *Rubber Chemistry and Technology* 62 (1989), Nr. 3, S. 387–425
- [125] CURRO, J. G. ; SALAZAR, E. A.: Physical and Chemical Stress Relaxation of Elastomers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 50 (1975), Nr. 19, S. 2571–2581
- [126] LAVEBRATT, H. ; PERSSON, S. ; ÖSTMAN, E. ; STENBERG, B.: Dynamic Stress Relaxation of Compressed Rubber Cylinders Crosslinked under Extreme Conditions of Temperature and Pressure. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 43 (1990), Nr. 8, S. 677–681
- [127] STÜBLER, N. ; FRITZSCHE, J. ; KLÜPPEL, M.: Mechanical and electrical analysis of carbon black networking in elastomers under strain. In: *Polymer Engineering and Science* (2011)

- [128] GEFEN, Yuval ; AHARONY, Amnon: Anomalous Diffusion on Percolating Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Nr. 1, S. 77–80
- [129] BRONSTEIN, I. N. ; SEMEDJAJEW, K. A. ; MUSIOL, G. ; MÜHLIG, H.: *Taschenbuch der Mathematik.* 4. Verlag Harri Deutsch, 1999
- [130] LEOPOLDES, J. ; BARRES, C. ; LEBLANC, J. L. ; GEORGET, P.: Influence of Filler-Rubber Interactions on the Viscoelastic Properties of carbon-Black-Filled Rubber Compounds. In: *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004), S. 577–588
- [131] XIE, Z. ; MIAO, C. ; WAN, Z. ; WEI, Y. T.: Investigation of the Carbon-Black Network in Natural Rubber Under Cyclic Deformation. In: *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics* 44 (2005), S. 345–351
- [132] FRÖHLICH, J. ; NIEDERMEIER, W. ; LUGINSLAND, H.-D.: The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement. In: *Composites: Part A* 36 (2005), S. 449–460
- [133] GEBERTH, E. ; MÖWES, M. ; STEINHAUSER, D.: *Interne Besprechung.* 2010
- [134] ANELI, J. N. ; ZAIKOV, G. E. ; KHANANASHVILI, L. M.: Effects of Mechanical Deformations on the Structurization and Electric Conductivity of Electric Conducting Polymer Composites. In: *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999), S. 601–621
- [135] SCHWARTZ, G. ; CERVENY, S. ; MARZOCCA, A. J.: A numerical simulation of the electrical resistivity of carbon black filled rubber. In: *Polymer* 41 (2000), S. 6589–6595
- [136] NELSON, J. R. ; WISSING, W. K.: Morphology of electrically conductive grades of carbon black. In: *Carbon* 24 (1986), Nr. 2, S. 115–121
- [137] DICK, J. S.: *Rubber Technology - Compounding for Performance.* Hanser, 2009
- [138] WANG, M.-J. ; WOLFF, S.: Filler-Elastomer interaction. Part III: Carbon black surface energies and interactions with elastomer analogs. In: *Rubber Chem. Technol.* (1991), Nr. 64, S. 714–736
- [139] RAAB, H. ; FRÖHLICH, J. ; GÖRITZ, D.: Surface Topography and its influence on the activity of carbon black. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 53 (2000), Nr. 3, S. 137–143

- [140] WANG, W. ; VIDAL, A. ; DONNET, J.-B.: Study of surface activity of carbon black by inverse gas chromatography, Part I: Evolution of the surface properties of carbon black upon extraction. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 46 (1993), Nr. 10, S. 770–778
- [141] WANG, W. ; VIDAL, A. ; DONNET, J.-B.: Study of surface activity of carbon black by inverse gas chromatography, Part III: Superficial plasma treatment of carbon black and its surface activity. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 46 (1993), Nr. 12, S. 933–940
- [142] AYALA, J. A. ; HESS, W. M. ; DOTSON, A. O. ; JOYCE, G. A.: New studies on the surface properties of carbon blacks. In: *Rubber Chemistry and Technology* 63 (1990), Nr. 5, S. 747–778
- [143] LEGAL, A. ; YANG, X. ; KLÜPPEL, M.: Evaluation of Sliding Friction and Contact Mechanics of Elastomers Based on Dynamic Mechanical Analysis. In: *Journal Chem. Phys.* (2005)
- [144] LEGAL, A. ; KLÜPPEL, M.: Investigation and modelling of rubber stationary friction on rough surfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), S. 1–13
- [145] BALBERG, I.: Tunneling and Nonuniversal Conductivity in Composite Materials. In: *Physical Review Letters* 59 (1987), Nr. 12, S. 1305–1308
- [146] IHLEMANN, J.: Richtungsabhängigkeiten beim Mullins-Effekt. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 9, S. 438–447
- [147] LION, A.: Phenomenological Modelling of Strain-Induced Structural Changes in Filler-Reinforced Elastomers. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 4, S. 157–162
- [148] HEINRICH, G. ; COSTA, F. R. ; ABDEL-GOAD, M. ; WAGENKNECHT, U. ; LAUKE, B. ; HÄRTEL, V. ; TSCHIMMEL, J. ; KLÜPPEL, M. ; SVIVTKOV, A. L.: Structural Kinetics in Filled Elastomers and PE/LDH Composites. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 4, S. 163–167
- [149] KLÜPPEL, M. ; HEINRICH, G.: Physics and Engineering of Reinforced Elastomers. In: *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005), Nr. 5, S. 217–224
- [150] KOST, J. ; NARKIS, M. ; FOUX, A.: Effects of Axial Stretching on the Resistivity of Carbon Black Filled Silicone Rubber. In: *Polymer Engineering and Science* 23 (1983), July, Nr. 10

