

# **Struktur-Eigenschaftsbeziehungen schwefelvernetzter Elastomere**

Structure-property-relation of sulfur-cured elastomers

**Vom Promotionszentrum für Ingenieurwissenschaften  
Im Campus-Schwerpunkt Material, Molekül und Energie  
Der Justus-Liebig-Universität Gießen und  
Der Technischen Hochschule Mittelhessen**

zur  
Erlangung des akademischen Grades einer  
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von M.Sc.  
**Franziska Katharina Kirsch geb. Willems**

aus Bad Nauheim

Gießen 2025

**1. Gutachten:** Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Klar

**2. Gutachten:** Prof Dr.-Ing. habil. Stefan Kolling

**Tag der Einreichung:** 19.02.2025

**Tag der mündlichen Prüfung:** 24.07.2025

# Eidesstattliche Erklärung

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der entsprechenden Satzung der federführenden Hochschule niedergelegt sind und die mir ausgehändigt wurde, eingehalten.

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder anderen Quellen entnommen sind, wurden als solche eindeutig kenntlich gemacht.



# Inhaltsverzeichnis

Symbole .....	i
1 Einleitung .....	1
2 Grundlagen zu Elastomeren .....	1
2.1 Strukturen in Elastomeren – Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge .....	2
2.2 Zusammensetzung und Verarbeitung einer Elastomermischung .....	5
2.2.1 Mischbestandteile .....	6
2.2.2 Verarbeitung von Elastomermischungen .....	10
2.3 Vulkanisation von Elastomeren – Entstehung der Vernetzungsstruktur	11
2.3.1 Vernetzungsreaktion .....	11
2.3.2 Wahl des Vernetzungssystems .....	12
2.4 Eigenschaften von Elastomeren .....	14
2.4.1 Einflüsse auf die Eigenschaften von Elastomeren .....	14
2.4.2 Einfluss der Vernetzungsstruktur auf die Eigenschaften .....	18
2.4.3 Mathematische Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren .....	20
3 Vorbereitung der Experimente .....	22
3.1 Probenherstellung .....	22
3.1.1 Modellmischung .....	22
3.1.2 Herstellung der Roh- und Fertigmischungen .....	24
3.1.3 Bestimmung der Vernetzungszeiten .....	24
3.1.4 Herstellung der Prüfkörper .....	26
3.2 Vorbereitende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Mischens	27

3.2.1	Mischvorversuche zur Mischreihenfolge .....	28
3.2.2	Upscaling der Mischbedingungen .....	29
3.3	Methoden zur Charakterisierung des Elastomers .....	33
3.3.1	Bestimmung der Vernetzungsstruktur .....	33
3.3.2	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften .....	36
3.3.3	Bestimmung der Rußdispersion .....	45
4	Ergebnisse und Diskussion .....	46
4.1	Zusammenhang zwischen Vernetzungssystem und Struktur .....	46
4.1.1	Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge .....	51
4.1.2	Modellentwicklung zur Beschreibung des Elastomernetzwerks .....	57
4.2	Analyse der mechanischen Eigenschaften .....	68
4.2.1	Klassische mechanische Eigenschaften - RPA, Shore-Härte und Druckverformungsrest .....	69
4.2.2	Dynamisches und quasistatisches Verhalten – Dynamisch Mechanische Analyse und Zugversuche .....	72
4.2.3	Relaxationsverhalten anhand von stufenweisen Zugversuchen.. .....	85
4.2.4	Lebensdaueruntersuchungen mit Wöhlerkurven .....	92
4.3	Struktur-Eigenschaftsbeziehungen .....	94
4.3.1	Strukturmodell zur Beschreibung der Eigenschaften .....	94
4.3.2	Anwendung des Strukturmodells zur Beschreibung der Eigenschaften .....	96
5	Ausblick – Anwendung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auf weitere Forschungsthemen .....	113
5.1	Einfluss von Vernetzungstemperatur und -zeit .....	114
5.2	Vorhersage der Lebensdauer .....	121
6	Zusammenfassung .....	125

7 Literatur .....	128
Anhang .....	138
A.1 Berechnungen zur Berücksichtigung der örtlichen Vernetzungsgradverteilung .....	138
A.2 Ergänzende Ergebnisse der vorbereitenden Mischversuche .....	141
A.3 3D-Fit der Vernetzungsstruktur in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigergehalts .....	147
A.4 3D-Fit der Eigenschaften in Abhängigkeit der Netzwerkstruktur .....	148
A.5 Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit der Lebensdauer .....	151
Abbildungsverzeichnis .....	155
Tabellenverzeichnis .....	165
Danksagung .....	166



# Symbole

6PPD	<i>N</i> -(1,3-dimethylbutyl)- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylenediamin
A, B, C, D	Konstanten/Fitparameter
a,b,c,d	Konstanten/Fitparameter
A	Amplitude
A	Fläche
BR	Butadienkautschuk
<i>c</i>	Wärmekapazität
CB	Carbon Black / Ruß
<i>d</i>	Probendicke
DMA	Dynamisch Mechanische Analyse
DVR	Druckverformungsrest
$\varepsilon$	Dehnung
$\varepsilon_0$	Ausgangsdehnung
$\varepsilon_B$	Bruchdehnung/Reißdehnung
<i>E</i>	Modul

$E'$	Speicheranteil des Moduls
$E''$	Verlustanteil des Moduls
$E'_{DMA}$	Dynamischer Modul aus DMA-Messung
$E'_{stZV}$	Statischer Modul aus stufenweisen Zugversuchen
EPDM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
$f$	Frequenz
$h_0$	Ausgangshöhe
$h_a$	Endhöhe
$k$	Steigung der Wöhlerkurve
$\bar{L}_S$	Mittlere Schwefelbrückenlänge
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$m$	Masse
$m_{LM}$	Masse des Lösemittels
$m_{Polymer}$	Masse des Polymers
$M_C$	Mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten
$M_P$	Mittlere Molmasse des Polymers zwischen zwei Vernetzungspunkten
$M_S$	Mittlere Molmasse der Schwefelbrücke zwischen zwei Vernetzungspunkten
$N$	Lebensdauer, Zahl der Zyklen bis zum Bruch
$N_{32}$	Lebensdauer, Zahl der Zyklen bis zum Bruch bei einer Amplitude von 32 mm
$N_{15}$	Lebensdauer, Zahl der Zyklen bis zum Bruch bei einer Amplitude von 15 mm
NBR	Nitrilkautschuk
NR	Naturkautschuk
phr	Parts per hundred rubber, typische Einheit bei Elastomerformulierungen

$\Phi$	Anteil
$\Phi_V$	Volumenanteil
$\Phi_S$	Menge des Schwefels in der Formulierung in phr
$\Phi_B$	Menge des Beschleunigers in der Formulierung in phr
$\Phi_{mono}$	Anteil der monosulfidischen Brücken in %
$\Phi_{di}$	Anteil der disulfidischen Brücken in %
$\Phi_{poly}$	Anteil der polysulfidischen Brücken in %
PPD	Phenyl-phenylendiamin
$Q$	Wärme
rCB	Recovered Carbon Black
RPA	Rubber Process Analyzer / Rubber Process Analysis
$\rho_{LM}$	Dichte des Lösemittels
$\rho_{Polymer}$	Dichte des Polymers
$S_{max}$	Maximales Drehmoment der RPA-Messung
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
ShA	Shore-Härte nach ShoreA
$\sigma$	Spannung
$\sigma_i$	Relaxationsdichte zur Relaxationszeit $\tau_i$
$\sigma_B$	Bruchspannung/Reißspannung
$\tan(\delta)$	Verlustwinkel
$\tau_i$	Relaxationszeit
$t$	Zeit
$T$	Temperatur

$T_0$	Referenztemperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$TC_{100}$	Vernetzungszeit bis zum Erreichen des Maximums der Vernetzungsisotherme in min
TBBS	N-tert. Butylbenzothiazolsulfenamid
TMQ	Poly(1,2-dihydro-2,4,4-trimethylchinolin)
$V_{LM}$	Volumen des Lösemittels
$V_{gequollen}$	Volumen der gequollenen Probe
$V_{getrocknet}$	Volumen der getrockneten Probe
$\nu$	Vernetzungsdichte
$\nu_{gesamt}$	Summe des Vernetzungsdichte
$\nu_{mono}$	Vernetzungsdichte der monosulfidischen Brücken
$\nu_{di}$	Vernetzungsdichte der disulfidischen Brücken
$\nu_{poly}$	Vernetzungsdichte der polysulfidischen Brücken
VS	Vernetzungssystem
$\chi$	Flory-Huggins-Parameter
ZDBDP	Zink-O,O',O',O'-tetrabutylbis(dithiophosphat)
ZnO	Zinkoxid

# 1 Einleitung

Die Verwendung von Kautschuk als Material für Gefäße und Schuhe geht bis ins sechste Jahrhundert zurück. Während die Dichtigkeit gegenüber Wasser und Luft für viele Anwendungen vorteilhaft ist, machten die Abhängigkeit der Kautschukeigenschaften von der Temperatur und das schnelle Alterungsverhalten eine technologische Anwendung schwierig. Mit der ersten Schwefel-Vulkanisation von Kautschuk zu Gummi im Jahre 1839 von Charles Goodyear und der Weiterentwicklung des Vulkanisationsverfahrens 1843 von Thomas Hancock erhielten Elastomere Einzug in die Forschung und Technologie. Das neu entwickelte Material wird wegen seiner elastischen Eigenschaften geschätzt und findet zunächst Anwendung in Form von Reifen.

Während die chemische Zusammensetzung von Naturkautschuk aus Isopren schon früh bekannt war, ist die chemische Reaktion bei der Vulkanisation immer noch ein aktuelles Forschungsthema und noch nicht abschließend geklärt (vgl. Kapitel 2.3). Mit der Entwicklung von synthetischen Kautschuken steht mittlerweile eine Vielzahl an Elastomermaterialien für die unterschiedlichsten Anwendungen zur Verfügung.

Neben der Wahl des Kautschuks gibt es im Produktionsprozess eine Vielzahl weiterer Faktoren, die die Eigenschaften eines Elastomermaterials beeinflussen (vgl. Kapitel 2.4). Dabei werden die Elastomermaterialien und -bauteile spezifisch für bestimmte Anwendungen entwickelt und je nach Einsatzbedingungen angepasst. Da die Forschung zum wertstofflichen Recycling von Elastomeren zurzeit noch in den Kinderschuhen steckt, ist ein möglichst langer Einsatz in der entsprechenden Anwendung wünschenswert.

Um die Eigenschaften eines Elastomers schon in der Zusammenstellung der Materialien oder beim Produktionsprozess steuern zu können, ist eine genaue Kenntnis der Einflussfaktoren notwendig. Die Kautschukbranche ist sehr traditionsreich, weshalb viele Erkenntnisse aus der Erfahrung resultieren. Systematische Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Formulierung, Struktur und Eigenschaften gibt es daher wenig. Zusätzlich kommt erschwerend hinzu, dass die Einflüsse auf die Eigenschaften nicht immer klar voneinander getrennt werden können.

Aus dieser Ausgangssituation heraus ergibt sich der Bedarf, die Zusammenhänge zwischen der Formulierung und den Verarbeitungsbedingungen mit der resultierenden Struktur des Elastomers und den Eigenschaften des Materials genauer zu untersuchen. Die vorliegende Arbeit fokussiert sich dabei auf den Einfluss des Schwefel- und Beschleunigergehalts auf die Vernetzungsdichte und die Schwefelbrückenlänge sowie den Einfluss der Elastomerstruktur (Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge) auf die mechanischen Eigenschaften.

Ziel der Arbeit ist, durch eine systematische Variation der Formulierung einer Beispielmischung und die umfassende Charakterisierung Struktur-Eigenschaftsbeziehungen und Beziehungen unterschiedlicher mechanischer Größen zu finden.

Hierfür werden zunächst Vorversuche zum Herstellungsprozess durchgeführt, die eine Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften garantieren sollen (vgl. Kapitel 3.2). Da insbesondere eine unzureichende Dispergierung des Materials durch die Bildung von Agglomeraten zu einem frühzeitigen Versagen bei mechanischen Prüfungen führen kann, werden die Mischbedingungen bei der Materialherstellung optimiert. Weiterhin wird der Vulkanisationszustand genau definiert, um eine Über- oder Untervernetzung zu vermeiden.

Im Kern der Arbeit (vgl. Kapitel 4) wird systematisch das Vernetzungssystem, das heißt Schwefel- und Beschleunigeranteil der Rezeptur geändert, um gezielte Elastomerstrukturen mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge herzustellen. Durch eine umfassende Charakterisierung der so hergestellten Elastomere werden Struktur-Eigenschaftsbeziehungen entwickelt.

Da die Rezepturänderung nur ein Stellparameter für eine Eigenschaftsvariation von vielen ist, wird abschließend in Kapitel 5 ein Ausblick über den Einfluss der Herstellungsbedingungen (Vernetzungstemperatur und -zeit) gegeben, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur und damit die Eigenschaften haben.

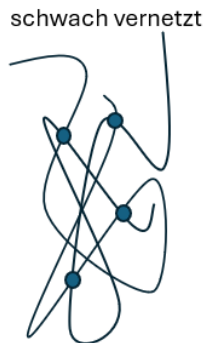
## 2 Grundlagen zu Elastomeren

Polymere bestehen aus langen Ketten, deren Konfiguration Entropie getrieben ist [60]. Eine gestreckte Polymerkette wird ohne weitere Einflüsse den entropisch günstigsten Zustand einnehmen. Polymere (in Schmelze) liegen daher in einem Knäuelzustand vor. Polymere werden in die drei unterschiedlichen Kategorien Thermoplaste, Elastomere und Duromere unterteilt [26]. Während Thermoplaste eine amorphe oder teilkristalline Struktur haben, sind Elastomere weitmaschig und Duromere engmaschig chemisch vernetzt.

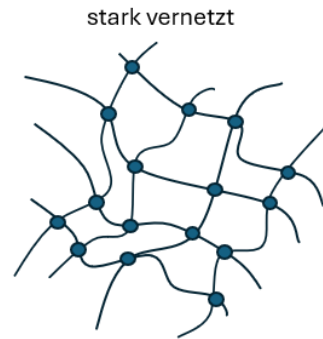
### Thermoplaste



### Elastomere



### Duromere



**Abbildung 2.1** Elastomere sind chemisch schwach vernetzte Polymere, die wie Thermoplaste und Duromere eine Klasse der Polymere bilden. (graphische Darstellung in Anlehnung an [27])

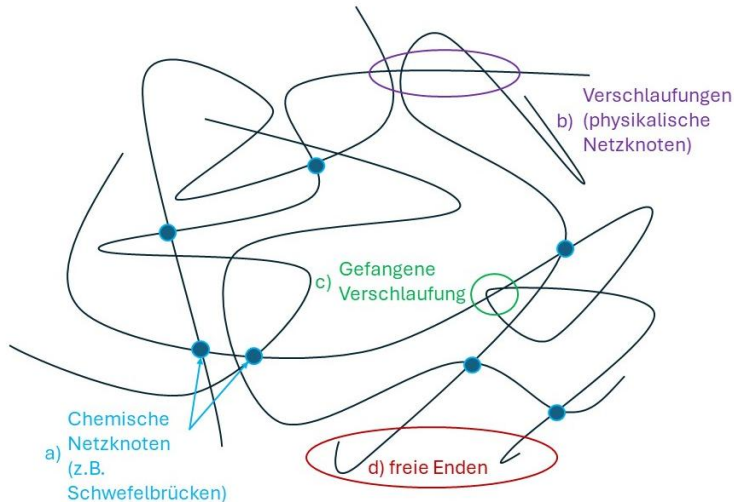
In Elastomeren treten zusätzlich zu zeitlich begrenzten physikalischen Netzwerkknoten chemische Verknüpfungen auf [26]. Das aus diesem Netzwerk resultierende Materialverhalten wird umgangssprachlich als elastisch beschrieben und dient als Wortursprung für den Begriff Elastomer. Im folgenden Kapitel soll eine Übersicht über die möglichen Strukturen in polymeren Materialien, insbesondere in Elastomeren, gegeben werden.

## 2.1 Strukturen in Elastomeren – Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge

Um die Gründe für die Eigenschaften eines Elastomer-Materials besser zu verstehen, ist eine ausführliche Kenntnis der Materialstruktur erforderlich. In unvernetztem Kautschuk liegt, wie in allen polymeren Materialien, in der Regel eine Mischung aus freien Ketten und Verschlaufungen vor, weshalb bei hohen Frequenzen oder kurzen Zeitintervallen ein gummiartiges Verhalten beobachtet wird [35]. Die durch physikalische Netzknoten entstandenen Verschlaufungen langer Polymerketten wirken als Netzknotenpunkt und können mit der Zeit gelöst werden. Dieser Vorgang kann mit dem Reptationsmodell beschrieben werden [35]. Weitere Netzknotenpunkte können durch Kristallisation entstehen. Teilkristalline Strukturen treten in Thermoplasten oder thermoplastischen Elastomeren auf. Die meisten Elastomere kristallisieren aufgrund ihrer unregelmäßigen Kettenstruktur nicht. Naturkautschuk kann jedoch wegen der besonders regelmäßigen Konfiguration unter Dehnung [31, 72, 119] teilkristalline Strukturen ausbilden, wodurch weitere Netzknoten entstehen können. Die Beschreibung des Materials kann in diesem Fall an die Beschreibung teilkristalliner Thermoplaste angelehnt werden, wobei die Kristallisation in Naturkautschuk im Gegensatz zur Kristallisation in Thermoplasten reversibel mit der Dehnung ist.

Elastomere haben zusätzlich zu den für Polymere typischen physikalischen Netzknoten eine irreversible chemische Vernetzung, wodurch sie ihre elastischen Eigenschaften erhalten. Eine wesentliche Eigenschaft von Elastomeren ist also die chemische und irreversible Vernetzung (siehe Kapitel 2.3.1). Durch die chemische Vernetzung entstehen weitere Struktureinheiten, die sich in ihrer Mobilität von den freien Ketten bzw. Verschlaufungen unterscheiden. Sind die Verschlaufungen an beiden Kettenenden chemisch vernetzt, so bilden sie gefangene Verschlaufungen, die sich nicht lösen können. Ist die Kette gefangen durch chemische Vernetzung der Enden, wirkt die physikalische Verschlaufung ähnlich wie chemische Verknüpfungen permanent. Weiterhin können Polymerketten nur an einem Ende gebunden sein, sodass freie Enden („dangling ends“) entstehen [43]. Das Vorhandensein von chemischen

Netzknoten, Verschlaufungen und freien Enden macht Elastomere zu einem komplexen Struktursystem (vgl. Abbildung 2.2) [67].



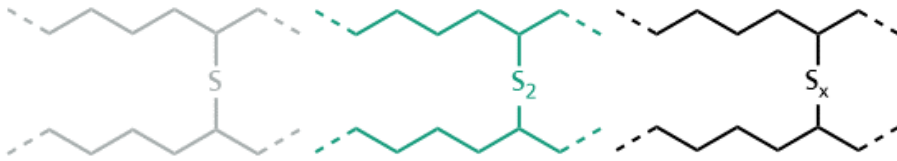
**Abbildung 2.2** In Elastomeren können unterschiedliche Strukturen auftreten: a) chemische Vernetzung, b) Verschlaufungen, c) gefangene Verschlaufungen, d) freie Enden.

### Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge

Zur vereinfachten Beschreibung der Struktur von schwefelvernetzten Elastomeren wird die Vernetzungsdichte verwendet. Die Vernetzungsdichte ist eine Summe aus physikalischen und chemischen Vernetzungspunkten. Die Zahl der chemischen bzw. irreversiblen Vernetzungspunkte spiegelt sich im Quellverhalten des Elastomers wider. Dabei fließen auch gefangene Netzschlaufen in die Betrachtung mit ein. Aus Quellexperimenten (siehe Kapitel 3.3.1) kann als charakteristische Größe die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten bestimmt werden. Diese Größe beschreibt die Netzschlaufenweite des Netzwerkes. Der Kehrwert der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten beschreibt die Vernetzungsdichte der Probe (Berechnung in Kapitel 3.3.1).

Neben der Netzweitenschleife unterscheidet sich das Elastomernetzwerk in der Netzknotenstruktur. Diese Arbeit beschränkt sich auf schwefelvernetzte Elastomere, weshalb auf andere Vernetzungsarten wie zum Beispiel peroxidische Vernetzung nicht eingegangen

wird. Ist in dieser Arbeit von der Netzknotenstruktur die Rede, so ist die Länge der vernetzenden Schwefelverbindungen gemeint. Dabei wird unterschieden zwischen monosulfidischen, disulfidischen und polysulfidischen Netzwerkverbindungen (vgl. Abbildung 2.3). Zusätzlich wird der Begriff der mittleren Schwefelbrückenlänge eingeführt, der bei einer Verteilung von mono-, di- und polysulfidischen Brücken eine zusammenfassende Größe darstellt. Beeinflusst werden kann die Vernetzungsdichte und die Schwefelbrückenlänge z.B. durch eine Variation des Vernetzungssystems (vgl. Kapitel 2.3.2).



**Abbildung 2.3** Bei der Bildung von Schwefelbrücken kann die Brücke unterschiedliche Längen annehmen. Dabei unterscheidet man zwischen monosulfidischen ( $S$ ), disulfidischen ( $S_2$ ) und polysulfidischen ( $S_x$ ) Schwefelbrücken.

### Netzwerkbeweglichkeit und Bindungsstabilität

Obwohl die Länge der Schwefelbrücken im Vergleich zur mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten klein ist, kann die Art der Schwefelbrücke einen Einfluss auf die Eigenschaften des Elastomers haben. Kürzere Schwefelbrücken schränken die Beweglichkeit, vor allem die Rotationsbeweglichkeit, der Polymerketten ein. Die Rotationsenergien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet und zeigen, dass eine längere Schwefelbrücke zu einer besseren Beweglichkeit des Netzwerkes führt. Schwefel-Schwefel-Bindungen sind zusätzlich instabiler als Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und können somit zu einem schnelleren Abbau des Netzwerkes führen. Die Bindungsenergien der in schwefelvernetztem Naturkautschuk vorkommenden Bindungen sind ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Wird Schwefel aus einer Schwefel-Bindung frei, besteht die Möglichkeit zur Umstrukturierung und der Bildung von neuen Brücken. Eine höhere Vernetzungsdichte sorgt zusätzlich für eine Einschränkung der Netzwerkbeweglichkeit. Damit trägt die Struktur eines Elastomers wesentlich zu den Eigenschaften des Elastomers bei [43]. Eigenschaften und die bereits bekannten Abhängigkeiten von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge werden in Kapitel 2.4 beschrieben.

**Tabelle 2.1** Bindungen in schwefelvernetzten Elastomeren und deren Bindungs- [112] bzw. Rotationsenergie [136]; Längere Schwefelbrücken sorgen für mehr Beweglichkeit, sind gleichzeitig aber empfindlicher gegenüber Spaltung.

Bindung	Bindungsenergie [kJ/mol]	Rotationsenergie [kJ/mol]
C-C	345	250-300
C=C	615	50-80
C-S	289	200-250
S-S	268	250-300
C-S-C	-	100-150
C-S-S-C	-	150-200

## 2.2 Zusammensetzung und Verarbeitung einer Elastormischung

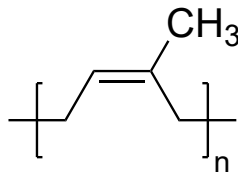
Für die Compoundierung eines Elastomers wird ein Rezept mit bis zu 25 unterschiedlichen Bestandteilen verwendet, um die anwendungsbezogenen Eigenschaften passgenau einzustellen [117]. In einem mehrstufigen Verfahren werden die Bestandteile gemischt, gewalzt und in der Formgebung vulkanisiert. Auch der Herstellungsprozess kann bei einer Untersuchung der Materialeigenschaften nicht unberücksichtigt bleiben. Mischbestandteile wie der Kautschuk und das Vernetzungssystem haben einen direkten Einfluss auf die resultierende Netzwerkstruktur. Füllstoffe haben häufig eine verstärkende Wirkung und haben damit einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften. Die Wahl der Mischparameter (z.B. Mischdauer) haben einen großen Einfluss auf die Dispersion im Material. Dies betreffen insbesondere eine homogene Vernetzung sowie die Dispersion von Füllstoffen. Während Ersteres zu lokalen Unterschieden in den Eigenschaften führt, spiegelt sich eine unzureichende Dispersion direkt in einer verkürzten Lebensdauer wider. Ein solch komplexes System ist schwer vorherzusagen. Änderungen werden meist auf Basis von jahrelanger Erfahrung vorgenommen, sodass systematische wissenschaftliche Untersuchungen meist fehlen. Insbesondere in einem Zeitalter, in dem Umweltschutz fokussiert wird, sind Anpassungen z.B. bei einem Verbot von Materialien oder zum Energiesparen daher eine Herausforderung.

## 2.2.1 Mischbestandteile

Die wichtigsten Bestandteile einer Elastormischung werden im Folgenden aufgezählt. Dabei soll insbesondere auf Bestandteile der in dieser Arbeit verwendeten Modellmischung und deren Auswirkungen auf die Elastomeigenschaften eingegangen werden. Das untersuchte Material soll von den Mischbestandteilen einer realen Elastormischung ähnlich sein und wird nur wenig vereinfacht.

### Kautschuk

Die Basis der Elastormischung bildet der Kautschuk. Dabei wird zwischen Naturkautschuk (NR) und synthetischen Kautschuken unterschieden. Naturkautschuk wird als Latex aus Baumsaft gewonnen und nach einer Reinigung weiterverarbeitet. Da Naturkautschuk ein Naturprodukt ist, sind im Kautschuk Fremdkörperreste enthalten, wodurch der Kautschuk seine meist dunkle Verfärbung erhält. Chemisch ist Naturkautschuk ein Polyisopren, welches überwiegend cis-Strukturen besitzt. Die Struktur von Naturkautschuk ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Durch die regelmäßige Struktur besitzt Naturkautschuk die Fähigkeit teilkristalline Strukturen auszubilden. Dabei tritt auch der Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation auf. Diese Eigenschaft macht Naturkautschuk besonders für mechanische Belastungen strapazierfähig, weshalb ein Einsatz in dynamisch belasteten Anwendungen, z.B. Schwingungsdämpfern oder Reifen, typisch ist. Die hohe Zahl an Doppelbindungen in der Hauptkette macht den Kautschuk jedoch anfälliger gegenüber thermooxidativer Alterung. [9]

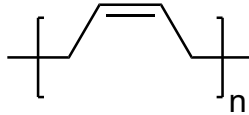


**Abbildung 2.4** Struktur von Naturkautschuk; Naturkautschuk ist ein Poly-Isopren, das überwiegend cis-Struktur besitzt.

Mit der Entwicklung unterschiedlicher Synthesekautschuke steht ein breites Portfolio an Materialien zur Verfügung, die eine Vielzahl spezifischer Anforderungen erfüllen können.

Polybutadienkautschuk (BR) wird häufig eingesetzt, um die Eigenschaften und die Verarbeitung anderer Kautschuke zu verbessern. Abbildung 2.5 zeigt die chemische Struktur von Butadienkautschuk. Blends aus Naturkautschuk und Butadienkautschuk werden

verwendet, um die Abriebsbeständigkeit und das Kälteverhalten von Naturkautschuk zu verbessern [26].



**Abbildung 2.5** Struktur von Butadienkautschuk mit cis-Konfiguration.

Weitere synthetische Kautschuke sind zum Beispiel Nitrilkautschuke (NBR) für Anwendungen in Kontakt mit Medien, EPDM (Ethylen-Propylen-Kautschuke) für witterungsbeständige Materialien oder Flourkautschuke für Anwendungen unter extremen Bedingungen [117].

### Füllstoffe

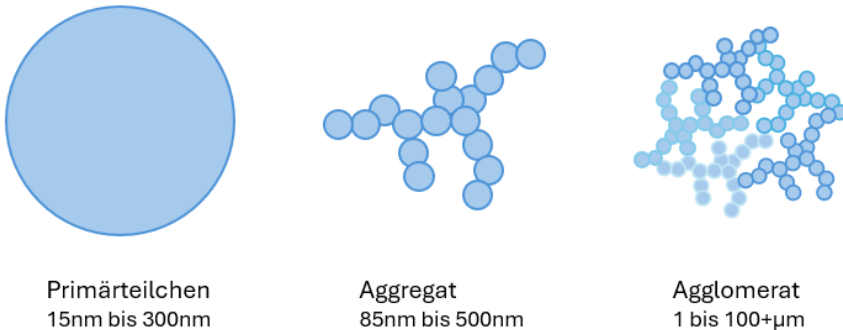
Bei der Zugabe von Füllstoffen wird zwischen aktiven und inaktiven Füllstoffen unterschieden. Unabhängig von der Art des Füllstoffs beeinflusst die Zugabe die Materialeigenschaften [38, 69, 106, 141]. Während inaktive Füllstoffe das Materialverhalten (z.B. die Viskosität oder die Härte) durch eine Verdünnung des Kautschukmaterials beeinflussen, findet bei aktiven Füllstoffen eine Wechselwirkung mit der Polymermatrix statt [117, 133]. Dabei haben Füllstoffe meist einen verstärkenden Effekt auf das Material, welcher bei aktiven Füllstoffen abhängig von der Oberflächenaktivität und der Struktur des Füllstoffs ist [126, 137]. Werden Polymerketten an den Füllstoff gebunden, spricht man vom sogenannten Bound-Rubber [91, 127].

Bei gefüllten Elastomeren tritt der Mullins-Effekt besonders stark im Vergleich zu ungefüllten Systemen auf. Bei einer wiederholten Dehnung treten dabei geringere Spannungen auf. Als Ursache dafür wird vermutet, dass die Polymerketten von der Füllstoffoberfläche abgleiten. Zusätzlich ist es möglich, dass sich ein Füllstoffnetzwerk in der Elastomermatrix bildet, welches für eine zusätzliche Verstärkung sorgt und unter dem Namen Payne-Effekt bekannt ist [126]. Bei hohen Dehnungen wird ein Aufbrechen dieses Füllstoffnetzwerkes beobachtet. Um den Einfluss des Mullins- und des Payne-Effekts auf die Messergebnisse zu minimieren, werden Proben insbesondere beim Zugversuch oft durch eine Dehnung bis z.B. 120% vorkonditioniert.

In Elastomeren wird häufig Ruß als Füllstoff verwendet. Durch die Verwendung von Ruß als Füllstoff, selbst in kleinen Mengen, erhalten viele Elastomerprodukte ihre schwarze Farbe. Die in Elastomeren verwendeten Ruße haben meist eine Partikelgröße von 10 bis 300 nm.

Verbinden sich mehrere Rußpartikel spricht man von Aggregaten. Diese wiederum können sich zu Agglomeraten zusammenfügen. Die Bildung von Füllstoff-Agglomeraten wirkt sich insbesondere auf die mechanischen Versuche aus, da diese Cluster als Rissinitiatoren fungieren können (vgl. Kapitel 2.4.1). Eine gute Dispersion der Füllstoffe ist daher notwendig [80].

Neben Rußen kommen in Elastomeren Kieselsäuren und Silikate als Füllstoff zum Einsatz. Diese werden vor allem in Anwendungen verwendet, in denen keine schwarze Farbe des Elastomers erwünscht ist. Die Zugabe von Kieselsäuren und Silikaten statt Rußen verändert jedoch auch die Eigenschaften des Elastomers. Insgesamt ist die Wahl des Füllstoffs stark von der Anwendung und den damit gewünschten Eigenschaften (z.B. Gasundurchlässigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Abriebsbeständigkeit, etc.) abhängig.



**Abbildung 2.6** Füllstoffe wie Ruße bilden in Elastomeren Unterstrukturen, die je nach Größe Einfluss auf die Eigenschaften des Materials haben können. Mehrere Primärteilchen können sich zu Agglomeraten zusammenschließen. Ein weiterer Zusammenschluss kann bis hin zu einem verstärkendem Unternetzwerk reichen. (graphische Darstellung in Anlehnung an [1])

### Weichmacher

Mit der Zugabe von Weichmachern zu dem Elastomercompound wird die Viskosität der Mischung verringert [9]. Damit ändern sich nicht nur die Eigenschaften des Elastomers, es verbessert sich auch die Verarbeitbarkeit des Compounds [45]. Je nach Verträglichkeit mit dem Kautschuk kommen unterschiedliche Lösemittel und Öle zum Einsatz. Für Naturkautschuk wird in der Regel naphthenisches Öl verwendet.

## **Stabilisatoren**

Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette sind besonders anfällig gegenüber Sauerstoff und Ozon. Um der (thermo-oxidativen) Alterung entgegenzuwirken, werden den Elastomermischungen Stabilisatoren hinzugegeben [60]. PPD (Phenyl-phenylendiamin) als Stabilisator zeigt dabei eine besonders gute Wirksamkeit gegenüber Alterungsprozessen. TMQ (Poly(1,2-dihydro-2,4,4-trimethylchinolin)) wird als Hitzestabilisator verwendet. Die Suche nach alternativen Alterungsschutzmitteln ist Gegenstand aktueller Forschung. Da in dieser Arbeit mechanische Alterungsprozesse im Fokus stehen, wird das Stabilisatorsystem in den Mischungen identisch gehalten.

## **Vernetzungssystem**

Um Kautschuk mit kovalenten Bindungen zu einem Elastomer zu vernetzen, können unterschiedliche Vernetzungssysteme gewählt werden. Die Wahl des Vernetzungssystems ist dabei sowohl vom Kautschuk als auch von den gewünschten Eigenschaften des Elastomers abhängig. Kautschuke ohne Doppelbindungen werden häufig peroxidisch vernetzt. Für doppelbindungsreiche Kautschuke wird häufig, aber nicht ausschließlich, ein Schwefelvernetzungssystem verwendet. Für die Schwefelvernetzung werden neben der Zugabe von Schwefel an sich zum Beispiel Beschleuniger, Zinkoxid und Stearinsäure zugegeben, wodurch die Schwefelvernetzung gesteuert werden kann. Mit dem Vernetzungssystem und der Konzentration des Vernetzungssystems kann neben den Eigenschaften, wie z.B. die Anfälligkeit für Oxidation, die Elastomerstruktur (Vernetzungsdichte und Brückenstruktur) beeinflusst werden [101]. Diese wiederum beeinflusst die Eigenschaften wie Härte oder Zugfestigkeit. Für Schwefelvernetzungssysteme wird die Vernetzungsreaktion sowie der Einfluss der Konzentration des Vernetzungssystems und des Beschleunigers auf die Struktur und die Eigenschaften in Kapitel 2.3 und Kapitel 2.3 näher beschrieben.

## **Nachhaltigkeit einer Elastomermischung**

Die vielen einzelnen Komponenten einer Elastomermischung machen das Material zu einem sehr komplexen System, welches empfindlich auf kleine Änderungen reagiert. Ein Recycling ist nach aktuellem Stand der Forschung nur durch Verbrennung bzw. Pyrolyse möglich [107]. An einem wertstofflichen Recycling zum Beispiel durch das Trennen und Neuvernetzen des Polymernetzwerkes wird zwar geforscht, eine Umsetzung im industriellen Maßstab ist zurzeit aber nicht möglich [65, 97, 125, 131]. Um Elastomere nachhaltiger zu gestalten, wird daher intensiv nach alternativen Mischbestandteilen gesucht. Als Füllstoff wird mit recycelten Rußen (rCB) geforscht, die unter anderem aus der Pyrolyse gewonnen werden können [102]. Auch für

Öle rückt der Fokus der Forschung auf nachwachsende Rohstoffalternativen [129]. Bei der Zugabe von Additiven wie PPD wird nach weniger gesundheitsschädlichen Alternativen gesucht [98]. Änderungen des Kautschuks gestalten sich schwierig, wobei Naturkautschuk hier bereits als nachwachsender Rohstoff eine gute Ausgangsbasis bildet [36]. Materialien wie zum Beispiel Fluorkautschuk für extreme Anwendungsbedingungen lassen sich jedoch nur schwer ersetzen.

## 2.2.2 Verarbeitung von Elastomermischungen

Bei einer klassischen Mischreihenfolge wird zunächst der Kautschuk mastifiziert. Hierbei werden die langen Polymerketten mechanisch aufgebrochen, um die Viskosität des Kautschuks für die Verarbeitung zu verbessern. In einem zweiten Schritt werden die Additive und Füllstoffe hinzugegeben, die nicht am Vernetzungsprozess mitwirken. Das Vernetzungssystem (Schwefel und Beschleuniger) wird in einem dritten Schritt hinzugegeben, um eine vorzeitige Vernetzung zu reduzieren. Im Upside-Down-Verfahren werden die Additive und Füllstoffe vor dem Kautschuk hinzugegeben. Dadurch entfällt die Mastifikationsphase des Kautschuks. Diese Variante hat insbesondere in der Durchführung den Vorteil, dass alle Mischbestandteile zeitnah zugefügt werden. Bei Kautschukblends ist es möglich, dass sich Additive und Füllstoffe nicht gleichermaßen gut in beide Kautschukarten einmischen lassen. Eine Möglichkeit ist daher die Füllstoffe zunächst in einen der beiden Kautschuke einzumischen und den zweiten Kautschuk in einem zweiten Mischschritt hinzuzufügen. Um eine vorzeitige Vernetzung im Mischer zu verhindern, kann das Vernetzungssystem (Schwefel und Beschleuniger) auch auf einem Walzwerk hinzugefügt werden.

Die Fertigmischung (Compound mit Vernetzungssystem) wird in einem Vernetzungsschritt zu einem Elastomer weiterverarbeitet. Die Formgebung erfolgt in der Regel unter Druck in einer Presse oder einer Spritzgussmaschine. Durch das Einbringen von Temperatur bei der Formgebung, wird die Vernetzung des Rohmaterials zu einem Elastomer beschleunigt und es behält seine Form auch nach der Entformung bei.

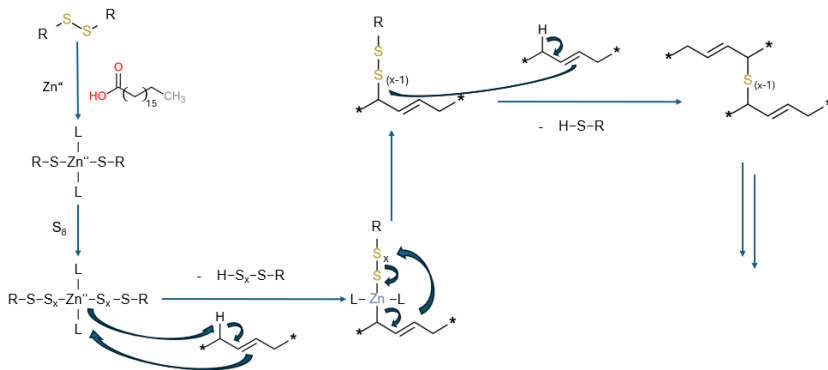
Der Herstellungsprozess stellt damit ebenfalls einen komplexen Prozess mit vielen unterschiedlichen Stellschrauben dar. Änderungen im Produktionsablauf können so einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. Um eine wissenschaftliche Untersuchung der Mischzusammensetzung zu ermöglichen, sollte der Produktionsvorgang daher für jedes Material gleich durchgeführt werden.

## 2.3 Vulkanisation von Elastomeren – Entstehung der Vernetzungsstruktur

Vulkanisation bezeichnet den Vorgang des Vernetzungsprozesses in einem Kautschukmaterial. Die Begriffe Vernetzung und Vulkanisation werden hier äquivalent verwendet. Als Vulkanisationstemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der die Probe vernetzt. Die Zeit, während die Vernetzungsreaktion stattfindet, wird als Vulkanisationszeit bezeichnet. Eine Vernetzung findet bereits bei Raumtemperatur statt, ist temperaturabhängig und kann mittels des Arrheniusansatzes (vgl. Anhang Formel (6.11)) beschrieben werden. Der Einfluss der Temperatur, der Zeit und der Probendicke auf den Vulkanisationsprozess wird im Anhang (Kapitel A.1) beschrieben.

### 2.3.1 Vernetzungsreaktion

Für eine Vernetzung mittels Schwefels muss der Kautschuk Doppelbindungen besitzen. Daher werden in der Regel nur doppelbindungsreiche Kautschuke schwefelvernetzt. Um zu verstehen, wie ein Elastomernetzwerk entsteht wird im Folgenden die chemische Vernetzungsreaktion einer Schwefelvernetzung beschrieben [53]. Ein exakter Nachweis, dass eine Vernetzung nach diesem Prinzip abläuft, ist nicht bekannt.



**Abbildung 2.7** Vernetzungsreaktion der Schwefelvernetzung zur Bildung eines Netzwerkes. (graphische Darstellung in Anlehnung an [54])

Für die Schwefelvernetzung werden einer Elastomermischung neben Schwefel häufig Zinkoxid und Stearinsäure hinzugegeben. Beide Bestandteile dienen als Aktivator in der Mischung. Durch die Bildung eines Zinkkomplexes können die S<sub>8</sub>-Schwefelringe aufgebrochen und durch Umlagerung der Doppelbindungen im Kautschuk an die Polymerkette gebunden werden. In einem weiteren Umlagerungsschritt und unter der Abspaltung des Zinkkomplexes wird eine zweite Polymerkette über eine Schwefelbrücke gebunden. Die Zahl der Schwefelatome einer Brücke kann variieren. Da der Zinkkomplex die Schwefel-Schwefel-Bindung trennt, können zusätzlich Brücken im Laufe der Vernetzungsreaktion neu vernetzt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die mittlere Länge der Schwefelbrücken zu Beginn einer Vernetzungsreaktion im Mittel bei 4,5 Schwefelatomen liegt. Wird das Material längere Zeiten vernetzt, werden die Schwefelbrücken im Mittel kürzer.

### 2.3.2 Wahl des Vernetzungssystems

Die Vernetzungsreaktion einer Schwefelvulkanisation hängt also im Wesentlichen von den beiden Komponenten Schwefel und Beschleuniger ab. In der Praxis werden die Mischungen daher nach der Menge von Schwefel und Beschleuniger bzw. nach dem Verhältnis von Beschleuniger zu Schwefel klassifiziert. Dabei unterscheidet man zwischen konventionell vernetzten, semi-effizient vernetzten und effizient vernetzten Elastomeren. Die Angaben, welche Mengen an Schwefel und Beschleuniger für das jeweilige Vernetzungssystem gewählt werden, können sich je nach Literaturstelle unterscheiden. Generell gilt jedoch, dass konventionelle Vernetzungssysteme einen hohen Anteil an Schwefel besitzen, während bei effizienten Vernetzungssystemen der Anteil an Beschleuniger höher ist. Dabei kann der Anteil an Schwefel so weit reduziert werden, dass Elastomere schwefelfrei vernetzt werden können. In diesem Fall wird der Beschleuniger so gewählt, dass er als Schwefelspender fungiert. Eine beschleunigerfreie Vernetzung ist ebenfalls möglich, läuft jedoch selbst bei hohen Temperaturen langsam ab. Typische verwendete Mengen von Schwefel und Beschleuniger und eine mögliche Klassifizierung des Vernetzungssystems ist in Tabelle 2.2 dargestellt [117].

**Tabelle 2.2** Klassifizierung des Vernetzungssystems anhand des Verhältnisses von Beschleuniger zu Schwefel [117]

<i>Vernetzungssystem</i>	<b>Anteil Schwefel</b>	<b>Anteil Beschleuniger</b>	<b>Beschleuniger/Schwefel</b>
<i>konventionell</i>	2 bis 3,5	1,0 bis 0,5	kleiner 0,5
<i>Semi-effizient</i>	1,0 bis 2,0	2,0 bis 1,0	0,5 bis 2,0
<i>effizient</i>	0,3 bis 1,0	6,0 bis 2,0	Größer 2,0

Die Auswahl des Beschleunigers wiederum ist davon abhängig, wie schnell in Hinblick auf die Reduktion von Prozesszeiten die Vernetzungsreaktion sein soll. Ebenso hat der Beschleuniger einen Einfluss auf die Induktionszeit und beeinflusst damit die Reproduzierbarkeit der Vernetzung [21]. Um sowohl schnelle Reaktionszeiten als auch eine Scorch-Sicherheit (gleichbleibende Zeit bis zum Vernetzungsbeginn, siehe Kapitel 3.1.3) zu erreichen, können auch Kombinationen von Beschleunigern eingesetzt werden. Eine Übersicht über ausgewählte Beschleunigertypen ist in Tabelle 2.3 gezeigt.

**Tabelle 2.3** Auswahl an Beschleunigern für die Schwefelvernetzung

<b>Beschleuniger</b>	<b>Wirkung</b>
<i>Dithiocabamate</i>	Sehr schnell
<i>Thiurame</i>	Sehr schnell
<i>Thiazole</i>	Mittel schnell
<i>Sulfenamide</i>	Mittel schnell bis mittel langsam
<i>Dithiophosphate</i>	Mittel schnell
<i>Dipentamethylthiuramtetrasulfid</i>	Schwefelspender

In der Praxis ist die Auswahl des Vernetzungssystems und der damit verbundenen Mengen von Schwefel und Beschleuniger sehr individuell auf die Anwendung angepasst. Das

Vernetzungssystem beeinflusst maßgeblich die Struktur und damit die physikalischen Eigenschaften und die Alterungseigenschaften des Elastomers. Dass die Wahl des Vernetzungssystems einen Einfluss auf die Struktur bzw. die Eigenschaften des Elastomers hat, ist bereits bekannt [17, 18, 25, 95, 96, 109]. Dabei wird angenommen, dass konventionell vernetzte Elastomere tendenziell längere Schwefelbrücken aufweisen und daher eine gute dynamische Beständigkeit und einen hohen Druckverformungsrest besitzen. Effizient vernetzte Elastomere dagegen sollen mehr monosulfidische Schwefelbrücken besitzen und dadurch eine schlechtere dynamische Beständigkeit und einen geringen Druckverformungsrest aufweisen.

## 2.4 Eigenschaften von Elastomeren

Die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Elastomeren stammen zu großen Teilen aus Erfahrungen, die im Laufe der Elastomergeschichte in industriellen Anwendungen gemacht wurden. Systematische Untersuchungen der Struktur und den Eigenschaften insbesondere der Lebensdauer gibt es bisher aber wenig.

### 2.4.1 Einflüsse auf die Eigenschaften von Elastomeren

Die Eigenschaften eines Elastomermaterials können von vielen Faktoren entlang der Wertschöpfungskette abhängen. Mögliche Einflüsse werden in die drei Kategorien „Herstellung des Elastomers“, „Eigenschaften des Materials“ und die „Anwendungsbedingungen“ unterteilt. Die drei Bereiche sind nicht unabhängig voneinander und beeinflussen sich gegenseitig. Daher ist die umfassende Beschreibung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen noch immer ein aktuelles Forschungsthema.

Im Herstellungsprozess hat die Wahl der Formulierung der Elastomermischung einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials. Zunächst hat daher die Wahl des Kautschuks eine entscheidende Auswirkung auf die Materialeigenschaften. Bereits 1964 war bekannt, dass sich Rissbildungs- und Rissausbreitungsgeschwindigkeiten für unterschiedliche Kautschuke unterscheiden [10]. Viele der Eigenschaften und Strukturen des Kautschukmaterials, zum Beispiel die Sättigung der Hauptkette oder die Fähigkeit zur Dehnungskristallisation ebenso wie z.B. Medienbeständigkeit, sind heute bekannt [39]. So fanden Mansilla et al. [81, 82] heraus, dass sich bei einem Anteil von mehr als 50phr NR in NR/SBR-Blends mehr inaktive Seitengruppen als elastische Netzbrücken bilden. Der NR-Anteil beeinflusst also die Struktur in Form der Netzwerkdichte und der Art der Netzknoten [81, 82].

Zusätzlich tritt bei einigen Kautschuken in Experimenten bei Raumtemperatur Dehnungskristallisation auf, was zu einer Abweichung der Spannungs-Dehnungskurve vom Gaußschen Verhalten führt [57]. Die Dehnungskristallisation hat dabei insbesondere bei Dehnungen über 400% einen verstärkenden Effekt [57]. Weiterhin sorgen ionische Bindungen bei Raumtemperatur für eine gute Festigkeit [134]. Bei höheren Temperaturen nimmt die Zugfestigkeit ab [134]. Dieser Effekt wird bis zu einer Temperatur von 80°C auf ein Aufschmelzen von mikrokristallinen Strukturen zurück geführt [134]. Ab 80°C spielt Dehnungskristallisation keine Rolle mehr [57]. Hier ist eine Schwächung der ionischen Bindungen Grund für die Abnahme der Zugfestigkeit [134]. In der Betriebsfestigkeitsmessung ist eine erhöhte Vorspannung für Materialien mit Dehnungskristallisation von Vorteil, um die verstärkende Wirkung zu nutzen [84]. Bei Elastomeren ohne Dehnungskristallisation führt das dagegen zu einem erhöhten Risswachstum [84].

Neben der Wahl des Kautschuks beeinflusst die Wahl des Vernetzungssystems die Struktur des Elastomernetzwerks. Mit steigendem Schwefelgehalt nimmt die Vernetzungsdichte nahezu linear zu [59]. Der Trappingfaktor, also das Verhältnis von Schwefelbrücken zu gefangenen Verschlaufungen nimmt ebenfalls zu [58, 59]. Dadurch ändern sich auch die Eigenschaften, wie die Vernetzungskinetik [39], die T<sub>2</sub>-Relaxationszeit [59], die Härte und Reißdehnung [58]. Auch die Wahl des Vernetzungssystems hat einen großen Einfluss auf die Struktur und Dichte der Schwefelbrücken [29]. Mit konventionellen Vernetzungssystemen (vgl. Kapitel 2.3.2) bilden sich mehr polysulfidische Brücken, mit effizienten Systemen mehr monosulfidische Brücken. Proben mit semieffizientem Vernetzungssystem haben weniger Variationen in der Mikrostruktur als Proben mit konventionellem Vernetzungssystem [82]. Ändert sich der Anteil des Vernetzungssystems und bleibt das Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger gleich, kann sich das Verhältnis von mono- zu disulfidischen Brücken trotzdem ändern [13]. Die Wahl des Beschleunigers hat außerdem Einfluss darauf, wie viele Ketten im Netzwerk gebunden sind. So entstehen mit dem Beschleuniger TMTD nur 1% freie Kettenenden, während mit dem Beschleuniger DCP 11% freie Kettenenden entstehen [56]. Ändert sich die Struktur des Netzwerkes, so hat dies auch Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. So ist zum Beispiel die Reißfestigkeit für Proben mit effizientem Vulkanisationssystem geringer als für Proben mit konventionellem Vernetzungssystem [114].

Während durch die Wahl des Kautschuks und des Vernetzungssystems die Netzwerkstruktur beeinflusst wird, kann mit Füllstoffen ein weiterer verstärkender Effekt erzeugt werden. Sind in einem Elastomer Füllstoffe enthalten, kann eine höhere Vorspannung im Experiment die Lebensdauer um einen Faktor 10 verlängern [3, 6]. Da der Effekt bei ungefüllten Proben nicht zu sehen ist, ist er auf Füllstoff-Wechselwirkungen zurück zu führen [3, 6]. Bilden die

Füllstoffe jedoch Agglomerate (Größenordnung  $0,001 \text{ cm}^3$ ), führen Inhomogenitäten zu lokalen Spannungen, die Risswachstum initiieren können [10]. Weiterhin erwärmt sich die Probe bei höheren Rußanteilen stärker, was wiederum die Lebensdauer verkürzt [124]. Zusätzlich können einer Elastomermischung Alterungsschutzmittel hinzugefügt werden. Diese sollen in erster Linie die Lebensdauer eines Materials durch Verzögerung der Alterungsprozesse verlängern und stehen daher zunächst nicht in direktem Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften.

Neben der Formulierung hat der Herstellungsprozess einen Einfluss auf die Materialeigenschaften des Elastomers. Bilden sich beim Mischen Agglomerate von Füllstoffen, so können diese bei mechanischer Belastung zu einer Rissinitiierung führen. Partikel im Bereich von  $1 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$  haben zwar keinen Einfluss auf die Reißfestigkeit, ändern die Lebensdauer in zyklischen Versuchen jedoch bis um einen Faktor 30 [114]. Auch bei größeren Partikeln ( $100 \mu\text{m}$ ) ist das Versagen abhängig von der Größe der Defekte und der lokalen Verformung [28, 37]. Ein Modell beruht auf der Annahme, dass Fehlstellen Mikrorisse erzeugen, und sagt neben einer erwarteten Lebensdauer das Risiko für Frühausfälle vorher [78]. Eine weitere Arbeit [49] ergibt, dass das Versagen bei einer Dehnung von über 100% mit der Größe der Rußagglomerate zusammen hängt. Bei rußgefülltem NR entsteht das Versagen aufgrund von Multi-Rissbildung an der Oberfläche, deren Zahl mit der Zahl der Zyklen zunimmt [49]. Auch Zinkoxid kann Risse initiieren, die sich aber meistens nicht ausbreiten [49]. Obwohl es nur wenige systematische Untersuchungen dazu gibt, ist weiterhin bekannt, dass die Vernetzungstemperatur die Netzwerkdicke und die Art der Netzknoten beeinflusst [82]. Bei höheren Vulkanisationstemperaturen ist der Anteil an instabilen Netzwerkbrücken höher [81]. Da die Vernetzungstemperatur Einfluss auf die Netzwerkstruktur hat, hat sie indirekt ebenfalls Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. [114]

Formulierung und Herstellungsprozess beeinflussen also hauptsächlich die Struktur des Elastomernetzwerks, welche wiederum Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Die Netzwerkdicke setzt sich nicht nur aus einem Anteil der Vernetzungsdichte zusammen. Verschlaufungen tragen als temporäre Netzbrücken ebenso bei [39]. Mit der Vernetzungsdichte ändern sich die mechanischen Eigenschaften. Eine hohe Vernetzungsdichte resultiert in einem höheren Modul [10]. Bei SBR steigen außerdem die Härte und der Weiterreißwiderstand, während Bruchdehnung und Verlustfaktor mit steigender Vernetzungsdichte fallen [29]. Die Festigkeit, die Weiterreißfestigkeit und die Ermüdungslebensdauer durchlaufen ein Maximum über der Vernetzungsdichte (bei SBR [29]). Andere Autoren [58] berichten von einer Abnahme der Zugfestigkeit mit der Vernetzungsdichte. Während einer Betriebsfestigkeitsmessung, nimmt die Vernetzungsdichte und der Modul aufgrund von mechanisch induzierten

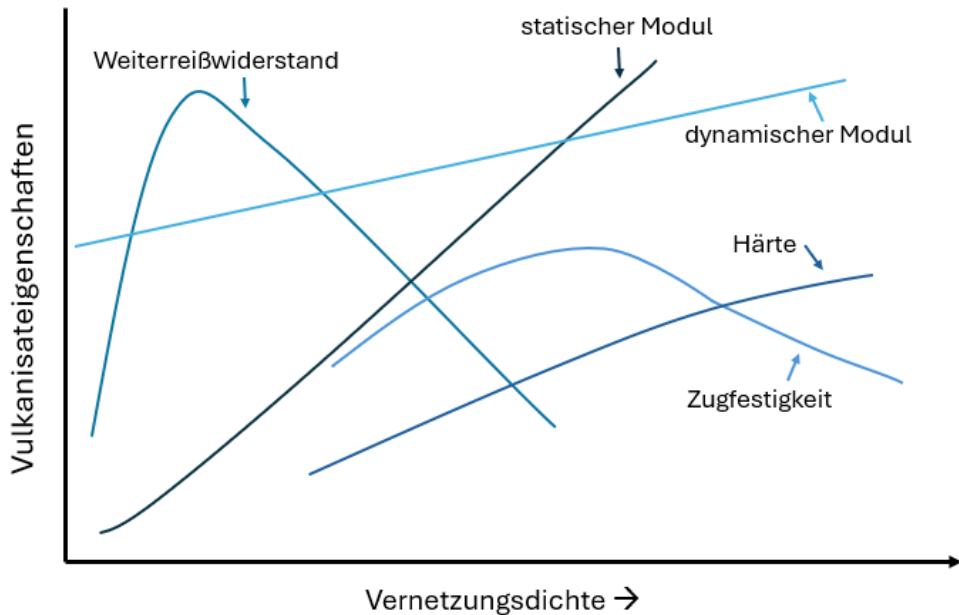
Vernetzungsprozessen zu [140]. Generell wird vermutet, dass der Einfluss der Vernetzungsdichte bei Naturkautschuk geringer ist, als bei synthetischen Kautschuken [10]. Neben der Vernetzungsdichte hat die Art der Netzbrücken einen Einfluss. Ein hohes Verhältnis von polysulfidischen zu monosulfidischen Brücken zeigt verbesserte Beständigkeit bei Raumtemperatur. Monosulfidische Brücken haben weniger Bewegungsmöglichkeiten und reißen deshalb früher [10]. Polysulfidische Netzbrücken begünstigen daher auch in Naturkautschuk Festigkeits- und Ermüdungseigenschaften [29].

Neben den Materialeigenschaften wirken sich noch weitere Faktoren auf die Eigenschaften aus, die im Folgenden als Umgebungsbedingungen zusammengefasst werden. Darunter sind sowohl Bauteilauslegungen wie die Geometrie als auch externe Einflüsse auf das Material zu verstehen. Die Form der Prüfkörper hat z.B. einen Einfluss auf die Lebensdauer in mechanischen Versuchen. Bei größeren Proben treten größere Agglomerate statistisch häufiger auf, was, wie bei unzureichender Dispersion der Füllstoffe, zu einem früheren Versagen führen kann [79]. Die Versuchstemperatur hat unter anderem Einfluss auf das Auftreten von Dehnungskristallisation. So wirkt Dehnungskristallisation bei Raumtemperatur verstärkend, während der Effekt bei höheren Temperaturen ab 80°C keine Rolle mehr spielt [57]. Die Zugfestigkeit nimmt bei höheren Temperaturen ab, was bis 80°C auf ein Schmelzen der mikrokristallinen Struktur und bei höheren Temperaturen auf eine Schwächung der ionischen Bindungen zurückgeführt wird [134]. Auf kurzen Zeitskalen erhöht sich die Rissbildung [10] und die Risswachstumsrate bei höheren Temperaturen [84]. Auf langen Zeitskalen entstehen auch irreversible Änderungen in der Struktur des Netzwerkes, was die Lebensdauer verkürzt [10, 12, 100]. Eine vorherige thermooxidative Alterung kann die Temperatursensitivität des Versagensversuchs erhöhen [100]. Bei höheren Frequenzen können sich die Materialeigenschaften grundlegend ändern [124]. Die maximale Dehnung, die Amplitude und die mittlere Dehnung haben weiterhin einen Einfluss auf die freigesetzte Energie, welche Grund für die Rissentstehung ist [138]. Mars et al. [84] berichten weiterhin von einer kritischen Last, ab der das Versagen abhängig von der Belastungsdauer ist. Weitere Arbeiten berichten von einer Abhängigkeit der Lebensdauer von der Vorspannung bei gefüllten Materialien. Hier führt eine höhere Vorspannung zu einer längeren Lebensdauer [2, 3, 6]. Neben den Versuchsbedingungen können ebenso Alterungsprozesse einen Einfluss auch in Zusammenhang mit Medienkontakt auf die Eigenschaften nehmen [22]. Obwohl die Rissmorphologie für gequollene und nicht gequollene Proben ähnlich ist, ist die Lebensdauer für gequollene Proben kürzer [75, 76]. Sauerstoff und Ozon beschleunigen auf kurzen Zeitskalen das Risswachstum. Auf langen Zeitskalen führt der Einfluss von Sauerstoff und Ozon zu irreversiblen Schäden an der Struktur des Netzwerkes [84]. Für kurze Alterungszeiten nimmt der Modul aufgrund von Nachvernetzung zu. Für lange Zeiten nimmt dieser aufgrund

von Kettenspaltungen ab. Ebenso verhalten sich die Ergebnisse aus Quellversuchen, NMR, Druckverformungsrest [62, 63, 70]. Auch andere Autoren berichten von einem Einfluss der Alterung auf die Struktur des Netzwerkes [4, 99] und die damit einhergehenden Änderungen der Eigenschaften [4, 50, 51, 77].

## **2.4.2 Einfluss der Vernetzungsstruktur auf die Eigenschaften**

Zusammenfassend lassen sich die Struktur-Eigenschaften folgendermaßen beschreiben: Mit der Vernetzung (physikalisch und chemisch, vgl. Kapitel 2.1) des Polymers wird die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt. Dies hat wiederum Einfluss auf die Materialeigenschaften des Elastomers. Während die Auswirkung physikalischer Netzknoten temperatur- und frequenzabhängig ist, beeinflussen chemische Verknüpfungen die Eigenschaften dauerhaft. Die Vernetzungsdichte beeinflusst daher die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers entscheidend [26]. Auch die Länge der Schwefelbrücken kann durch Einschränken der Rotationsfreiheit einen Einfluss auf die Eigenschaften haben, insbesondere in dynamischen Experimenten. In Abbildung 2.8 sind einige Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte abgebildet [26]. Die Durchführung der Experimente zur Ermittlung mechanischer Kenngrößen ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.



**Abbildung 2.8** Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers. (graphische Darstellung in Anlehnung an [47])

Mit der Härte wird der Widerstand eines Materials gegen das Eindringen eines zweiten Materials beschrieben. Je höher die Vernetzungsdichte, desto härter ist das Material. Eine Zunahme an Vernetzungsstellen erhöht damit die Widerstandsfähigkeit [73]. Der statische bzw. dynamische Modul beschreibt die Reaktion des Materials auf äußere mechanische Einwirkungen wie z.B. eine Kraft, Spannung oder Scherung, die statisch oder dynamisch einwirken. Diese Zunahme lässt sich durch die engere Verknüpfung des Elastomernetzwerks und die damit verbundene geringere Beweglichkeit der Ketten zueinander begründen [42]. Im Gegensatz zum Modul besitzen die Zugfestigkeit und der Weiterreißwiderstand ein Maximum bei einer materialabhängigen Vernetzungsdichte. Der Druckverformungsrest, welcher mit zunehmender Vernetzungsdichte abnimmt, wird zusätzlich durch die Schwefelbrückenlänge bestimmt. Stehen längere Schwefelbrücken zur Verfügung, können Umordnungen und Nachvernetzung stattfinden.

### 2.4.3 Mathematische Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren

Die viskoelastischen Eigenschaften eines Elastomers lassen sich durch unterschiedliche mathematische Feder-Dämpfer-Modelle beschreiben.

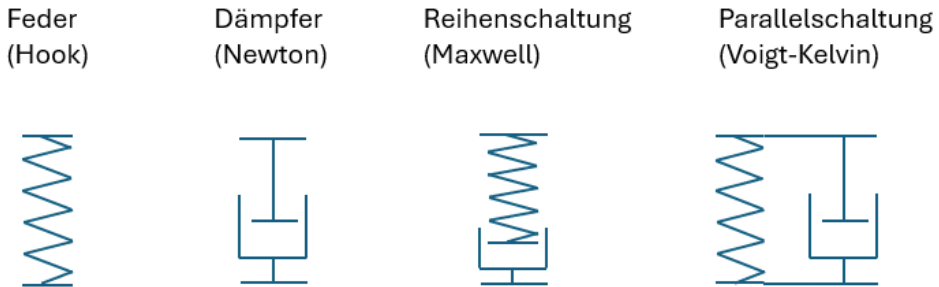
Ein ideal elastisches Verhalten wird durch eine Feder repräsentiert. Die Dehnung folgt einer angelegten Spannung instantan.

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.1)$$

Das viskose Verhalten hingegen, reagiert auf eine angelegte Spannung mit einer linearen Änderung der Dehnung.

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon} \quad (2.2)$$

Mit der Kombination beider Modelle in Reihen- und Parallelschaltungen kann das viskoelastische Verhalten von Polymeren beschrieben werden. Am bekanntesten sind dabei das Maxwell-Modell (Feder-Dämpfer-Reihenschaltung) zur Beschreibung des Relaxationsverhaltens und das Kelvin-Voigt-Modell (Feder-Dämpfer-Parallelschaltung) zur Beschreibung des Kriechverhaltens, je nach Polymer und Experiment sind jedoch auch andere Kombinationen möglich (vgl. Abbildung 2.9) [110].



**Abbildung 2.9** Maxwell- und Kelvin-Voigt-Modell zur Beschreibung mechanischer Eigenschaften von Polymeren. (graphische Darstellung in Anlehnung an [35])

Je nachdem, ob eine Reihen- oder Parallelschaltung von Feder- und/oder Dämpferelementen zur Beschreibung der Eigenschaften verwendet wird, summiert sich die Dehnung (Maxwell-

Modell)

$$\varepsilon = \varepsilon_F + \varepsilon_D \quad (2.3)$$

oder die Spannung (Kelvin-Voigt-Modell)

$$\sigma = \sum_k \sigma_k = \sigma_F + \sigma_D \quad (2.4)$$

Dieser Ansatz ist die Grundlage zur Beschreibung der Relaxationsprozesse in Kapitel 3.3.2 bzw. 4.2.3.

# 3 Vorbereitung der Experimente

Folgendes Kapitel beschreibt die Auswahl der Materialien, die Herstellung der Proben sowie die Methoden zur Materialcharakterisierung.

## 3.1 Probenherstellung

### 3.1.1 Modellmischung

Für die Versuche wird eine Modellmischung für dynamische Anwendungen gewählt. Die Mischung soll die Basismischung für eine Anwendung als Motorlager darstellen. Die Bestandteile der Mischung sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die Mengenangabe in „Parts per Hundred Rubber“ (PHR) ist für die Gummiverarbeitung typisch und gibt die Bestandteile in Anteilen des verwendeten Kautschuks an. Die Beispielmischung hat eine Basis aus Naturkautschuk (SVR CV60), welcher bereits gute mechanische Eigenschaften hat. Grund dafür ist der Effekt der Dehnungskristallisation, welcher bei Naturkautschuk auftritt. Synthetischer Kautschuk, welcher ähnlich gute mechanische Eigenschaften besitzt, ist bisher nicht kommerziell verfügbar. Aus diesem Grund ist Naturkautschuk weiterhin die Basis für alle Elastomeranwendungen mit dynamischer Belastung. Da Naturkautschuk jedoch in der Regel keine ausreichende Alterungsbeständigkeit hat, wird in vielen Anwendungen ein synthetischer Kautschuk zugemischt. Für die Modellmischung wird ein Butadienkautschuk (BUNA cis 132) hinzugegeben, welcher das Abriebverhalten sowie die Temperaturbeständigkeit des fertigen Elastomerprodukts verbessert. Zum Einstellen der Härte wird Ruß als Füllstoff hinzugegeben. Für die Modellmischung werden 40 phr Ruß N550 mit einer mittleren Partikelgröße eingemischt. Um die Verarbeitung der Elastormischung zu vereinfachen, werden zusätzlich 10 phr naphthenisches Öl (Vivatec 200) hinzugefügt. Weiterhin werden der Mischung die Additive TMQ (Poly(1,2-dihydro-2,4,4-trimethylchinolin)), 6PPD (N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin) und Ozonschutz (Novazone AS) hinzugefügt.

Diese sind typische Additive, die zum Alterungsschutz in Elastomerprodukten zum Einsatz kommen. TMQ ist ein Hitzeschutzmittel, während 6PPD und das Ozon-Schutzmittel die Alterung durch Sauerstoff, UV-Strahlung und Ozon einschränken. Die Additive Zinkoxid (ZnO), Stearinsäure, Schwefel und N-*t*-Butylbenzothiazolsulfenamid (TBBS) werden für die Vernetzungsreaktion benötigt und daher im Folgenden oft unter dem Begriff Vernetzungssystem zusammengefasst. Der Beschleuniger TBBS führt zu schnelleren Reaktionen. Da Zeit in der Produktion eine wichtige Komponente ist, wird in industriellen Elastomerprodukten je nach Anwendung ein höherer Anteil an Beschleunigern, andere Beschleuniger oder eine Kombination aus mehreren Beschleunigern zugegeben. Da der Anteil des Schwefels und des Beschleunigers variiert wurde, sind die Anteile zunächst mit  $\Phi_S$  (Schwefel) und  $\Phi_B$  (Beschleuniger) abgekürzt. Der Beitrag der Komponenten des Vernetzungssystems zur Vernetzungsreaktion sind in Kapitel 2.3 beschrieben.

**Tabelle 3.1** Mischzusammensetzung zur Untersuchung des Einflusses des Schwefel- und Beschleunigergehalts; Die Mischung soll als Modellmischung für dynamische Anwendungen dienen.

<i>Material</i>	<b>PHR</b>
<i>Naturkautschuk</i>	80
<i>Butadienkautschuk</i>	20
<i>CB N550</i>	40
<i>Naphtenisches Öl</i>	10
<i>TMQ</i>	2
<i>6PPD</i>	2
<i>Ozon-Schutz</i>	2
<i>ZnO</i>	3
<i>Stearinsäure</i>	2
<i>Schwefel</i>	$\Phi_S$
<i>TBBS</i>	$\Phi_B$

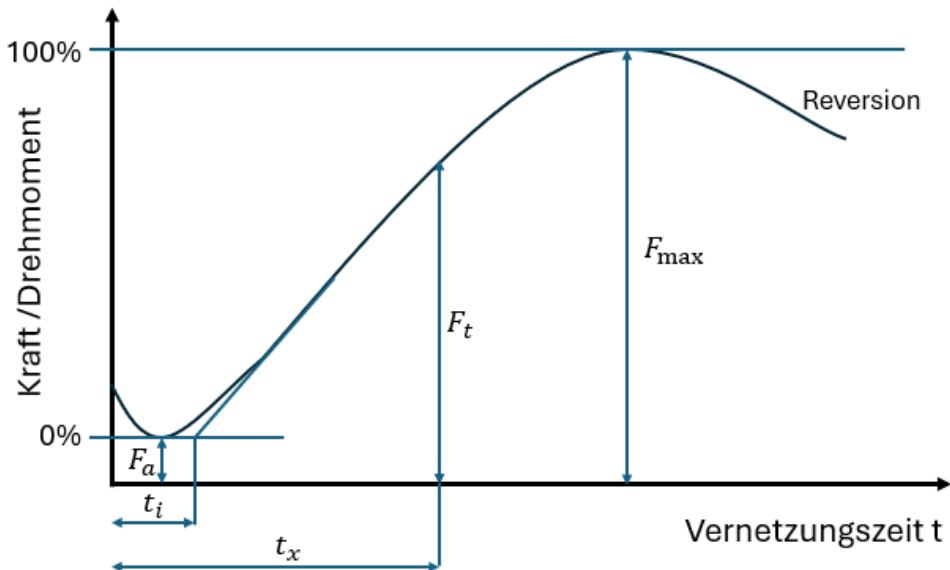
### 3.1.2 Herstellung der Roh- und Fertigmischungen

Für die Herstellung der Rohmischung (ohne Schwefel und Beschleuniger) wird ein Innenmischer der Firma Ermafa mit einem Fassungsvermögen von 2 l verwendet. Mit diesem lassen sich je nach verwendeten Kautschuken und Füllstoffen etwa 2 kg Mischungen herstellen. Die Mischungen dieser Arbeit wurden auf 1900 g berechnet, um eine optimale Füllung zu erreichen. Die Mischungen werden in klassischer Reihenfolge gemischt. Dafür wird zunächst der Kautschuk eine Minute lang vorgemischt, bevor die weiteren Mischbestandteile hinzugegeben werden. In einem Vorversuch wurde der Einfluss der Mischbedingungen, das heißt Mischgeschwindigkeit und Mischdauer, insbesondere auf die Rußverteilung untersucht (siehe Kapitel 3.2). Da die verbleibenden Rußagglomerate im Vergleich zu bekannten Arbeiten [79] klein sind und in den stichprobenartigen Versuchen keine Unterschiede der Mischgüte erkennbar sind, werden die Mischbedingungen auf eine Mischgeschwindigkeit von 80 U/min und eine Mischdauer von 10 min festgelegt.

Da bei dem Mischprozess hohe Temperaturen von bis zu 120 °C entstehen, werden Schwefel und Beschleuniger in einem zweiten Produktionsschritt auf dem Walzwerk zugegeben. So kann eine frühzeitige Vernetzung verhindert werden. Für den Walzprozess wird ein Walzwerk der Firma Voigt verwendet, auf welchem das Vernetzungssystem in je 900 g der Mischung eingearbeitet wird. Dabei wird eine Drehgeschwindigkeit der Walzen von 10 U/min und ein Versatz der Walzengeschwindigkeit von 13% gewählt. Dadurch drehen sich die Walzen unterschiedlich schnell, wodurch die Mischung geschert und ein Einmischen des Vernetzungssystems begünstigt wird. Für eine optimale Mischung der Bestandteile wird das Fell fünfmal umgeschlagen und je eine Minute gewalzt. Nach dem Abziehen des Fells, kann dieses zu Prüfplatten weiterverarbeitet und vernetzt werden.

### 3.1.3 Bestimmung der Vernetzungszeiten

Die Vernetzungszeiten der Fertigmischungen werden mit einem Rubber Process Analyzer der Firma MonTech (RPA 3000) gemessen. Das Gerät misst die rückstellende Kraft in Torsion, während es zweiseitig heizt. Dadurch vernetzt die Probe, was sich in einer Änderung des Drehmoments widerspiegelt. Der technische Vernetzungsgrad wird dann über die gemessene Kraft bzw. das gemessene Drehmoment bei der Vernetzungsreaktion definiert [19]. Die Probenkammer hat eine spezielle Form, weshalb die Ergebnisse des Moduls nicht direkt mit Dynamisch Mechanischen Messungen (DMA) vergleichbar sind. Ein Beispiel der Messung des Drehmoments während des Vernetzungsprozesses ist in Abbildung 3.1 gezeigt.



**Abbildung 3.1** Beobachtung der Vernetzungsreaktion mittels der aufgenommenen Kraft einer RPA-Messung; Charakteristische Größen sind die Inkubationszeit  $t_i$  und die maximale Kraft (bzw. das maximale Drehmoment)  $F_{max}$ ; im Laufe der Zeit  $t_x$  nimmt die Kraft mit der Vernetzung zu; anschließend ist es möglich, dass das Material in Reversion geht. (graphische Darstellung in Anlehnung an [117])

In der Regel wird zu Beginn der Messung eine Abnahme des Drehmoments beobachtet, was durch die Erwärmung der Mischung auf Vernetzungstemperatur zustande kommt. Erst nach Erreichen der sogenannten Inkubationszeit  $t_i$  steigt das Drehmoment, was ein deutliches Anzeichen für die Zunahme der Vernetzung ist. Die Kraft  $F_a$  beschreibt das unvernetzte Material (0% technischer Vernetzungsgrad). Ein technischer Vernetzungsgrad von 100% ist erreicht, wenn das Drehmoment ein Maximum erreicht oder in ein Plateau übergeht. Niedrigere technische Vernetzungsgrade können bei bekanntem Vernetzungsverhalten durch Abbruch der Reaktion erzeugt werden und werden relativ zu Minimum und Maximum des technischen Vernetzungsgrades angegeben. Bei Naturkautschuk tritt anschließend der Effekt der Reversion auf, bei dem das Drehmoment wieder sinkt. Grund ist ein Abbau der Vernetzungsstellen. [44] Wie schnell ein Material vernetzt und welches Drehmoment dabei erreicht wird, hängt unter anderem von der Zusammensetzung der Mischung, speziell von der Wahl des Beschleunigers,

der Menge des Vernetzungssystems sowie dem Verhältnis zwischen Schwefel und Beschleuniger ab [19, 88, 89, 122]. Bei unterschiedlichen Mischchargen bei gleicher Mischzusammensetzung wird die RPA-Messung ebenfalls verwendet, um eine Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Für die Variationsreihe der Schwefel- und Beschleunigeranteile wird für die Vernetzungszeit bei 100% technischer Vernetzung gewählt, da die Änderung der Vernetzungsreaktion hier am geringsten ist.

### **3.1.4 Herstellung der Prüfkörper**

Für die Probenherstellung werden an einer Schmidt-Laborpresse Platten gepresst. Der Pressdruck beträgt etwa 100 bar. Die Vernetzungstemperatur wird konstant gehalten. In den Vorversuchen werden dabei zwei Temperaturen, 140°C und 160°C gewählt. Spätere Proben zur Untersuchung des Einflusses des Vernetzungssystems werden bei 160°C hergestellt. Die Vernetzungszeiten (TC100) werden anhand der Vernetzungsisothermen bei den entsprechenden Temperaturen bestimmt. Da die Plattengeometrie nur 2mm dick ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Temperaturgradient innerhalb der Probe vernachlässigbar klein ist. Da auch unvollständig vernetzte Proben und Materialien in Reversion untersucht werden, werden alle Proben nach Ablauf der bestimmten Vernetzungszeit in einem Wasserbad abgekühlt. So soll der entsprechende Vernetzungszustand zu diesem Zeitpunkt „eingefroren“ werden.

Für die weiteren Prüfungen werden aus den Platten entsprechende Prüfkörper ausgestanzt. Eine Übersicht der verwendeten Geometrien ist in Tabelle 3.2 aufgelistet.

**Tabelle 3.2** Übersicht der Prüfgeometrien für die unterschiedlichen Prüfmethoden.

<b>Prüfung</b>	<b>Geometrie</b>
<b>Gleichgewichtsquellung</b>	3 Kreise, Durchmesser 20mm
<b>Mikroskopie</b>	Individuelle Maße, Querschnitte
<b>Härte</b>	3 Zylinder gestapelt, Durchmesser 20mm
<b>Zugversuche</b>	S2-Zugstab
<b>Stufenweise Zugversuche</b>	S2-Zugstab
<b>Dynamisch Mechanische Analyse</b>	Breite 4mm, Länge ca. 25mm (Einspannlänge individuell)
<b>Druckverformungsrest</b>	4 Zylinder (Dicke je ca. 2mm) gestapelt, Durchmesser 13mm
<b>Betriebsfestigkeit</b>	ASTM-Zugstab

## 3.2 Vorbereitende Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit des Mischens

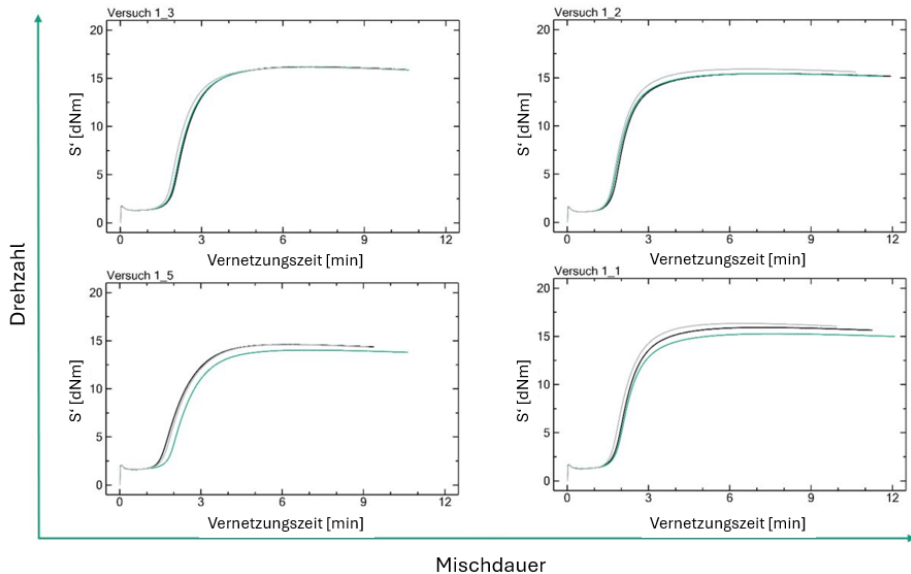
Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, haben insbesondere Fehlstellen (z.B. Rußagglomerate) im Material einen großen Einfluss auf die Rissentstehung und damit auch auf die mechanischen Eigenschaften [43]. Daher gilt es, die Füllstoffe, insbesondere den Ruß, so homogen wie möglich zu verteilen. Hierfür werden unterschiedliche Vorversuche durchgeführt, die den Einfluss der Mischreihenfolge sowie den Einfluss der Mischgeschwindigkeit und Mischdauer untersuchen. Hieraus werden die Mischbedingungen festgelegt und für alle folgenden Versuche konstant gehalten, um den Einfluss der Dispersion auf die Eigenschaften zu minimieren.

### 3.2.1 Mischvorversuche zur Mischreihenfolge

Zur Bestimmung der optimalen Zugabereihenfolge der Mischbestandteile des Model-Compounds werden Versuche an einem Laborkneteter der Marke Haake durchgeführt. Neben der Reihenfolge der Zugabe (Varianten siehe Anhang Abbildung 6.3), werden die Mischgeschwindigkeit und die Mischdauer geändert. Die Unterschiede des Mischverhaltens mit den Zugabevarianten sind gering, weshalb die klassische Zugabereihenfolge, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, für das Projekt ausgewählt wird. Im Folgenden werden daher auch nur diese Daten gezeigt. Die Mischgeschwindigkeit wird zwischen 40 U/min und 100 U/min variiert, die Mischdauer von 1 min bis 5 min. Das Kriterium für eine gute dispergierte Mischung ist ein nahezu konstantes Drehmoment kurz vor Ende der Mischdauer mit geringem Rauschen. Anhand dieses Kriteriums wird zunächst nur die Kombination einer geringen Drehzahl für kurze Mischdauer ausgeschlossen. Die Daten dieses Ergebnisses finden sich in Anhang Kapitel A.2.

Um die Auswirkungen der Mischparameter auf das Compound und die Homogenität abzuschätzen, wird die Vernetzungsreaktion mit einer RPA-Messung (Methode vgl. 3.1.3) aufgenommen. In Abbildung 3.2 sind die zu den Eckpunkten des Versuchsplans gehörenden RPA-Kurven gezeigt. Sind in einem Compound Füllstoffe oder das Vernetzungssystem unzureichend dispergiert, spiegelt sich dies in einem Unterschied der Anvulkanisation und des maximalen Drehmoments bei Wiederholungsmessungen der RPA wider. Die Unterschiede für Proben unterschiedlicher Mischbedingungen sind in diesem Fall jedoch gering. Die Vernetzungsisothermen unterscheiden sich lediglich minimal in ihrem maximalen Drehmoment, sodass der Einfluss der Mischparameter in dem gewählten Intervall als minimal eingeschätzt wird.

Für eine detaillierte Betrachtung werden die Kennwerte der RPA-Kurven, TC5, TC90 und das maximale Drehmoment  $S_{max}$ , im Anhang in Abbildung 6.5 in Abhängigkeit der Mischdauer und der Mischgeschwindigkeit dargestellt.



**Abbildung 3.2** RPA für Mischungen unterschiedlicher Mischgeschwindigkeit und Mischdauer; Der Unterschied ist sehr gering, sodass der Einfluss der Mischparameter in dem gewählten Intervall als minimal eingeschätzt wird.

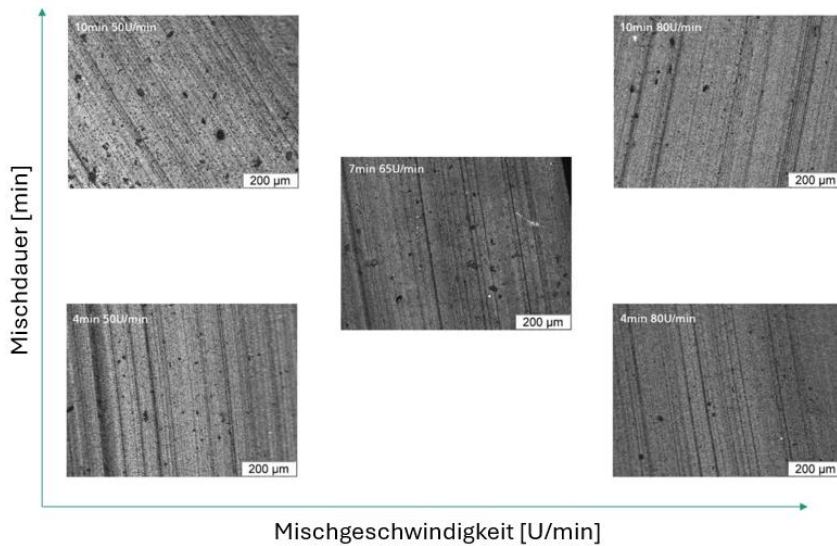
### 3.2.2 Upscaling der Mischbedingungen

Zum Upscaling der Mischbedingungen vom Haakeknetter zum Innenmischer wird erneut ein Versuchsplan (vgl. Tabelle 3.3) durchgeführt, da Mischbedingungen nicht eins zu eins übertragen werden können. Ziel des Versuchsplans ist es, Bedingungen zu finden, bei denen die Rußdispersion ausreichend ist [23, 48]. Hierfür wird die Mischgeschwindigkeit zwischen 50 U/min und 80 U/min variiert. Nach Vormischen des Kautschuks (1 min) werden die Additive und Füllstoffe 4 min bis 10 min eingemischt. Das Vernetzungssystem wird auf dem Walzwerk (15 U/min, 87% Friktion, 2 mm Spaltbreite) eingewalzt und dabei viermal umgeschlagen. Somit ergibt sich eine Walzzeit von 5 min pro Mischung. Die Vernetzung der fertigen Mischungen wird mittels RPA bei 160°C bestimmt und unterscheidet sich für die Mischungen nicht. Grund hierfür ist, dass das Vernetzungssystem unverändert ist. Anschließend werden bei 160°C für 12 min Platten gepresst. Das Material ist dann durchvernetzt.

**Tabelle 3.3** Versuchsliste zur Untersuchung des Einflusses von Mischgeschwindigkeit und Mischdauer auf die Dispersion.

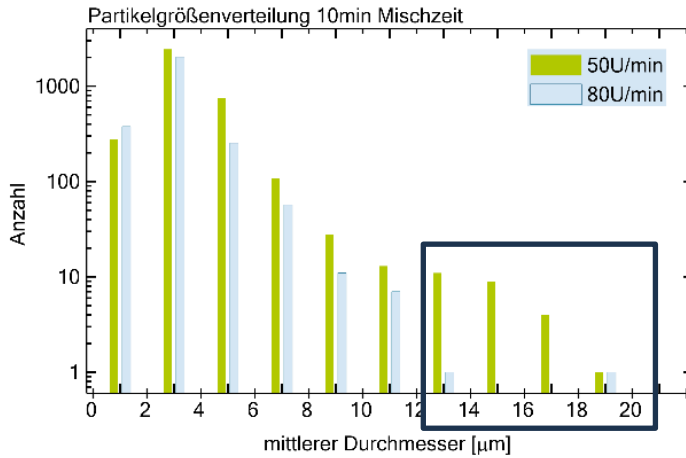
<i>Versuchsnummer</i>	<b>Mischgeschwindigkeit [U/min]</b>	<b>Mischdauer [min]</b>
<i>M1(Mitte)</i>	65	7
<i>M2</i>	80	4
<i>M3</i>	80	10
<i>M4</i>	50	10
<i>M5</i>	50	4

Von Platten werden dünne Schichten präpariert, die anschließend unter einem Lichtmikroskop (vgl. Kapitel 3.3.3) betrachtet werden. In Abbildung 3.3 sind ausgewählte Mikroskopbilder des Versuchsplans zu sehen. Die Mischungen M1(Mitte) (65 U/min, 7 min) und M4 (50 U/min, 10 min) mit einer Mischgeschwindigkeit von 65 U/min oder kleiner haben besonders große Ruß-Agglomerate. Das lässt darauf schließen, dass zur Zerstörung von Clustern und einer guten Dispersion des Rußes höhere Mischgeschwindigkeiten notwendig sind.

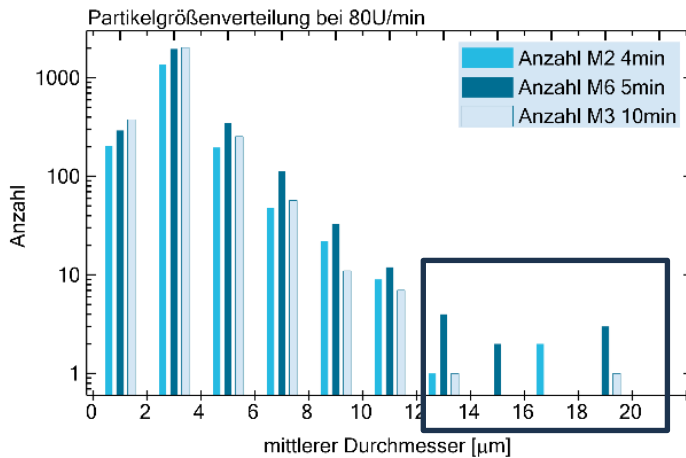


**Abbildung 3.3** Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung der Rußdispersion für Proben mit unterschiedlichen Mischbedingungen; Mit höherer Mischgeschwindigkeit kann die Zahl und die Größe der Agglomerate verringert werden.

Eine quantitative Analyse der Partikelgröße (Fläche der Partikel) wird mit dem Programm „ImageJ“ durchgeführt. Die Partikelgrößenverteilung ausgewählter Mischungen ist in Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5 zu sehen. Die hohe Anzahl kleiner Partikel kommt durch die Präparationsweise zustande. Durch Schnittriefen wird die Bildererkennung erschwert, was zu einer erhöhten Anzahl kleiner Partikel führt. Unterschiede der Partikelgröße sind daher vor allem bei Agglomeraten von 10 µm oder mehr zu sehen. Für einen besseren Vergleich sind links die Mischungen einer Mischdauer von 10 min bei unterschiedlichen Mischgeschwindigkeiten zu sehen. Vergleicht man den Einfluss der Mischgeschwindigkeit bei einer Mischdauer von 10 min, so treten bei höherer Mischgeschwindigkeit weniger große Partikel auf. Dies bestätigt die Annahme, dass eine hohe Mischgeschwindigkeit zur Rußdispersion benötigt wird. Rechts wird der Einfluss der Mischdauer bei einer gleichbleibenden Mischgeschwindigkeit von 80 U/min verglichen. Die Unterschiede in den Partikelgrößenverteilungen sind gering, nach der Partikelanalyse wird jedoch die Mischung mit der längeren Mischdauer als die Mischung mit der besten Dispersion bewertet.



**Abbildung 3.4** Partikelgrößenverteilung bei einer Mischdauer von 10 min und unterschiedlichen Mischgeschwindigkeiten.



**Abbildung 3.5** Partikelgrößenverteilung bei einer Mischgeschwindigkeit von 80 U/min und unterschiedlicher Mischdauer.

Insgesamt werden damit die Mischbedingungen mit einer Mischgeschwindigkeit von 50 U/min und einer Mischdauer von 10 min als am ungünstigsten in Bezug auf die Dispersion bewertet. Die Mischungen mit einer Mischgeschwindigkeit von 80 U/min und einer Mischdauer von 10 min werden am besten bewertet. Diese Mischbedingungen werden daher für die Probenherstellung beibehalten. Eine stichprobenartige Untersuchung der Mischgüte auf die Eigenschaften ist im Anhang Kapitel A.2 dargestellt.

### 3.3 Methoden zur Charakterisierung des Elastomers

Im Folgenden werden die verwendeten experimentellen Methoden zur Charakterisierung der Elastomer-Proben beschrieben. Dabei wird unterschieden zwischen Methoden, die zur Bestimmung der Vernetzungsstruktur verwendet werden, und Methoden für die mechanische Charakterisierung. Zusätzlich werden die Methode der Mikroskopie zur Beobachtung von Rußagglomeraten sowie die mathematische Herangehensweise zur Beschreibung der von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen erläutert.

#### 3.3.1 Bestimmung der Vernetzungsstruktur

Die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Vernetzungsstruktur beruhen auf dem Prinzip der Quellung eines Netzwerkes. Die Thiol-Amin-Methode zur Bestimmung der Schwefelbrückenlänge stellt dabei eine Erweiterung der Gleichgewichtsquellung dar. Anzumerken ist, dass bei der Bestimmung der Vernetzungsdichte unabhängig von der Methode physikalische und chemische Vernetzungspunkte mit gemessen werden. Die Zahl der physikalischen Netzverbindungen wiederum ist abhängig von der Zahl der chemischen Vernetzungspunkte. Eine Trennung von physikalischer und chemischer Vernetzung ist daher nicht möglich [121].