- [151] GEBERTH, E. ; KLÜPPEL, M.: Effect of Carbon Black Deactivation on the Mechanical and Electrical Properties of Elastomers. In: *Macromol. Mater. Eng.* 297 (2012), Nr. 9, S. 914–922
- [152] SANTOSO, M. ; NAVARRO, T. Y. ; GIESE, U. ; SCHUSTER, R. H.: Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren. In: *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* (2008), Juni, S. 306 – 311
- [153] TORREJÓN, Y. N. ; GIESE, U.: Consumption and reaction mechanisms of antioxidants during thermal oxidative aging. In: *kautschuk Gummi Kunststoffe* (2012), März, S. 25–31
- [154] WILKIE, C. ; MORGAN, A. B.: *Fire Retardancy of Polymeric Materials.* 2. CRC-Press Taylor and Francis Group, LCC, 2010
- [155] BHOWMICK, A. K.: *Current Topics in Elastomers Research.* CRC-Press Taylor and Francis Group, LCC, 2008
- [156] SCHWARTZ, G. A. ; MARZOCCA, A. J. ; GERSPACHER, M. ; CERVENY, S. ; NIKIEL, L.: Thermal aging of carbon black rubber compounds. I. Experimental evidence for bridging flocculation. In: *Polymer* 44 (2003), S. 7229–7240
- [157] GERSPACHER, M. ; NIKIEL, L. ; O'FARRELL, C.P. ; SCHWARTZ, G. ; MARZOCCA, A.J.: Electrical properties of rubber compounds. Thermal aging behaviour. In: *Proceeding; The International Rubber Conference*, September 2002, S. 394–404
- [158] HASSAN, H. H. ; EL-MANSY, M. K.: Elektrische Leitfähigkeit von hitzebeständigen Kautschukverschnitten. In: *GAK* 5 (1983), Nr. 36

## **Veröffentlichung**

„Effect of Carbon Black Deactivation on the Mechanical and Electrical Properties of Elastomers“

E. Geberth, M. Klüppel

Macromolecular Materials and Engineering **2012** Volume 297, Issue 9, 914-922

Article first published online: 16 April 2012

## **Poster**

„ENEFEL - Energie Effiziente Elastomere“

Dr. A. Blume, A. Fischer, F. Fleck, Dr. R. Friehmelt, E. Geberth, T. Götze, Prof. G. Heinrich, Dr. W. Herrmann, E. Karasewitsch, Dr. M. Klüppel, H. Kreyenschulte, M. Möwes, Dr. S. Richter, Dr. E. Roland, Dr. D. Steinhauser, Dr. C. Vogler, S. Witte  
WING.DE 2011, Posterausstellung, 04. Oktober 2011, Berlin

„The role of filler-polymer-filler bonds in mechanical and electrical properties of elastomers“

E. Geberth, M. Klüppel

Kautschuk Herbst Kolloquium 2010, 04. November 2010, Hannover

„Characterisation and Modelling of Filler Networking and Reinforcement with Standard and Graphitized Carbon Black“

E. Geberth, V. Froltsov, M. Klüppel

Treffen: DFG-SPP 1369 Priority Program Polymer-Solid Contacts: Interfaces and Interphases, Dechema 09. Juli 2010, Frankfurt

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name Eszter Geberth  
Adresse Albrechtstr. 18, 65185 Wiesbaden  
Geburtstag und -ort 14. 09. 1979 in Budapest, Ungarn  
Familienstand verheiratet (Geburtsname Pogonyi)  
Staatsangehörigkeit Deutsch und Ungarisch