##### **Gleichgewichtsquellung zur Bestimmung der Vernetzungsdichte**

Die Vernetzungsdichte eines Elastomers kann mittels einer Gleichgewichtsquellung bestimmt werden [64]. Beim Quellen in Lösemittel kann die Elastomerprobe nur begrenzt Lösemittel aufnehmen, da die Vernetzung der Kautschukketten ein ungehindertes Ausdehnen der Ketten verhindert [26]. Um die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts zu bestimmen, wird die Probe zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen und Masse und Volumen vermessen. Anschließend wird die Probe in Vakuum getrocknet, um den Einfluss ausgewaschener

Füllstoffe zu verringern.

Für die Bestimmung der Vernetzungsdichte werden die Proben bis zum Erreichen des Gleichgewichts in Toluol eingelegt [64]. Aus dem Verhältnis der Volumina des gequollenen und getrockneten Zustands kann mittels der Flory-Rehner-Gleichung [33, 34, 85] die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  bestimmt werden:

$$M_C = \frac{\rho_{Polymer} V_{LM} \left( \frac{\Phi}{2} - \Phi^{1/3} \right)}{\ln(1 - \Phi) + \Phi + \chi\Phi} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\rho_{Polymer}$  die Dichte des Polymers,  $V_{LM}$  das molare Volumen des Lösemittels ( $V_{LM} = 106,27 \text{ m}^3/\text{mol}$  für Toluol),  $\chi$  der Flory-Huggins-Parameter und  $\Phi$  der Gleichgewichtsquellgrad. Dieser ist wie folgt definiert.

$$\Phi_V = \frac{V_{gequollen}}{V_{getrocknet}} = \frac{\frac{m_{LM} \rho_{Polymer}}{\rho_{LM}} + m_{Polymer}}{m_{Polymer}} \quad (3.2)$$

Die Dichte des Polymers  $\rho_{Polymer}$  wird über die gemessenen Werte von Masse und Volumen des trockenen Zustands bestimmt. Der Flory-Huggins-Parameter  $\chi$  ist ebenfalls abhängig vom gewählten Kautschuk [85] und wird für die NR/BR-Modellmischung als  $\chi = 0,38$  angenommen.

Für einen Vergleich der Proben kann neben der mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  die Vernetzungsdichte  $\nu$  angegeben werden.

$$\nu = \frac{1}{2M_C} \quad (3.3)$$

### Thiol-Amin-Methode zur Bestimmung der Schwefelbrückenlänge

Um die Schwefelbrückenlänge zu bestimmen, werden die Schwefelbrücken selektiv gespalten. Die Vorgehensweise hierfür ist an die Dissertation von Herrn Bühring [16] angelehnt. Hierfür werden drei vergleichbare Proben in unterschiedlichen Lösemitteln gelagert. Mit Probe 1 wird die Vernetzungsdichte, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, mittels einer Gleichgewichtsquellung in Toluol als Referenz bestimmt. Probe 2 wird für 12h in n-Heptan und anschließend für weitere 2h in einer 4-molaren Lösung von 2-Propanthiol und Piperidin in n-Heptan gelagert. Hierbei werden die polysulfidischen Brücken gespalten. Nach anschließendem Waschen mit Petrolether wird die Probe vakuumgetrocknet. Zur Bestimmung der Vernetzungsdichte der mono- und disulfidischen Brücken wird erneut eine Gleichgewichtsquellung in Toluol durchgeführt. Probe 3 wird für 48h in eine 1-molare Lösung aus n-Heptan und Piperidin eingelegt. Dabei werden die poly- und disulfidischen Brücken

gespalten. Nach dem Wasch- und Trockenvorgang wird die Gleichgewichtsquellung in Toluol durchgeführt und der Anteil der monosulfidischen Brücken an der Vernetzungsdichte bestimmt.

Sind mono-, di- und polysulfidische Brücken in den Proben erhalten, können die Anteile der Brückenlänge  $\Phi_{mono}$ ,  $\Phi_{di}$  und  $\Phi_{poly}$  über folgende Gleichungen bestimmt werden.

$$v_{gesamt} = v_{mono} + v_{di} + v_{poly} \quad (3.4)$$

$$v_{mono+di} = v_{gesamt} - v_{poly} \quad (3.5)$$

$$v_{mono} = v_{mono+di} - v_{di} \quad (3.6)$$

$$\Phi_{mono} = v_{mono} / v_{gesamt} \quad (3.7)$$

$$\Phi_{di} = v_{di} / v_{gesamt} \quad (3.8)$$

$$\Phi_{poly} = v_{poly} / v_{gesamt} \quad (3.9)$$

Bei der Berechnung der Anteile von mono-, di- und polysulfidischen Brücken können zwei Grenzfälle auftreten, die im Folgenden kurz erklärt werden. Enthält eine Probe keine polysulfidischen Brücken entspricht die Vernetzungsdichte der mono- und disulfidischen Brücken (Probe 2) der Gesamtvernetzungsichte. Durch Schwankungen in der Vernetzungsdichte in der Probe kann es hier vorkommen, dass die Formeln (3.4) bis (3.6) negative Ergebnisse für die resultierenden Anteile ergeben. In diesen Fällen wurde nachgeprüft, dass der Unterschied der gemessenen Vernetzungsdichte von Probe 1 und Probe 2 kleiner als 1% ist, und alle weiteren Werte ohne Berücksichtigung von Probe 2 bestimmt. Der zweite Grenzfall tritt auf, wenn die Probe nur wenige monosulfidische Brücken besitzt. In diesem Fall löst sich Probe 3 im Lösemittel auf, sodass ein Vermessen der Probe unmöglich wird. Für die Berechnung der Anteile der Schwefelbrückenlänge wird der Anteil der monosulfidischen Brücken als 0 angenommen. Tatsächlich sollte berücksichtigt werden, dass durchaus noch monosulfidische Brücken im Material vorhanden sein können. Da der Anteil an Brücken jedoch so gering ist, liegt nach dem Lösen der poly- und disulfidischen Brücken kein vollständig vernetztes Elastomer mehr vor.

Aus Anteilen der monosulfidischen, disulfidischen und polysulfidischen Brücken kann zusätzlich eine mittlere Schwefelbrückenlänge bestimmt werden.

$$\bar{L}_S = 1 \Phi_{mono} + 2 \Phi_{di} + 5,5 \Phi_{poly} \quad (3.10)$$

Hierfür wird davon ausgegangen, dass polysulfidische Brücken im Mittel 5,5 Schwefelatome enthalten. Dieser Wert ergibt sich aus der Annahme, dass die maximale Länge einer Schwefelbrücke, die aus einem  $S_8$ -Ring entsteht, durch acht Schwefelatome gegeben ist. Schwefelbrücken mit zwei oder weniger Schwefelatomen sind in dem Anteil di- und

monosulfidischer Brücken enthalten. Somit ist die kleinste Anzahl Schwefelatome in einer polysulfidischen Brücke drei. Unter Annahme einer Gleichverteilung der Schwefelbrücken wird für die gesamte mittlere Brückenlänge 4,5 Schwefelatome angenommen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Annahme einer mittleren Schwefelbrückenlänge fehlerbehaftet ist. Geht man davon aus, dass eine Schwefelbrücke durch die Einbindung eines Schwefelrings entsteht, welcher sich im Laufe der Vernetzungsreaktion spaltet und weitere Brücken bildet, unterschätzt die mittlere Brückenlänge die tatsächliche mittlere Brückenlänge zu Beginn der Reaktion. Bei Fortschreiten der Reaktion überschätzt die mittlere Brückenlänge den tatsächlichen Wert. Verschiedene Autoren [8, 90, 108] berichten die Abhängigkeit der Schwefelbrückenlänge von den Reaktionsbedingungen, sodass in vollständig vulkanisierten Systemen bis zu fünf Schwefelatomen in der Bindung angenommen werden.

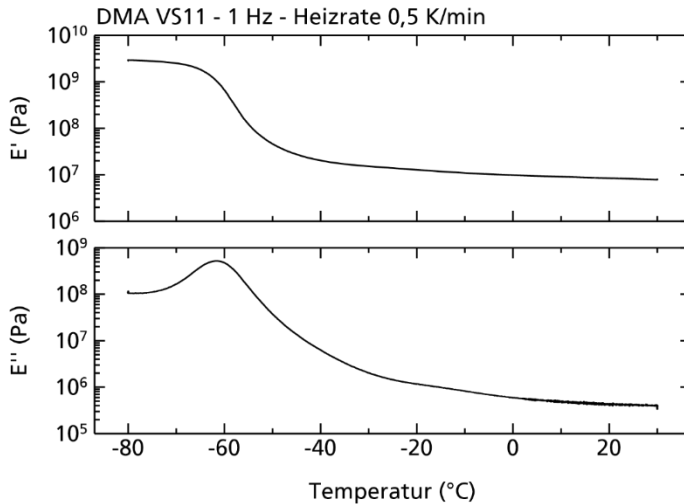
### **3.3.2 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften**

#### **Shore-Härte**

Shore-Härte-Messungen sind eine übliche Methode, um die Härte eines Elastomers oder Kunststoffes zu bestimmen. Dabei wird die Eindringtiefe einer kleinen Spitze in das Material bestimmt. Je weicher das Material, desto tiefer dringt die Spitze ein [60]. Für die Messungen wird ein Shore-A-Handmessgerät verwendet.

#### **Dynamisch Mechanische Analyse**

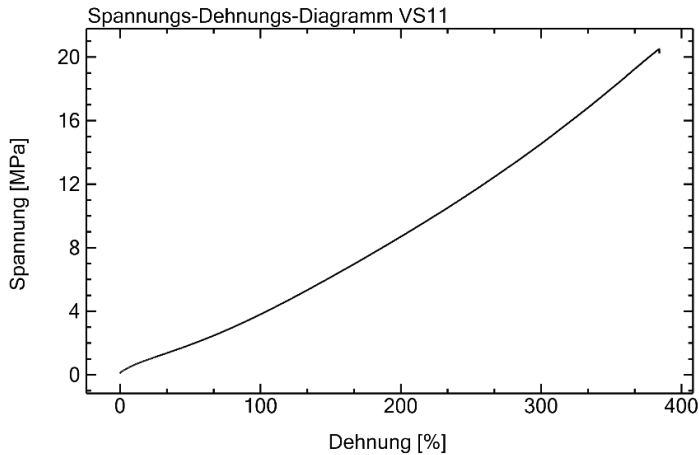
Mit Hilfe einer Dynamisch Mechanischen Analyse (DMA) wird der dynamische Modul mit Speicher- und Verlustanteil eines Materials bestimmt [132]. Die Messungen wurden mit einem Q800-Gerät der Firma TA Instruments durchgeführt. Um den Glasübergang zu bestimmen, wird bei einer Frequenz von 1 Hz die Temperatur über einen Bereich von -80°C bis 30°C mit 0,5 K/min variiert. Der Speicheranteil des Moduls zeigt beim Durchlaufen eines Glasübergangs eine Stufe, während der Verlustanteil ein Maximum besitzt (vgl. Abbildung 3.6). Neben der Glasübergangstemperatur wird der Speicheranteil des Moduls bei 20°C verglichen.



**Abbildung 3.6** Beispielkurve einer Dynamisch Dechanischen Analyse. An der Glasübergangstemperatur zeigt der Speicheranteil des Moduls eine Stufe, der Verlustanteil des Moduls hat bei dieser Temperatur ein Maximum.

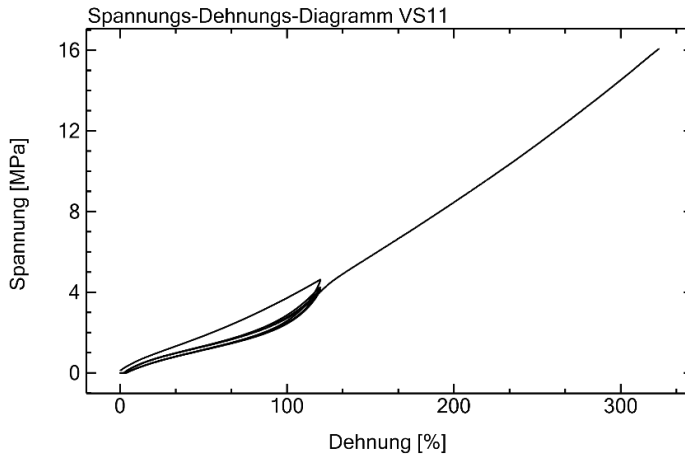
### Zugversuch

Die Zugversuche werden mit einer Zwick Z2.5 durchgeführt. Für die Messung wird eine Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min für die ersten 0,25% Dehnung gewählt. Anschließend wird mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/min bis zum Riss der Probe gezogen. Ein Beispiel für ein gemessenes Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Abbildung 3.7 dargestellt und zeigt einen typischen Verlauf für Elastomere. Als Kenngrößen des Versuchs werden die Reißspannung und die Reißdehnung für die unterschiedlichen Proben verglichen.



**Abbildung 3.7** Beispiel eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms für ein Elastomer.

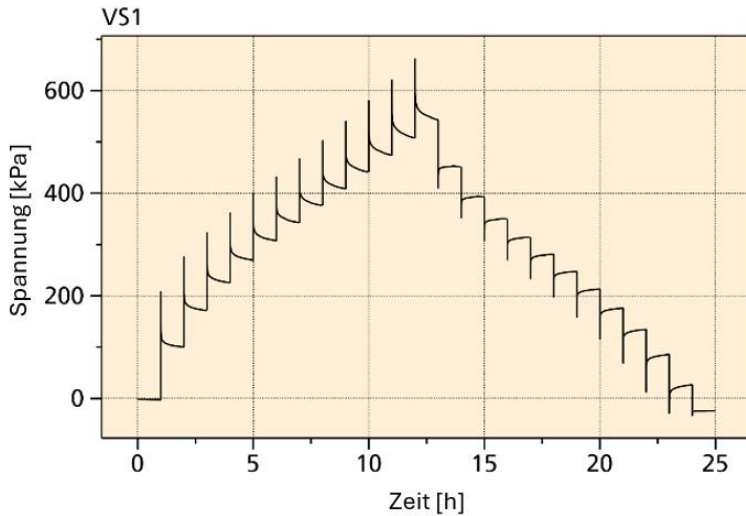
Da die Elastormischungen einen nicht geringen Anteil an Rußen enthalten ist es möglich, dass dieser ein weiteres Netzwerk innerhalb der Elastomerstruktur bildet. Die Eigenschaften dieses Rußnetzwerkes werden bei dem einfachen Zugversuch mit gemessen. Um den Effekt des Rußnetzwerkes zu minimieren kann vor der eigentlichen Messung die Probe vorkonditioniert und so das Rußnetzwerk aufgebrochen werden. Hierfür wird die Probe vor Beginn der Messung drei Mal auf 120% Dehnung gezogen. Die Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt bei dieser Vorkonditionierung eine Hysterese, deren Änderung den Einfluss des Rußes widerspiegelt (vgl. Abbildung 3.8). Das Rußnetzwerk hat also einen erheblichen Einfluss auf den Verlauf der Messung bei kleinen Dehnungen. Reißspannung und Reißdehnung unterscheiden sich in den beiden Messmethoden mit und ohne Vorkonditionierung nicht. Bei diesen hohen Dehnungen hat das Netzwerk des Füllstoffes keinen Einfluss mehr. Die Werte für Reißspannung und Reißdehnung sind daher für Versuche mit und ohne Vorkonditionierung vergleichbar.



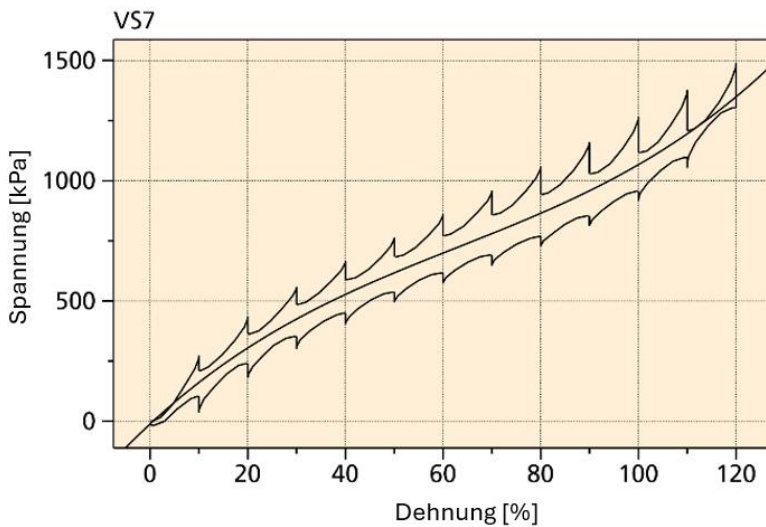
**Abbildung 3.8** Beispiel eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit Vorkonditionierung der Probe durch Zug bis 120% Dehnung. Durch das Aufbrechen des Rußnetzwerks folgt die Spannung einer Hysterese.

### stufenweiser Zugversuch

Der stufenweise Zugversuch kombiniert die Messung des klassischen Zugversuchs mit der Aufnahme der Relaxation nach definierten Dehnungsschritten. Hierfür werden die Proben ebenso wie bei den klassischen Zugversuchen vorkonditioniert, in dem sie dreimal auf eine Dehnung von 120% gezogen werden. Anschließend wird die Probe in 10% Schritten bis 120% Dehnung gezogen. Zwischen den einzelnen Zugschritten wird die Relaxation, also das Abfallen der Spannung für 60 min beobachtet. Ist die Relaxation bei 120% abgeschlossen, wird die Probe ebenfalls in 10% Schritten zurück in ihre Ausgangsposition gebracht.



**Abbildung 3.9** Beispiel einer Messkurve des stufenweisen Zugversuchs. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung für die einzelnen Stufen.

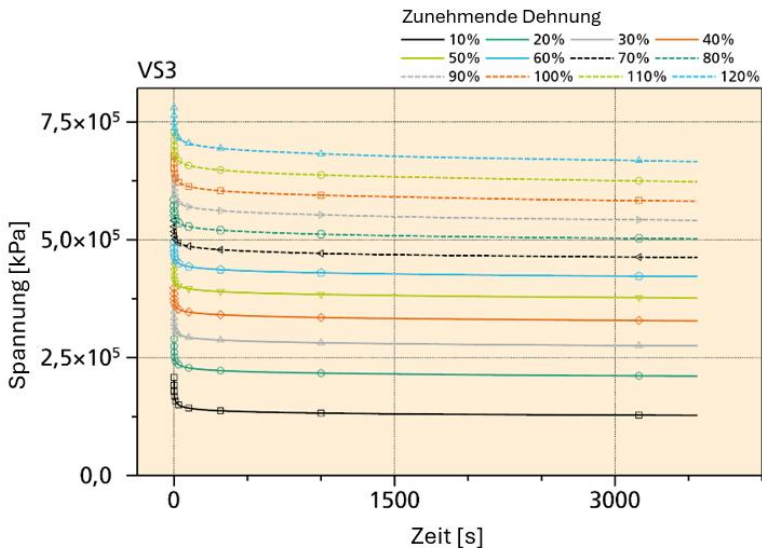


**Abbildung 3.10** Beispiel einer Messkurve des stufenweisen Zugversuchs. Die Abbildung zeigt die Relaxationsstufen in Abhängigkeit der Dehnung.

Ein Beispiel für eine aufgenommene Kurve für den stufenweisen Zugversuch ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Sie zeigt dabei den zeitlichen Verlauf der Spannung. Der Relaxationsprozess nach einem Zugschritt ist dabei deutlich zu erkennen. Betrachtet man die Messdaten in Abhängigkeit der Dehnung, kann daraus ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für die ersten 120% Dehnung bestimmt werden [111]. Durch die Mittelung der Relaxation entspricht dieses Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer Zuggeschwindigkeit von  $v = 0 \text{ m/s}$ . Ein Beispiel für ein solches Spannungs-Dehnungs-Diagramm ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Durch die Aufnahme von zunehmender und abnehmender Dehnung  $\varepsilon$  ergibt sich eine mittlere Spannung  $\sigma$ , die mit der Funktion

$$\sigma(\varepsilon) = a + b\varepsilon + c\varepsilon^2 + d\varepsilon^3 \quad (3.11)$$

beschrieben werden kann. Der Parameter  $a$  sollte bei der Anpassung der Funktion nahezu null sein.  $b$  beschreibt den Modul des Materials an der Stelle  $\varepsilon = 0$ .



**Abbildung 3.11** Einzelne Relaxationskurven zur Auswertung mittels Prony-Serien am Beispiel der Probe VS3.

Für die Auswertung dieser Kombination aus Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Relaxation werden die einzelnen Relaxationen ausgewertet. Ein Beispiel ist dafür in Abbildung 3.11 gezeigt.

Um Relaxationen von Elastomeren zu beschreiben, werden üblicherweise zwei Modelle, die Mooney-Rivlin-Theorie [93, 113] bzw. Gottlieb-Theorie [40, 41] oder die Prony-Serien [31], verwendet.

Die Gottlieb-Theorie beschreibt die Spannung mit einem elastischen  $\sigma_e$  und einem unelastischen  $\sigma_n$  Anteil. Dabei wird im einfachsten Fall der elastische Anteil mit der Mooney-Rivlin-Theorie beschrieben und der unelastische Anteil mit einer Exponentialfunktion dargestellt.

$$\sigma_{Gottlieb}(t) = \sigma_e(t) + \sigma_n(t) \quad (3.12)$$

Mit

$$\sigma_{Mooney-Rivlin}(t) = \sigma_e(t) = C_1 \left( \lambda(t) - \frac{1}{\lambda(t)} \right) + C_2 \left( \lambda(t)^2 - \frac{1}{\lambda(t)^2} \right) \quad (3.13)$$

Und

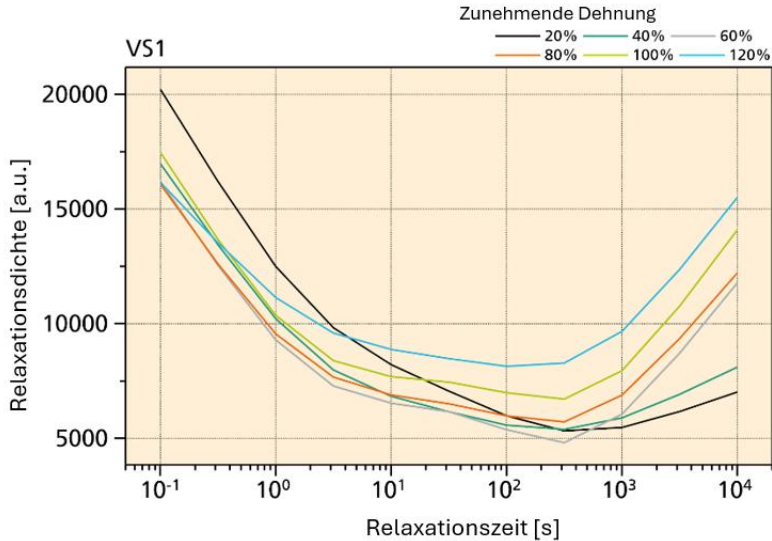
$$\sigma_n(t) = \sigma_0 \left( \frac{t}{\tau} \right)^n \quad (3.14)$$

Dabei ist  $\lambda(t)$  die Dehnung zur Beschreibung der Längenänderung mit  $\lambda(t) = L(t)/L_0$ ,  $C_1$  und  $C_2$  die materialabhängigen Mooney-Kontanten und  $\tau$  die Relaxationszeit. Die Gottlieb-Theorie eignet sich damit besonders für Fragestellungen, in denen ein einzelner Relaxationsprozess betrachtet wird. Treten bei der Relaxation Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen auf, bieten Prony-Serien einen guten Ansatz zur Beschreibung. Grundsätzlich sind jedoch beide Ansätze zur Beschreibung von Relaxationen geeignet [74].

In dieser Arbeit werden Prony-Serien an den exponentiellen Abfall der Spannung angepasst. Eine Prony-Serie ist eine Addition aus mehreren exponentiellen Funktionen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten  $\tau$ .

$$\sigma(t) = \sum_i \sigma_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} + E \varepsilon_0 \quad (3.15)$$

Aus der Anpassung dieser Funktion (3.15 an die Messdaten entsteht ein Spektrum von Relaxationszeiten für jede Relaxationsstufe (vgl. Abbildung 3.12). Dieses ändert sich zum einen mit der Dehnung der Probe und ist unterschiedlich für zunehmende und abnehmende Dehnung. Des Weiteren spiegelt die Relaxation die Materialeigenschaften wider. So können anhand der Relaxationsspektren und deren Änderungen mit der Dehnung Aussagen über die Änderungen der Materialstruktur wie zum Beispiel bei der Alterung gemacht werden [22, 62, 63, 70]. In dieser Arbeit wird die Strukturänderung durch eine unterschiedliche Zusammensetzung des Compounds hervorgerufen.



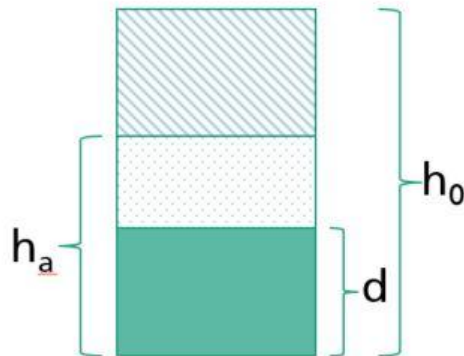
**Abbildung 3.12** Relaxationspektrum aus den Pronyserien für unterschiedliche Dehnungen.

### Druckverformungsrest

Für die Messung des Druckverformungsrestes werden vier Plättchen des Materials mit einem Durchmesser von 13 mm übereinandergelegt, um die Mindesthöhe von 6 mm zu erreichen. Der Stapel der Höhe  $h_0$  wird auf eine Höhe  $d$  zusammengepresst und bei 70°C für 24 h gelagert. Anschließend kühlt die Probe für 30 min in der Form und weitere 30 min bei geöffneter Form bei Raumtemperatur aus. Aus der resultierenden Höhe  $h_a$  kann der Druckverformungsrest nach Formel (3.16) berechnet werden (vgl. Abbildung 3.13).

$$DVR = \frac{h_0 - h_a}{h_0 - d} \quad (3.16)$$

Der Druckverformungsrest wird als Maß für die Nachvernetzung eines Materials verwendet. Dabei spielen sowohl die Vernetzungsdichte als auch die Schwefelbrückenlänge eine Rolle. Zusätzlich hat die Fließfähigkeit des Materials einen Einfluss auf den Druckverformungsrest.



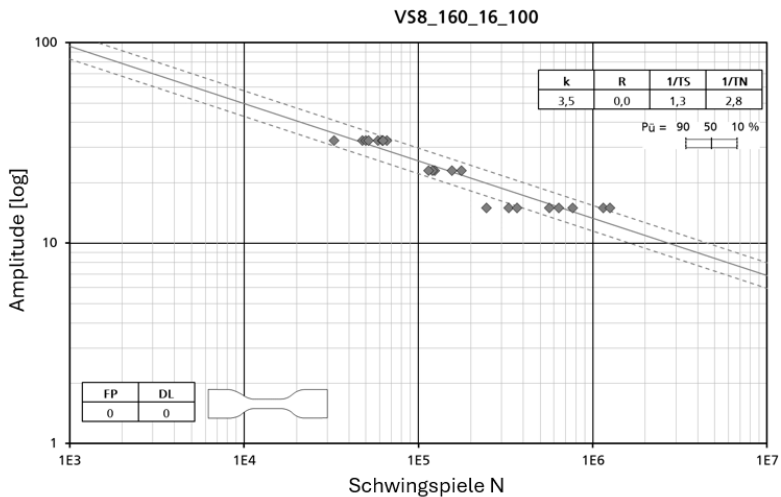
**Abbildung 3.13** Zur Berechnung des Druckverformungsrestes wird die Ausgangshöhe der Probe  $h_0$ , die Lagerhöhe  $d$  sowie die Endhöhe der Probe  $h_a$  vermessen.

### Zyklische Ermüdungsversuche

Die zyklischen Ermüdungsversuche werden an einem Versuchsstand im Bereich der Betriebsfestigkeit am Fraunhofer LBF durchgeführt. Mit diesem Aufbau können acht ASTM-Prüfkörper parallel mit gleicher Amplitude geprüft werden. In zyklischen Ermüdungsversuchen werden die Proben einer zyklischen (sinusförmigen) Belastung ausgesetzt. Dabei kann entweder die maximale Auslenkung oder die maximale Kraft konstant gehalten werden. Die Versuche dieser Arbeit werden weggesteuert durchgeführt, das heißt, die Amplitude der Belastung wird konstant gehalten. Während der zyklischen Belastung wird das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Proben aufgenommen. Das Resultat ist eine Hysterese, ähnlich wie bei der Vorkonditionierung der Zugversuche. Die Hysterese ist ein Maß für die dissipierte Energie und beeinflusst damit die Lebensdauer des Materials [46].

Bei hoher Zahl der Zyklen kommt es zum Versagen der Proben. Die Zahl der Zyklen bis zum Versagen wird im Folgenden als Lebensdauer bezeichnet und ist abhängig von der angelegten Amplitude der zyklischen Belastung. Wiederholt man den zyklischen Ermüdungsversuch für unterschiedliche Amplituden, kann aus der Lebensdauer eine sogenannte Wöhlerkurve bestimmt werden. Diese beschreibt die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Amplitude der angelegten zyklischen Belastung. Ein Beispiel für eine Wöhlerkurve ist in Abbildung 3.14 zu sehen. Zur Bestimmung der Wöhlerkurven werden mindestens zwei unterschiedliche Niveaus der Amplitude benötigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass bei doppellogarithmischer Auftragung der Zusammenhang zwischen Lebensdauer und Amplitude linear ist. Zur

Bestätigung wird in dieser Arbeit eine dritte Amplitude vermessen. Typischerweise wird zur Beschreibung der Wöhlerkurve die Steigung  $k$  der Geraden in der doppellogarithmischen Auftragung, sowie die Amplitude bei einer Zyklenzahl von  $10^6$  als Aufpunkt der Geraden angegeben.



**Abbildung 3.14** Beispiel einer Wöhlerkurve.

### 3.3.3 Bestimmung der Rußdispersion

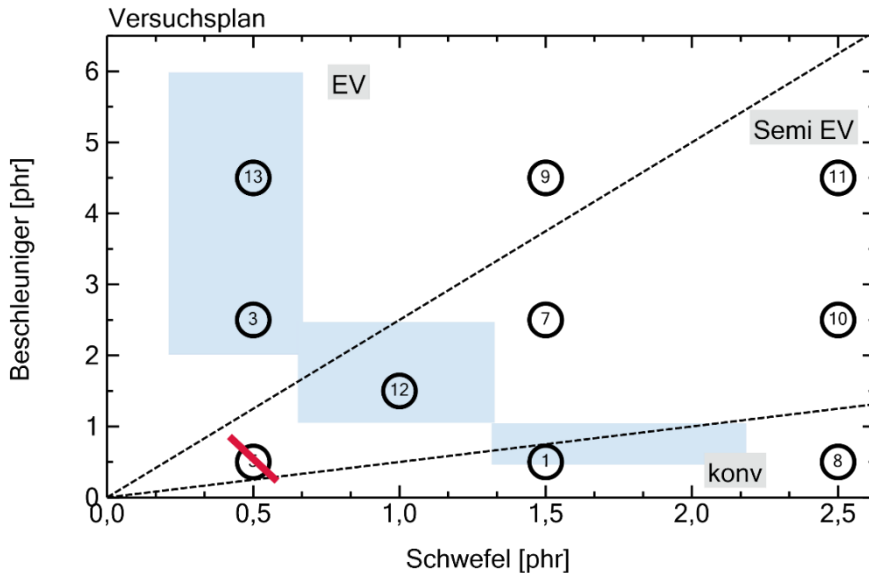
Zur Bestimmung der Füllstoffdispersion werden dünne Schnitte aus den Probenplatten präpariert. Diese werden dann unter einem Lichtmikroskop Olympus BX50 mit Auflicht unter zehnfacher Vergrößerung betrachtet. Für die Bildverarbeitung und zur Bestimmung der Partikelgrößen werden die Bilder in dem Programm ImageJ nachbearbeitet. Damit wird der Kontrast erhöht und ein Ausmessen und Zählen der Partikel ist automatisiert möglich.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung des Einflusses des Vernetzungssystems auf die Struktur und damit die Eigenschaften des Elastomers. Für die Analyse wird schrittweise vorgegangen und zunächst der Einfluss des Vernetzungssystems auf die Struktur betrachtet (Kapitel 4.1). Hier ist es notwendig Überlegungen über die Möglichkeiten zur Beschreibung der Struktur anzustellen. In einem zweiten Schritt (Kapitel 4.2) werden die Proben mit den unterschiedlichen Strukturen ausführlich charakterisiert. Auf dieser Basis werden in einem letzten Schritt die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften analysiert und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgestellt (Kapitel 4.3)

### 4.1 Zusammenhang zwischen Vernetzungssystem und Struktur

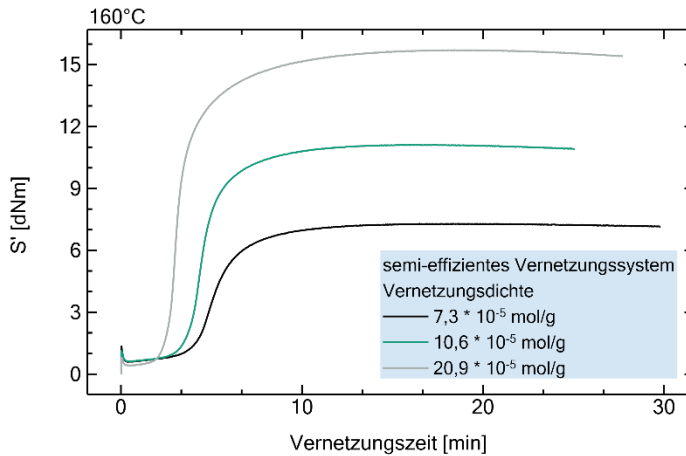
Um deutliche Unterschiede in der Vernetzungsstruktur zu erzeugen, wird ein Versuchsplan (vgl. Abbildung 4.1) mit einer Variation des Schwefel-Beschleuniger-Verhältnisses durchgeführt. In dieser Konstellation werden Unterschiede der drei Vernetzungssysteme konventionell, semi-effizient und effizient deutlich. Die in Abbildung 4.1 blau markierten Bereiche kennzeichnen die Schwefel- und Beschleunigeranteile, welche üblicherweise in Elastomeren verarbeitet werden (vgl. Kapitel 2.3) [117]. Dabei muss berücksichtigt werden, dass diese Anteile sehr individuell an die Anwendung angepasst werden und auch von der Wahl des Beschleunigers abhängig sind.



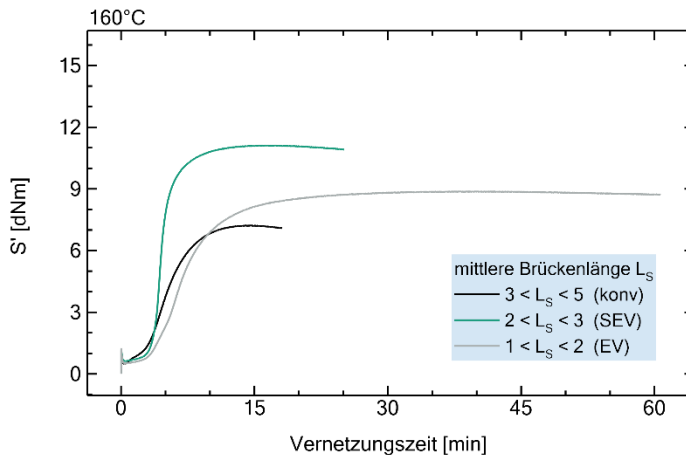
**Abbildung 4.1** Versuchsplan mit Variation des Schwefel- und Beschleunigergehalts der Mischungen. Die Einteilung in konventionelle, semi-effiziente und effiziente Vernetzungssysteme erfolgt über das Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis nach Kapitel 3.1.

In Abbildung 4.1 sind die Mengen des Schwefel- und Beschleunigergehalts den unterschiedlichen Compoundbezeichnungen zugeordnet. Im Folgenden wird für die Proben die Abkürzung VSX verwendet (VS: Vernetzungssystem, X: Probennummer) oder nach konventionellen, semi-effizienten oder effizienten Vernetzungssystem unterschieden. Der Versuchsplan ist einer Veröffentlichung von Mansilla et al [81, 86] nachgestellt, in der ein SBR-System untersucht wurde. Die Proben VS1 ( $\Phi_S = 1,5 \text{ phr}$ ,  $\Phi_B = 0,5 \text{ phr}$ ), VS12 ( $\Phi_S = 1,0 \text{ phr}$ ,  $\Phi_B = 1,5 \text{ phr}$ ) und VS3 ( $\Phi_S = 0,5 \text{ phr}$ ,  $\Phi_B = 2,5 \text{ phr}$ ) hatten in SBR eine ähnliche Vernetzungsdichte, jedoch ein anderes Verhältnis der Schwefelbrückenlänge, und bildeten daher den Ausgangspunkt des Versuchsplans. Probe VS5 ( $\Phi_S = 0,5 \text{ phr}$ ,  $\Phi_B = 0,5 \text{ phr}$ ) konnte mit der gewählten Modellmischung nicht hergestellt werden, da die Vernetzung bei dem geringen Schwefelgehalt von  $0,5 \text{ phr}$  nicht ausreichend für elastomere Eigenschaften in der NR/BR-Modellmischung war. Der Versuchsplan wird daher zu größeren Anteilen an Schwefel und

Beschleuniger erweitert. Durch die Erweiterung des Versuchsplans lassen sich größere Unterschiede in der Struktur erzeugen, welche unter Umständen nicht mehr anwendungsrelevant sind. Da die Eigenschaften des Materials dennoch von vielen weiteren Faktoren abhängig sind, ist eine Variation des Vernetzungssystems in diesem Rahmen sinnvoll.



**Abbildung 4.2** Vernetzungsisothermen aus der RPA-Messung. Vergleich von Proben mit unterschiedlichem Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

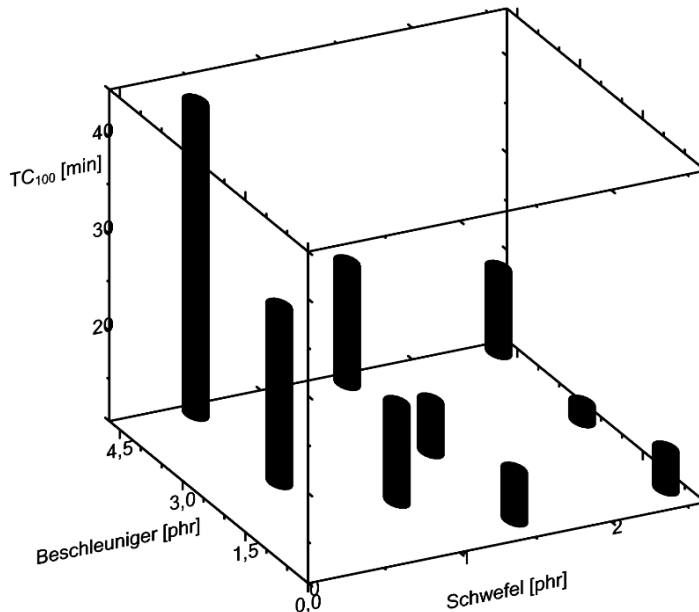


**Abbildung 4.3** Vernetzungsisothermen aus der RPA-Messung. Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

Zur Bestimmung der Vernetzungszeiten der unterschiedlichen Proben wird eine RPA (vgl. Kapitel 3.3.2) verwendet. Die resultierenden Vernetzungsisothermen, aus denen die Vernetzungszeit bestimmt wird, sind in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 für ausgewählte Mischungen abgebildet. In Abbildung 4.2 sind Proben gezeigt, die eine unterschiedlich hohe Vernetzungsdichte erreichen. Eine höhere Vernetzungsdichte führt im Wesentlichen zu einem höheren maximalen Drehmoment in der RPA. Aufgrund der größeren Anzahl an Vernetzungsstellen ist die rückstellende Kraft größer. Die drei ausgewählten Mischungen beinhalten alle ein semi-effizientes Vernetzungssystem, haben also eine ähnliche Verteilung der Brückenlänge. Die höhere Vernetzungsdichte wird durch eine größere Menge an Vernetzungssystem (Schwefel und Beschleuniger) erzeugt. Vergleicht man die Phase der Anvulkanisation fällt auf, dass die Induktionszeit mit höherer Vernetzungsdichte abnimmt. Auch dies ist durch die Gesamtmenge von Schwefel und Beschleuniger begründet. Abbildung 4.3 zeigt die Vernetzungsisothermen für unterschiedliche Vernetzungssysteme. Bei Proben mit unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge unterscheidet sich die Vernetzungszeit. Aufgrund der etwas unterschiedlichen Vernetzungsdichte ist ein Vergleich des maximalen Drehmoments oder der Geschwindigkeit der Vulkanisation jedoch schwierig. Eine Vermutung ist, dass das semi-effiziente System am schnellsten vulkanisiert, da das Verhältnis von Schwefel zu

Beschleuniger eine optimale Vernetzung ermöglicht. Feststellen lässt sich, dass das Maximum des Drehmoments bzw. der Eintritt der Reversion bei einem konventionellen Vernetzungssystem früher eintritt. Dies kann mit dem Abbau von polysulfidischen Schwefelbrücken in Verbindung gebracht werden. Bei dem effizienten Vernetzungssystem hingegen nimmt die Vernetzungsdichte über einen längeren Zeitraum zu. Dies kann mit dem Umbau von polysulfidischen Schwefelbrücken in monosulfidische Schwefelbrücken begründet werden.

Aus der Vernetzungsisotherme wird die Vernetzungszeit zur Probenherstellung bestimmt, in dem die Zeit bis zum Erreichen des Maximums berechnet wird. Am Punkt des Maximums (Steigung der Isotherme ist 0) ist die Änderung der Vernetzung am geringsten, wodurch die Reproduzierbarkeit des Vernetzungszustandes bei der Probenherstellung gesichert wird. Zusätzlich liefert der Wert des Maximums (maximales Drehmoment) selbst eine erste Orientierung für die Eigenschaften, insbesondere für die Vernetzungsdichte, des Materials. Die ermittelten Vernetzungszeiten  $TC_{100}$  beschreiben das Maximum der Vernetzungsisothermen und sind in Abbildung 4.4 in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigergehalts gezeigt. Die Zeit zum Erreichen des maximalen Drehmoments während der Vernetzungsreaktion verkürzt sich mit zunehmendem Schwefelgehalt. Dies lässt sich mit einer höheren Verfügbarkeit des Schwefels begründen. Die Menge des Beschleunigers steuert im Wesentlichen die Inkubationszeit und die Geschwindigkeit der Reaktion und hat so einen Einfluss auf die Zeit bis zum Erreichen des maximalen Drehmoments [117]. Zusätzlich begünstigt eine höhere Menge Beschleuniger die Umstrukturierung von polysulfidischen Schwefelbrücken in monosulfidische Schwefelbrücken. Dies führt dazu, dass der Vernetzungsgrad weiter zunimmt und die Vernetzungszeit sich verlängert.

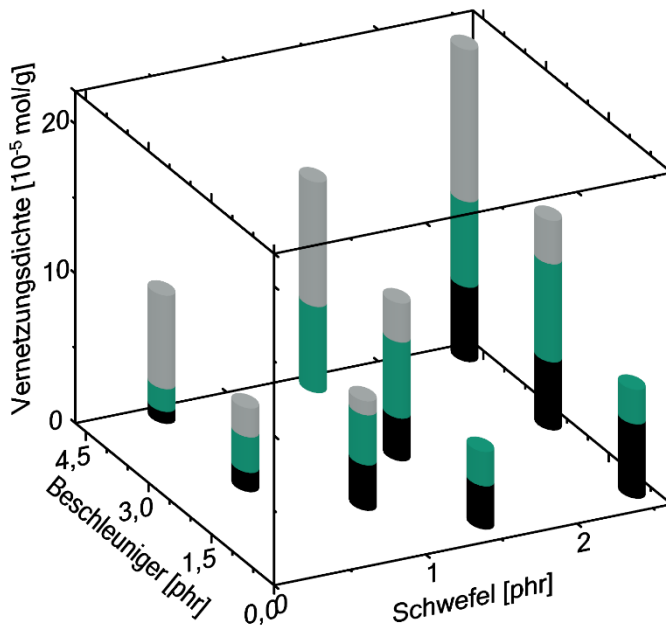


**Abbildung 4.4** Die Vernetzungszeit  $TC_{100}$  sinkt mit zunehmendem Schwefelgehalt. Der Beschleunigergehalt steuert die Anvulkanisation und die Vernetzungsgeschwindigkeit der Reaktion und beeinflusst daher indirekt die Zeit zum Erreichen des Maximums.

### 4.1.1 Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge

Die Vernetzungsdichte der vollständig vernetzten Proben wurde mittels der Thiol-Amin-Methode bestimmt (vgl. Kapitel 3.3.1) und ist in Abbildung 4.5 in Abhängigkeit des Schwefel- und des Beschleunigergehalts dargestellt. Die Größenordnung der gemessenen Vernetzungsdichte im Bereich zwischen  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$  und  $20 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$  ist mit ähnlichen Elastomersystemen vergleichbar [64]. Die Vernetzungsdichte nimmt mit zunehmendem Schwefel- und Beschleunigergehalt  $\Phi_S + \Phi_B$  zu. Dieses Ergebnis bestätigt auch das Verhalten der Vernetzungsreaktion. Die Proben, bei denen der Beschleunigeranteil  $\Phi_B$  über die

Beziehung  $\Phi_B = -2\Phi_S + a$  mit  $a = const$  mit dem Schwefelanteil  $\Phi_S$  zusammenhängt, haben jeweils eine ähnliche Vernetzungsdichte, jedoch eine unterschiedliche Verteilung der Brückenlängen. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme überein, dass konventionell und effizient vernetzte Elastomere unabhängig von der erzeugten Vernetzungsdichte eine unterschiedliche mittlere Schwefelbrückenlänge besitzen (vgl. Kapitel 2.3).

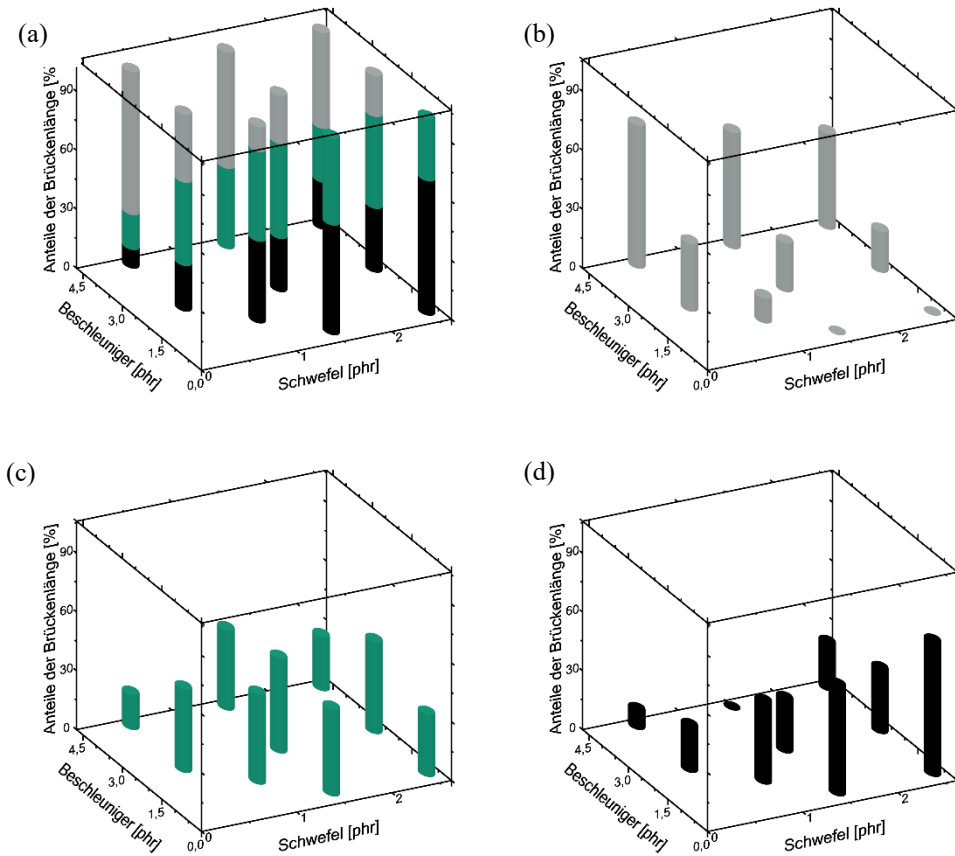


**Abbildung 4.5** Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von dem Schwefel- und Beschleunigergehalt des Compounds (schwarz: polysulfidische Schwefelbrücken; grün: disulfidische Schwefelbrücken; grau: monosulfidische Schwefelbrücken); Die Vernetzungsdichte nimmt mit zunehmendem Schwefel- und Beschleunigeranteil zu. Eine ähnliche Vernetzungsdichte kann mit unterschiedlichem Schwefel-Beschleunigerverhältnis erreicht werden. Die Proben unterscheiden sich dann in der Schwefelbrückenlänge.

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von den Schwefel- und Beschleunigeranteilen in der Mischung, wird eine Ebenengleichung an die Messdaten angepasst. Die Vernetzungsdichte kann somit im Rahmen des Versuchsplans und unter Annahme linearer Zusammenhänge mit der Gleichung

$$\nu = (3,08 + 1,00 \Phi_S + 0,46 \Phi_B + 1,17 \Phi_S \Phi_B) \cdot 10^{-5} \text{mol/g} \quad (4.1)$$

beschrieben werden. Hierbei wird ein linearer Zusammenhang des Schwefel- bzw. Beschleunigergehalts mit der Vernetzungsdichte angenommen. Da die Wirkung von Schwefel und Beschleuniger in der Vernetzungsreaktion auch jeweils von der anderen Komponente abhängig ist, wird ein Wechselwirkungsterm  $\Phi_S \Phi_B$  ergänzt. Die Vorfaktoren des Schwefel- und Beschleunigeranteils beschreiben den Einfluss der beiden Mischbestandteile auf die Vernetzungsdichte. Somit ist der Einfluss des Schwefelgehalts auf die Vernetzungsdichte etwa doppelt so groß wie der Einfluss des Beschleunigers. Vergleicht man die experimentellen Werte der Vernetzungsdichte mit den Modellwerten der Ebenengleichung, so ist eine Abweichung von unter 15% zu beobachten. Diese Abweichung der Vernetzungsdichte von den Modellwerten liegt unter  $\Delta\nu < 1 \cdot 10^{-5} \text{mol/g}$ , die ebenso im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode liegt. Somit wird die Vernetzungsdichte mit Formel (4.1) gut in Abhängigkeit von Schwefel- und Beschleunigergehalt beschrieben.



**Abbildung 4.6** prozentualer Beitrag der mono-, di- und polysulfidischen Brücken zur Vernetzungsdichte (a); Der Anteil monosulfidischer Brücken (grau) ist für ein effizientes Vernetzungssystem am höchsten (b); Der Anteil disulfidischer Brücken (grün) ist nahezu unabhängig vom Vernetzungssystem (c); Ein hoher Anteil polysulfidischer Brücken (schwarz) entsteht bei einem konventionellen Vernetzungssystem (d).

Auch die Schwefelbrückenlänge in den Proben unterscheidet sich. Abbildung 4.6 a) zeigt die prozentuale Zusammensetzung der Brückenlänge aus den drei Gruppen mono-, di- und

polysulfidischen Brücken (monosulfidisch grau, disulfidisch grün, polysulfidisch schwarz). Abbildung 4.6 b)-c) zeigen die Abhängigkeit der Anteile vom Schwefel- und Beschleunigergehalt. In den Proben, welche mit einem konventionellen Vernetzungssystem vernetzt wurden (entspricht hier  $\Phi_B = 0,5$  phr), sind nahezu keine monosulfidischen Brücken vorhanden (vgl. Abbildung 4.6 b)). Beim Lösen der poly- und disulfidischen Brücken wird das Netzwerk so weit gelöst, dass ein Vermessen der Probe im Anschluss unmöglich wird. Daher muss davon ausgegangen werden, dass bei dieser Probe dann kein ausreichend vernetztes Elastomer mehr vorliegt und monosulfidische Brücken nur einen minimalen Anteil des Netzwerkes ausmachen. Proben mit einem effizienten Vernetzungssystem (niedriger Schwefelanteil und hoher Beschleunigeranteil) hingegen besitzen nur wenige polysulfidische Brücken (vgl. Abbildung 4.6 d)). Die Abhängigkeit der drei Anteile kann ebenso wie die Vernetzungsdichte mit einer Ebenengleichung beschrieben werden. Dabei gilt

$$\Phi_{mono} = (-15,28 + 3,36 \Phi_S + 20,76 \Phi_B - 3,55 \Phi_S \Phi_B)\% \quad (4.2)$$

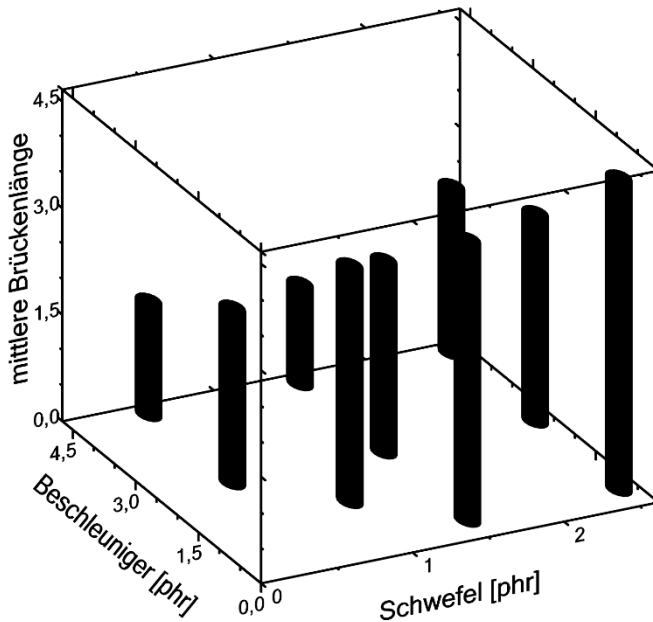
für den Anteil monosulfidischer Brücken mit  $R^2 = 0,99$ ,

$$\Phi_{di} = (69,96 - 13,54 \Phi_S - 10,86 \Phi_B + 4,57 \Phi_S \Phi_B)\% \quad (4.3)$$

für den Anteil disulfidischer Brücken mit  $R^2 = 0,16$  und

$$\Phi_{poly} = (45,40 + 10,14 \Phi_S - 9,92 \Phi_B - 1,02 \Phi_S \Phi_B)\% \quad (4.4)$$

für den Anteil polysulfidischer Brücken mit  $R^2 = 0,87$ . Die Summe aller drei Funktionen ergibt einen Anteil von 100% der Schwefelbrücken. Der Anteil der disulfidischen Brücken ist im Gegensatz zu den Anteilen der mono- und polysulfidischen Brücken nahezu unabhängig vom Schwefel- und Beschleunigergehalt der Mischung (vgl. Abbildung 4.6 c)). Dies spiegelt sich auch im  $R^2$ -Wert der Anpassung für den Anteil der disulfidischen Brücken mit  $R^2 = 0,16$  wider. Eine Beschreibung oder Vorhersage des Anteils der disulfidischen Brücken ist mit dieser Funktion daher nur eingeschränkt möglich. In Hinblick auf den Anteil an polysulfidischen und monosulfidischen Schwefelbrücken bestätigt sich die Annahme, dass die Zugabe an Beschleuniger zu einer Verkürzung der Schwefelbrücken führt.



**Abbildung 4.7** Mittlere Brückenlänge in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigergehalts der Mischung; Die mittlere Brückenlänge nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt zu; ein höherer Beschleunigergehalt führt zu einer kürzeren mittleren Brückenlänge.

Um für die weitere Diskussion die drei Anteile der mono-, di- und polysulfidischen Brücken zusammen zu fassen, wird die Brückenlänge zusätzlich als mittlere Schwefelbrückenlänge bestimmt (vgl. Kapitel 3.3.1 Formel (3.10)). Die mittlere Schwefelbrückenlänge ist in Abbildung 4.7 dargestellt und wird über die Ebenengleichung

$$\bar{L}_S = (3,74 + 0,32 \Phi_S - 0,55 \Phi_B - 0 \Phi_S \Phi_B) \quad (4.5)$$

beschrieben. Die Abweichung der experimentellen Werte von der Ebenengleichung ist mit maximal 20% etwas größer als bei der Vernetzungsdichte. Dennoch ist zu berücksichtigen, dass ein Fehler dieser Größenordnung eine Abweichung der mittleren Schwefelbrückenlänge um weniger als ein Schwefel-Atom ausmacht und somit eine gute Genauigkeit bietet.

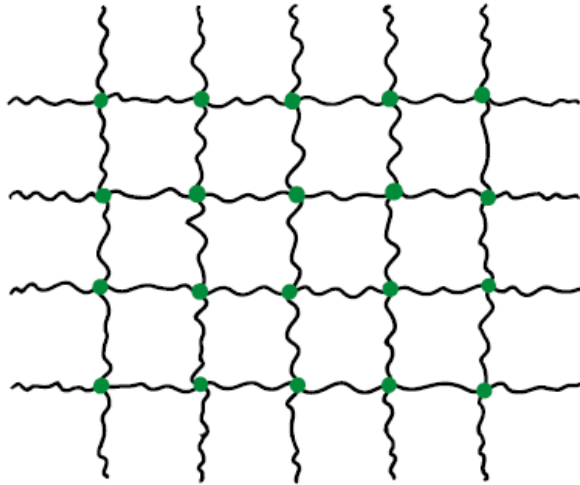
Bemerkenswert ist, dass der Vorfaktor des Wechselwirkungsterms bei einer Ebenenanpassung null wird. Dies spricht dafür, dass eine Beschreibung der Brückenlänge über eine Mittelwertbildung sinnvoll ist. Für diesen Mittelwert sind die Einflüsse des Schwefel- und Beschleunigergehalts unabhängig von dem jeweilig anderen Gehalt. Die Beobachtung längerer Schwefelbrücken in einem konventionellen Vernetzungssystem und kürzerer Schwefelbrücken in einem effizienten Vernetzungssystem lässt sich über die mittlere Brückenlänge bestätigen. Anhand der Vorfaktoren lässt sich eine Zunahme der Brückenlänge mit zunehmendem Schwefelgehalt und abnehmendem Beschleunigergehalt ablesen. 1 phr mehr Schwefel hat dabei nur etwa einen halb so großen Einfluss wie 1 phr mehr Beschleuniger. Die Brückenlänge wird daher stärker vom Beschleunigergehalt als vom Schwefelgehalt beeinflusst.

Durch die Variation des Schwefel- und Beschleunigergehalts können somit unterschiedliche Vernetzungsstrukturen erzeugt werden. Im Folgenden werden die Struktureigenschaften Vernetzungsdichte und mittlere Schwefelbrückenlänge näher diskutiert.

### **4.1.2 Modellentwicklung zur Beschreibung des Elastomernetzwerks**

Wird die Vernetzungsdichte bzw. die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zum Beispiel aus Quellexperimenten bestimmt, wird in der Regel ein einfaches Modell des Netzwerkes angenommen. Ein solches Modell ist in Abbildung 4.8 abgebildet. Für die Beschreibung des Netzwerkes mit einem solchen einfachen Modell werden mehrere Annahmen gemacht. Häufig wird davon ausgegangen, dass ein Netzknoten (grün) selbst keine Masse hat und zwei Polymerketten (schwarz) miteinander verbindet. Ein Netzknoten hat daher die Funktionalität  $f=4$  [132]. Die Zahl der Netzknoten ist für dieses Modell halb so groß, wie die Zahl der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten. Für Abbildung 4.8 wird zusätzlich angenommen, dass die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten nahezu monodispers ist. Das heißt, dass in dem Netzwerk keine Unterschiede der Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten erwartet werden und ebenso keine lokalen Unterschiede in der Vernetzungsdichte existieren. Weiterhin geht das Modell von einem unendlich ausgedehnten Netzwerk aus, weshalb freie Kettenenden vernachlässigt werden. Ebenso werden Verschlaufungen nicht berücksichtigt, die in einer Messung der Vernetzungsdichte als temporäre Netzknoten mit gemessen werden. Bei der gemessenen mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten bzw. der Vernetzungsdichte handelt es sich daher um eine effektive Vernetzungsdichte [35]. Zusätzlich finden sich im Netzwerk noch niedermolekulare Bestandteile, wie zum Beispiel Ruß als Füllstoff. Die Auswirkungen von Füllstoffen auf das

Netzwerk oder die Bildung eines Subnetzwerkes des Füllstoffs (siehe Payne-Effekt [126]) werden in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt.



**Abbildung 4.8** Modell eines 4-funktionalen Netzwerkes aus Polymerketten (schwarz) und masselosen Schwefelbrücken (grün).

Wird in einem solchen Netzwerk mit masselosen Schwefelbrücken die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  bestimmt, so entspricht diese der mittleren Molmasse einer Polymerkette zwischen zwei Vernetzungspunkten.

$$\overline{M}_P = \overline{M}_C \quad (4.6)$$

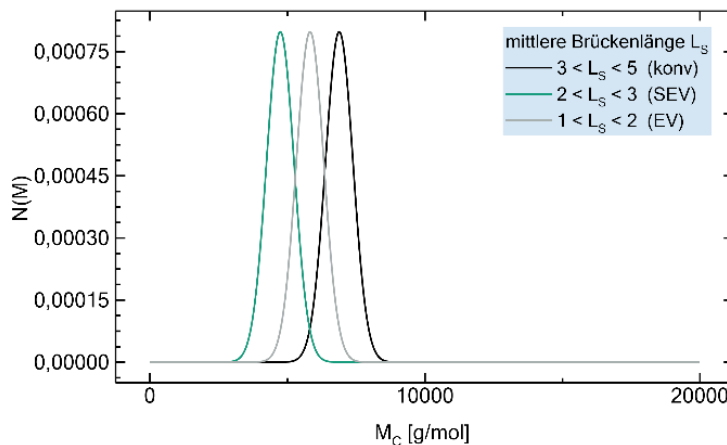
Zur Beschreibung wird für die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten eine Gaußverteilung angenommen.

$$N(M_C) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_c^2}} e^{-\frac{(M_C - \overline{M}_C)^2}{2\sigma_c^2}} \quad (4.7)$$

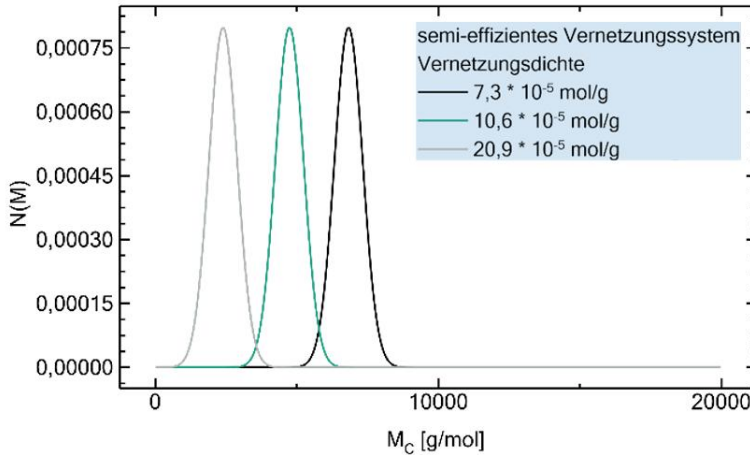
Für den Probenplan (vgl. Kapitel 4.1.1) wird die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $\overline{M}_C$  aus den Quellexperimenten bestimmt. Mit einer darstellungsbedingten Breite der Gaußverteilung von

$$\sigma_c = 500 \text{ g/mol} \quad (4.8)$$

ergibt sich die Verteilung in Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10. Abbildung 4.9 zeigt dabei den Einfluss der unterschiedlichen Vernetzungssysteme (konventionell, semi-effizient und effizient) bei denen eine unterschiedliche Schwefelbrückenlänge bei gleicher Vernetzungsdichte erzeugt werden sollte. Das Maximum der Gaußverteilung liegt hier in einer ähnlichen Größenordnung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten. Abbildung 4.10 hingegen wurde eine ähnliche Schwefelbrückenlänge bei unterschiedlicher Vernetzungsdichte angestrebt. Das Maximum der Gaußverteilung liegt hier deutlich weiter auseinander.

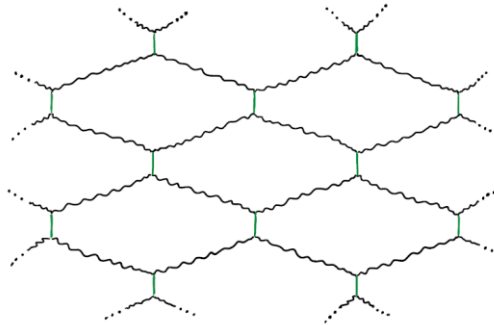


**Abbildung 4.9** Gauß-Verteilung als Modell zur Beschreibung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_c$  ohne Berücksichtigung der Schwefelbrücken. Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge.



**Abbildung 4.10** Gauß-Verteilung als Modell zur Beschreibung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_c$  ohne Berücksichtigung der Schwefelbrücken. Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge aber unterschiedlicher Vernetzungsdichte.

Um die Schwefelbrücken im Modell zu berücksichtigen, wird das 4-funktionale Modell aus Abbildung 4.8 erweitert. Dieses Modell ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Lange Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten (schwarz) werden mit kürzeren Schwefelbrücken (grün) verbunden, die jedoch ebenso zum Netzwerk beitragen. Ein Netzknoten hat damit die Funktionalität  $f=3$  und verbindet zwei Polymerabschnitte und einen Schwefelabschnitt. Die Schwefelbrücken machen daher zahlenmäßig  $1/3$  der Ketten im Netzwerk aus. Die Einschränkungen bzw. Annahmen, die bezüglich der Dispersität der Längen, der freien Kettenenden und den Füllstoffen in dem vorherigen Netzwerk gemacht wurde, gelten für dieses Netzwerk weiterhin.



**Abbildung 4.11** Modell eines 3-funktionalen Netzwerkes bestehend aus langen Polymerabschnitten (schwarz) und kurzen Schwefelverbindungen (grün).

Bei diesem erweiterten Modell tragen die Schwefelbrücken zur mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $\overline{M}_C$  bei. Zur Beschreibung der Molmasse der Polymer- und Schwefelabschnitte muss dieser Wert daher korrigiert werden. Aufgrund des 3-funktionalen Netzwerkes wird angenommen, dass sich die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten aus den beiden mittleren Molmassen des Polymers zwischen zwei Vernetzungspunkten  $\overline{M}_P$  und der mittleren Molmasse der Schwefelbrücke zwischen zwei Vernetzungspunkten  $\overline{M}_S$  zusammensetzt

$$\overline{M}_C = \frac{1}{3}\overline{M}_S + \frac{2}{3}\overline{M}_P \quad (4.9)$$

Anhand der in Kapitel 4.1.1 bestimmten mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten und der mittleren Schwefelbrückenlänge ergibt sich damit der in Abbildung 4.12 dargestellte Zusammenhang.

Um die mittlere Molmasse einer Schwefelbrücke zu bestimmen, wird die mittlere Schwefelbrückenlänge aus Kapitel 4.1.1 mit der Molmasse von Schwefel multipliziert.

$$\overline{M}_S = \overline{L}_S \cdot 32 \text{ g/mol} \quad (4.10)$$

Unter der Annahme einer Gaußverteilung

$$N(M_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-\frac{(M_x - \overline{M}_x)^2}{2\sigma_x^2}} \quad (4.11)$$

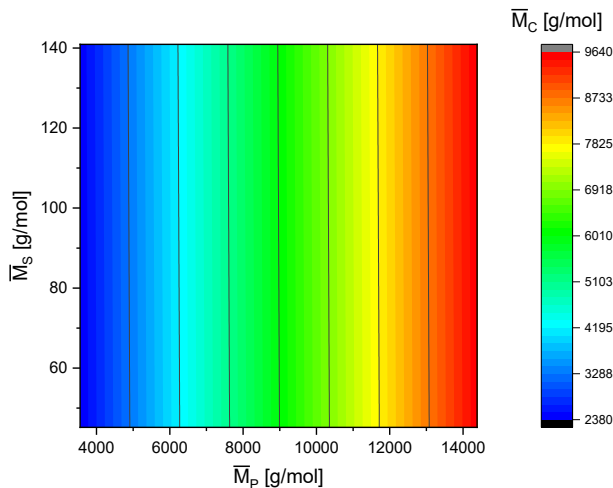
Mit

$$\sigma_P = 500 \text{ g/mol} \quad (4.12)$$

für die Verteilung der mittleren Molmasse der Polymerabschnitte und

$$\sigma_S = 2 \cdot 32 \text{ g/mol} \quad (4.13)$$

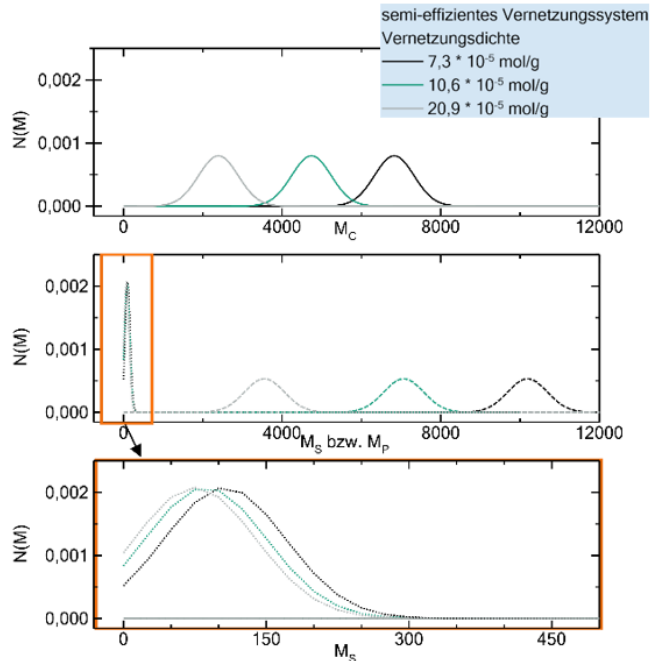
für die Verteilung der mittleren Molmasse der Schwefelbrücken ergibt sich eine bimodale Verteilung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten.<sup>1</sup> Diese Verteilungen sind in Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14 dargestellt. Abbildung 4.13 zeigt die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten, die aus den Quellexperimenten bestimmt wurde (vgl. Abbildung 4.9). Durch die Berücksichtigung der Schwefelbrücken entsteht die bimodale Verteilung im mittleren Graph, die sich aus einer hohen und schmalen Verteilung niedrigmolekularer Kettenabschnitte und einem breiten Anteil hochmolekularer Kettenabschnitte zusammensetzt. Die niedermolekulare Verteilung ist im unteren Graphen vergrößert dargestellt, um Unterschiede deutlich zu zeigen.



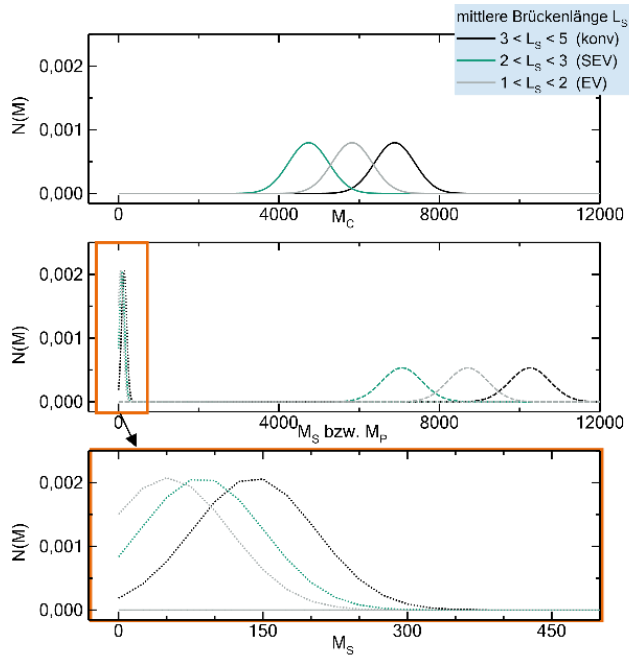
**Abbildung 4.12** Die mittlere Molasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ergibt sich aus dem bimodalen Netzwerk bestehend aus kurzen Schwefelketten und langen Polymerketten.

<sup>1</sup> Die Werte für  $\sigma_p$  und  $\sigma_S$  werden darstellungsbedingt gewählt. Sie liegen in einem realistischen Größenbereich, können experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden. Zusätzlich ist für die Beschreibung der Schwefelbrückenlänge eine diskrete Verteilung (siehe folgendes Kapitel) sinnvoller.

In Abbildung 4.13 sind die Proben dargestellt, die eine unterschiedliche Vernetzungsdichte bei ähnlicher Schwefelbrückenstruktur haben. Die mittlere Schwefelbrückenlänge (unten) ist daher für alle drei Proben nahezu identisch. Die Molmassenverteilung der Polymerketten (Mitte) unterscheidet sich deutlich. Beim Probenvergleich in Abbildung 4.14 ist der Unterschied der Schwefelbrückenlänge deutlich zu sehen. Die Molmasse der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten sollte für diese Proben ähnlich sein. Hier ist eine größere Abweichung erkennbar, die jedoch deutlich geringer als im linken Probenvergleich ist.



**Abbildung 4.13** Molmassenverteilung der Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge unter Anwendung des 4-funktionalen Netzwerkmodells (oben) und der Betrachtung als 3-funktionales Netzwerk (Mitte sowie Vergrößerung unten).



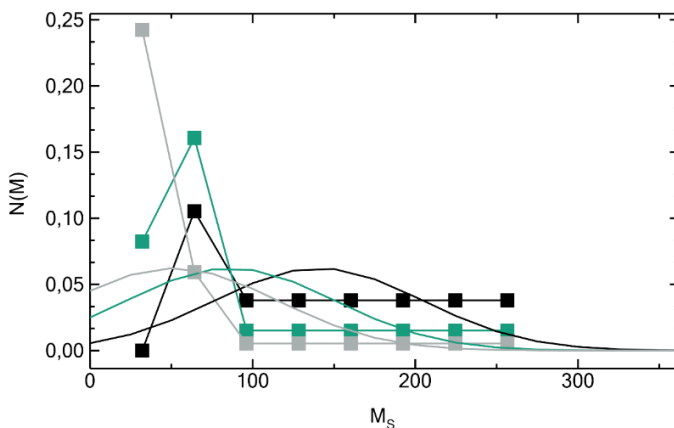
**Abbildung 4.14** Molmassenverteilung der Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte unter Anwendung des 4-funktionalen Netzwerkmodells (oben) und der Betrachtung als 3-funktionales Netzwerk (Mitte sowie Vergrößerung unten).

### Modell zur Beschreibung der Schwefelbrückenlänge

Für das Modell der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten (vgl. Abbildung 4.8) und das Modell der bimodalen Netzwerkes bestehend aus kurzen Schwefelketten und langen Polymerketten (vgl. Abbildung 4.11) wird für die Verteilungsfunktion der Molmassen als gaußverteilt angenommen. Für die Polymerketten kann argumentiert werden, dass diese Annahme sinnvoll ist, wenn davon ausgegangen wird, dass die Verteilung ähnlich der Molmassenverteilung unvernetzter Polymerketten ist. Hier wird in der Regel bei der Bestimmung mittels GPC eine Gaußverteilung angenommen. Je nach

Polymerisationsverfahren kann die Verteilung jedoch auch unsymmetrisch werden und zum Beispiel mit einer logarithmischen Normalverteilung, einer Poisson-Verteilung oder einer Schulz-Flory-Verteilung beschrieben werden [32, 118, 136].

Für die Verteilung der Molmasse der Schwefelbrücken wird aus Darstellungsgründen eine Gaußverteilung um die mittlere Schwefelbrückenlänge gewählt. Diese Annahme entspricht nicht den Beobachtungen der Messungen aus der Thiol-Amin-Methode. Die Abweichung hat mehrere Ursachen. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.15 die Messwerte und die Gaußverteilung mit einem Faktor 30 abgebildet. Zum einen nimmt die Gaußverteilung kontinuierliche Messwerte an. Aufgrund der Schwefelbrückenstruktur sind jedoch nur diskrete Werte der Schwefelbrückenlänge zwischen 1 und 8 Schwefelatomen möglich. Daher sollte eine diskrete Verteilung angenommen werden. Dies erklärt unter anderem die große Abweichung der Wahrscheinlichkeiten (Faktor 30). Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass die Messmethode zwischen unterschiedlich langen polysulfidischen Brücken nicht unterscheiden kann. Im Vergleich in Abbildung 4.15 wird daher für die polysulfidischen Brücken eine Gleichverteilung angenommen. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass der Anteil an Schwefelbrücken mit drei Schwefelatomen höher ist als der Anteil an Schwefelbrücken mit acht Schwefelatomen.



**Abbildung 4.15** Vergleich der angenommenen Gaußverteilung mit den Messwerten. Aufgrund der Beschreibung einer diskreten Verteilung mit einer kontinuierlichen Funktion beschreibt die Gaußkurve die Messdaten nur unzureichend.

Um die Molmasse der Schwefelbrücken zu beschreiben, wird daher der Ansatz einer Poissonverteilung gewählt.

$$P_\lambda(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda} \quad (4.14)$$

Diese beschreibt die diskrete Wahrscheinlichkeitsverteilung für einen Erwartungswert  $\lambda$  [116]. Um diesen Wert zu bestimmen, werden die Messwerte der Anteile monosulfidischer Schwefelbrücken und disulfidischer Schwefelbrücken herangezogen. Dabei soll gelten

$$P_\lambda(1) = \frac{\lambda^1}{1!} e^{-\lambda} \quad (4.15)$$

für den Anteil monosulfidischer Schwefelbrücken und

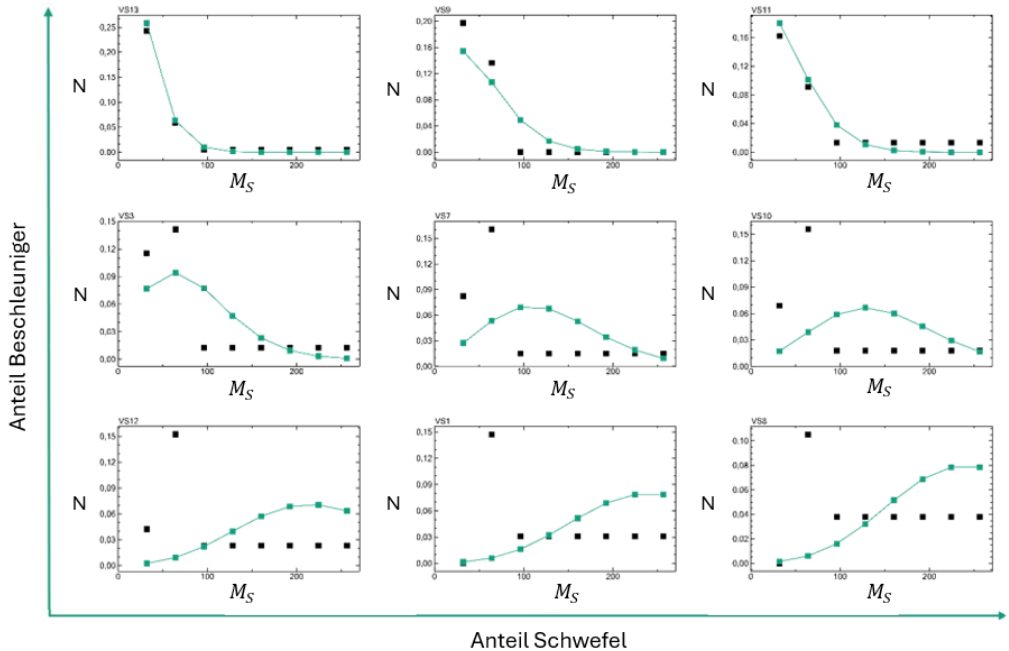
$$P_\lambda(2) = \frac{\lambda^2}{2!} e^{-\lambda} \quad (4.16)$$

für den Anteil disulfidischer Schwefelbrücken. Damit ergibt sich für den Erwartungswert  $\lambda$

$$\lambda = 2 \cdot P_\lambda(2) / P_\lambda(1) \quad (4.17)$$

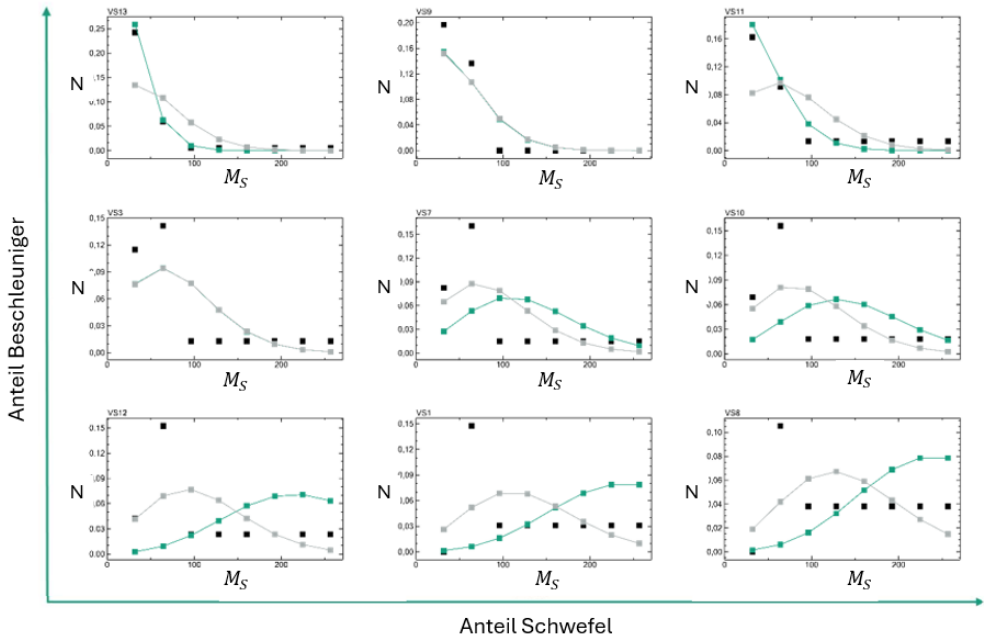
Mit diesem Erwartungswert kann für die einzelnen Schwefelbrückenlängen zwischen einer und acht Schwefelatomen der Anteil berechnet werden. Zusätzlich wird die Summe der Wahrscheinlichkeiten normiert. Für die Proben VS1 und VS8 ist das Modell nach Formel (4.17) nicht anwendbar, da der Anteil der monosulfidischen Schwefelbrücken so klein ist, dass er nicht mehr gemessen werden kann ( $P_\lambda(1) = 0$ ). Hier wird  $\lambda = 8$  gewählt.

Die Beschreibung der Molmasse der Schwefelbrücken mit einer Poissonverteilung und dem in Formel (4.14) berechnetem Mittelwert passt besonders für Proben, bei denen der Anteil monosulfidischer Schwefelbrücken größer als der Anteil disulfidischer Schwefelbrücken ist. Dies ist der Fall bei Proben, die einen hohen Anteil Beschleuniger in der Mischung (Abbildung 4.16, obere Reihe). Ist hingegen der Beschleunigeranteil niedrig (Abbildung 4.16, untere Reihe), wird ein größerer Anteil polysulfidischer Schwefelbrücken erwartet. Die Beschreibung mit dieser Poissonverteilung passt dann weniger gut zu den Messdaten. Grund dafür ist vermutlich, dass die Berechnung des Mittelwertes auf den Anteilen der mono- und disulfidischen Brücken beruht. Durch den geringen Anteil an der Gesamtmenge, wird die Mittelwertberechnung ungenauer.



**Abbildung 4.16** Vergleich der gemessenen Schwefelbrückenstruktur (schwarz) mit der Annahme einer Poisson-Verteilung (grün). Für Proben mit hohem Beschleunigeranteil (oben) beschreibt die Poisson-Verteilung die Messdaten. Materialien mit niedrigem Beschleunigergehalt (unten) werden unter den Annahmen des Modells weniger gut beschrieben

Eine Möglichkeit, die Mittelwertberechnung anzupassen, ist es, wie in der Beschreibung mittels einer Gaußkurve, die mittlere Schwefelbrückenlänge aus Kapitel 4.1.1 für die Beschreibung mittels einer Poisson-Verteilung zu verwenden. Die Ungenauigkeit dieser Beschreibung ergibt sich dann bereits in der Mittelwertbildung durch die Annahme, dass alle polysulfidischen Schwefelbrückenlängen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Vergleicht man beide Poisson-Verteilungen, so wird die Beschreibung für Proben mit hohem Beschleunigeranteil ungenauer (vgl. Abbildung 4.17). Für niedrigere Beschleunigeranteile verschiebt sich die Verteilung zu kleineren Molmassen.



**Abbildung 4.17** Durch eine Variation der Mittelwertbildung kann die Poissonverteilung (grün) verschoben werden. Die neue Verteilung (grau) beschreibt die Messdaten (schwarz) der Materialien mit niedrigem Beschleunigergehalt (unten) besser. Allerdings nimmt die Genauigkeit für einen hohen Beschleunigergehalt (oben) ab.

## 4.2 Analyse der mechanischen Eigenschaften

Neben der Charakterisierung der Struktur werden alle Proben ausführlich in Bezug auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Zunächst wird daher auf die Ergebnisse der einzelnen Messungen eingegangen. Dabei werden erste Zusammenhänge mit der Vernetzungsdichte  $\nu$  ( $\sim 1/M_C$ ) analysiert. Weiterhin werden Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung untereinander verglichen. Eine Auswertung in Bezug auf das im vorherigen Kapitel (Kapitel 4.1) entwickelte Struktur-Modell erfolgt anschließend an dieses Kapitel (Kapitel 4.3).

## 4.2.1 Klassische mechanische Eigenschaften - RPA, Shore-Härte und Druckverformungsrest

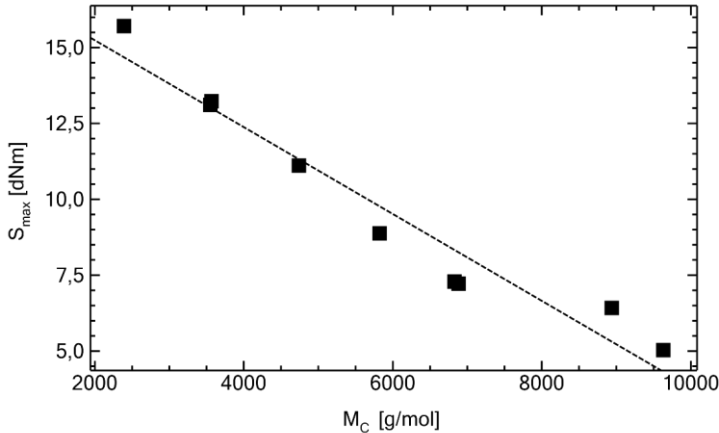
Zunächst einmal werden die klassischen mechanischen Eigenschaften betrachtet. Die Messungen einer RPA, der Shore-Härte sowie dem Druckverformungsrest sind typisch für Elastomere. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, wird diesen Größen ein Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte zugeordnet. Im Folgenden soll daher betrachtet werden, inwieweit dieser Zusammenhang mit der Vernetzungsdichte besteht.

### Das maximale Drehmoment der RPA als Maß für mechanische Eigenschaften

Das maximale Drehmoment  $S_{max}$ , welches in der RPA (vgl. Kapitel 3.1.3) erreicht wird, bevor die Reversion sichtbar wird, ist in Abbildung 4.18 in Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  dargestellt. Es wird angenommen, dass das maximale Drehmoment mit steigender Vernetzungsdichte  $\nu$  ( $\sim 1/M_C$ ) zunimmt. Auch in diesem Fall ist eine lineare Abhängigkeit des maximalen Drehmoments mit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zu beobachten. Diese ist besonders ausgeprägt für eine mittlere Molmasse unterhalb von ca.  $M_C = 8000$  g/mol. Bei höheren Molmassen weicht  $S_{max}$  von dieser starken Linearität ab. Die Abhängigkeit des maximalen Drehmoments von der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  (vgl. Abbildung 4.18) unter Berücksichtigung aller Werte wird mit Gleichung (4.22) mit

$$S_{max}(M_C) = 18,1 - 14,3 \cdot 10^{-4} M_C \quad (4.18)$$

beschrieben. Diese Beschreibung ausschließlich mit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ist trotz der Abweichungen bei hohen Molmassen gut möglich. Daraus lässt sich vermuten, dass die Verteilung von kurzen (Schwefelbrücken) und langen (Polymer) Kettenabschnitten zwischen zwei Vernetzungspunkten keinen entscheidenden Einfluss auf das maximale Drehmoment hat. Ein linearer Zusammenhang zwischen maximalen Drehmoment und Vernetzungsdichte wird auch in anderen Arbeiten [121] festgestellt. Ein direkter Vergleich ist jedoch nur bei gleicher Polymerzusammensetzung und gleicher Vulkanisationstemperatur möglich.



**Abbildung 4.18** Das maximale Drehmoment der RPA-Messung nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab.

### Die Shore-Härte als Maß für die Vernetzungsdichte

Die Abhängigkeit der Härte des Materials (vgl. Kapitel 3.3.2) von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge ist ähnlich wie die des maximalen Drehmoments (vgl. Abbildung 4.18) und verläuft zunächst linear mit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten. Beschrieben wird diese Abhängigkeit mit

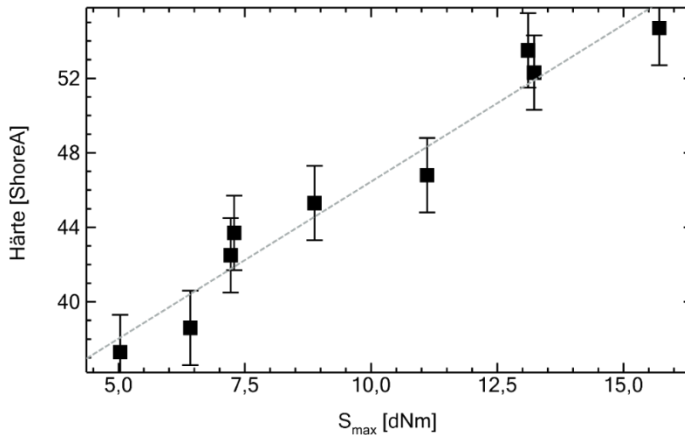
$$ShA(M_c) = 60,7 - 25,1 \cdot 10^{-4} M_c \quad (4.19)$$

Die Gerade liefert hier, ebenso wie bei dem maximalen Drehmoment, eine gute Beschreibung. Eine Zunahme der Härte bei höherer Vernetzungsdichte wird auch bei anderen Untersuchungen für HNBR und EPDM gemacht [61].

Durch die starke Abhängigkeit von maximalem Drehmoment und Härte von der Vernetzungsdichte bei gleichzeitig geringem Einfluss der mittleren Brückenlänge, können beide Größen direkt über eine lineare Abhängigkeit in Abbildung 4.19 direkt verglichen werden.

$$ShA(S_{max}) = 29,6 + 1,7 S_{max} \quad (4.20)$$

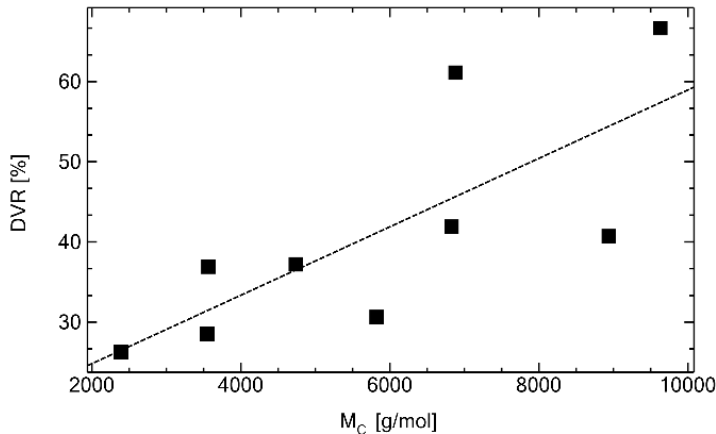
Diese Linearität zwischen den beiden Größen rechtfertigt die Aussage, dass auch mit der RPA erste Aussagen über die Eigenschaften des Elastomers getroffen werden können.