## Beruf

10/2013 - heute Lehrkraft für besondere Aufgaben im Fach Physik, Fachbereich  
Ingenieurwissenschaften, Hochschule RheinMain, Rüsselsheim  
06/2012 - 10/2013 Fertigstellung der Dissertation  
05/2008 - 05/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen  
Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK)  
Abteilung: Materialkonzepte und Modellierung  
04/2007 - 04/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Bremer  
Institut für Angewandte Strahlentechnik (BIAS),  
Bremen Abteilung: Werkstoffe und Modellierung

## Ausbildung

11/2005 - 12/2006 Diplomarbeit an der Gesellschaft für Schwer-  
ionenforschung, Wixhausen bei Darmstadt  
Thema: Untersuchung des Dosisbeitrages  
sekundärer Neutronen bei der Strahlentherapie  
mit  $C^{12}$  Ionen.  
01/2004 - 07/2004 Auslandsaufenthalt: Studium an der University  
of Bristol, England  
04/2002 - 07/2002 Industriepraktikum bei Bosch GmbH,  
Reutlingen Abteilung: Qualitätssicherung  
10/1999 - 10/2006 Studium der Physik, Technische Universität  
Darmstadt Abschluss: Diplom  
08/1990 - 07/1999 Gymnasium Eleonorenschule, Darmstadt  
Abschluss: Abitur

Wiesbaden den 31. 10. 2013



## Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese, der das Deutsche Institut für Kautschuktechnologie (DIK) leitet und mir die Durchführung der hier vorgestellten Untersuchungen ermöglichte, bedanken.

Ich danke der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG, Projekt *Interphases and Interphases*, SPP 1369), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projektinitiative *ENEFEL* 03X3533D) für die finanzielle Unterstützung. Für die Freigabe der gemeinsamen Forschungsergebnisse für diese Dissertation möchte ich mich bei den Kooperationspartnern der Projekte recht herzlich bedanken.

Ich möchte mich ausdrücklich bei meinen Kolleginnen Frau Dr. Juliane Fritzsche und Frau Dr. Dagmar Steinhauser für die Durchführung und Auswertung der dielektrischen Messungen bedanken. Für die Durchführung der TEM-Aufnahmen möchte ich mich bei Frau Gabriele Schwerdt und Herrn Piotr Wagner bedanken.

Den Bürokolleginnen und Kollegen, speziell Denisa Bellusova, Peter Erren, Dr. Juliane Fritzsche, Mareike Hess, Sabine Klotz, Ania Misiun, Markus Möwes, Maike Oehlerking, Corinna Schwarzendahl, Dr. Dagmar Steinhauser, Torsten Thust, und Mathias Zabel u.v.m. danke ich für die zahlreichen Anregungen, Diskussionen und den Spaß, den wir zusammen in den Kaffeepausen und beim gemeinsamen Mittagessen hatten. Ich möchte mich bei Frank Boller und den Mitgliedern der EDV-Gruppe für ihre Freundlichkeit und die gemeinsamen Stunden bei der Bearbeitung und Diskussion von EDV-Problemen bedanken. Es hat immer sehr viel Spaß gemacht.

Ich möchte meinen Eltern danken, dass sie mir das Physikstudium ermöglicht haben, ohne dass ich heute nicht einen so wundervollen Beruf ausüben könnte. Köszönöm szépen és vigyázzatok a macskámra!

Mein größter Dank gilt meinem Ehemann Dr. Daniel Geberth für seine Diskussionsbereitschaft fachlicher und nicht-fachlicher Themen, sowie für seine steten Aufmunterungen und seine schier unendliche Geduld. Danke!



## Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation persönlich und ohne fremde Hilfe angefertigt, und nur die im Literaturverzeichnis angeführten Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Textstellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Hannover den 31. 10. 2013

(Eszter Geberth)

# Erratum

Dissertation an der Leibniz Universität Hannover mit dem Titel:  
*„Analyse der Füllstoffkopplung von gefüllten Elastomeren unter mechanischer Belastung“*  
Verfasst von Dipl.-Phys. Eszter Geberth(2013)

Liebe Leserinnen und Leser,  
trotz sorgfältiger Prüfung hat sich leider im o.g. Werk ein Fehler eingeschlichen:

*Seite 18 Formel (2.1)* Gerspacher et. al. zeigten, dass der Flokkulationsgrad dem Diffusionsgesetz gehorcht, somit kann man den Diffusionskoeffizienten über die Einstein-Stokes Beziehung bestimmen:

$$D_{diff} = k_B T \frac{1}{3\pi\eta d}$$

Ich bitte, diesen Fehler zu entschuldigen.

E. Geberth

Wiesbaden, 06.02.2014