**Abbildung 4.19** Linearer Zusammenhang zwischen Härte und maximalen Drehmoment der RPA-Messung.

### Druckverformungsrest

Die Ergebnisse des Druckverformungsrests sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Der Druckverformungsrest steigt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten bzw. sinkt mit zunehmender Vernetzungsdichte. In der Literatur [55, 130] wird ein direkter Zusammenhang zwischen dem Druckverformungsrest und der Vernetzungsdichte erwartet. Der Grund für die Abnahme des Druckverformungsrests mit steigender Vernetzungsdichte ist eine höhere Netzwerkstabilität [103] und die Fähigkeit die ursprüngliche Form zurück zu bilden [14, 30]. Eine lineare Beschreibung des Druckverformungsrests, wie für das maximale Drehmoment oder die Shore-Härte, ist in diesem Fall jedoch nicht passend. Die Streuung der Messwerte sehr hoch. Dies legt nahe, dass neben der Vernetzungsdichte die Struktur der Schwefelbrücken einen großen Einfluss auf das Verhalten des Druckverformungsrestes hat. Die Modellannahme eines bimodalen Netzwerkes ist für den Druckverformungsrest daher sinnvoll (vgl. Kapitel 4.3.2).



**Abbildung 4.20** Der Druckverformungsrest nimmt mit zunehmender Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zu; die Abweichung vom linearen Zusammenhang nimmt mit steigender Molmasse zu.

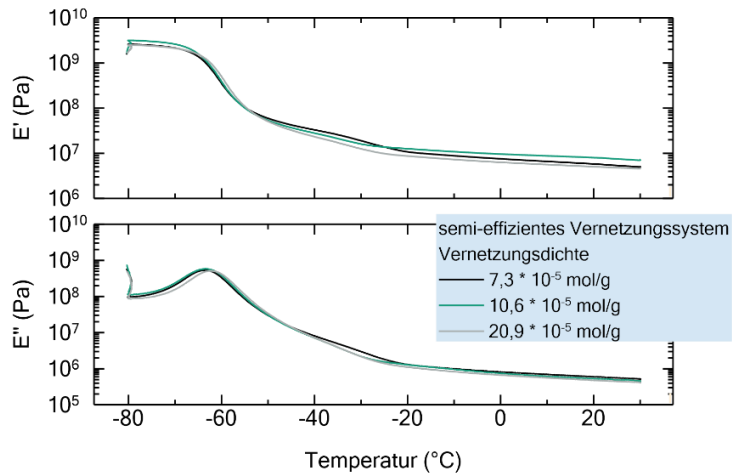
## 4.2.2 Dynamisches und quasistatisches Verhalten – Dynamisch Mechanische Analyse und Zugversuche

Der Modul ist eine der wichtigsten Größen, um das viskoelastische Verhalten von Elastomeren (und Kunststoffen) zu beschreiben. Bestimmt werden kann dieser aus unterschiedlichen mechanischen Experimenten (vgl. Kapitel 3.3.2). Um den komplexen E-Modul zu bestimmen, eignet sich eine Dynamisch Mechanische Analyse. Weiterhin kann ein quasi-statischer Modul aus klassischen Zugversuchen bestimmt werden. Die hierbei bestimmte Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist jedoch abhängig von der Zuggeschwindigkeit und somit nicht allgemein gültig. Eine Erweiterung bietet daher der stufenweise Zugversuch. Das hieraus entstehende Spannungs-Dehnungs-Diagramm liefert einen Modul für eine Zuggeschwindigkeit von  $v=0$ . Im Folgenden soll auf alle drei Experimente zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eingegangen werden. Der Fokus liegt dabei auf dem Modul als mechanische Größe und dessen Abhängigkeit von der Elastomer-Struktur.

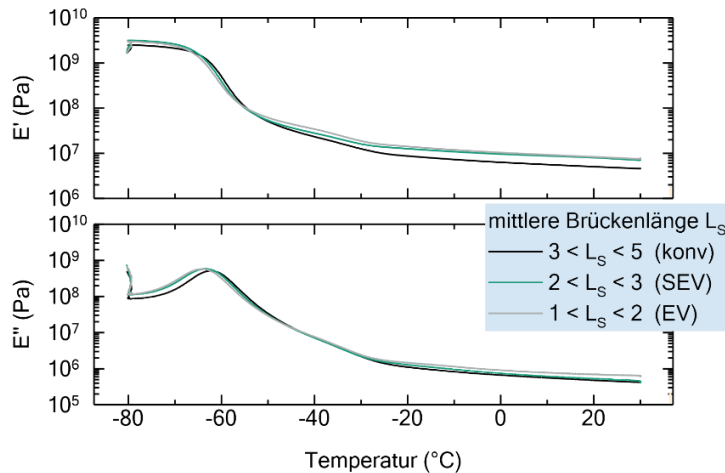
### Dynamisch Mechanische Analyse

Die Ergebnisse der Dynamisch Mechanischen Analyse bei einer Frequenz von 1 Hz sind in Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 dargestellt. Der Verlauf der Kurven der unterschiedlichen Proben unterscheidet sich auf den ersten Blick nur geringfügig. Die Glasübergangstemperatur wird im Wesentlichen von dem verwendeten Polymer bestimmt. Da in diesem System die Mischzusammensetzung aus Kautschuk und Füllstoffen konstant gehalten wird und nur das Vernetzungssystem, welches nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtmischung ausmacht, variiert wird, sind keine Unterschiede im Glasübergang zu erwarten. Dieser liegt durchgehend bei etwa  $-60^{\circ}\text{C}$ , welches der Glasübergangstemperatur von NR entspricht [115]. Die Zugabe von BR mit einem Glasübergang bei etwa  $-80^{\circ}\text{C}$  [115] verschiebt den Glasübergang der Mischung nur geringfügig.

Auffallend im Verlauf der Kurven ist, dass neben dem Glasübergang bei ca.  $-60^{\circ}\text{C}$  bei einigen der Proben eine zweite Stufe bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  auftritt. Eine erste Vermutung, dass die Homogenität der Mischungen, welche aus NR und BR zusammengesetzt sind, unterschiedlich ist, kann durch die Verwendung von Masterbatches ausgeschlossen werden.



**Abbildung 4.21** Speicher- und Verlustmodul aus der DMA-Messung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. Der Glasübergang tritt probenunabhängig bei ca.  $-60^{\circ}\text{C}$  auf. Bei Proben mit höherer Vernetzungsdichte tritt eine zusätzliche Stufe bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  auf.

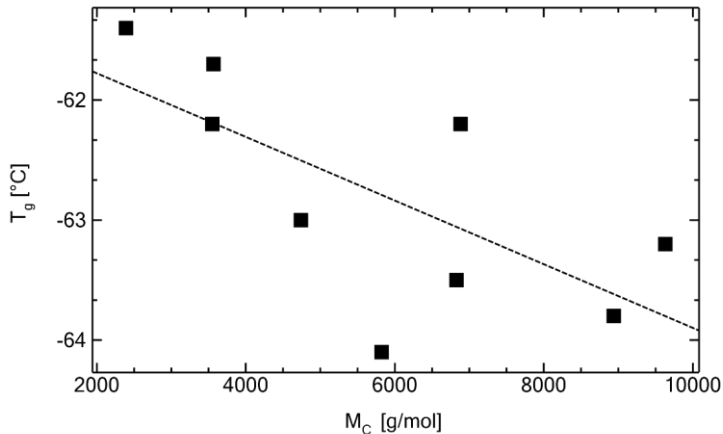


**Abbildung 4.22** Speicher- und Verlustmodul aus der DMA-Messung für Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

Betrachtet man die Glasübergangstemperatur (vgl. Abbildung 4.23) in Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten, so lässt sich nur eine geringe Abhängigkeit erkennen. Mit zunehmender Vernetzungsdichte nimmt die Glasübergangstemperatur leicht zu. Eine höhere Vernetzungsdichte führt zu einer verringerten Mobilität der Ketten, was wiederum den Glasübergang beeinflusst [5, 24]. Die Glasübergangstemperatur wird beschrieben durch

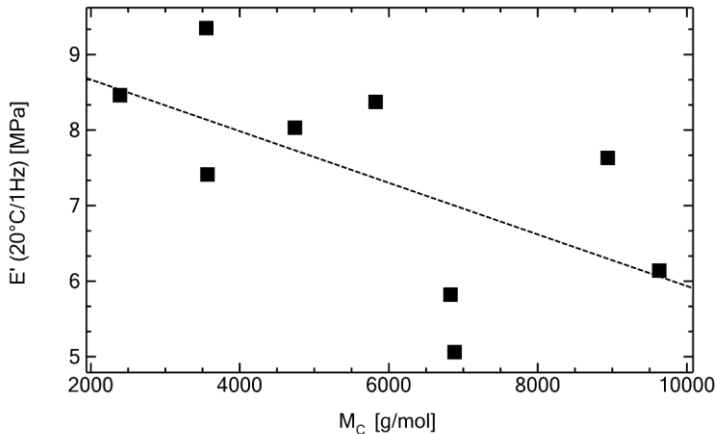
$$T_g(M_c) = -61,2 - 2,7 \cdot 10^{-4} M_c \quad (4.21)$$

Allerdings ist eine hohe Streuung der Messwerte zu beobachten.



**Abbildung 4.23** Die Glasübergangstemperatur nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab; Unterschiede in der Glasübergangstemperatur sind jedoch im Rahmen des Messfehlers.

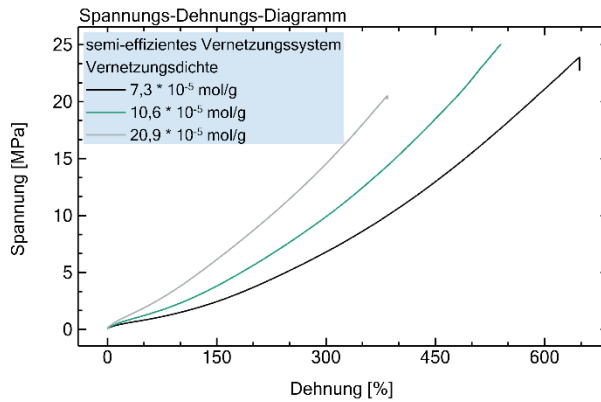
Für einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften ist in Abbildung 4.24 der Speicheranteil des Moduls bei 20°C dargestellt. Der Speichermodul nimmt mit zunehmendem mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab. Ebenso wie bei der Glasübergangstemperatur ist die Streuung der Messwerte hier groß, sodass eine Beschreibung ausschließlich durch die Vernetzungsdichte nicht ausreichend ist. Auf den dynamischen E-Modul haben demnach sowohl die mittlere Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten als auch die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten einen Einfluss. Ergebnisse anderer Arbeiten [121], in denen ein linearer Zusammenhang zwischen Netzbendichte und Speichermodul festgestellt wurde, können somit nicht bestätigt werden. Zwar sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben vollständig ausvulkanisiert, jedoch ist die Mischzusammenstellung komplex, sodass die Bedingungen (ausvulkanisiert, keine Reversion und keine Modul-beeinflussenden zusätzlichen Mischbestandteile [121]) hier nicht erfüllt sind.



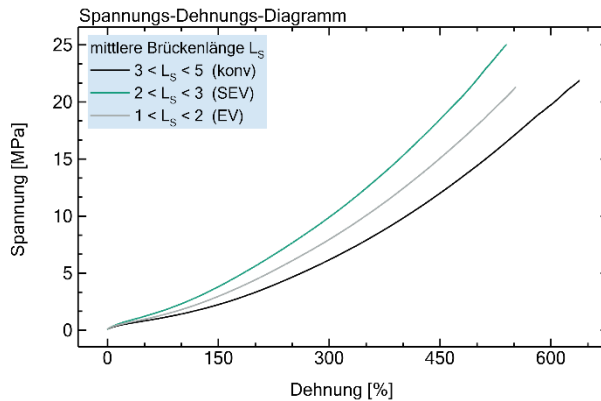
**Abbildung 4.24** Abhängigkeit des E-Moduls (Speicheranteil) bei 20°C und 1Hz von der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten.

### Zugversuche

Repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus den klassischen Zugversuchen sind in Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 dargestellt. Die Wahl des Vernetzungssystems hat einen deutlichen Einfluss auf das Verhalten im Zugversuch. Vergleicht man die Proben mit einem semi-effizienten Vernetzungssystem, welche eine ähnliche Verteilung der Schwefelbrückenlänge haben, ist eine Zunahme der Spannung mit zunehmender Vernetzungsdichte zu erkennen (vgl. Abbildung 4.25). Zusätzlich nimmt die Bruchdehnung mit höherer Vernetzungsdichte ab. Dies entspricht den Beobachtungen der Literatur [11, 52, 92]. Vergleicht man hingegen Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge, so ist zunächst keine eindeutige Abhängigkeit des Spannungs-Dehnungs-Diagramms zu erkennen (vgl. Abbildung 4.26). Eine mögliche Begründung ist der leichte Unterschied in der Vernetzungsdichte der Proben. Unter der Annahme, dass der Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Diagramms im Wesentlichen von der Vernetzungsdichte abhängt, zeigt die semi-effizient vernetzte Probe die höchsten Spannungswerte auf, da die Vernetzungsdichte höher ist als der des effizient vernetzten Systems und des konventionell vernetzten Systems.

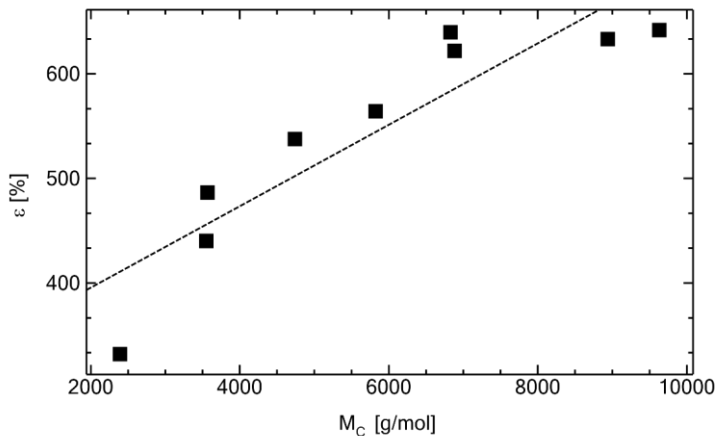


**Abbildung 4.25** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.



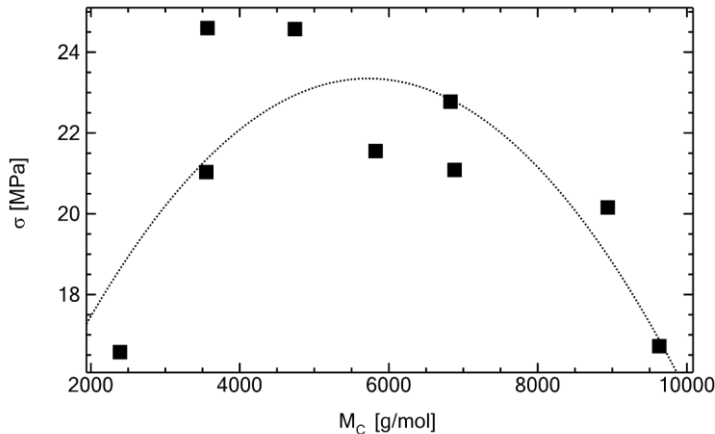
**Abbildung 4.26** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

Betrachtet man die Bruchdehnung in Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten (vgl. Abbildung 4.27), so ist bereits eine Zunahme der Bruchdehnung mit zunehmender Kettenlänge zu beobachten. Längere Ketten zwischen zwei Vernetzungspunkten bieten mehr Beweglichkeit und können einer Dehnung besser folgen, sodass ein Versagen erst bei höheren Dehnungen auftritt. Die Ergebnisse bestätigen, dass ein Netzwerk bei einer kürzeren Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten früher reißt. Untersuchungen an HNBR und EPDM [61] bestätigen diesen Zusammenhang zwischen Bruchdehnung und Vernetzungsdichte.



**Abbildung 4.27** Die Bruchdehnung nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zu.

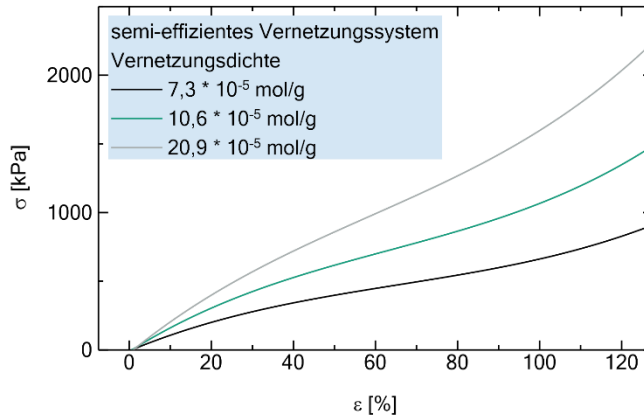
Die Reißspannung ist ebenfalls abhängig von der Vernetzungsdichte und der mittleren Schwefelbrückenlänge (vgl. Abbildung 4.28). In der Literatur [11, 139] wird ein Maximum bei einem materialspezifischen Vernetzungsdichte berichtet. Dieses Maximum liegt bei den hier verwendeten Proben bei ca.  $12 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ . Da die Streuung der Werte jedoch sehr groß ist, legt das nahe, dass die Reißdehnung von der Verteilung des bimodalen Netzwerkes und damit von der mittleren Schwefelbrückenlänge abhängig ist.



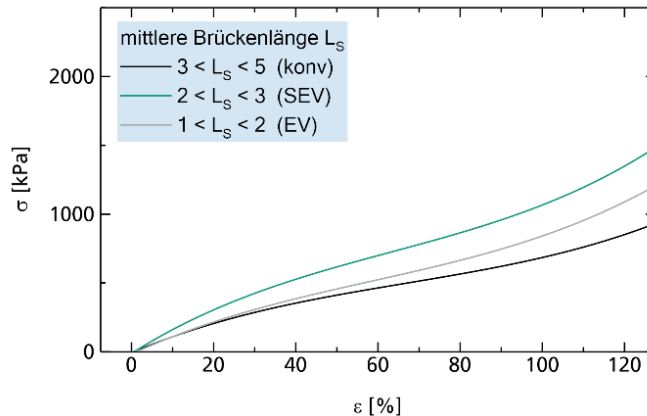
**Abbildung 4.28** Die Bruchspannung hat in Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ein Maximum.

### Stufenweise Zugversuche

Mit den stufenweisen Zugversuchen wird ebenso wie in den klassischen Zugversuchen das quasistatische Verhalten aufgenommen. Durch die aufgenommenen Relaxationen kann jedoch im Gegensatz zu klassischen Zugversuchen ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den statischen Zustand berechnet werden (vgl. Kapitel 3.3.2). Zusätzlich wird das Relaxationsverhalten bei unterschiedlichen Dehnungen beobachtet. Die Auswertung eines stufenweisen Zugversuchs ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die stufenweisen Zugversuche werden zunächst genutzt, um ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm für eine Dehnung bis 120% zu bestimmen. Ausgewählte Spannungs-Dehnungs-Diagramme sind in Abbildung 4.29 Abbildung 4.30 dargestellt. Ähnlich wie bei den klassischen Zugversuchen sind deutliche Unterschiede zwischen den Proben erkennbar. Betrachtet man die Spannungs-Dehnungs-Diagramme für Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte (vgl. Abbildung 4.29), so ist wie in den Zugversuchen eine Zunahme der Spannung mit zunehmender Vernetzungsdichte zu beobachten. Eine Abhängigkeit des Spannungs-Dehnungs-Diagramms von der mittleren Schwefelbrückenlänge (vgl. Abbildung 4.30) ist ebenso wie in den klassischen Zugversuchen nicht eindeutig zu erkennen.

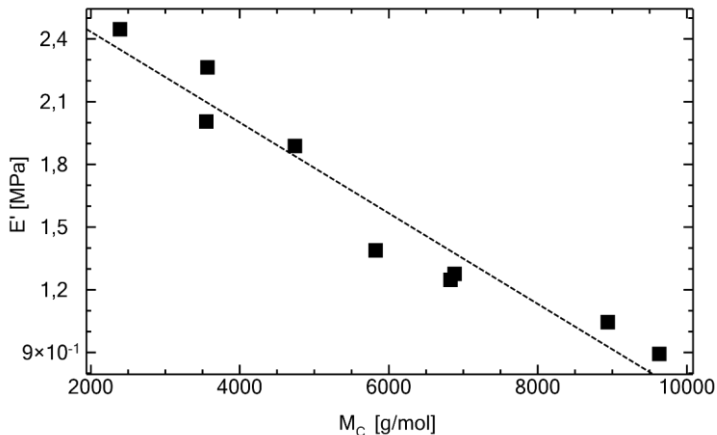


**Abbildung 4.29** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der stufenweisen Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.



**Abbildung 4.30** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der stufenweisen Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge

Aus der Fitfunktion (Polynom dritten Grades, vgl. Auswertung in Kapitel 3.3.2) kann der Modul direkt ausgelesen werden. Abbildung 4.31 zeigt, dass der statische Modul aus den stufenweisen Zugversuchen bereits linear mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten abnimmt.

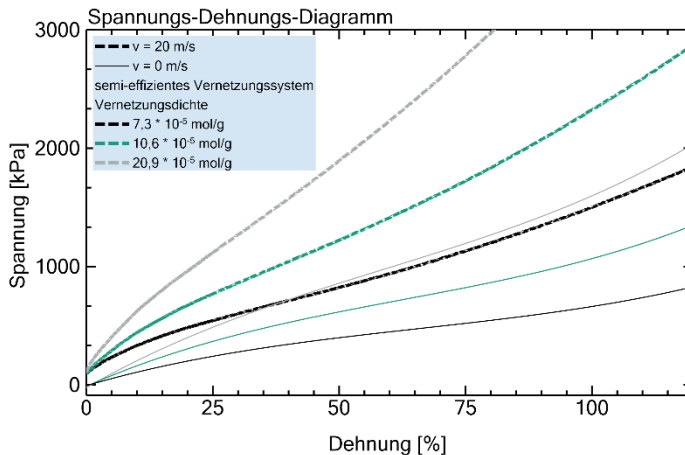


**Abbildung 4.31** Der Modul aus den stufenweisen Zugversuchen nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab.

### Vergleich des Moduls aus unterschiedlichen Experimenten

Sowohl bei den klassischen Zugversuchen als auch aus den stufenweisen Zugversuchen erhält man ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm bis 120 % Dehnung. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33 gegenübergestellt. Dabei fällt zunächst auf, dass das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der klassischen Zugversuche höhere Spannungen erreicht als das Spannungs-Dehnungs-Diagramm der stufenweisen Zugversuche. Dabei beginnen die klassischen Zugversuche bereits bei einer Vorspannung, steigen dann jedoch auch schneller an. Aus klassischen Zugversuchen ist bereits bekannt, dass sich die Zuggeschwindigkeit wesentlich auf den Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Diagramms auswirkt [123, 128]. In den stufenweisen Zugversuchen kann die Zuggeschwindigkeit als null angenommen werden, da die Relaxationsprozesse abgeschlossen werden können. Bei einer höheren Zuggeschwindigkeit wie in den klassischen Zugversuchen hingegen, werden Relaxationsprozesse überfahren, wodurch eine höhere Spannung entsteht. Der Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme

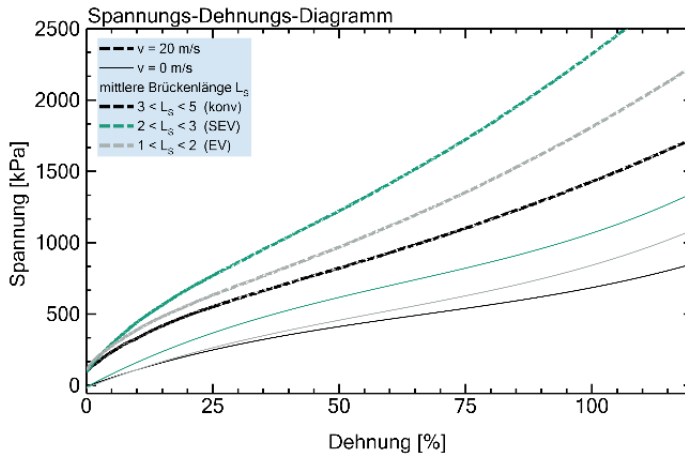
spiegelt daher im Wesentlichen den Einfluss der Zuggeschwindigkeit auf das Spannungs-Dehnungsverhalten wider. Die Ergebnisse des stufenweisen Zugversuchs repräsentieren dabei die geringstmögliche Zuggeschwindigkeit.



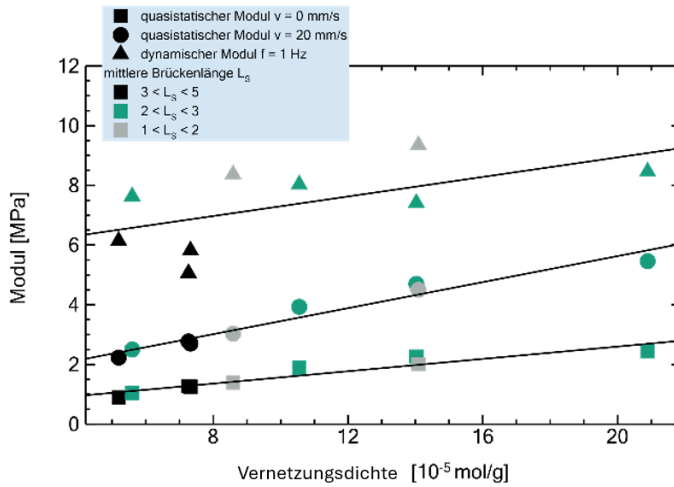
**Abbildung 4.32** Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus klassischen und stufenweisen Zugversuchen: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

Da aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ein Modul bestimmt werden kann, kann dieser mit dem dynamischen Modul aus der Dynamisch Dechanischen Analyse verglichen werden. Alle drei Werte (aus Zugversuch, stufenweisem Zugversuch und Dynamisch Mechanischer Analyse) sind in Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35 dargestellt. Auffallend ist zunächst, dass der statische und quasistatische Modul fast eine Größenordnung kleiner ist als der dynamische Modul. Einen Anstieg mit zunehmender Vernetzungsdichte haben jedoch alle Werte gemeinsam. Die Änderung ist dabei fast identisch. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Abweichung der Messwerte von dem linearen Trend für den statischen und quasistatischen Modul deutlich geringer ist als für den dynamischen Modul. Betrachtet man dagegen die Abhängigkeit des Moduls von der mittleren Schwefelbrückenlänge, so ist eine Abnahme des Moduls mit zunehmender Schwefelbrückenlänge zu beobachten. Dieser Einfluss ist jedoch für den dynamischen Modul deutlich größer. Der Vergleich des Moduls aus unterschiedlichen

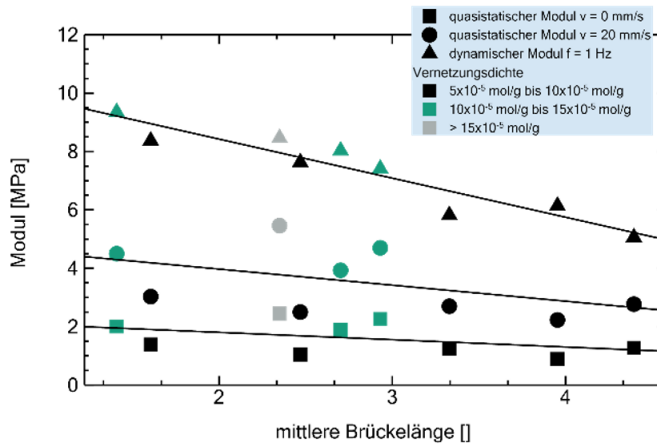
Experimenten gibt einen ersten Hinweis darauf, welche Strukturen welche mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Für statische Eigenschaften wie die Zugversuche scheint die Vernetzungsdichte einen entscheidenden Einfluss zu haben. Bei dynamischen Experimenten hingegen führen die Schwefelbrücken zu einer veränderten Beweglichkeit und beeinflussen so die dynamischen Eigenschaften.



**Abbildung 4.33** Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus klassischen und stufenweisen Zugversuchen: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.



**Abbildung 4.34** Vergleich des Moduls aus den Zugversuchen, den stufenweisen Zugversuchen und der Dynamisch Dechanischen Analyse in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte.

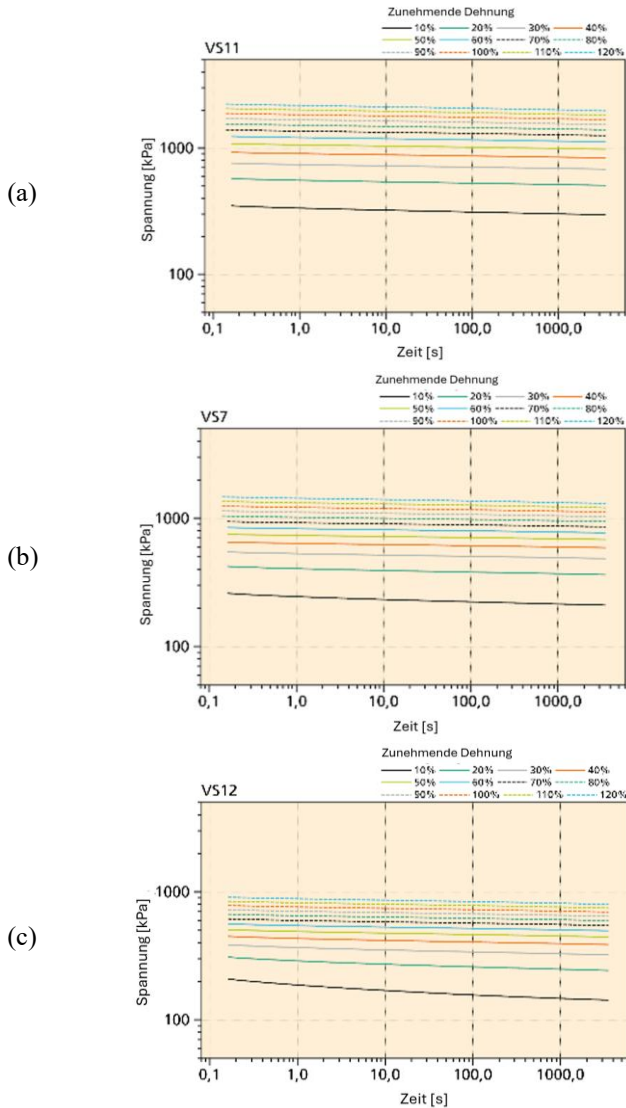


**Abbildung 4.35** Vergleich des Moduls aus den Zugversuchen, den stufenweisen Zugversuchen und der Dynamisch Dechanischen Analyse: in Abhängigkeit der mittleren Schwefelbrückenlänge.

### 4.2.3 Relaxationsverhalten anhand von stufenweisen Zugversuchen

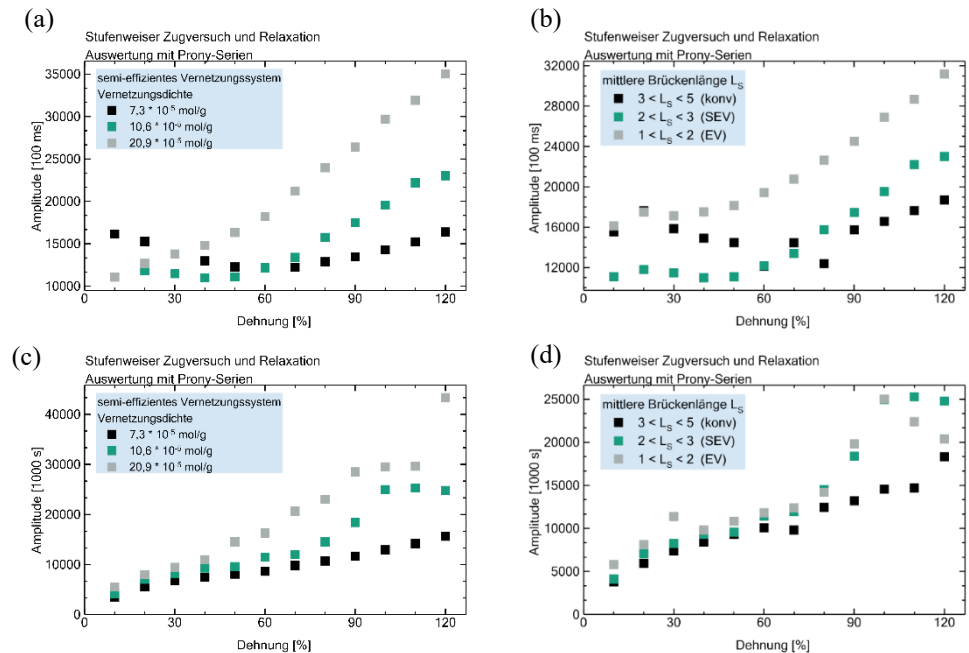
Neben dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm kann in den stufenweisen Zugversuchen jede einzelne Relaxation betrachtet werden. Zunächst lassen sich hierbei nur geringe Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Proben erkennen. Für einen Vergleich sind die Messungen der stufenweisen zunehmenden Dehnung der Proben mit semieffizienten Vernetzungssystem (ähnliche Schwefelbrückenlänge) und unterschiedlicher Vernetzungsdichte in Abbildung 4.36 dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die Spannung bei zunehmender Dehnung bei allen Proben zu. Die Spannung zum Zeitpunkt  $t=0$  ist dabei bei der jeweiligen Dehnung für Proben mit höherer Vernetzungsdichte ebenfalls größer. Dieses Ergebnis lässt sich bereits aus den klassischen Zugversuchen ableiten. Hier führt eine höhere Vernetzungsdichte ebenfalls zu einer höheren Spannung. Der Effekt ist in den stufenweisen Zugversuchen auch bei abnehmender Dehnung zu beobachten.

Zusätzlich lässt sich anhand der Steigung bzw. Krümmung des exponentiellen Abfalls der Relaxation bereits ein Unterschied mit der Vernetzungsdichte beobachten. Um diesen genauer zu beschreiben werden die Relaxationen wie in Kapitel 3.3.2 mit Prony-Serien ausgewertet. Daraus ergibt sich ein Relaxationszeitspektrum. Dieses Spektrum ist abhängig von der Dehnung, hat jedoch für alle Proben und Dehnungen den gleichen Verlauf. Die Relaxationszeit lässt sich auf die Länge der Polymerketten zurückführen. Im vernetzten Elastomer hängt die Relaxationszeit daher mit der Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zusammen. Kürzere Ketten zwischen zwei Vernetzungspunkten entsprechen einer höheren Vernetzungsdichte und relaxieren in kürzeren Zeiten. Lange Ketten hingegen entsprechen einer niedrigeren Vernetzungsdichte und werden den langen Relaxationszeiten zugeordnet. Zusätzlich spielen für lange Relaxationszeiten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen eine Rolle.



**Abbildung 4.36** Relaxationen der stufenweisen Zugversuche für Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge; a) hohe Vernetzungsdichte; b) mittlere Vernetzungsdichte; c) niedrige Vernetzungsdichte.

Zum Vergleich der Proben werden zunächst die Relaxationsdichten der Relaxationszeiten 100 ms (kleinste Relaxationszeit) und 10000 s (höchste Relaxationszeit) herangezogen. Um den Einfluss der Vernetzungsdichte auf das Relaxationsverhalten zu untersuchen, werden in Abbildung 4.37 rechts Proben mit einem semi-effizienten Vernetzungssystem verglichen, die eine ähnliche Verteilung der Schwefelbrückenlänge aber eine unterschiedliche Vernetzungsdichte besitzen. Abbildung 4.37 links zeigt die Relaxationsdichten für Proben mit einer ähnlichen Vernetzungsdichte aber einer unterschiedlichen mittleren Schwefelbrückenlänge.



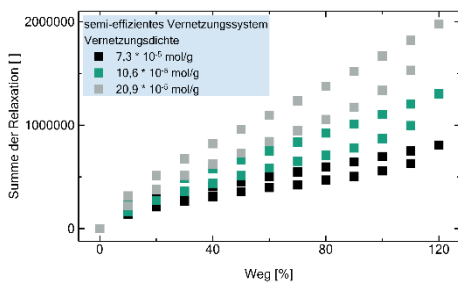
**Abbildung 4.37** Veränderung der Relaxation mit zunehmender Dehnung für Proben mit semi-effizienten Vernetzungssystem und unterschiedlicher Vernetzungsdichte (a+c) und Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge (b+d).

Wie bereits in den Relaxationen (Abbildung 4.36) zu beobachten nehmen die Werte der Relaxationsdichte mit zunehmender Dehnung zu. Dies ist zu erwarten, da das Netzwerk bei kleinen Dehnungen der Bewegung folgen kann, während große Dehnungen stärkere

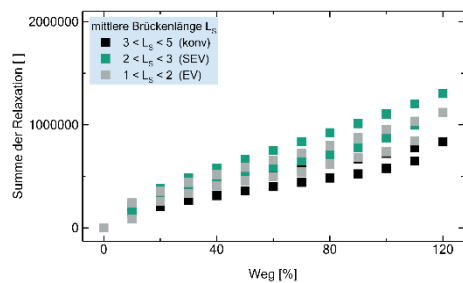
Relaxationsprozesse erfordern.

Anhand Abbildung 4.37 lässt sich ebenso sagen, dass die Relaxationsdichte mit höherer Vernetzungsdichte zunimmt. Zusätzlich erhöht eine kürzere mittlere Schwefelbrückenlänge die Relaxationsdichte. Dieses Ergebnis ist zunächst nicht verwunderlich, da die Summe der Relaxationsdichten in Zusammenhang mit dem Modul der Proben steht und damit mit einem enger werdenden Netzwerk zunimmt. Interessant sind bei dieser Darstellung der Relaxationsdichten zwei Beobachtungen. Zum einen fällt auf, dass die Relaxationsdichte für die Relaxationszeit von 100 ms für Proben mit niedriger Vernetzungsdichte oder langen mittleren Schwefelbrückenlängen mit zunehmender Dehnung bis ca. 60% zunächst abnimmt und anschließend erst wieder zunimmt. Betrachtet man zum anderen die Relaxationsdichte der langen Relaxationszeit, so fällt auf, dass insbesondere die mittlere Schwefelbrückenlänge bei Dehnungen bis ca. 60% nahezu keinen Einfluss auf die Relaxationsdichte hat. Bei einer langen Relaxationszeit von 10000 s kann dieses Ergebnis durch den geringen Einfluss der Schwefelbrückenlänge auf die Größe der Netzschlaufen begründet sein. Bei geringen Dehnungen strecken sich zunächst die langen Polymerketten. Erst bei höheren Dehnungen wirkt sich die Verformung auch auf die im Vergleich zum Polymer sehr kurzen Schwefelbrücken aus.

(a)



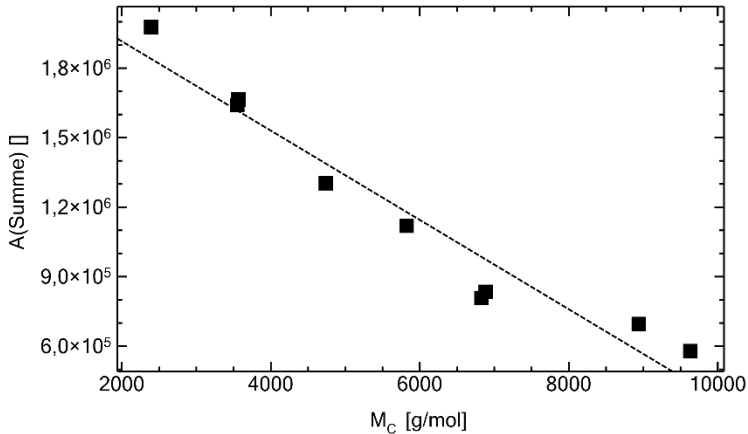
(b)



**Abbildung 4.38** Hysterese der stufenweisen Zugversuche für Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge aber unterschiedlicher Vernetzungsdichte (a) und Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge (b).

Da die Relaxationsstärke insgesamt von der Dehnung abhängig ist und damit ebenfalls die Relaxationsdichte einzelner Relaxationszeiten beeinflusst, wird zunächst die Summe der Relaxation betrachtet. Hierzu werden alle Relaxationsdichten der ausgewählten Relaxationszeiten addiert. Die Summe der Relaxationsdichte bildet in Abhängigkeit der

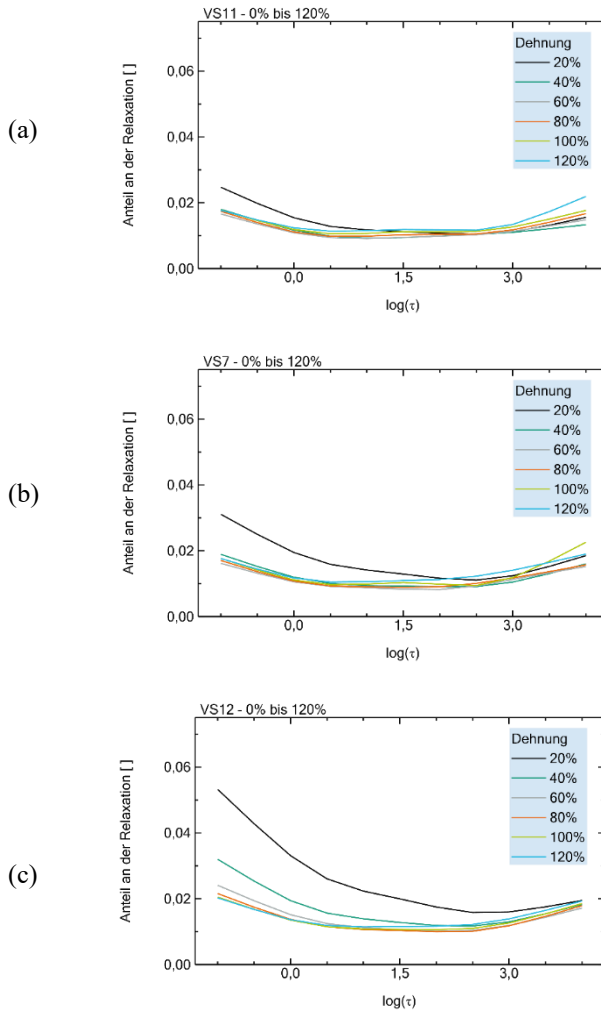
Dehnung eine Hysterese, welche in Abbildung 4.38 für ausgewählte Proben dargestellt ist. Die Zunahme der Relaxation mit steigender Dehnung ist hier ebenfalls zu beobachten, wobei die Summe der Relaxationsdichte auf dem Hinweg (zunehmende Dehnung) größer ist als bei abnehmender Dehnung. Abbildung 4.39 zeigt beispielhaft, dass die Relaxationsdichte mit zunehmender Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten abnimmt. Das heißt, je enger die Netzschlaufen, desto stärker reagiert das Netzwerk auf eine mechanische Einwirkung. Der Verlauf der Daten ist hier dem des maximalen Drehmoments (vgl. Kapitel 4.2.1) sehr ähnlich. Daraus lässt sich schließen, dass der Vorgang der Relaxation stark mit den klassischen Eigenschaften, wie z.B. der Härte des Materials verknüpft ist.



**Abbildung 4.39** Abhängigkeit der Relaxation bei 120% Dehnung von der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten.

Abbildung 4.40 zeigt die normierten Relaxationszeitspektren für semi-effizient vernetzte Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte. Zunächst fällt auf, dass sich insbesondere bei einer hohen Vernetzungsdichte die Spektren ab einer Dehnung von 40% kaum voneinander unterscheiden. Bei niedriger Vernetzungsdichte hingegen nimmt der Anteil der kleinen Relaxationszeiten bei höherer Dehnung ab. Es sind also zwei Einflüsse, die Dehnung und die Vernetzungsdichte, auf das Relaxationsverhalten zu beobachten. Die Vernetzungsdichte hat dabei insbesondere auf die Relaxationen bei kurzen Zeiten einen Einfluss. Unter

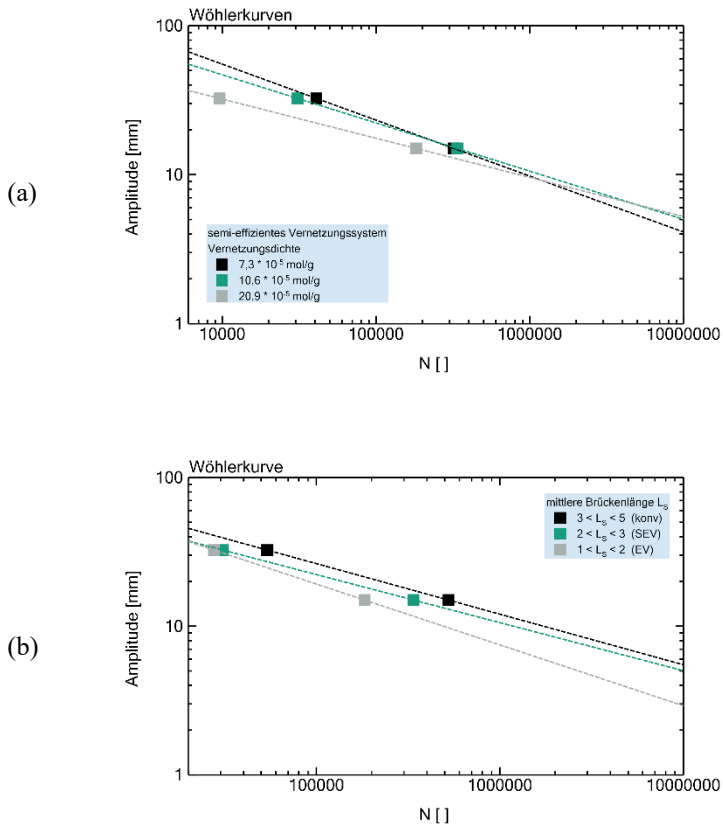
Berücksichtigung des Ergebnisses, dass die Summe der Relaxation mit steigender Vernetzungsdichte zunimmt, verschiebt sich das Relaxationszeitspektrum daher für höhere Vernetzungsdichten zu höheren Relaxationszeiten. Dies widerspricht zunächst der Erwartung, dass mit abnehmender Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten die Relaxationszeiten kürzer werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass in den niedrigen Relaxationszeiten freie Ketten oder Kettenenden sowie niedermolekulare Bestandteile, wie z.B. noch freier Schwefel oder freier Beschleuniger, einen Anteil haben. Bei geringer Vernetzung könnte beides vermehrt vorliegen und so den Anteil der kurzen Relaxationszeiten erhöhen. Bei einer starken Vernetzung hingegen ist davon auszugehen, dass weniger freie Polymerketten vorhanden sind. Die Beweglichkeit der niedermolekularen Bestandteile ist durch ein engeres Netzwerk weiter eingeschränkt sein, sodass auch diese weniger stark zur Relaxation beitragen.



**Abbildung 4.40** Normierte Relaxationszeitspektren für Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher Struktur der Schwefelbrücken; a) hohe Vernetzungsdichte; b) mittlere Vernetzungsdichte; c) niedrige Vernetzungsdichte.

## 4.2.4 Lebensdaueruntersuchungen mit Wöhlerkurven

Für eine Beurteilung der Lebensdauer unter dynamischer Belastung werden die Parameter der Wöhlerkurven (vgl. Kapitel 3.3.2) verglichen. Die Wöhlerkurven sind für ausgewählte Proben in Abbildung 4.41 dargestellt. Hierbei werden die Mittelwerte der Einzelmessungen pro Niveau sowie die dazugehörige Wöhlerkurve dargestellt. Beim Vergleich der unterschiedlichen Vernetzungsdichte ist eine Änderung der Steigung der Wöhlerkurve zu flacherer Steigung bei steigender Vernetzungsdichte zu beobachten. Eine Änderung der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten scheint hingegen eine Verschiebung der Wöhlerkurve hervorzurufen. Insgesamt sind die Unterschiede in Steigung und Verschiebung jedoch klein.



**Abbildung 4.41** Wöhlerkurven für ausgewählte Proben: a) Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. b) Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge.

## 4.3 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

Eine Beschreibung der Eigenschaften in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte und unter Berücksichtigung der Einteilung der Proben in konventionell, semi-effizient und effizient vernetzte Elastomere wie in Kapitel 4.2 kann erste Aufschlüsse über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen geben. Diese Einteilung kann jedoch nur eine grobe Orientierung der Eigenschaften unbekannter Systeme geben, da die Variationsmöglichkeiten von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge vielfältig sein können. Aus diesem Grund wird im Folgenden das in Kapitel 4.1.2 entwickelte Strukturmodell angewendet, um den Einfluss von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge auf die Eigenschaften genauer zu analysieren.

### 4.3.1 Strukturmodell zur Beschreibung der Eigenschaften

Aus dem in Kapitel 4.1.2 entwickelten Modell können vier Größen zur Beschreibung des Elastomernetzwerkes abgeleitet werden. Die Funktionalität des Netzwerkes ist mit  $f = 3$  als konstant angenommen. Lokale Unterschiede in der Vernetzung werden nicht berücksichtigt. Weiterhin wird die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$  bzw. die Vernetzungsdichte  $\nu \sim 1/M_C$  für die Beschreibung des Netzwerkes verwendet. Bei der Betrachtung als bimodales Netzwerk wird diese Größe wiederum durch die Länge der kurzen und langen Kettenabschnitte zwischen zwei Vernetzungspunkten beschrieben  $M_C = \frac{2}{3}M_P + \frac{1}{3}M_S$ . Im Folgenden soll erörtert werden, inwieweit sich die Materialeigenschaften mit diesen vier Größen  $f$ ,  $M_C$ ,  $M_P$  und  $M_S$  beschreiben lassen.

Die einfachste Möglichkeit zur Beschreibung einer Materialeigenschaft  $X$  ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs mit der Vernetzungsdichte  $\nu$  oder der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_C$ .

$$X = X_0 + A M_C \quad (4.22)$$

Dieser Ansatz wurde in Kapitel 4.2 bereits verwendet, wenn ein offensichtlich linearer Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Vernetzungsdichte besteht. Unter Berücksichtigung des erarbeiteten Netzwerkmodells ergibt sich daraus

$$X = X_0 + A \left( \frac{2}{3} M_P + \frac{1}{3} M_S \right) \quad (4.23)$$

Eigenschaften wie die Bruchdehnung erfüllen diesen Zusammenhang bereits sehr gut.

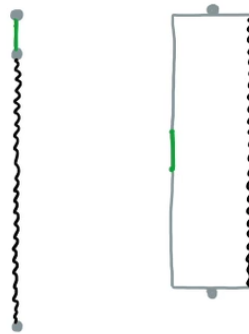
Insbesondere wenn dynamische Eigenschaften betrachtet werden, reicht diese Beschreibung allerdings nicht aus. Obwohl durch die Funktionalität des Netzwerkes mit  $f = 3$  die Anteile der langen und kurzen Ketten zwischen zwei Vernetzungspunkten festlegt, trägt die Länge der Ketten unterschiedlich stark zu der jeweiligen Materialeigenschaft bei.

Zwei Möglichkeiten den unterschiedlichen Einfluss der kurzen und langen Kettenabschnitte auf die Eigenschaften zu beschreiben, bietet der Vergleich einer Parallel- bzw. Reihenschaltung (vgl. Abbildung 4.42). Modelle für die einzelne Polymerkette werden mit diesem Ansatz bereits beschrieben (vgl. Kapitel 2.4.3). Zwei weitere Ansätze die Materialeigenschaften zu beschreiben sind daher ein additiver Ansatz

$$X = X_0 + A M_P + B M_S \quad (4.24)$$

oder ein reziproker Ansatz

$$X = X_0 + A \frac{1}{M_P} + B \frac{1}{M_S} \quad (4.25)$$



**Abbildung 4.42** Wie beeinflussen kurze und lange Ketten in einem bimodalen Netzwerk die Eigenschaften? Der Vergleich mit einer Reihen- bzw. Parallelschaltung ermöglicht einen additiven bzw. reziproken Ansatz zur Beschreibung einer Messgröße. Grün: Schwefelbrücke; Schwarz: Polymerkette.

Während der additive Ansatz davon ausgeht, dass sich die Größen  $M_P$  und  $M_S$  gegenseitig nicht beeinflussen, enthält der reziproke Ansatz ebenfalls Mischterme der einzelnen Größen. Um die Wechselwirkung in den additiven Ansatz mit einzubinden, kann hier ebenfalls ein Mischterm eingefügt werden.

$$X = X_0 + A M_P + B M_S + C M_P M_S \quad (4.26)$$

Damit stehen vier unterschiedliche mathematische Modelle (Tabelle 4.1) zur Verfügung, um die Eigenschaften in Abhängigkeit der Struktur zu beschreiben. In den folgenden Kapiteln werden diese Modelle auf die Messgrößen angewandt und diskutiert.

**Tabelle 4.1** Vier mathematische Modelle, die die Eigenschaften von Elastomeren in Abhängigkeit der Strukturparameter beschreiben sollen.

Modell I (linear)	$X = X_0 + A M_C$	(4.27)
Modell II (additiv)	$X = X_0 + A M_P + B M_S$	(4.28)
Modell III (reziprok)	$X = X_0 + A \frac{1}{M_P} + B \frac{1}{M_S}$	(4.29)
Modell IV (mit WW-Term)	$X = X_0 + A M_P + B M_S + C M_P M_S$	(4.30)

### 4.3.2 Anwendung des Strukturmodells zur Beschreibung der Eigenschaften

Ein Maß, welches die Fit-Genauigkeit einer Funktion zu den Daten beschreibt, ist der Determinationskoeffizient  $R^2$ . Dieser beschreibt die Abweichung der Daten von der gewählten Funktion und liegt zwischen 0 und 1. Dabei beschreibt 1 eine Funktion durch alle Messpunkte und damit die höchste Genauigkeit. Eine erste Orientierung, wie gut die Messdaten mit den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Funktionen dargestellt werden, liefert daher ein Vergleich von  $R^2$ . Die Werte hierzu finden sich in Tabelle 4.2. Zur besseren Übersicht sind die besonders gut passenden Funktionen grün markiert.

Anhand dieser Tabelle ist zunächst ersichtlich, dass einige Eigenschaften wie die Shore-Härte und der statische Modul bereits gut mit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten beschrieben werden kann. Für die Beschreibung dieser Größen kann die Schwefelbrückenlänge unberücksichtigt bleiben. Ein Großteil der mechanischen Eigenschaften wird jedoch von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge beeinflusst, sodass insbesondere der additive Ansatz mit Wechselwirkungsterm eine genauere Beschreibung liefert. Für Größen wie die Glasübergangstemperatur oder die Bruchspannung scheinen alle untersuchten Modelle keine gute Beschreibung zu liefern. Die Gründe hierfür könnten wie im Falle des Glasübergangs in einem hohen Fehler der Messwerte bei gleichzeitig geringen Unterschied der Messwerte liegen. Im Falle der Bruchspannung ist davon auszugehen, dass

neben der Struktur weitere Faktoren den Messwert beeinflussen, sodass die ausgewählten Funktionen nicht ausreichen.

**Tabelle 4.2**  $R^2$  zur Bestimmung der Genauigkeit der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften mit unterschiedlichen mathematischen Ansätzen aus Gleichung (4.22) bis (4.26).

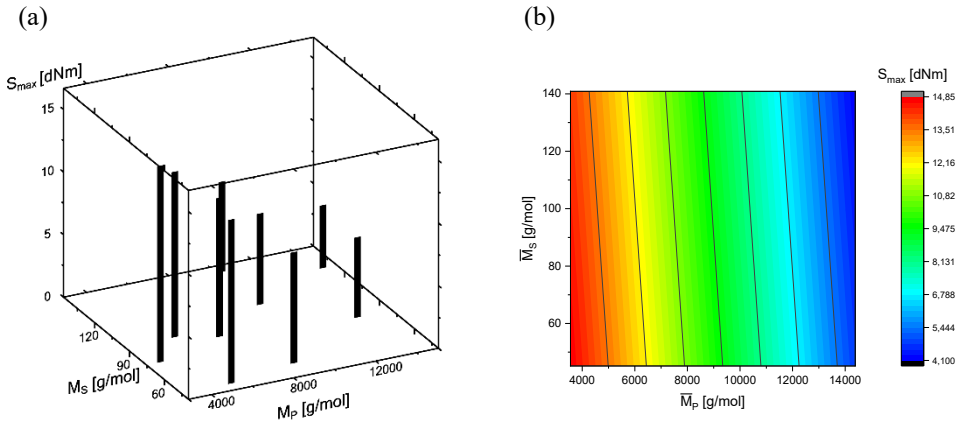
Modell	I (linear)	II (additiv)	III (reziprok)	IV (mit WW-Term)
$S_{max}$ [dNm]	0,94	0,93	0,93	0,92
Härte [ $^{\circ}$ ShA]	0,97	0,96	0,87	0,97
DVR [%]	0,51	0,88	0,67	0,94
$T_g$ [ $^{\circ}$ C]	0,40	0,67	0,68	0,69
$E'$ 20 $^{\circ}$ C/1Hz [MPa]	0,27	0,88	0,78	0,87
$\varepsilon$ [%]	0,79	0,77	0,98	0,79
$\sigma$ [MPa]	-	-	-	0,06
$E$ (stufen ZV) [MPa]	0,93	0,92	0,87	0,91
$A$ (Summe)	0,93	0,93	0,94	0,92
$A$ (100ms) [%]	0,55	0,75	0,51	0,76
$k$	0,22	0,30	0,61	0,39
$\sigma_k$	0,17	0,62	0,40	0,81
$N$ bei $A=32\text{mm}$	0,68	0,77	0,57	0,92
$N$ bei $A=15\text{mm}$	0,42	0,56	0,35	0,80

Im Folgenden werden nun abschließend noch einmal die einzelnen Eigenschaften in Abhängigkeit der Struktur betrachtet. Dabei werden die mathematischen Modelle angewandt und so Struktur-Eigenschaftsbeziehungen abgeleitet.

### Maximales Drehmoment und Shore-Härte

Die Beschreibung mittels eines bimodalen Ansatzes bietet im Falle des maximalen Drehmoments keine Verbesserung der Genauigkeit. Dennoch wird die Abhängigkeit des maximalen Drehmoments von der Beschreibung als bimodales Netzwerk bei der Betrachtung des Ebenenfits, welcher in Abbildung 4.43 abgebildet ist, deutlich. Je höher die Vernetzungsdichte, das heißt, je kleiner die mittlere Polymerkettenlänge zwischen zwei

Vernetzungspunkten, desto höher ist ebenfalls das Drehmoment. Die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten hat insbesondere im Bereich des Versuchsplans nur einen geringeren Einfluss auf das maximale Drehmoment. Grund hierfür ist vermutlich die Tatsache, dass die mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten groß ist und die Erweiterung dieser durch einzelne Schwefelatome in der Netzwerkschleife nicht ins Gewicht fällt. Das Hinzufügen von Vernetzungspunkten im Netzwerk dagegen, führt zu einer Verringerung der Netzschlaufenweite und kann zu zusätzlichen nicht lösbaren Verschlaufungen führen. Wie bei einer Abnahme der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten führt auch eine Verkürzung der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten zu einer Verhärtung und damit zu einem höheren maximalen Drehmoment.

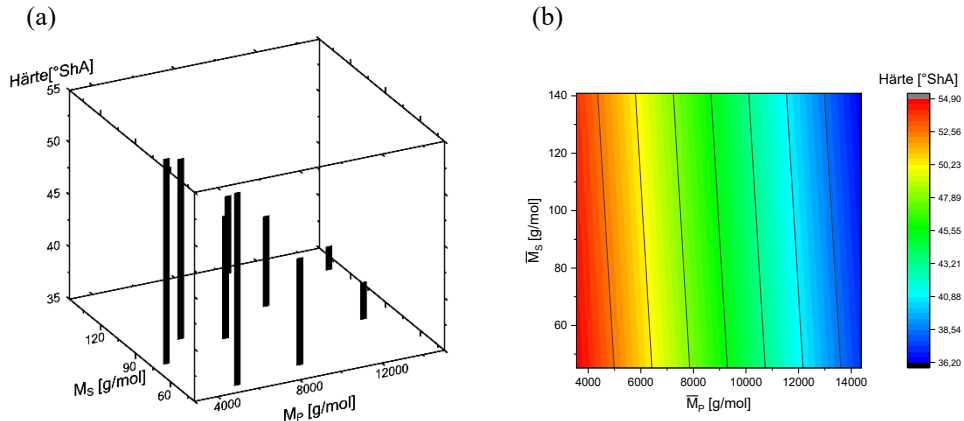


**Abbildung 4.43** Abhängigkeit des maximalen Drehmoments von der mittleren Polymerkettenlänge und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten des bimodalen Netzwerkes (a); Beschreibung des maximalen Drehmoments mittels eines additiven Ansatzes (b).

Lediglich die Beschreibung mittels des reziproken Ansatzes liefert für die Shore-Härte eine schlechtere Beschreibung. Es ist demnach davon auszugehen, dass sich die Kettenlängen eines bimodalen Netzwerkes auch in diesem Fall additiv verhalten.

Die Abhängigkeit der Härte von der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten ist wie die Beschreibung mittels des additiven Ansatzes in Abbildung 4.44

dargestellt. Die Härte nimmt mit kleiner werdender Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten zu. Bei dem direkten Vergleich zweier Proben mit ähnlicher Polymerkettenlänge aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge fällt auf, das Proben mit kürzeren Schwefelbrücken härter sind.



**Abbildung 4.44** Shore-Härte in Abhängigkeit der Struktur; je kürzer die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto härter ist das Material (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b).

### Druckverformungsrest

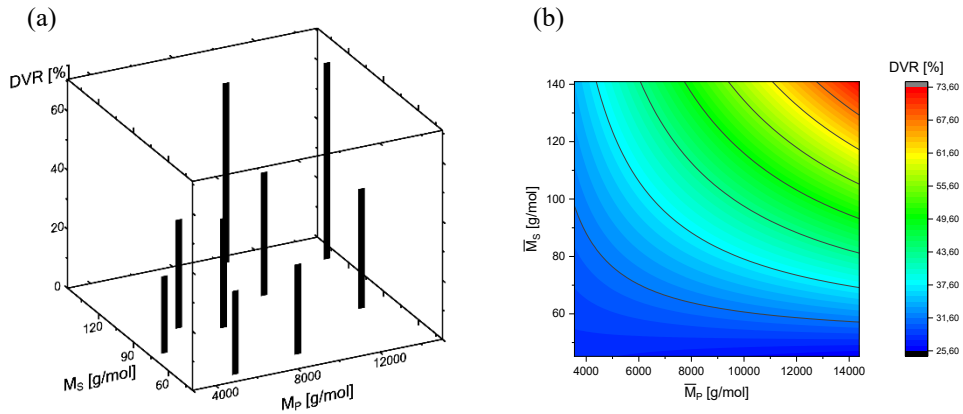
Für den Druckverformungsrest liefert entsprechend der Annahme die Betrachtung beider Strukturgrößen eine höhere Genauigkeit. Hierbei liefert der additive Ansatz eine bessere Genauigkeit als der reziproke Ansatz. Wird ein Wechselwirkungsterm ergänzt, steigt die Genauigkeit weiter. Die Berücksichtigung des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Druckverformungsrest und Vernetzungsdichte könnte die Vorhersage des Druckverformungsrestes weiter verbessern.

Eine Beschreibung des Druckverformungsrests in Abhängigkeit der Struktur ist also nur möglich, wenn sowohl die Vernetzungsdichte als auch die Schwefelbrückenstruktur berücksichtigt werden. Bei Elastomeren mit niedrigerer Vernetzungsdichte wird davon ausgegangen, dass die Fähigkeit zur Nachvernetzung höher ist. Die Abnahme des Druckverformungsrests mit zunehmender Vernetzungsdichte lässt sich mit der Fließfähigkeit

bzw. Verformbarkeit des Elastomers begründen. Mit höherer Vernetzungsdichte ist die irreversible Verformbarkeit des Materials eingeschränkt [11, 52]. Zusätzlich besteht bei unvollständig vernetzten Materialien die Möglichkeit zur Nachvernetzung, welche sich ebenfalls negativ auf den Druckverformungsrest auswirkt. Da in dieser Arbeit die Materialien bis zu einem technischen Vernetzungsgrad von 100% vernetzt wurden, sollte der Anteil der Nachvernetzung aufgrund von frei vorhandenem Schwefel möglichst gering gehalten werden. Die Fähigkeit der Nachvernetzung ist jedoch ebenfalls von der mittleren Schwefelbrückenlänge abhängig. Hier ist eine Umstrukturierung möglich. Dabei werden längere Schwefelbrücken in kürzere umgewandelt, sodass mit dem frei werdenden Schwefel neue Brücken gebildet werden können.

Im Gegensatz zur Härte und dem maximalen Drehmoment ist also zusätzlich zur Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten eine Abhängigkeit von der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten beobachten (vgl. Abbildung 4.45). Eine längere mittlere Schwefelbrückenlänge führt zu einem höheren Druckverformungsrest, da mehr Brücken für eine Nachvernetzung und Umstrukturierung zur Verfügung stehen. Aus dieser Beobachtung resultiert, dass konventionell vernetzte Elastomere, welche im Mittel längere Schwefelbrücken besitzen, einen höheren Druckverformungsrest besitzen. Hier besteht die Möglichkeit einer Umstrukturierung während des Versuchs. Die neu entstandenen, dann kürzeren Schwefelbrücken, verhindern einen Rückgang des Elastomers in seine ursprüngliche Form. Effizient vernetzte Systeme hingegen besitzen bereits nach dem Vulkanisationsprozess überwiegend monosulfidische Schwefelbrücken. Eine Umstrukturierung und die damit verbundene Entstehung neuer Brücken sind damit nur in sehr geringem Maße möglich, sodass der Druckverformungsrest niedrig bleibt.

Durch die Ergänzung der Beschreibung durch einen Wechselwirkungsterm wirkt sich die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten zusätzlich abhängig von der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten unterschiedlich stark auf den Druckverformungsrest aus. Ist die mittlere Polymermasse zwischen zwei Vernetzungspunkten klein, d.h. die Vernetzungsdichte hoch, so hat die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten weniger Einfluss als bei niedriger Vernetzungsdichte. Eine mögliche Ursache ist, dass durch die höhere Vernetzungsdichte neben weniger verfügbarem Schwefel zur Umvernetzung auch eine geringere Anzahl an Doppelbindungen der Polymerkette für die Umvernetzung zur Verfügung steht.

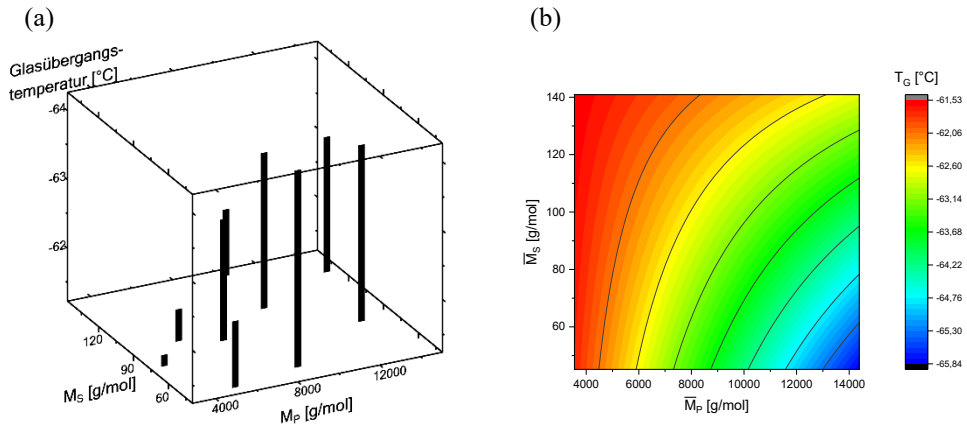


**Abbildung 4.45** Druckverformungsrest in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist der Druckverformungsrest (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).

### Glasübergang und dynamischer Modul

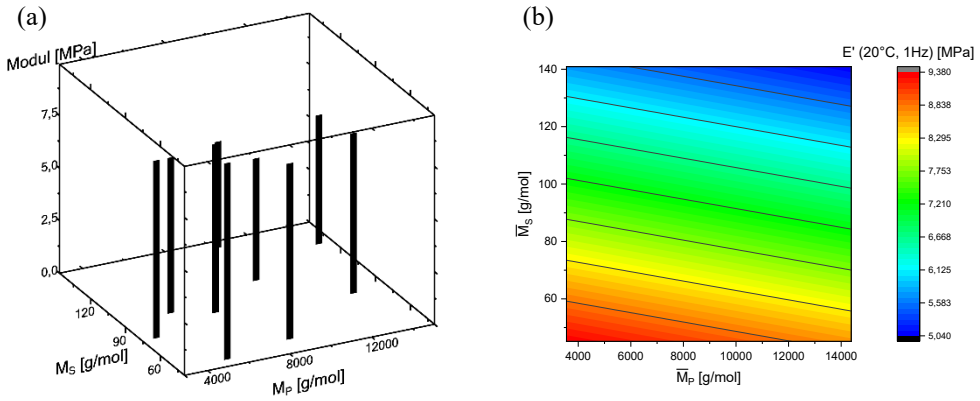
Ebenso wie beim Druckverformungsrest stellt sich die Frage, ob durch die Berücksichtigung der Bimodalität des Netzwerkes die Beschreibung der Glasübergangstemperatur verbessert werden kann. Vergleich man die unterschiedlichen mathematischen Ansätze kann durch die Berücksichtigung der Schwefelbrückenlänge die Beschreibung zwar verbessert werden. Dennoch ist die Genauigkeit der Beschreibung keinesfalls gut. Eine mögliche Ursache für die geringe Genauigkeit könnte sein, dass die gemessenen Unterschiede in der Glasübergangstemperatur sich nur im Bereich von ca.  $5^\circ\text{C}$  unterscheiden und somit im Bereich der Messgenauigkeit der Methode liegen.

Betrachtet man die Abhängigkeit des Glasübergangs von der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, so ist die starke Abnahme der Glasübergangstemperatur mit zunehmender Polymerkettenlänge ebenfalls erkennbar. Zusätzlich können kürzere Schwefelbrücken zu einer geringeren Kettenbeweglichkeit führen, wodurch diese ebenfalls einen Einfluss hat. Der Effekt ist jedoch deutlich kleiner als der Einfluss der Vernetzungsdichte.



**Abbildung 4.46** Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist der Glasübergangstemperatur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).

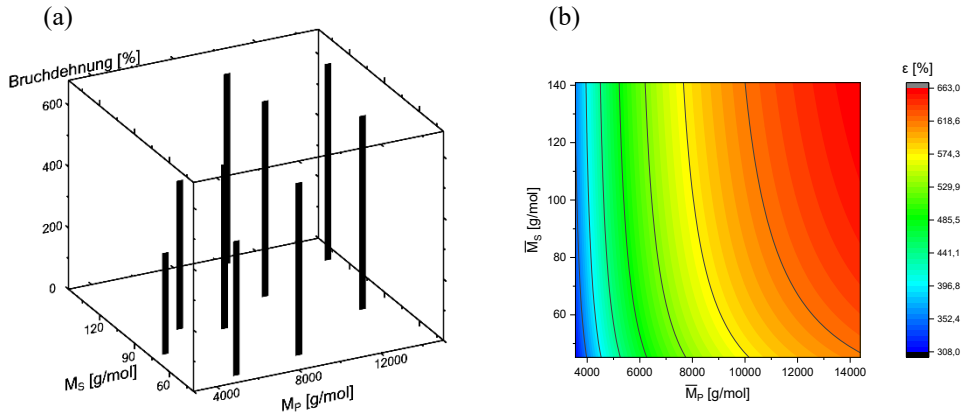
Betrachtet man die Ebenenanpassung in Abbildung 4.47 zeigt sich, dass eine geringere mittlere Schwefelbrückenlänge den Speichermodul erhöht. Interessant ist, dass im Gegensatz zur Glasübergangstemperatur die Abhängigkeit des Moduls von der mittleren Schwefelbrückenlänge größer ist als die Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte. Während mit höherer Vernetzungsdichte der Modul durch die engmaschigere Vernetzung etwas steigt, sorgen längere Schwefelbrücken für mehr Beweglichkeit des Netzwerkes. Dadurch sinkt der dynamische Modul.



**Abbildung 4.47** Speicheranteil des E-Moduls in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto geringer ist der Modul (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b).

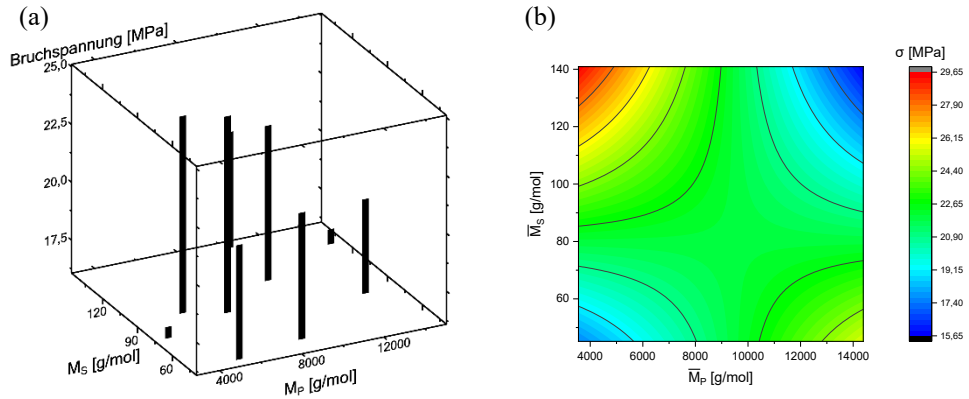
### Bruchdehnung und Bruchspannung

Eine dreidimensionale Darstellung der aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm berechneten Kenngröße der Bruchdehnung (Abbildung 4.48) ermöglicht eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten. Für die Bruchdehnung zeigt der inverse Ansatz zur Beschreibung die beste Genauigkeit. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass die kurzen Schwefelbrücken bei der Größe der Bruchdehnung einen größeren Einfluss haben. Durch die kurzen Ketten wird die Beweglichkeit stark eingeschränkt. Je länger die Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten sind, desto größer wird der Einfluss der kurzen Schwefelbrücken zwischen zwei Vernetzungspunkten.



**Abbildung 4.48** Bruchdehnung in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist die Bruchdehnung (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).

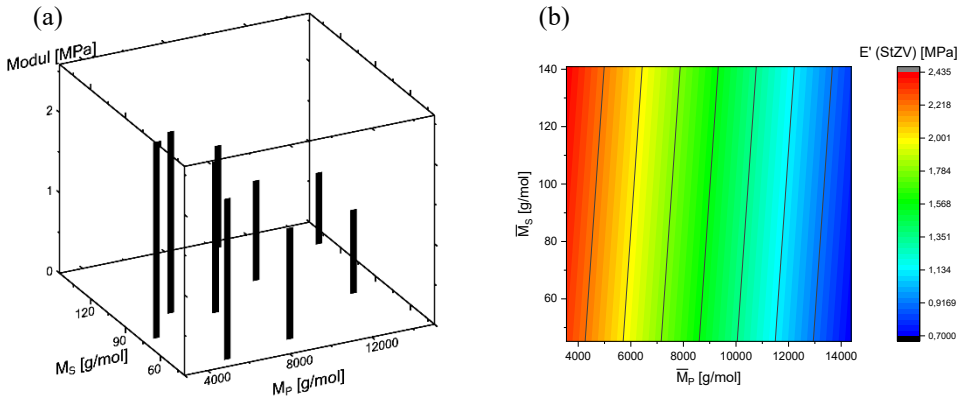
Die Bruchspannung in Abhängigkeit des bimodalen Netzwerkes ist in Abbildung 4.49 aufgetragen. Eine Beschreibung mittels der vorgestellten mathematischen Modelle ist in diesem Fall jedoch nicht möglich. Zur Verbesserung der Beschreibung müsste ein erweiterter Ansatz verwendet werden, der Terme quadratischer Ordnung oder höher berücksichtigt. Dennoch lässt sich anhand der Abbildung vermuten, dass es für die Bruchspannung eine optimale Struktur des bimodalen Netzwerkes gibt.



**Abbildung 4.49** Bruchspannung in Abhängigkeit der Struktur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben und zeigt ein Maximum (b).

### Statischer Modul aus stufenweisen Zugversuchen

In Abbildung 4.50 ist der statische Modul in Abhängigkeit der mittleren Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten gezeigt. Je kleiner die Polymerkettenlänge, desto größer ist der Modul. Die mittlere Schwefelbrückenlänge dagegen hat einen geringeren Einfluss auf den Modul der stufenweisen Zugversuche. Der aus den stufenweisen Zugversuchen errechnete Modul ist damit, im Gegensatz zum dynamischen Modul aus der DMA, stärker von der Vernetzungsdichte abhängig als von der mittleren Schwefelbrückenlänge.

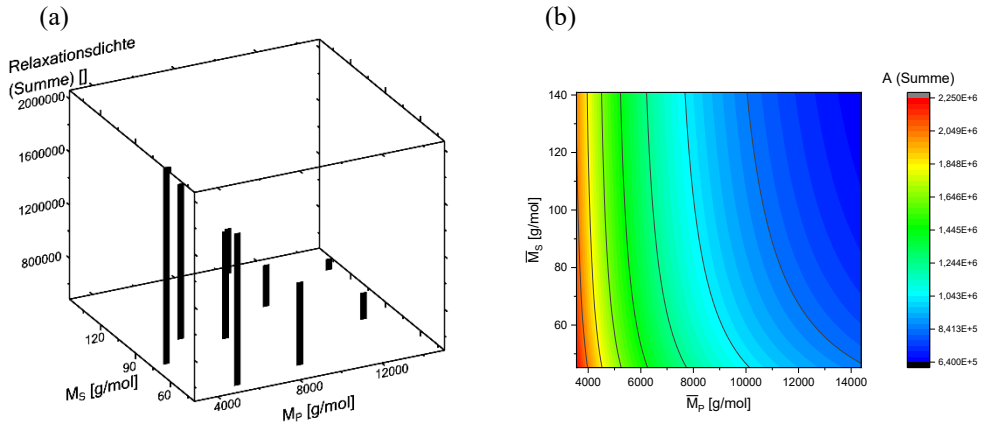


**Abbildung 4.50** Modul der stufenweisen Zugversuche in Abhängigkeit der Struktur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b).

## Relaxation

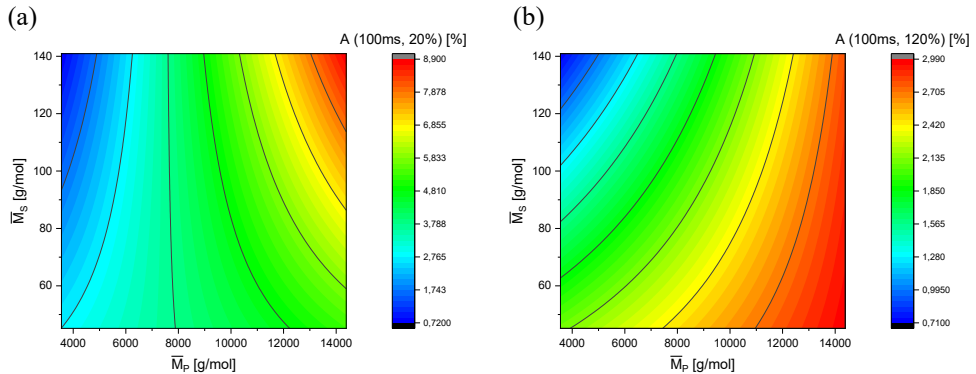
Der Unterschied der Relaxationsdichte für verschiedene Proben wird mit höherer Dehnung größer. Um Unterschiede der Proben darzustellen, wird daher im Folgenden zunächst ausschließlich die Relaxation bei einer Dehnung von 120% verglichen. Abbildung 4.51 zeigt die Summe der Relaxationsdichten in Abhängigkeit der mittleren Polymerkettenlänge und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten.

Ebenso wie bei dem maximalen Drehmoment und dem statischen Modul der stufenweisen Zugversuche lässt sich die Relaxation mit den angenommenen mathematischen Modellen gut beschreiben. Die beste Genauigkeit bietet der inverse Ansatz. Dies ist für die Bruchdehnung ebenfalls der Fall. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass sowohl die Relaxation als auch die Bruchdehnung stark von der Fähigkeit der Polymerketten sich zu strecken und aneinander abzugleiten abhängt. Für längere Ketten ist der Relaxationsprozess geringer, d.h. sie liegen nach Belastung in einem entspannteren Zustand vor. Für die Bruchdehnung bedeutet das, dass weniger Relaxationsprozesse abgeschlossen werden müssen, die Ketten der Bewegung also leichter folgen können. Während die Verkürzung der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungspunkten die Beweglichkeit und die Fähigkeit einer Belastung zu Folgen offensichtlich einschränkt, nimmt der Einfluss der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten mit zunehmender Polymerkettenlänge zu.



**Abbildung 4.51** Die Summe der Relaxationsdichte in Abhängigkeit der Struktur; je kürzer die mittlere Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist die Relaxationsdichte (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).

Betrachtet man die Relaxationsdichte für die ausgewählten Relaxationszeiten von 100 ms (kürzeste Relaxationszeit) und 10000 s (längste Relaxationszeit) ist eine Zunahme der Relaxationsdichte mit zunehmender Vernetzungsdichte ähnlich wie bei der Summe der Relaxationsdichten zu beobachten. Durch die Zunahme der Summe der Relaxationsdichte mit steigender Vernetzungsdichte ist anhand der Absolutwerte der Relaxationsdichten für unterschiedliche Relaxationszeiten keine Änderung des Relaxationsspektrums zu erkennen. Um zu beobachten, ob sich das Spektrum der Relaxationszeiten verschiebt, werden daher die prozentualen Anteile der Relaxationszeiten am Spektrum betrachtet.



**Abbildung 4.52** Die Beschreibung der prozentualen Anteile der Relaxationsdichte der Relaxationszeit von 100 ms für eine Dehnung von 20 % (a) und 120 % (b) erfolgt mittels eines additiven Ansatzes mit Wechselwirkungsterm.

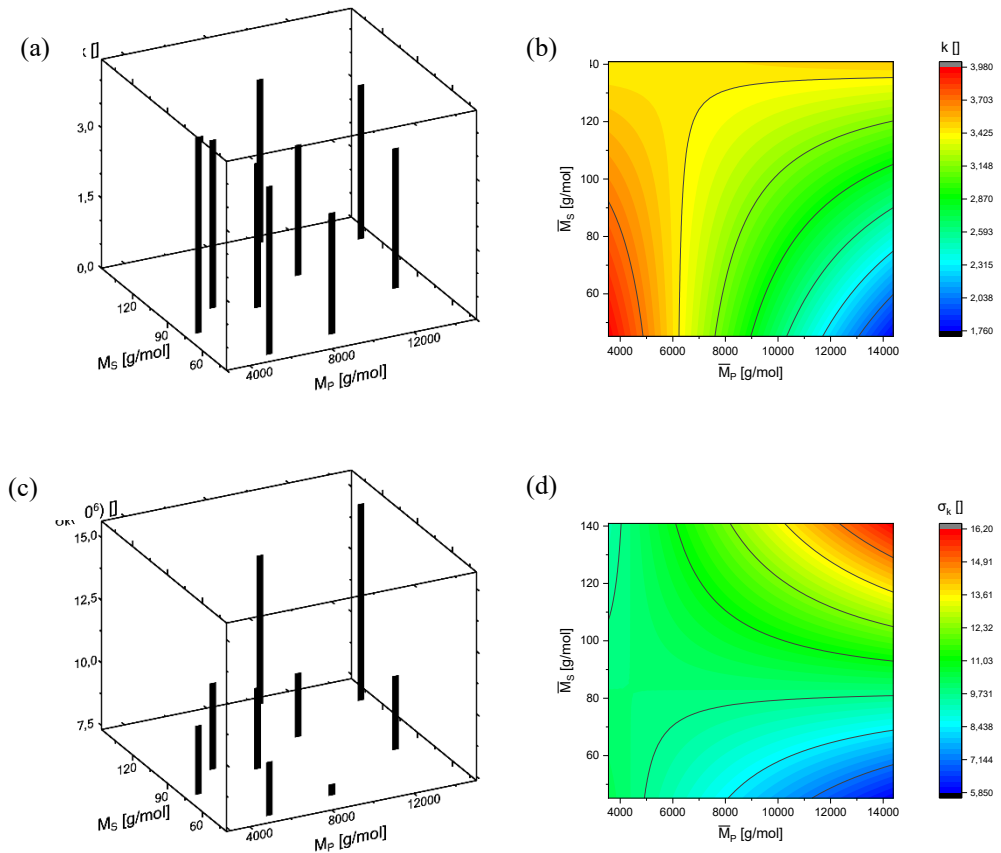
Die Abhängigkeit der kleinen Relaxationszeiten von der Struktur wird ebenfalls in der Ebenenanpassung (Additiv mit Wechselwirkungsterm) deutlich. In Abbildung 4.52 sind die Ebenen für den Anteil der kleinste Relaxationszeit (100 ms) für die ausgewählten Dehnungen von 20% und 120% dargestellt. Für beide Dehnungen gilt, je länger die mittlere Polymerkettenlänge, desto höher ist der Anteil kurzer Relaxationszeiten. Dies bestätigt die Begründung höherer Beweglichkeit niedermolekularer Anteile durch eine weitere Maschenweite. Besonders bei einer Dehnung von 20% nimmt der Einfluss der mittleren Polymerkettenlänge mit zunehmender mittlerer Länge der Schwefelbrücken zu. Auch hier kann argumentiert werden, dass die Beweglichkeit des Netzwerkes durch längere Schwefelbrücken zunimmt. Bei einer Dehnung von 120% liegen die Werte der Anteile der kurzen Relaxationszeit deutlich näher aneinander. Dies erklärt die zunehmende Ungenauigkeit der Ebenenanpassung. Es ist davon auszugehen, dass mit zunehmender Dehnung die Beweglichkeit des Netzwerkes weiter abnimmt. Bei vollständig gestreckten Ketten ist unabhängig von der Kettenlänge kein Unterschied in der Relaxation zu erwarten. Bei hoher Relaxationszeit (10000 s) sind kaum Unterschiede der Relaxationsdichte in Abhängigkeit der Struktur zu beobachten. Eine Ebenenanpassung führt in diesem Fall zu keiner ausreichenden Beschreibung. Daher kann davon ausgegangen werden, dass eine Zunahme der Summe der Relaxationsdichte bei Streckung sich in gleichem Maße auf die Kettenrelaxation auswirkt.

### Lebensdauer

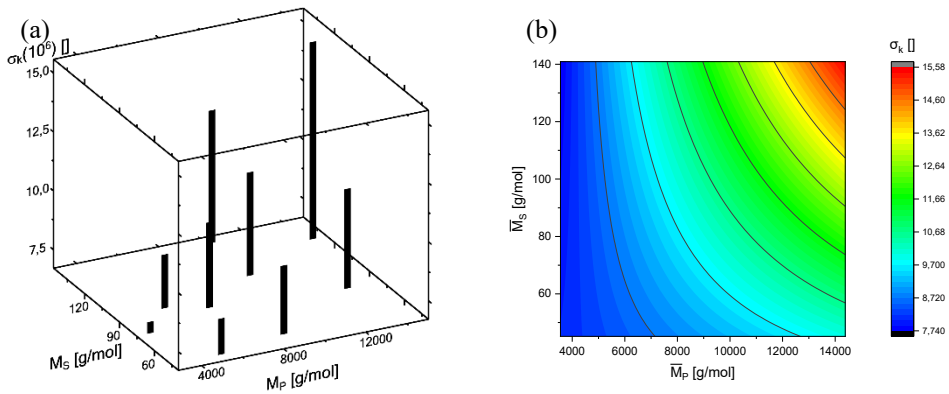
In Abbildung 4.53 links ist die Steigung der Wöhlerkurve in Abhängigkeit Strukturparameter zu sehen. Die Unterschiede in der Steigung sind jedoch sehr gering. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Steigung nahezu konstant ist und die Netzwerkstruktur nur einen geringen Einfluss auf die Steigung hat. Eine leichte Tendenz zunehmender Steigung ist mit höherer Vernetzungsdichte zu erkennen. Eine Vermutung könnte hier sein, dass der Unterschied in der Lebensdauer bei unterschiedlich großer Belastung bei hoher Vernetzungsdichte größer ist, da die höhere Zahl der Netzknoten die Beweglichkeit stärker beeinflusst.

Ebenso ist in Abbildung 4.53 rechts der Aufpunkt der Wöhlerline gezeigt. Hier wird die Amplitude gewählt, die einer Schwingspielzahl von  $10^6$  entspricht. Insbesondere bei niedrigen Amplituden also vielen Zyklen bis zum Bruch liegen die Wöhlerkurven sehr nah beieinander. Deswegen lässt sich hier eine Tendenz zu höheren Amplituden mit steigender Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten beschreiben. Die benötigte Amplitude für eine Lebensdauer von  $10^6$  Zyklen ist für Proben mit einer niedrigen Vernetzungsdichte und langen Schwefelbrücken höher, da die Beweglichkeit des Materials zunimmt und der Auslenkung besser folgen kann.

Die Genauigkeit der Vorhersage der Amplitude bei einer Schwingspielzahl von  $10^6$   $\sigma_k$  kann verbessert werden, wenn die Annahme getroffen wird, dass die Steigung der Wöhlerkurve für alle Proben gleich ist und eine Veränderung der Struktur nur zu einer Verschiebung der Wöhlerkurve führt. Hierfür wird eine aus allen Wöhlerkurven gemittelte Steigung mit  $k = 3,3$  gewählt. Infolgedessen ändern sich ebenfalls die Werte für  $\sigma_k$ , welche in Abbildung 4.54 dargestellt sind. Für eine Schwingspielzahl von  $10^6$  muss bei längeren Ketten zwischen zwei Vernetzungspunkten eine höhere Amplitude aufgewendet werden. Dies wird ebenfalls auf die Fähigkeit der Streckung der Ketten zurückgeführt.

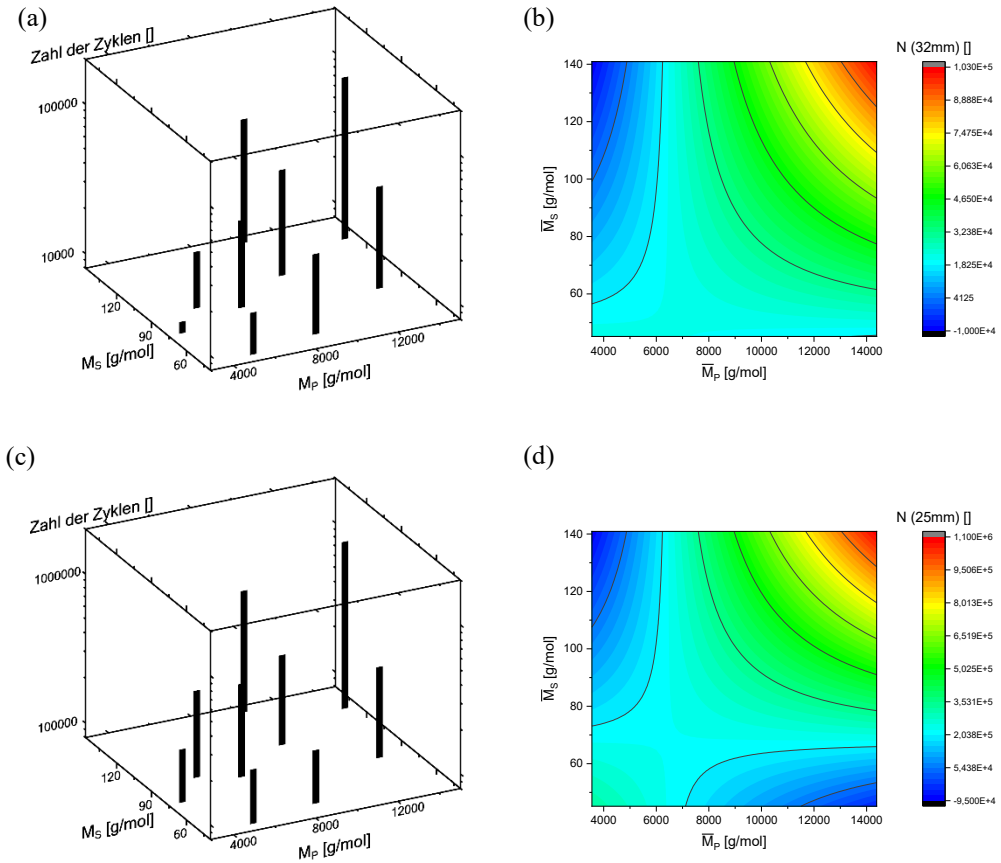


**Abbildung 4.53** Die Abhängigkeit der Steigung der Wöhlerkurve  $k$  von der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (a) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b); Die Abhängigkeit des Aufpunkts der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (c) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (d).



**Abbildung 4.54** Die Abhängigkeit des korrigierten Aufpunkts mit konstanter Steigung  $k$  der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (a) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).

Betrachtet man hingegen die Lebensdauer der einzelnen Lastniveaus, nimmt diese mit zunehmender Vernetzungsdichte ab. Zusätzlich ist die Zahl der Zyklen bis zum Bruch abhängig von der Dehnung (dem Lastniveau) der Proben. Abbildung 4.55 zeigt die Lebensdauer für die Amplituden von ca. 15 mm (a und b) und ca. 32,5 mm (c und d). Die Abhängigkeit der Lebensdauerzyklen von der mittleren Polymer- und Schwefelkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten unterscheidet sich bei beiden untersuchten Dehnungen nur gering. Aufgrund der geringen Variation in der Steigung der Wählerkurven ist dies zu erwarten. Wie zu erwarten, führt eine geringe Vernetzungsdichte und eine lange mittlere Schwefelbrückenlänge zu einer besonders langen Lebensdauer. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass konventionell vernetzte Systeme, welche hauptsächlich polysulfidische Brücken besitzen (vgl. Kapitel 4.1.1) eine höhere mechanische Lebensdauer aufweisen. Effizient vernetzte Systeme dagegen besitzen hauptsächlich monosulfidische Brücken (vgl. Kapitel 4.1.1), was die mechanische Lebensdauer dieser Elastomere verkürzt. Mit einer Zunahme der Vernetzungsdichte, also einer Verengung der Maschenweite, ist zusätzlich zu erwarten, dass sich Polymerketten früher strecken und Verschlaufungen die Beweglichkeit des Materials einschränken. In der Folge kann das Material bei höheren Dehnungen, wie es bei den hier gewählten Amplituden der Fall ist, nicht mitbewegen, was zu einem früheren Versagen führt.



**Abbildung 4.55** Die Zahl der Zyklen in den Lebensdauerversuchen steigt mit zunehmender Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten an; für beide Amplituden (15 mm (a) und 32 mm (c)) wird der additive Ansatz mit Wechselwirkungsterm zur Beschreibung verwendet ((b) bzw. (d)).

# 5 Ausblick – Anwendung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen auf weitere Forschungsthemen

Die Betrachtung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in einem Umfang wie in Kapitel 4 ermöglichen eine detaillierte Beschreibung des Elastomers. Nun stellt sich die Frage, wie dieses Materialwissen genutzt werden kann. Hierfür sollen im Folgenden zwei Beispiele genannt werden.

Wie in Kapitel 4 beschrieben, können durch die Variation des Vernetzungssystems große Unterschiede in der Netzwerkstruktur (Vernetzungsdichte und mittlere Schwefelbrückenlänge) und damit in den Eigenschaften des Materials erzeugt werden. Zusätzlich beeinflussen auch die Verarbeitungsbedingungen die resultierende Struktur sowie die Eigenschaften. In den bisherigen Betrachtungen wurde der Herstellungsprozess der Materialien identisch durchgeführt, um Einflüsse auf die Formulierung zurückzuführen. Insbesondere die Vernetzungstemperatur sowie die Vernetzungsdauer im Herstellungsprozess beeinflussen Struktur und Eigenschaften. Um einen Ausblick auf den Einfluss von Vernetzungsdauer und -temperatur auf die Eigenschaften zu geben, werden in Kapitel 5.1 stichprobenartige Versuche in stark reduziertem Umfang an einer einzelnen Mischung diskutiert. Eine genaue Kenntnis des Einflusses der Produktionsbedingungen kann nicht nur zur Materialoptimierung beitragen, sondern ebenfalls zu einer (energetischen) Optimierung des Produktionsprozesses.

In Kapitel 5.2 wird ein Ausblick auf die Lebensdauer unter zyklischer Belastung gegeben, welche insbesondere für dynamische Anwendungen wie zum Beispiel Motorlager eine große Rolle spielen. Da Lebensdaueruntersuchungen mit zyklischen Schwingfestigkeitsprüfungen in der Regel sehr zeitaufwändig sind, wird nach kürzeren oder einfacheren Methoden gesucht, um die Lebensdauer abschätzen zu können. Eine Vorhersage der Lebensdauer in einem dynamischen Experiment durch Messwerte aus anderen Experimenten ist jedoch schwierig.

Die systematische Durchführung der Experimente aus dem Kapitel 4 und der Vergleich in Bezug auf die Vernetzungsstruktur könnte eine Methode oder Kombination aus Methoden zur Abschätzung der Lebensdauer bereitstellen. Hierfür werden die Ergebnisse der Charakterisierung miteinander verglichen.

## 5.1 Einfluss von Vernetzungstemperatur und -zeit

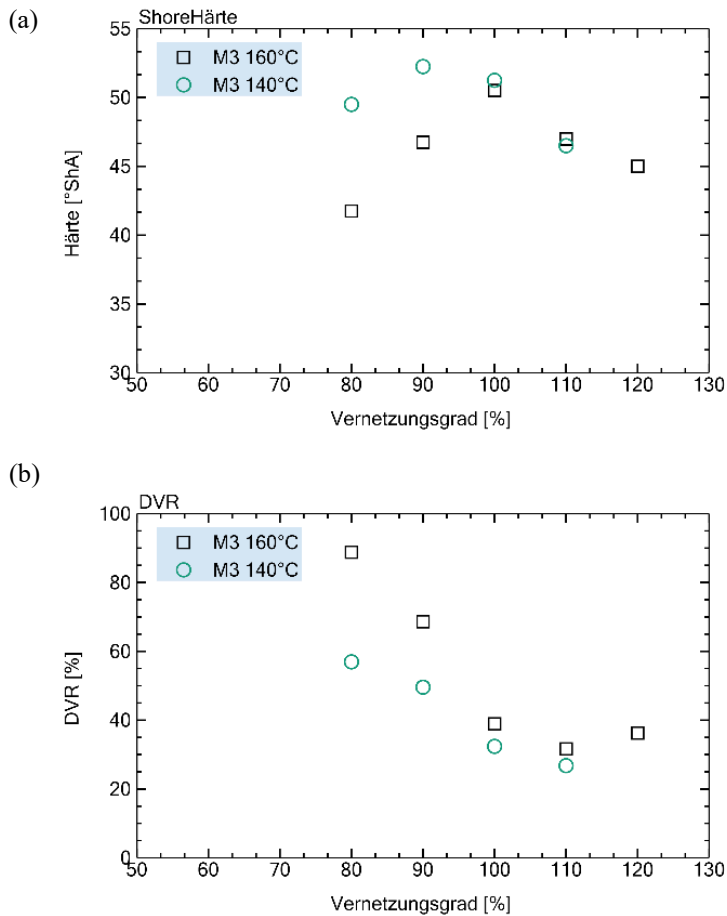
Um den Einfluss der Vulkanisationstemperatur und der Vulkanisationszeit zu untersuchen, wird die Modellmischung mit einem Schwefelanteil von  $\Phi_S = 2 \text{ phr}$  und einem Beschleunigeranteil von  $\Phi_B = 2 \text{ phr}$  gewählt. Die Mischung wird in klassischer Mischreihenfolge (vgl. Kapitel 3.1.2) hergestellt und bei den Temperaturen von  $140^\circ\text{C}$  sowie  $160^\circ\text{C}$  vernetzt. Durch die Wahl von unterschiedlichen Vulkanisationsdauern wird der technische Vernetzungsgrad (80%, 90%, 100%, sowie 90% und 80% in Übervernetzung) eingestellt. Die unterschiedlichen Vulkanisationstemperaturen führen zu einer unterschiedlichen Länge der Schwefelbrücken, sodass die Netzknotenstruktur ebenfalls geändert wird [120]. Um eine Nachvernetzung der untervernetzten Proben zu verringern, wird die Lagerzeit der fertigen Elastomere möglichst kurz und konstant vor der jeweiligen Charakterisierungsmethode gehalten. Im folgenden Kapitel soll daher diskutiert werden, wie unterschiedliche Vulkanisationstemperaturen und Vulkanisationsdauern sich auf die Eigenschaften des Elastomers auswirken [66, 68, 71, 87, 94].

### Shore-Härte und Druckverformungsrest

Die Shore-Härte ist in Abbildung 5.1 a) in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades gezeigt. Aufgrund der Vernetzungsreaktion (vgl. Kapitel 2.3) ist zu erwarten, dass die Vernetzungsdichte zunächst mit zunehmendem technischen Vernetzungsgrad zunimmt und in der Reversion durch den Abbau von Schwefelbrücken wieder abnimmt. Da die Härte in der Formulierungsvariation vor allem eine Abhängigkeit der Vernetzungsdichte zeigt, ist zu vermuten, dass die Abhängigkeit der Härte mit dem technischen Vernetzungsgrad ähnlich ist. Wie zu erwarten, nimmt daher die Härte mit steigendem Vernetzungsgrad zu und mit fortschreitender Reversion wieder ab. Besonders interessant ist der Vergleich der Auswirkungen der unterschiedlichen Vulkanisationstemperaturen. Bei unvollständig vernetzten Proben ist ein Unterschied in der Härte abhängig von der Vulkanisationstemperatur zu sehen. Ist die Probe vollständig vernetzt oder bereits in Reversion, hat die Vulkanisationstemperatur keinen Einfluss mehr. Die Härte ist bei unvollständig vernetzten

Proben und einer Vernetzungstemperatur von 140°C größer als bei einer Temperatur von 160°C. Der Unterschied könnte durch eine unterschiedliche Vernetzungsstruktur hervorgerufen werden. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Formulierungsvariation legt nahe, dass bei niedrigerer Vernetzungstemperatur eine höhere Vernetzungsdichte entsteht. Das bedeutet, dass trotz der niedrigeren Temperatur mehr polysulfidische Brücken in monosulfidische Brücken umgewandelt wurden oder insgesamt eine höhere Vernetzungsdichte vorliegt. Grund für die höhere Umwandlung in monosulfidische Brücken könnte die längere Vulkanisationszeit bis zu dem gewünschten technischen Vernetzungsgrad sein.

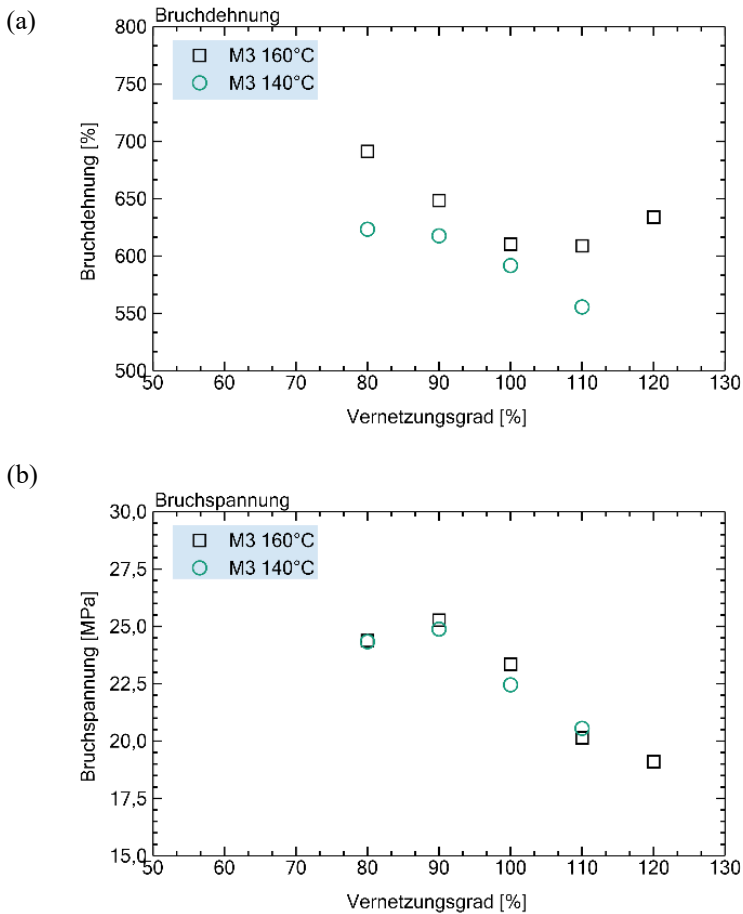
Die Ergebnisse der Messung des Druckverformungsrestes entsprechen den Ergebnissen der Shore-Härte-Messung. Der Druckverformungsrest in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades zeigt ein Minimum knapp über 100% technischem Vernetzungsgrad. Die unterschiedliche Vulkanisationstemperatur hat nur bei unvollständig vernetzten Proben einen Einfluss. Bei einer Temperatur von 160°C ist der Druckverformungsrest größer als bei einer Vulkanisationstemperatur von 140°C. Das deutet darauf hin, dass bei diesen Proben eine stärkere Nachvernetzung stattfindet, die einen Rückgang der Probe in die ursprüngliche Position verhindert. Daraus lässt sich vermuten, dass in den bei 160°C vernetzten Proben längere Schwefelbrücken vorliegen, die während des Versuches zur Druckverformung in kürzere Schwefelbrücken umgelagert werden. Liegen in der bei 140°C vernetzten Probe insgesamt kürzere Schwefelbrücken vor, so ist weniger Schwefel zur Nachvernetzung zur Verfügung.



**Abbildung 5.1** a) Shore-Härte von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur: Bei niedrigerer Temperatur untervernetzte Proben sind härter als bei höherer Temperatur vernetzte Proben. Bis zur vollständigen Vernetzung nimmt die Härte zu. In der Übervernetzung sind keine Unterschiede zwischen unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen mehr zu erkennen. b) Druckverformungsrest für Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur: Der Druckverformungsrest nimmt mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab.

### **Zugversuche – Bruchspannung und Bruchdehnung**

In der Formulierungsvariation in Kapitel 4 zeigen Bruchspannung und Bruchdehnung eine starke Abhängigkeit der Vernetzungsdichte. Die mittlere Schwefelbrückenlänge dagegen hat nur einen geringen Einfluss. Betrachtet man daher die Bruchdehnung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrads, ist eine Abnahme der Bruchdehnung bis zu einem technischen Vernetzungsgrad von 100% zu erwarten. Nimmt der Vernetzungsgrad in der Reversion wieder ab, so steigt auch die Bruchdehnung wieder. Ebenso wie bei der Härte und dem Druckverformungsrest weisen die Ergebnisse der Bruchdehnung bei unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 5.2 a) daher darauf hin, dass bei einer niedrigeren Vernetzungstemperatur eine höhere Vernetzungsdichte entsteht. In der Bruchdehnung hingegen sind keine Unterschiede zwischen Proben unterschiedlicher Vernetzungstemperatur zu erkennen. Die Erkenntnisse der Literatur und die Ergebnisse aus Kapitel 4 legen nahe, dass die Bruchdehnung in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte ein Maximum besitzt. Dieses Maximum scheint jedoch zusätzlich von der mittleren Schwefelbrückenlänge abhängig zu sein. Weitere Einflüsse auf die Lage des Maximums können nicht ausgeschlossen werden. In Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades zeigt die Bruchspannung ebenfalls ein Maximum, was bei ca. 90% technischem Vernetzungsgrad liegt.

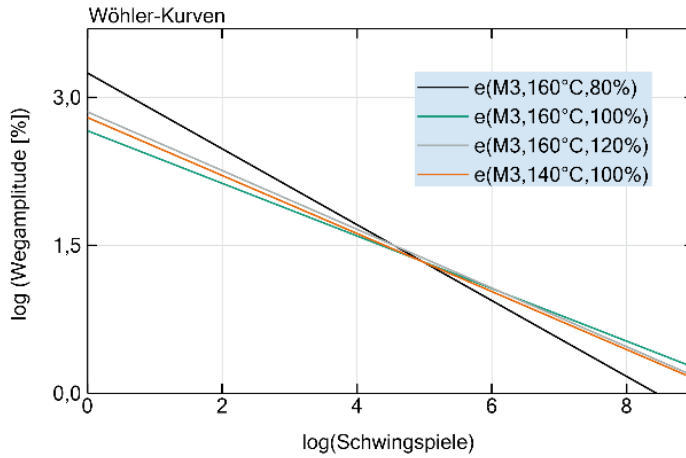


**Abbildung 5.2** a) Bruchdehnung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur; b) Bruchspannung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur.

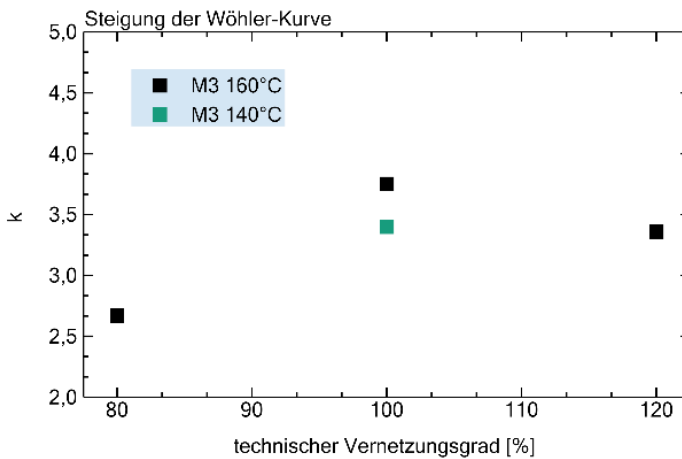
### Wöhlerkurven

Um den Einfluss der Vernetzungstemperatur und -dauer auf die Lebensdauer in zyklischen Schwingfestigkeitsversuchen abzuschätzen, wurden die Messungen exemplarisch an einer bei 160°C untervernetzten, vollvernetzten und übervernetzten Probe durchgeführt. Zusätzlich wird

die bei 140°C vollvernetzte Probe untersucht, um den Einfluss der Temperatur zu ermitteln. Die ermittelten Wöhlerkurven der Betriebsfestigkeitsprüfung in Abbildung 5.4 a) unterschieden sich nur sehr wenig. Die Steigung der Wöhlerkurve ist in Abbildung 5.4 b) dargestellt. Auf den ersten Blick scheint die Steigung ein Maximum bei vollvernetzten Proben (100% technischer Vernetzungsgrad) zu haben. Aufgrund der geringen Probenzahl ist jedoch keine eindeutige Aussage zu treffen. Zusätzlich fehlen bei den Proben die Informationen zur Vernetzungsdichte und der mittleren Schwefelbrückenlänge, sodass eine eindeutige Rückführung auf die Struktur nicht möglich ist. Geht man davon aus, dass während der Vernetzungsreaktion (vgl. Kapitel 2.3) zunächst die Vernetzungsdichte zunimmt, indem vorwiegend lange Schwefelbrücken gebildet werden, ist davon auszugehen, dass die 100% vernetzte Probe eine höhere Vernetzungsdichte als die 80% vernetzte Probe hat. Eine Zunahme der Steigung entspricht daher auch den Ergebnissen aus Kapitel 4.2.4, in dem die Vernetzungsdichte durch die Formulierung variiert wurde. Geht man davon aus, dass in der Reversion die Schwefelbrücken wieder abgebaut werden und somit die Vernetzungsdichte abnimmt, entspricht die Abnahme der Steigung der übervernetzten Probe ebenso den Ergebnissen. Die geringere Steigung der bei 140°C vernetzten Probe hingegen passt nicht in die zu erwartenden Ergebnisse. Die größere Härte und der geringere Druckverformungsrest lassen auf eine höhere Vernetzungsdichte schließen. Somit wäre hier ebenso eine größere Steigung der Wöhlerkurve zu erwarten. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass die Unterschiede in der Steigung klein sind und daher im Rahmen der Messgenauigkeit liegen.



**Abbildung 5.3** Wöhlerkurven der Proben unterschiedlicher Herstellungsbedingungen.



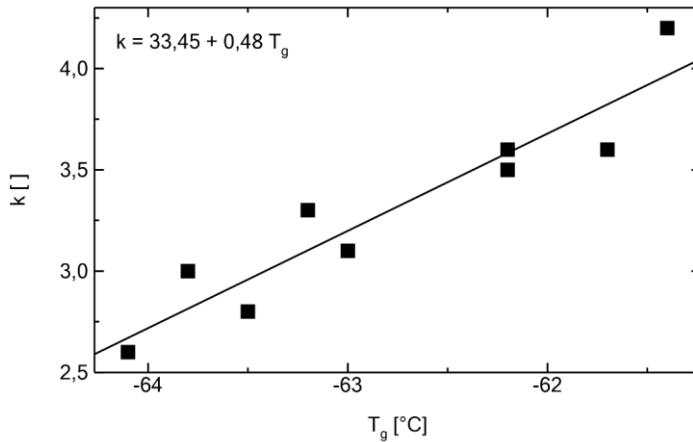
**Abbildung 5.4** Steigung  $k$  der Wöhlerkurven.

## 5.2 Vorhersage der Lebensdauer

Da Lebensdaueruntersuchungen mit zyklischen Schwingfestigkeitsprüfungen in der Regel sehr zeitaufwändig sind, wird nach kürzeren oder einfacheren Methoden gesucht, um die Lebensdauer abschätzen zu können [7, 20, 83]. Eine Vorhersage der Lebensdauer in einem dynamischen Experiment durch Messwerte aus anderen Experimenten ist jedoch schwierig. Die systematische Durchführung der Experimente aus Kapitel 4 und der Vergleich in Bezug auf die Vernetzungsstruktur soll eine Methode oder Kombination aus Methoden zur Abschätzung der Lebensdauer bereitstellen. Hierfür werden die Ergebnisse der Charakterisierung miteinander verglichen. Bei der Charakterisierung der Materialien fällt auf, dass insbesondere der Druckverformungsrest eine sehr ähnliche Abhängigkeit von der Vernetzungsstruktur zeigt, wie die Lebensdauer der zyklischen Ermüdungsversuche auf den beiden gemessenen Niveaus. Daher wird im Folgenden insbesondere der Druckverformungsrest mit der Lebensdauer verglichen. Ein Vergleich weiterer Größen findet sich im Anhang.

### **Steigung $k$ der Wöhlerkurve**

Zunächst wird die Steigung  $k$  der Wöhlerkurven betrachtet. Hier war bereits in Kapitel 4.2.4 keine eindeutige Abhängigkeit von der Struktur zu erkennen. Daher ist es zu erwarten, dass die Steigung  $k$  keine Abhängigkeit zu den mechanischen Eigenschaften besitzt. Die Größe, bei der ein Zusammenhang mit der Steigung  $k$  zu beobachten ist, ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  (vgl. Abbildung 5.5). Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Struktur war ebenfalls wenig ausgeprägt. Hier wird vermutet, dass die Glasübergangstemperatur im Wesentlichen von dem verwendeten Kautschuk abhängt und daher keine großen Änderungen zu erwarten sind. Wie bereits beschrieben ist der Unterschied der Glasübergangstemperatur mit wenigen Grad ebenso wie der Unterschied in der Steigung sehr gering. Hier kann vermutet werden, dass der Glasübergang für die Steigung der Wöhlerkurve einen Einfluss hat. Um dies zu zeigen, müsste jedoch ein Versuchsplan mit unterschiedlichen Kautschuken als Basis erstellt werden, um größere Unterschiede in der Glasübergangstemperatur zu erzeugen.



**Abbildung 5.5** Die Steigung  $k$  der Wöhlerkurve nimmt mit zunehmender Glasübergangstemperatur zu.

### Betrachtung der einzelnen Niveaus in Abhängigkeit des Druckverformungsrests

Während die meisten mechanischen Eigenschaften sich ausschließlich eignen, um die Größenordnung der Lebensdauer vorherzusagen, zeigt der Druckverformungsrest auch bei einer linearen Skalierung der Lebensdauer einen linearen Zusammenhang. Aus diesem Grund liegt es nahe, Druckverformungsrest und Lebensdauer direkt miteinander zu vergleichen, um die Lebensdauer und nicht nur die Größenordnung der Lebensdauer vorherzusagen. Beide Vergleiche sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Abhängigkeit der Größenordnung der Lebensdauer vom Druckverformungsrest (vgl. Abbildung 5.6 links) wird beschrieben mit

$$\log(N) = 4,81 + 0,02 \text{ DVR} \quad (5.1)$$

mit  $R^2 = 0,92$  für eine Amplitude von 15 mm

$$\log(N) = 4,28 + 0,01 \text{ DVR} \quad (5.2)$$

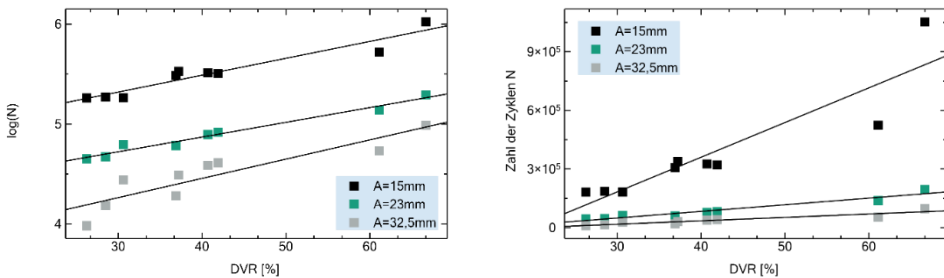
mit  $R^2 = 0,97$  für eine Amplitude von 23 mm und

$$\log(N) = 3,69 + 0,02 \text{ DVR} \quad (5.3)$$

mit  $R^2 = 0,81$  für eine Amplitude von 32,5 mm.

In Abbildung 5.6 rechts ist die Zahl der Zyklen für die Dehnungsamplituden von 15 mm, 23 mm und 32,5 mm gegen den Druckverformungsrest aufgetragen. Zunächst einmal spiegelt

diese Darstellung den beobachteten Zusammenhang mit dem gewählten Vernetzungssystem wider. Proben mit konventionellem Vernetzungssystem besitzen eine längere mittlere Schwefelbrückenlänge und haben dadurch einen höheren Druckverformungsrest und eine längere Lebensdauer in den Schwingfestigkeitsversuchen. Dies entspricht der Beobachtung in Kapitel 40.



**Abbildung 5.6** Die Zahl der Zyklen bis zum Versagen zeigen eine lineare Korrelation zum Druckverformungsrest.

Bemerkenswert ist jedoch, dass die Zahl der Zyklen bis zum Bruch und nicht nur die Größenordnung ( $\log(N)$ ) nahezu linear mit dem Druckverformungsrest zusammenhängt. Der Zusammenhang wird beschrieben mit

$$N = -349,4 \cdot 10^3 + 17,7 \cdot 10^3 \text{ DVR} \quad (5.4)$$

mit  $R^2 = 0,82$  für eine Amplitude von 15 mm,

$$N = -52,4 \cdot 10^3 + 3,4 \cdot 10^3 \text{ DVR} \quad (5.5)$$

mit  $R^2 = 0,94$  für eine Amplitude von 23 mm und

$$N = -34,7 \cdot 10^3 + 1,7 \cdot 10^3 \text{ DVR} \quad (5.6)$$

mit  $R^2 = 0,86$  für eine Amplitude von 32,5 mm.

Hierbei ist zu beachten, dass die Abweichungen von dem linearen Zusammenhang bei längeren Lebensdauern bzw. größerem Druckverformungsrest zunimmt. Dies ist der Grund, warum im vorherigen Abschnitt ein exponentieller Zusammenhang ebenfalls passend erscheint. Der Druckverformungsrest wird sehr unpräzise wenn der Wert zu groß wird.

Insgesamt ist das Ergebnis, dass eine Abschätzung der Lebensdauer eines dynamischen Experiments mit statischen bzw. quasi-statischen Methoden möglich ist, überraschend. Zu

beachten ist jedoch, dass in diesem Fall ein sehr spezifisches Materialmodell aus einer NR/BR-Mischung untersucht wurde, sodass für eine materialunabhängige Aussage weitere Untersuchungen nötig wären. Da durch Variationen der Formulierung, zum Beispiel durch eine Variation des Rußgehaltes oder des Rußtyps, die Eigenschaften des Materials variiert werden können [117], ist es denkbar, dass durch ebendiese Variation die Lebensdauer schon vor Durchführung des eigentlichen Versuchs abgeschätzt werden kann oder Vergleiche zwischen zwei Materialien gezogen werden können.

## 6 Zusammenfassung

Für die Analyse des Zusammenhangs zwischen Formulierung (Schwefel- und Beschleunigergehalt), Struktur (Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge) und den Eigenschaften, wird ein Modellmaterial gewählt und systematisch untersucht.

Schon kleine Änderungen in den Herstellungsbedingungen können die Materialeigenschaften beeinflussen. Eine genaue Definition der Herstellung ist daher für einen direkten Vergleich von Materialien dringend erforderlich.

Durch eine Variation des Schwefel- und Beschleunigergehalts entstehen unterschiedliche Netzwerkstrukturen im Elastomer. Dabei beschreibt die Einteilung in konventionelle, semi-effiziente und effiziente Vernetzungssysteme nur unzureichend die Struktur. Eine genauere Beschreibung bietet die Vernetzungsdichte. Doch auch bei Proben mit gleicher Vernetzungsdichte können sich die resultierenden Eigenschaften stark unterscheiden. Daher ist es sinnvoll, die Schwefelbrückenlänge in die Struktur-Eigenschafts-Betrachtungen mit einzubeziehen.

Zusammenfassung des Einflusses der Formulierung auf die Struktur:

- Je mehr Schwefel und Beschleuniger in der Formulierung enthalten ist, desto höher ist die Vernetzungsdichte, da mehr Schwefelbrücken entstehen.
- Der Anteil der disulfidischen Schwefelbrücken ist nahezu unabhängig vom Schwefel- und Beschleunigergehalt.
- Je mehr Schwefel zur Verfügung steht, desto mehr polysulfidische Schwefelbrücken entstehen.
- Ein höherer Beschleunigeranteil sorgt durch Umstrukturierung langer Schwefelbrücken für einen hohen Anteil monosulfidischer Schwefelbrücken.

Bei günstiger Wahl von Schwefel und Beschleunigeranteilen können so Elastomere mit gleicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher Brückenlänge oder unterschiedlicher Vernetzungsdichte und gleicher Brückenlänge hergestellt werden.

Um die Schwefelbrückenlänge in die Strukturbeschreibung aufzunehmen, werden zwei unterschiedliche Netzwerkmodelle betrachtet.

Das 4-funktionale Netzwerk, in dem die Schwefelbrücken als masselos angenommen werden, wird zu einem 3-funktionalen Netzwerk, welches aus kurzen Schwefelketten und langen Polymerketten besteht. Aufgrund der diskreten Längen, die eine Schwefelbrücke haben kann, eignet sich zur Beschreibung dieser eine Poisson-Verteilung. Aufgrund von Einschränkungen der Messmethode zur Bestimmung der Schwefelbrückenlänge muss jedoch mit einem Mittelwert gearbeitet werden. Insgesamt stehen mit dem entwickelten Modell damit die Mittlere Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_c$ , die Mittlere Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_p$  und die Mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_s$  zur weiteren Beschreibung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zur Verfügung

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses der Struktur auf die Eigenschaften wird ein Versuchsplan erstellt, der ein breites Spektrum an Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge zur Verfügung stellt. Nach einer umfassenden Charakterisierung können über die Eigenschaften folgende Aussagen getroffen werden.

- Die Härte steigt linear mit der Vernetzungsdichte. Die Schwefelbrückenlänge hat keinen Einfluss.
- Ebenso wird der Glasübergang hauptsächlich vom verwendeten Kautschuk bestimmt, sodass hier nur geringe Unterschiede zwischen den Proben zu sehen sind.
- Veränderungen in der Vernetzungsdichte und der Schwefelbrückenlänge führen zu deutlichen Unterschieden im Spannungsdehnungsdiagramm der Zugversuche. Die Bruchdehnung nimmt dabei mit steigender Vernetzungsdichte ab. Das Spannungsdehnungsverhalten in stufenweisen Zugversuchen ist ähnlich, jedoch aufgrund der niedrigeren Zuggeschwindigkeit bei geringerer Spannung.
- Der E-Modul nimmt mit zunehmender Vernetzungsdichte bzw. mit geringerer Schwefelbrückenlänge zu. Dabei ist der Modul der dynamischen Messung am größten.
- Bei den Relaxationsmessungen ist ebenfalls eine Abhängigkeit von Vernetzungsdichte und Schwefelbrückenlänge zu erkennen. Den stärksten Einfluss hat dabei die Vernetzungsdichte auf die Relaxationsdichte der kurzen Relaxationszeiten, welche zu den Bewegungen kurzer Kettenabschnitte zugeordnet wird.

Für die Beschreibung der Abhängigkeit einer mechanischen Eigenschaft von Mittlerer Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_p$  und Mittlerer Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten  $M_s$  werden unterschiedliche mathematische Ansätze gewählt. Am passendsten ist hierbei bei den meisten Größen ein Additiver Ansatz mit dem Wechselwirkungsterm  $X = X_0 + A M_p + B M_s + C M_p M_s$ . Eine Anpassung dieser Funktion an die Daten, macht die

Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften deutlich.

- Das maximale Drehmoment und die Härte zeigen nur eine geringe Abhängigkeit der Schwefelbrückenlänge.
- Beim Druckverformungsrest hingegen, spielt die Schwefelbrückenlänge eine entscheidende Rolle, da längere Schwefelbrücken Umstrukturierungen begünstigen.
- Beim Vergleich des Moduls fällt auf, dass der quasistatische Modul hauptsächlich von der Vernetzungsdichte abhängt. Der dynamische Modul hingegen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Schwefelbrückenlänge.

Dieses Ergebnis bestätigt die These, dass insbesondere bei dynamischen Experimenten bzw. Anwendungen die Schwefelbrückenlänge eine wichtige Größe ist, welche die Beweglichkeit des Netzwerkes maßgeblich beeinflusst.

Abschließend stellt sich die Frage, wie die Kenntnis über die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen konkret Anwendung finden kann.

Neben einer gezielten Anpassung der Eigenschaften durch eine Veränderung der Formulierung, ist es möglich, weitere strukturverändernde Maßnahmen zu treffen. Ein Beispiel ist hier die Variation von Vernetzungsdauer und -temperatur, mit denen ebenfalls die Struktur und damit die Eigenschaften verändert werden. Dieser Ansatz kann z.B. zu einer Optimierung der Produktionszeiten verwendet werden.

Eine weitere Anwendung ist das Ziel, die Lebensdauer in zyklischen Versuchen vorherzusagen. Hierfür können bei einer ausführlichen Charakterisierung Eigenschaften verglichen werden. Der Druckverformungsrest bietet für das hier untersuchte System die beste Korrelation mit der Lebensdauer. Dieses Ergebnis kann in Zusammenhang mit der Formulierung zu einer Optimierung der Materiallebensdauer beitragen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass eine systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Formulierung, Elastomerstruktur und Eigenschaften eine optimale Ausgangssituation zur passgenauen Materialentwicklung bietet.

## 7 Literatur

- [1] 3CD. *Füllstoffe*. [https://beratung-derieth.de/hochgefuellte-compounds/fuellstoffe.html?cpnb\\_method=cpnbCookiesAccepted](https://beratung-derieth.de/hochgefuellte-compounds/fuellstoffe.html?cpnb_method=cpnbCookiesAccepted). Accessed 26 August 2024.
- [2] Abraham, F., Alshuth, T., and Jerrams, S. 2002. Ermüdungsbeständigkeit von Elastomeren. Einfluss der Spannungsamplitude und der Unterspannung Teil 2. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 55, 674–678.
- [3] Abraham, F., Alshuth, T., and Jerrams, S. 2005. The effect of minimum stress and stress amplitude on the fatigue life of non strain crystallising elastomers. *Materials & Design* 26, 3, 239–245.
- [4] Ahose, K. D., Lejeunes, S., Eyheramendy, D., and Sosson, F. 2017. On the thermal aging of a filled butadiene rubber. Proceedings of the 10th European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR X), Munich, Germany, 28-31 August 2017). *Constitutive Models for Rubber X.*, 59–64.
- [5] Alshuth, T. 1991. Viskoelastische Eigenschaften von SBR-Netzwerken in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte und Netzknodenstruktur. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 44, 1169–1170.
- [6] Alshuth, T., Abraham, F., and Jerrams, S. 2002. Parameter Dependence and Prediction of Fatigue Properties of Elastomer Products. *Rubber Chemistry and Technology* 75, 4, 635–642.
- [7] Andriyana, A. and Verron, E. 2007. Prediction of fatigue life improvement in natural rubber using configurational stress. *International Journal of Solids and Structures* 44, 7-8, 2079–2092.
- [8] Bandrup, J. and E. Immergut, E. H. 2003. *Polybutadiene Rubber*.
- [9] Baur, E., Harsch, G., and Moneke, M. 2019. *Werkstoff-Führer Kunststoffe. Eigenschaften - Prüfungen - Kennwerte*. Carl Hanser Verlag München.
- [10] Beatty, J. R. 1964. Fatigue of rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 37, 5, 1341–1364.
- [11] Bhowmick, A. H. and Nandy, H. N. 1999. Effects of Crosslinking on the Mechanical Properties of Elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*.

- [12] Bitsch, T. *Masterthesis: Niederfeld-NMR-Methode zur Charakterisierung der thermooxidativen Alterung von Elastomeren.*
- [13] Blow, C. and Loo, C. 1975. Influence of cure system concentration on crosslink structure in SBR sulphur vulcanizates. *Polymer* 16, 3, 205–208.
- [14] Buchanan, C. 2003. The Effect of Crosslink Density on the Compression Set of Styrene-Butadiene Rubber. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 41(10), 1001–1013.
- [15] Buchebner, V. *Masterthesis: Entwicklung des Prototyps eines Systems zur Heizeitverkürzung im Kautschukspritzguss.*
- [16] Bührig, J. 1996. *Netzbogendichte und Netzknotenstruktur von N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid/Schwefel vernetzten Poly(dien)en.* Fachbereich Chemie der Universität Hannover.
- [17] Chan, B. L., Elliott, D. J., Holley, M., and Smith, J. F. 1974. The influence of curing systems on the properties of natural rubber. *J. Polymer Sci.* 48, 61-86.
- [18] Charoeythornkhajhornchai, P., Samthong, C., and Somwangthanaroj, A. 2017. Influence of sulfenamide accelerators on cure kinetics and properties of natural rubber foam. *J. Appl. Polym. Sci.* 134, 19, 2212.
- [19] Chough, S.-H. and Chang, D.-H. 1996. Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 449–454.
- [20] Chung, J. and Kim, N. H. 2016. Numerical methods of multiaxial fatigue life prediction for elastomers under variable amplitude loadings. *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 39, 7, 866–876.
- [21] Datta, R. N. 2003. A Review on Heat and Reversion Resistance Compounding. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 19(3), 143–170.
- [22] Deutsches Institut für Kautschuktechnologie und Technische Universität Chemnitz. 2014. *Experimentelle Analyse und virtuelle Nachbildung oxidativer Alterungsvorgänge in Elastomerbauteilen*, AiF-Abschlussbericht.
- [23] Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. 2016. *Neuartige Methode zur Optimierung des Mischprozesses im Kautschuk-Innenmischer*. AiF-Abschlussbericht.
- [24] Dick, J. S. 2001. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Hanser Publishers.
- [25] Dijkhuis, K. A., Noordermeer, J. W., and Dierkes, W. K. 2009. The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal* 45, 11, 3302–3312.
- [26] Dominghaus, H., Elsner, P., Eyerer, P., and Hirth, T. 2012. *Kunststoffe. Eigenschaften*

- und Anwendungen*. Springer-Verlag Heidelberg.
- [27] Ehrenstein, G. W. and Pongratz, S. 2007. *Beständigkeit von Kunststoffen*. eibis e-Bib Projekt. Hanser; eibis, München, Bern, Bonn.
- [28] El Yaagoubi, M., Juhre, D., Meier, J., Kröger, N., Alshuth, T., and Giese, U. 2018. Lifetime prediction of filled elastomers based on particle distribution and the J-integral evaluation. *International Journal of Fatigue* 112, 341–354.
- [29] Engels, H.-W. and Eisele, U. 1992. Schwefelvernetzungs-systeme und Netzwerkstrukturen im Überblick. *Angew. Makromol. Chemie* 202, 1, 63–85.
- [30] Faster, V. and Vaverka, M. 2015. Compression Set and Elastic Recovery of Polymeric Materials. *Materials Science and Engineering: A* 628, 142–148.
- [31] Ferry, J. D. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons.
- [32] Flory, P. J. 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- [33] Flory, P. J. and Rehner, J. 1943. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. *The Journal of Chemical Physics* 11, 11, 512–520.
- [34] Flory, P. J. and Rehner, J. 1943. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. *The Journal of Chemical Physics* 11, 11, 521–526.
- [35] Forschungszentrum Jülich. 1991. *Physik der Polymere*. 22. IFF-Ferienkurs.
- [36] Fraunhofer-Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und -verarbeitung PAZ. Besser als Naturkautschuk - BISYKA.
- [37] Gehrman, O., El Yaagoubi, M., El Maanaoui, H., and Meier, J. 2019. *Lifetime prediction of simple shear loaded filled elastomers based on the probability distribution of particles* 75.
- [38] Ghani, A., Eatah, A., Hasham, A., and Hassan, H. 1984. Effect of carbon black and thermal aging on the conduction mechanism of natural and styrene butadiene rubbers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 129, 1–9.
- [39] Gögelein, C. 2019. *Network structure and tensile properties of sulfur-vulcanized rubbers*, DKG-Tagung Regionalgruppe Süd.
- [40] Gottlieb, L. 1955. A New Theory of Rubber-like Solids. *Journal of Polymer Science* 17(79), 171–184.
- [41] Gottlieb, L. 1960. The Stress-Strain Behavior of Rubber-like Solids. *Journal of Applied Mechanics* 27(3), 373–380.
- [42] Hasa, J. and van der Hoff, B. 1973. Stress-strain behavior in extension of elastomer networks with crosslinks of different lengths. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 11, 297–311.
- [43] Heinrich, G., Klüppel, M., Vilgis, T., and Horst, T. 2012. Wenn Gummi zu Bruch geht. *Physik Journal* 11 (5), 39–44.

- [44] Hempel, J. 2001. *Rheologie der Kautschukmischungen*, Elastomer Werkstoffe.
- [45] Hengg, D., Gangl, S., Meyer, U., Kern, W., Knall, A., Strasser, S., and Dunst, S. *Einführungsskriptum zur Übung Vulkanisation*. Institut für Chemische Technologie.
- [46] Hertzberg, R. W. 1996. Hysteresis and Fatigue Life. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 48(7), 14–18.
- [47] Holzner, A. *Skript: Elastomertechnologie 1*. Semperit.
- [48] Hornig, R. 2009. *Beschreibung mikro-rheologischer Vorgänge und resultierender Verbundstrukturen beim Elastormischprozeß im Innenmischer durch rheologische Untersuchungen*, Zentrum für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [49] Huneau, B., Masquelier, I., Marco, Y., Le Saux, V., Noizet, S., Schiel, C., and Charrier, P. 2015. Initiation mechanism of fatigue cracks in carbon black filled natural rubber. *Constitutive Models for Rubber IX*.
- [50] Huneke, B. and Klüppel, M. 2005. Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren. Teil 1: Dielektrische Breitbandspektroskopie. *KGK* 58, 376–384.
- [51] Huneke, B. and Klüppel, M. 2006. Analyse der thermischen Alterung von Elastomeren. Mechanische charakterisierung der Netzwerktopographie Teil 2. *KGK*, 242–250.
- [52] Jacob, D. C. and Roberts, C. J. 2009. Stress-Strain Behavior of Crosslinked Elastomers: The Role of Crosslink Density. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*.
- [53] Joseph, A. and George, B. 2015. Current Status of Sulphur Vulcanization and Devulcanization Chemistry: Process of Vulcanization. *Rubber Science* 28(1), 82–121.
- [54] Karl, J. 2022. *Absorption der Impakt-Energie durch Zwischenschichten aus Gummi*. TU Darmstadt.
- [55] Keller, A. 1996. *Nonlinear Viscoelasticity in Polymers: Basics and Applications*. Brill Academic Publishers.
- [56] Klüppel, M. 1993. Network Structure and Mechanical Properties of Elastomers. Part 1. Characterization of Network Defects in Unfilled Rubbers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*.
- [57] Klüppel, M. 1994. Network Structure and Mechanical Properties of Elastomers. Part 2. Influence of Stress-Induced Crystallization on Stress-Strain Data. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*.
- [58] Klüppel, M. and Heinrich, G. Network structure and mechanical properties of sulfur-cured rubbers.
- [59] Klüppel, M., Menge, H., Schmidt, H., Schneider, H., and Schuster, R. H. 2001. Influence of Preparation Conditions on Network Parameters of Sulfur-Cured Natural Rubber. *Macromolecules* 34, 23, 8107–8116.

- [60] Koltzenburg, S., Maskos, M., and Nuyken, O. 2014. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [61] Kömmling, A. 2017. *Alterung und Lebensdauervorhersage von O-Ring-Dichtungen*. Technische Universität Berlin.
- [62] Kroth, T., Lellinger, D., Alig, I., and Wallmichrath, M. 2017. Combination of cyclic fatigue testing and materials characterisation to investigate ageing of elastomers. *Gummi Fasern Kunststoffe* 70, 36–43.
- [63] Kroth, T., Lellinger, D., Alig, I., and Wallmichrath, M. 2017. Kopplung von zyklischen Betriebsfestigkeitsuntersuchungen und Materialcharakterisierung zur Untersuchung der Elastomeralterung. *Gummi Fasern Kunststoffe*, 70, 36–43.
- [64] Kühne, K. 2015. *Masterthesis: Untersuchung der thermooxidativen Alterung von Elastomeren*. TU Darmstadt.
- [65] Kumar, A., & Gupta, R. 2019. Comparative study of devulcanizing agents for rubber waste. *Journal of Applied Polymer Science* 136(13), 47565.
- [66] Kurian, T. and George, K. 1989. Effect of vulcanization temperature on the technical properties of NR, SBR, and BR. *Journal of Applied Polymer Science* 37, 987–997.
- [67] Lechner, M. D., Gehrke, K., and Nordmeier, E. H. 2010. *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. Birkhäuser Basel, Basel.
- [68] Lee, K. C., Yusoff, N. A. M., Othman, N., and Mohamad Aini, N. A. 2017. Effect of vulcanization temperature on curing characteristic, physical and mechanical properties of natural rubber/palygorskite composites. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 223, 12017.
- [69] Lee, Y. H., Cho, M., Nam, J.-D., and Lee, Y. 2018. Effect of ZnO particle sizes on thermal aging behavior of natural rubber vulcanizates. *Polymer Degradation and Stability* 148, 50–55.
- [70] Lellinger, D., Kroth, T., Reinhardt, M., Bitsch, T., Kühne, K., Rode, K., Malz, F., Wallmichrath, M., and Alig, I. 2018. *Combination of Material Characterization and Cyclic Fatigue Testing for Investigation of Elastomer Aging. Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering. Chapter 12*. Elsevier.
- [71] Leroy, E., Soud, A., and Deterre, R. 2013. A continuous kinetic model of rubber vulcanization predicting induction and reversion. *Polymer Testing* 32, 3, 575–582.
- [72] Little, M. D. and Farris, R. J. 1986. Crystallization and its Measurement in Vulcanized Rubber. *Polymer Bulletin* 16(2), 121–127.
- [73] Liu, Y., Chen, J., Li, G., Liu, X., Liao, X., and Yang, Q. 2014. Effect of physical and chemical crosslinking structure on fatigue behavior of styrene butadiene elastomer. *J. Appl. Polym. Sci.* 131, 20.

- [74] Liu, X., et al. 2017. A comparison of stress-relaxation models for viscoelastic materials. *Journal of Engineering Mechanics* 143(4).
- [75] Loo, M. S., Andriyana, A., Le Cam, J.-B., and Robin, E. 2015. Effect of swelling level on fatigue lifetime of filled nitrile rubber. *Constitutive Models for Rubber IX*.
- [76] Loo, M. S., Andriyana, A., Le Cam, J.-B., and Robin, E. 2015. Experimental investigations of swollen nitrile rubber under fatigue loading. *Constitutive Models for Rubber IX*.
- [77] Lucas, P., Baba, M., Lacoste, J., and Gardette, J.-L. 2002. Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements. *Polymer Degradation and Stability* 76, 3, 449–453.
- [78] Ludwig, M. 2017. *Entwicklung eines Lebensdauer-Vorhersagekonzepts für Elastomerwerkstoffe unter Berücksichtigung der Fehlstellenstatistik*. Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [79] Ludwig, M., Alshuth, T., El Yaagoubi, M., and Juhre, D. 2015. Lifetime prediction of elastomers based on statistical occurrence of material defects. *Constitutive Models for Rubber IX*.
- [80] M. Gerspacher, L. Nikiel, H. H. Yang, and C. P. O'Farrell. Flocculation in Carbon Black Filled Rubber Compounds.
- [81] Mansilla, M. A., Marzocca, A. J., Macchi, C., and Somoza, A. 2015. Influence of vulcanization temperature on the cure kinetics and on the microstructural properties in natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing. *European Polymer Journal* 69, 50–61.
- [82] Mansilla, M. A., Marzocca, A. J., Macchi, C., and Somoza, A. 2017. Natural rubber/styrene-butadiene rubber blends prepared by solution mixing: Influence of vulcanization temperature using a Semi-EV sulfur curing system on the microstructural properties. *Polymer Testing* 63, 150–157.
- [83] Marco, Y., Huneau, B., Masquelier, I., Le Saux, V., and Charrier, P. 2017. Prediction of fatigue properties of natural rubber based on the descriptions of the cracks population and of the dissipated energy. *Polymer Testing* 59, 67–74.
- [84] Mars, W. and Fatemi, A. 2002. Factors that affect the fatigue life of rubber: a literature survey.
- [85] Marzocca, A. J. 2007. Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter  $\chi$  for the system cured styrene butadiene rubber and toluene. *European Polymer Journal* 43, 6, 2682–2689.
- [86] Marzocca, A. J. and Mansilla, M. A. 2007. Analysis of network structure formed in styrene–butadiene rubber cured with sulfur/TBBS system. *J. Appl. Polym. Sci.* 103, 2,

- 1105–1112.
- [87] Milani, G. and Milani, F. 2016. Curing degree prediction for S-TBBS-DPG natural rubber by means of a simple numerical model accounting for reversion and linear interaction. *Polymer Testing* 52, 9–23.
- [88] Milani, G. and Milani, F. 2018. Optimal vulcanization of tires: Experimentation on idealized NR-PB natural and poly-butadiene rubber blends, phenomenological smoothed numerical kinetic model and FE implementation. *Polymer Testing* 72, 63–85.
- [89] Milani, G. and Milani, F. 2018. Rubber blends: kinetic numerical model by rheometer experimental characterization. *J Math Chem* 56, 6, 1520–1542.
- [90] Mishra, M.-K., Mohanty, A. K., and Nayak, S. K. 2010. Vulcanization of Rubber. *Journal of Macromolecular Science, Part C*.
- [91] Mitchell, M. R., Link, R. E., Mostafa, A., Abouel-Kasem, A., Bayoumi, M. R., and El-Sebaie, M. G. 2010. Rubber-Filler Interactions and Its Effect in Rheological and Mechanical Properties of Filled Compounds. *J. Test. Eval.* 38, 3, 101942.
- [92] Mohamed, M. A. E. and Wiggins, J. S. 2005. Mechanical Properties and Crosslinking Behavior of EPDM Rubber Blends. *Rubber Chemistry and Technology*.
- [93] Mooney, M. 1940. A Theory of Large Elastic Deformation. *Journal of Applied Physics* 11(9), 582–592.
- [94] Mukhopadhyay, R., Sadhan, K., and Chakraborty, S. 1977. Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates. *Polymer* 18.
- [95] Nanda, M. and Tripathy, D. K. 2010. Influence of Different Curing Systems on the Physico-Mechanical and Rheological Properties of CSM Rubber. *Polymers & Polymer Composites* 18, 417–428.
- [96] Nando, G. and Sadhan, K. 1980. Effect of lignin on the network structure and properties of natural rubber mixes vulcanized by conventional, semiefficient and efficient vulcanization systems. *Journal of Applied Polymer Science* 25.
- [97] Narayan, P., & Nagarajan, R. S. 2021. Effect of thermal and chemical devulcanization on the properties of recycled rubber. *Polymer Engineering & Science* 61(6), 1340–1351.
- [98] Neufeld, D. 2021. *Masterthesis: Synthese neuer, biogener Antioxidantien für Naturkautschuk*. TU Darmstadt.
- [99] Neuhaus, C., Lion, A., and Johlitz, M. 2015. Influence of thermo-oxidative aging on fatigue-lifetime of NR. *Constitutive Models for Rubber IX*.
- [100] Neuhaus, C., Lion, A., Johlitz, M., Heuler, P., Barkhoff, M., and Duisen, F. 2017. Fatigue behaviour of an elastomer under consideration of ageing effects. *International Journal of Fatigue* 104, 72–80.

- [101] Nobari Azar, F. A. and Şen, M. 2017. Effects of accelerator type on stress relaxation behavior and network structure of aged natural rubber/chloroprene rubber vulcanizates. *Journal of Elastomers & Plastics* 49, 5, 381–396.
- [102] Patel, B. A. 2022. *Masterthesis: Characterization of Recovered Carbon Black from Tire Abrasion and Its Influence on the Elastomer Properties*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [103] Pawlak, A. and Szymczyk, S. 2010. Influence of Crosslink Density on Properties of Natural Rubber. *Journal of Materials Science* 45(2), 324–330.
- [104] Perko, L. 2009. *Masterthesis: Heizzzeitverkürzung für den Elastomerspritzguss mittels eines Heiz-Scher-Mischteiles*. Montanuniversität Leoben.
- [105] Perko, L. 2014. *Heizzzeitverkürzung im Kautschukspritzguss unter Ausnutzung der Scher-, Dehn-, und Kompressionserwärmung*.
- [106] Porter, M. Structural characterization of filled vulcanizates part 1. *Rubber Chemistry and Technology*.
- [107] Pyrum Innovations. <https://www.pyrum.net/>. <https://www.pyrum.net/>. Accessed 2024.
- [108] R. A. Dickie and S. K. Bhattacharyya. 2007. *Rubber Technology*. Hanser Publishers.
- [109] Rabiei, S. and Shojaei, A. 2016. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond – the role of sulfur curing system. *European Polymer Journal* 81, 98–113.
- [110] Ranz, T. Beiträge zur Materialtheorie-elementare Materialmodelle der linearen Viskoelastizität im Zeitbereich.
- [111] Reinhardt, M. *Masterthesis: Thermische Alterung an Elastomeren*. TU Darmstadt.
- [112] Riedel, E. and Janiak, C. 1999. *Anorganische Chemie*. de Gruyter.
- [113] Rivlin, R. S. 1948. Large Elastic Deformations of Homogeneous Anisotropic Materials. *Transactions of the American Mathematical Society* 63(2), 168–180.
- [114] Roche, N. and Perier, L. 2013. Influence of Elastomers Formulation on Fatigue Crack Growth Properties. *Procedia Engineering* 66, 705–712.
- [115] Roland, C. M. The Glass Transition: A PVT Perspective. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43(21), 3233–3254.
- [116] Ross, S. M. 2014. *Introduction to Probability Models*. Academic Press.
- [117] Röthemeyer, F. and Sommer, F. 2013. *Kautschuktechnologie*. Carl Hanser Verlag, München.
- [118] Rubinstein, M., & Balny, R. 2003. *Polymer Physics*. Oxford University Press.
- [119] Rutledge, G. C. and Raghavan, S. R. 1996. The Influence of Crystallinity on the Mechanical Properties of Natural Rubber. *Macromolecules* 29(24), 8262–8269.
- [120] Salgueiro, W., Somozaa, A., Marzocca, A. J., Consolati, G., and Quasso, F. 2007.

- Evolution of the crosslink structure in the elastomers NR and SBR. *Radiation Physics and Chemistry* 76, 2, 142–145.
- [121] Säwe, M. 2007. *Untersuchung zur Schwefelvernetzung von Polydienen mit Benzothiazolsulfenamid*. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [122] Scheele, W. 1971. Die vernetzung von natur- und synthese kautschuk durch schwefel, die vulkanisation als eine zwischensstoffreaktion. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 16/17, 129-156.
- [123] Scott, S. J. A. and McJunkin, C. M. M. 2012. The Influence of Strain Rate on the Mechanical Behavior of Elastomers. *International Journal of Polymer Science*.
- [124] Seichter, S., Archodoulaki, V.-M., Koch, T., Holzner, A., and Wondracek, A. 2017. Investigation of different influences on the fatigue behaviour of industrial rubbers. *Polymer Testing* 59, 99–106.
- [125] Sen, C. R. K. and Bhatia, S. C. 2020. Mechanisms of devulcanization in rubber: Chemical and physical aspects. *Progress in Polymer Science* 114, 101309.
- [126] Stöckelhuber, K. W., Das, A., and Klüppel, M. 2017. Designing of Elastomer Nanocomposites: From Theory to Applications 275.
- [127] Sulekha, P. B. and Joseph, R. 2005. Studies on Polymer Bound Antioxidants in NBR Vulcanizates. *International Journal of Polymeric Materials* 54, 5, 333–345.
- [128] T. M. D. Santos, L. F. L. Ribeiro, and A. F. L. A. Cardoso. 2010. Effect of Strain Rate on the Mechanical Properties of Crosslinked Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [129] UPM. <https://www.upm.com/de/>. Accessed 2024.
- [130] van Krevelen, D. W. and Te Nijenhuis, K. 2009. *Properties of Polymers: Physical, Mechanical, Thermal, Optical, Electrical, and Barrier Properties*. Elsevier.
- [131] Wang, Z., & Zhang, L. 2018. Enhancement of devulcanization of rubber using microwave radiation. *Materials Science and Engineering: A* 733, 42–49.
- [132] Wrana, C. 2014. *Polymerphysik. Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [133] Xie, Z.-T., Luo, M.-C., Huang, C., Wei, L.-Y., Liu, Y.-H., Fu, X., Huang, G., and Wu, J. 2018. Effects of graphene oxide on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber crosslinked by different vulcanization systems. *Polymer* 151, 279–286.
- [134] Xu, C., Chen, Y., Wang, Y., and Zeng, X. 2013. Temperature dependence of the mechanical properties and the inner structures of natural rubber reinforced by in situ polymerization of zinc dimethacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 128, 4, 2350–2357.
- [135] Xu, T., Jia, Z., Li, J., Luo, Y., Jia, D., and Peng, Z. 2018. Study on the dispersion of

- carbon black/silica in SBR/BR composites and its properties by adding epoxidized natural rubber as a compatilizer. *Polym. Compos.* 39, 2, 377–385.
- [136] Young, R. J. and Lovell, P. A. 2011. *Introduction to Polymers*. CRC Press.
- [137] Zaborski, M. and Donnet, J. B. 2003. Activity of fillers in elastomer networks of different structure. *Macromol. Symp.* 194, 87–99.
- [138] Zarrin-Ghalami, T. and Fatemi, A. 2012. Material deformation and fatigue behavior characterization for elastomeric component life predictions. *Polym Eng Sci* 52, 8, 1795–1805.
- [139] Zhang, J., Zhang, Y., and Xie, R. 2013. The Effect of Crosslink Density on the Mechanical Properties of Elastomeric Materials. *Polymer International*.
- [140] Zhang, M., Denes, I., and Buchmeiser, M. R. 2016. Interplay between Mechanical Fatigue and Network Structure and Their Effects on Mechanical and Electrical Properties of Thin Silicone Films with Varying Stoichiometric Imbalance. *Macromol. Chem. Phys.* 217, 14, 1558–1568.
- [141] Zhou, Y., Kosugi, K., Yamamoto, Y., and Kawahara, S. 2017. Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber. *Polym. Adv. Technol.* 28, 2, 159–165.

# Anhang

## A.1 Berechnungen zur Berücksichtigung der örtlichen Vernetzungsgradverteilung

Aufgrund von unterschiedlichen Temperaturen im Material bedingt durch Wärmeleitung vulkanisiert besonders bei dickeren Bauteilen das Material nicht in allen Bereichen der Probe gleich schnell. Daher stellt sich im Bauteil eine makroskopische oder auch räumliche Vernetzungsgradverteilung ein. Der Begriff Vernetzungsgradverteilung wird im Folgenden im Sinne einer räumlichen Verteilung des technischen Vernetzungsgrades verwendet.

Zur Bestimmung des Vernetzungsgrades und der Vernetzungsgradverteilung wurde nach Vorlage von [15, 104, 105] ein Programm zur Berechnung entwickelt. Beim Pressen nimmt das Bauteil (z.B. Platte) die Temperatur nicht sofort an. Die Wärmeleitung sorgt dafür, dass das Bauteil zunächst im Kern kälter ist. Das hat zur Folge, dass die Vernetzungsreaktion im Inneren des Bauteils später einsetzt als an den Kontaktstellen zum Heizelement. Folglich hat das Bauteil eine Vernetzungsverteilung.[15] Diese wiederum könnte einen Einfluss auf die Versagensmechanismen haben.

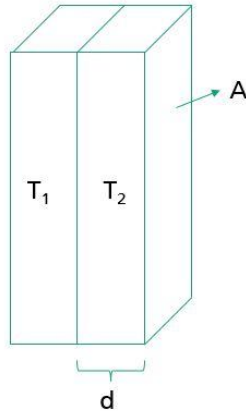
Für die Berechnung des Vernetzungsgrades in Abhängigkeit der Position in der Probe, werden folgende Formeln verwendet. Die Wärmeleistung für zwei benachbarte Regionen (vgl. Abbildung 6.1) beträgt

$$\dot{Q} = \lambda A \Delta T / d \quad (6.1)$$

Dabei ist A die Fläche zwischen den beiden Regionen,  $\lambda$  ist die Wärmeleitfähigkeit, d die Dicke der Region und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz. Die Wärmemenge zur Erwärmung von Material der Masse m beträgt

$$Q = m c \Delta T \quad (6.2)$$

mit c als Wärmekapazität des Materials.



**Abbildung 6.1** Schematische Darstellung einer Platte zur Berechnung der Wärmeleistung. Formel (6.1) beschreibt den Wärmeübertrag. Für die Berechnung wird die Platte in mehrere Teilabschnitte geteilt.

Zur Berechnung der Temperatur wird die Platte in viele kleine Teilabschnitte der Breite  $d$  eingeteilt. Einfache Energiebilanz der zugeführten und abgeführten Energien führt auf die Formel zur Berechnung der Temperatur für einen Teilabschnitt  $x$  der Platte zu einem Zeitpunkt  $t + \Delta t$

$$T_x(t + \Delta t) = C(T_{x-1}(t) - 2T_x(t) + T_{x+1}(t)) \Delta t + T_x(t) \quad (6.3)$$

mit

$$C = \frac{\lambda A}{d c m} \quad (6.4)$$

In der Literatur [15] wird für den Randbereich eine Kontakttemperatur berechnet:

$$T_K = \frac{T_1 b_1 + T_2 b_2}{b_1 + b_2} \quad (6.5)$$

mit

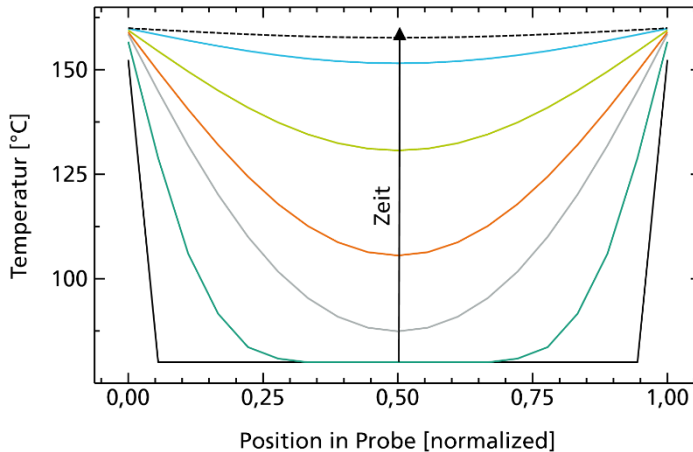
$$b = \sqrt{\lambda \rho c} \quad (6.6)$$

Alternativ kann der Wärmeübergang zwischen zwei Materialien bestimmt werden:

$$\Delta Q = \alpha A \Delta t \Delta T \quad (6.7)$$

Anhand der rekursiven Formel (6.3) kann die Temperatur in einer Platte für unterschiedliche Zeitpunkte berechnet werden. In Abbildung 6.2 ist beispielhaft die Änderung des

Temperaturprofilis bei beidseitigem Heizen der Platte mit 170°C zu sehen.



**Abbildung 6.2** Berechnung der Temperatur in einer Platte bei zweiseitigem Heizen. Die Randbereiche der Platte erwärmen sich schneller, während die Heiztemperatur in der Mitte der Platte erst verzögert erreicht wird. Durch diesen Temperaturunterschied entsteht im resultierenden Bauteil eine Vernetzungsgradverteilung.

Kennt man die Temperatur des Materials zu jedem Zeitpunkt, ist es möglich, den Vernetzungsgrad an unterschiedlichen Stellen in der Platte zu bestimmen. Hierfür wird zunächst der Scorch-Index [15] berechnet.

$$\Delta S = \Delta t \cdot t_i(T)$$

Mit

$$t_i(T) = t_i(T_0) \exp\left(-\frac{E_{t_i}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6.9)$$

$E_{t_i}$  ist Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und  $T_0$  eine Referenztemperatur.

Die Vernetzungsreaktion startet bei einem Scorch-Wert von 1. Der Vernetzungsgrad [15] ergibt sich dann aus

$$X_{neu} = 1 - (1 - X_{alt}) \exp(-k\Delta t) \quad (6.10)$$

mit

$$k(t) = k(T_0) \exp\left(\frac{E_k}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (6.11)$$

Die Bedingung [15], dass eine Rechnung in nicht infinitesimalen Schritten  $\Delta x$  und  $\Delta t$  möglich ist, ist

$$\frac{2\lambda\Delta t}{\Delta x^2 \rho c} \leq 1 \quad (6.12)$$

Nach dieser Bedingung kann die Wahl der Zeit- und Ortsschritte angepasst werden. Ergebnisse können sich abhängig von der Schrittgröße minimal ändern. Prinzipiell sind kleine Schrittgrößen sinnvoll, da eine Erwärmung kontinuierlich stattfindet. Entscheidend für die mögliche Berechnung ist aber das Verhältnis in Formel (6.12).

## A.2 Ergänzende Ergebnisse der vorbereitenden Mischversuche

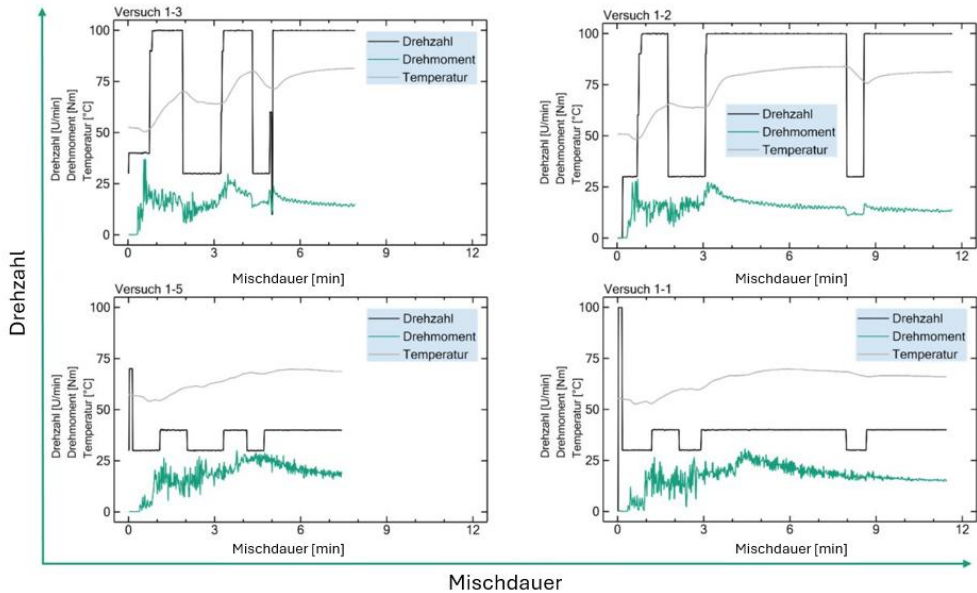
Variante 1 klassisch	Variante 2 Zwei Schritte	Variante 3 Upside down
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Kautschuk</li> <li>2. Additive</li> <li>3. Vernetzter</li> </ol>          <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gut durchführbar</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. BR</li> <li>2. Additive</li> <li>3. NR</li> <li>4. Vernetzter</li> </ol>          <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aufgrund kurzer Mischzeiten in der Praxis schwer umzusetzen</li> <li>• Unterschied zu Variante 1/2 gering</li> </ul>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Additive</li> <li>2. Kautschuk</li> <li>3. Vernetzter</li> </ol>          <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vorteil in der Ausführung</li> </ul>

**Abbildung 6.3** Variation der Mischreihenfolge; Aufgrund der geringen Unterschiede in den Mischungen und der Durchführbarkeit wird für die Mischungen der Vernetzungssystemvariation die klassische Mischreihenfolge gewählt.

Weiterhin wird die Zugabereihenfolge auf Durchführbarkeit geprüft. Die klassische Mischreihenfolge sowie das upside-down Verfahren sind gut ausführbar. Das Mischen in zwei Schritten hingegen ist aufgrund der kurzen Zeitabstände schwerer umzusetzen.

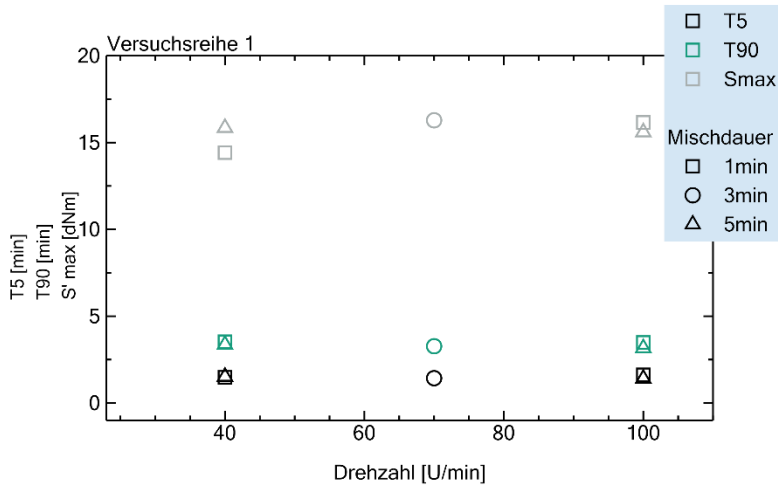
Zum Vergleich werden die während der Mischung aufgenommenen Daten des Drehmoments verglichen.

In Abbildung 6.4 sind die aufgenommenen Daten des Mischprozesses für die Eckpunkte des Versuchsplans gezeigt. Die Mischgeschwindigkeit beträgt dabei 40 U/min (untere Reihe) oder 100 U/min (obere Reihe), die Einmischung der Füllstoffe dauert 1 min (linke Spalte) oder 5 min (rechte Spalte). In schwarz ist der Verlauf der Mischgeschwindigkeit bzw. Drehzahl gezeigt. Bei der Zugabe neuer Bestandteile wird die Mischgeschwindigkeit auf 30 U/min reduziert. Das resultierende Drehmoment (grün) ist ein Maß dafür, wie gut die Mischung bereits dispergiert ist. Bei Zugabe neuer Mischbestandteile steigt das Drehmoment zunächst an und fällt dann exponentiell. Gegen Ende der Mischdauer sollte das Drehmoment nahezu konstant sein und eine möglichst geringe Streuung haben, um eine gute Dispersion zu erhalten. In den vier ausgewählten Mischungen sind keine großen Unterschiede im Drehmoment zum Ende der Mischdauer zu erkennen. Bei allen Mischungen ist das Drehmoment zum Ende der Mischdauer nahezu konstant. Lediglich bei kurzer Mischdauer mit geringer Geschwindigkeit ist das Rauschen am größten. Die Temperatur der Mischkammer (grau) steigt während des Mischprozesses an. Dieser Effekt ist größer, je größer das Drehmoment, also der Energieeintrag, ist. Bei der Auswahl der Mischbedingungen ist darauf zu achten, dass die Temperatur möglichst niedrig bleibt, um eine vorzeitige Vernetzung nach Zugabe der Vernetzungskemikalien zu vermeiden. Mit ca. 75°C Maximaltemperatur ist in diesen Mischvorgängen die Temperatur deutlich geringer als die üblichen Vernetzungstemperaturen von 160°C bis 180°C. Somit wird anhand der Vorversuche zunächst nur die Kombination einer geringen Drehzahl für kurze Mischdauer ausgeschlossen.



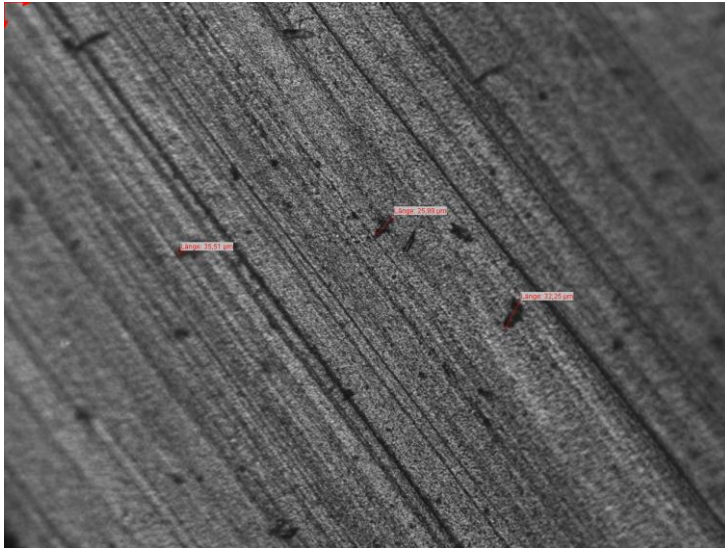
**Abbildung 6.4** Aufgenommene Daten während der Mischung bei unterschiedlichen Mischgeschwindigkeiten und unterschiedlich langer Mischdauer; oben links: 100 U/min, 1 min; oben rechts: 100 U/min, 5 min; unten links: 40 U/min, 1 min; unten rechts: 40 U/min, 5 min; Als Messwerte werden die Drehzahl (schwarz), das Drehmoment (grün) und die Temperatur der Mischkammer (grau) aufgenommen.

TC5 ist dabei ein Maß für den Beginn der Vulkanisationsreaktion, die Geschwindigkeit der Vulkanisation spiegelt sich TC90 wider. Das maximale Drehmoment  $S_{max}$  gibt einen ersten Hinweis auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften (z.B. Härte). Die Unterschiede in den Messungen sind vernachlässigbar klein. Lediglich bei einer niedrigen Mischgeschwindigkeit von 40 U/min führt eine längere Mischdauer von 5 min zu einem höheren maximalen Drehmoment. Die Unterschiede liegen jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit, weshalb von einer ausreichend guten Dispersion in allen Proben ausgegangen wird.



**Abbildung 6.5** Kenngrößen TC5, TC90 und  $S_{max}$  für unterschiedliche Mischgeschwindigkeiten und Mischdauer. Ein Unterschied der Mischungen ist nur in  $S_{max}$  bei niedrigen Drehzahlen erkennbar.

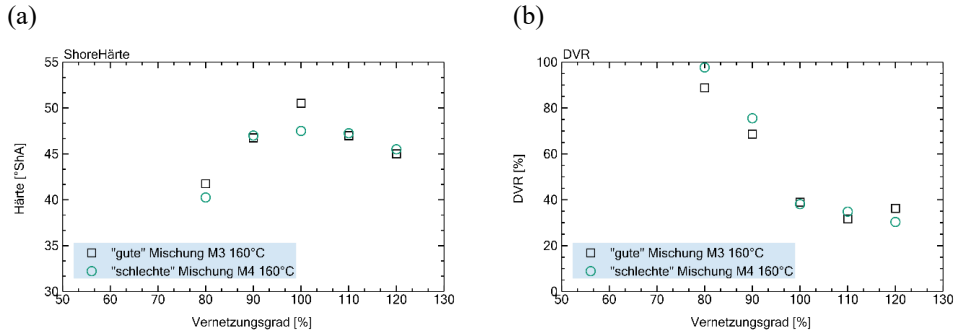
Für das Upscaling auf den in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Innenmischer wird zunächst eine Geschwindigkeit von 70 U/min und eine Mischdauer 3 min gewählt und mit diesen Parametern eine größere Compound-Menge hergestellt. Zur Kontrolle der Dispersion werden von den fertigen (vernetzten) Prüfplatten Schnitte gemacht und unter dem Mikroskop betrachtet. Da die Verteilung (siehe Abbildung 6.6) nicht ausreichend erscheint und Füllstoffagglomerate in der Größenordnung bis 50  $\mu\text{m}$  insbesondere in den Randbereichen zu erkennen sind, ist ein einfaches Upscaling nicht möglich. Aus diesem Grund wird ein weiterer Mischversuch mit größeren Compound-Mengen durchgeführt.



**Abbildung 6.6** Schnittfläche eines vernetzten Elastomers mit einer Mischgeschwindigkeit von 70 U/min und einer Mischdauer von 3 min. Da bis zu 50 µm große Cluster erkennbar sind, müssen die Mischbedingungen angepasst werden.

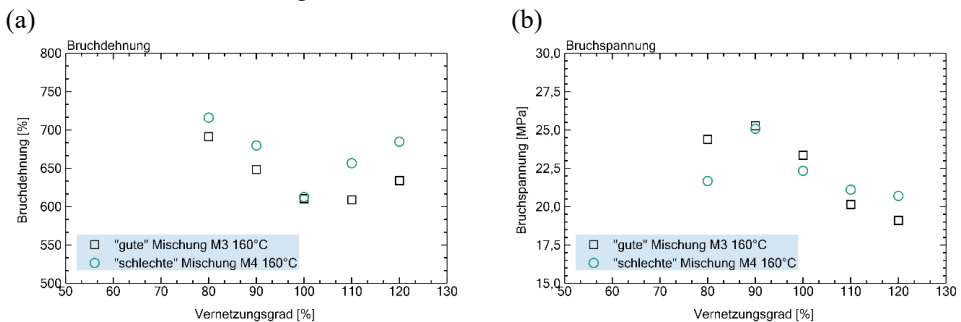
### **Einfluss der Mischgüte auf die Eigenschaften**

Um den Einfluss der Mischgüte auf die Eigenschaften zu untersuchen, werden stichprobenartig die am besten (M3, 80 U/min, 10 min) und die am schlechtesten (M4, 50 U/min, 10min) bewertete Mischung in Hinblick auf die Dispersion auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Dabei werden durch unterschiedliche Vernetzungsdauern bei 160°C unterschiedliche technische Vernetzungsgrade erzeugt. Die Vernetzungsdauern werden individuell auf jede Mischung angepasst. Es ist zu erwarten, dass Mechanismen der mechanischen Schädigung, wie die Bildung von Kavitäten, bei hoher Zahl und Größe der Agglomerate verstärkt auftreten [27]. Die Härte und der Druckverformungsrest sind in Abbildung 6.7 dargestellt und zeigen keinen Unterschied für die beiden Mischungen.



**Abbildung 6.7** a) Shore-Härte der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; b) Druckverformungsrest der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; Bei beiden Größen lässt sich kein Unterschied aufgrund der Mischgüte erkennen.

Ebenso liegen die Unterschiede in der Bruchdehnung und der Bruchspannung (vgl. Abbildung 6.8) im Rahmen der Messgenauigkeit. Daraus lässt sich schließen, dass die Dispersion für alle erzeugten Mischungen ausreichend gut ist, um keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des vernetzten Elastomers zu haben. Vergleicht man die Partikelgrößen mit bekannten Veröffentlichungen [135] in Bezug auf die Rußdispersion und die Lebensdauer, so sind die in den Proben erzeugten Rußcluster um einen Faktor 10 kleiner.



**Abbildung 6.8** a) Bruchdehnung der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; b) Bruchspannung der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; Beide mechanischen Größen liegen für die Proben unterschiedlicher Mischgüte im Rahmen des Messfehlers.

Die Ergebnisse der Vorversuche zum Einfluss der Mischbedingungen auf die Dispersion zeigen also, dass mit allen gewählten Parametern die Dispersion ausreichend gut ist, um keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu haben. Aufgrund der Mikroskopie-Aufnahmen wird dennoch für die weitere Probenherstellung eine Mischgeschwindigkeit von 80 U/min und eine Mischdauer von 10 min gewählt. Um den Einfluss des Vernetzungssystems auf die Struktur zu untersuchen, werden diese Parameter konstant gehalten, um eine möglichst ähnliche Dispersion in allen Proben zu erzeugen.

### A.3 3D-Fit der Vernetzungsstruktur in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigergehalts

Zur Beschreibung der Vernetzungsdichte sowie der Schwefelbrückenlänge wird eine Ebenenfunktion der Form

$$f(\Phi_S, \Phi_B) = A + B \Phi_S + C \Phi_B + D \Phi_S \Phi_B \quad (6.13)$$

verwendet. Die Form der Gleichung kommt aus der statistischen Versuchsplanung und setzt die Linearität in beiden Variablen voraus. Für die Vernetzungsdichte, die mittlere Schwefelbrückenlänge sowie die Anteile der Schwefelbrücken an der Vernetzungsdichte ergeben sich folgende Fit-Ergebnisse:

**Tabelle 6.1** Fitparameter zur Beschreibung der Vernetzungsdichte und der Schwefelbrückenlänge in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigeranteils der Mischzusammensetzung.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>Kor. R- Quadrat</b>
		<b>Abhängigkeit Schwefelanteil</b>	<b>Abhängigkeit Beschleunigeranteil</b>	<b>Mischterm</b>	
<i>Vernetzungsdichte</i>	3,08318	0,99533	0,46371	1,16913	0,98678
<i>Polysulfidische Brücken [%]</i>	45,40344	10,14089	-9,91732	-1,01561	0,86889
<i>Disulfidische Brücken [%]</i>	69,95923	-13,54099	-10,85531	4,57259	0,16032
<i>Monosulfidische Brücken [%]</i>	- 15,28334	3,36191	20,76037	-3,55101	0,99022
<i>Mittlere Brückenlänge</i>	3,74354	0,32055	-0,55495	8,28367E- 5	0,93283

## A.4 3D-Fit der Eigenschaften in Abhängigkeit der Netzwerkstruktur

Zur Beschreibung der Eigenschaften in Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte und der mittleren Schwefelbrückenlänge wird eine Gleichung der Form

$$f(\overline{M}_P, \overline{M}_S) = A + B \overline{M}_P + C \overline{M}_S + D \overline{M}_P \cdot \overline{M}_S \quad (6.14)$$

verwendet. Die Fitergebnisse sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

**Tabelle 6.2** Fitparameter zur Beschreibung verschiedener mechanischer Messwerte in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte und der mittleren Schwefelbrückenlänge.

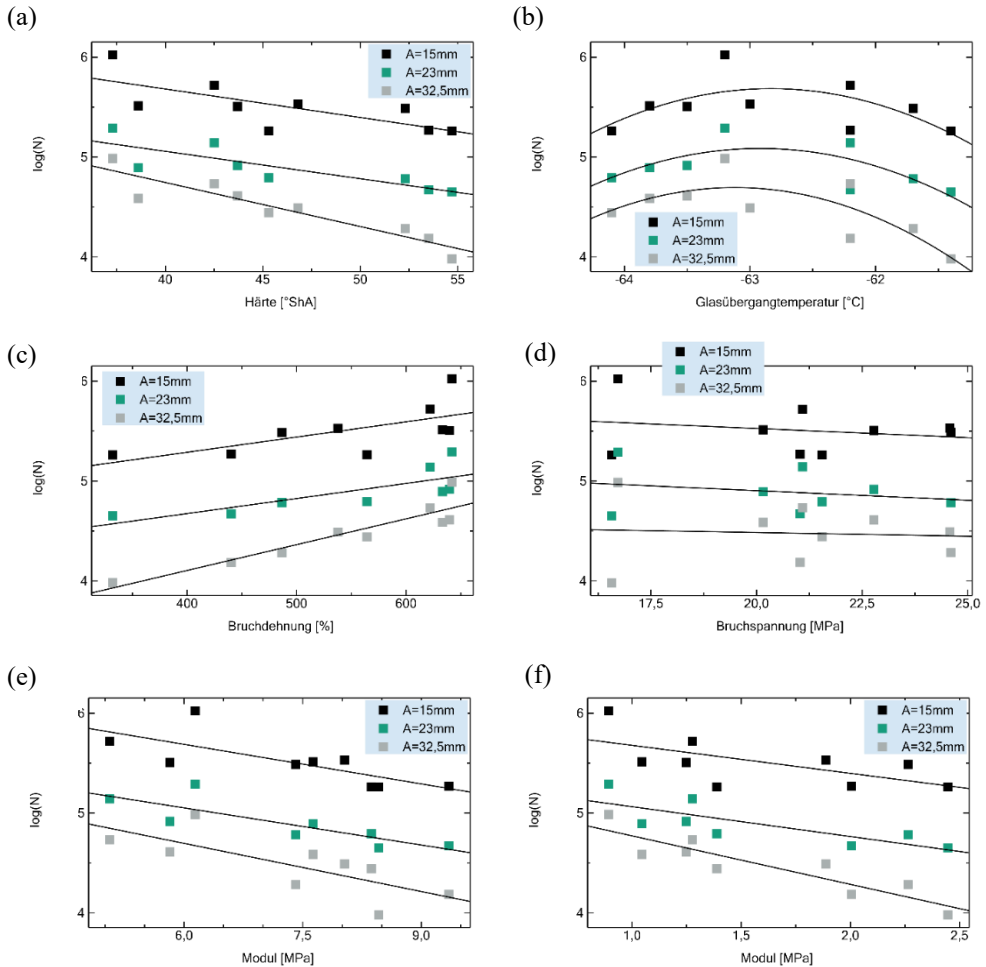
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>Kor. R- Quadrat</b>
		<b>Abhängigkeit Schwefelanteil</b>	<b>Abhängigkeit Beschleunigeranteil</b>	<b>Mischterm</b>	
<i>M<sub>C</sub></i>	-	2/3	1/3	-	1
<i>S<sub>max</sub> [dNm]</i>	19,8571 4	-0,00109	-0,02393	1,81232E -6	0,91921
<i>Härte [°ShA]</i>	66,5068 7	-0,00224	-0,07443	6,83189E -6	0,96825
<i>DVR [%]</i>	31,9060 3	-0,002	-0,07104	3,96502E -5	0,93822
<i>T<sub>g</sub> [°C]</i>	- 60,0019 9	-5,06256E-4	-0,00797	2,7932E- 6	0,69411
<i>E'</i> 20°C/1Hz [MPa]	12,7675 3	-2,29137E-4	-0,05543	1,86497E -6	0,86884
<i>ε [%]</i>	81,4591 8	0,04892	2,98447	- 2,75861E -4	0,78965

	<b>A</b>	<b>B</b> Abhängigkeit Schwefelanteil	<b>C</b> Abhängigkeit Beschleunigeranteil	<b>D</b> Mischterm	<b>Kor. R- Quadrat</b>
$\sigma$ [MPa]	5,9407	0,00169	0,20063	- 2,11194E -5	0,05679
Modul (stufen ZV) [MPa]	2,71294	-1,39304E-4	0,00225	- 1,19284E -7	0,90859
A(Summe)	270406 7,83523	-162,99726	-5300,9255	0,44023	0,92022
A (100ms) [%]	2,66157	2,82836E-5	-0,01868	1,16599E -6	0,76317
A (316s) [%]	2,09234	-5,32464E-5	-0,01152	8,39599E -7	0,23022
A (1000s) [%]	2,58331	-4,28769E-5	-0,01157	1,18053E -6	0,25546
k	5,30585	-3,03597E-4	-0,01358	2,22095E -6	0,38762
Sig(k)	13,861	-8,92308E-4	-0,04717	1,07605E -5	0,80634
N bei A=32mm	56405,5 6809	-5,46824	-731,11183	0,11258	0,91677
N bei A=15mm	882830, 90497	-101,86121	-9671,41494	1,50124	0,79616
Log N 32	3,90138	3,52126E-5	3,96758E-4	2,82837E -7	0,86336
Log N 15	5,38789	-3,72377E-5	-0,00171	7,17127E -7	0,83473

## A.5 Vergleich der mechanischen Eigenschaften mit der Lebensdauer

Um die Frage, ob und aus welcher Materialeigenschaft die Lebensdauer vorhergesagt werden kann, zu beantworten, werden im Folgenden die Parameter der Wöhlerkurven und die Zahl der Zyklen bis zum Versagen der einzelnen Niveaus mit den Eigenschaften verglichen. Größen, die keinen Zusammenhang zeigen, werden dabei übersichtshalber nicht gezeigt.

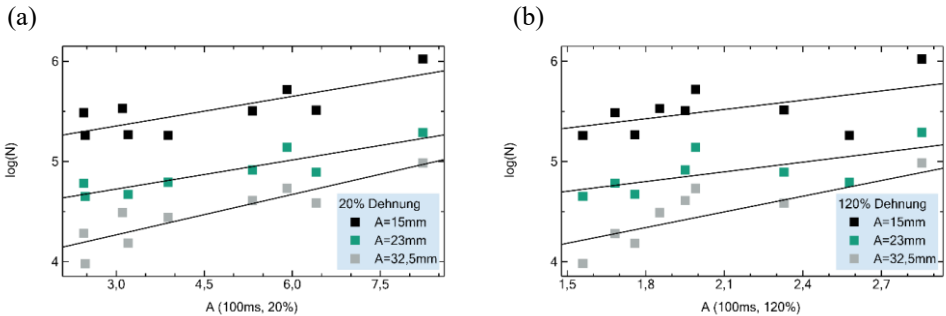
Da die Steigung  $k$  sowie der Abschnitt  $\sigma_k$  der Wöhlerkurven nicht aus den Eigenschaften vorhersagbar sind, werden im Folgenden die einzelnen Mittelwerte der Lebensdauer bei drei Amplituden verglichen. Beim Vergleich der Lebensdauer für eine Amplitude ist zunächst nur der direkte Vergleich der Proben möglich. Eine Vorhersage der Lebensdauer unbekannter Amplitude ist dabei nicht möglich. Die Lebensdauer ist Abbildung 6.9 in Abhängigkeit der verschiedenen Größen und die unterschiedlichen Amplituden dargestellt. Für die Lebensdauer wird dabei eine logarithmische Achseneinteilung gewählt, wodurch bei der Vorhersage durch Fitfunktionen nur die Größenordnung der Lebensdauer bestimmt werden kann. Grundsätzlich ist aus allen untersuchten mechanischen Größen eine Vorhersage der Größenordnung der Lebensdauer für eine ausgewählte Amplitude möglich. Entsprechende Fitfunktionen sind in Abbildung 6.9 ergänzt. Der Logarithmus der Lebensdauer für die beiden untersuchten Amplituden lässt sich aus der Härte, dem Druckverformungsrest, dem Modul sowie der Bruchdehnung über einen linearen Zusammenhang bestimmen. Für die Vorhersage aus der Glasübergangstemperatur ist eine quadratische Funktion passender. Hier ist jedoch der geringe Unterschied in der Glasübergangstemperatur zu berücksichtigen. Eine Vorhersage der Lebensdauer aus der Glasübergangstemperatur ist daher als ungenau einzuordnen. Aus der Bruchspannung ist eine Vorhersage des Logarithmus der Lebensdauer ebenfalls nicht möglich. Die Lebensdauer schwankt hier um einen nahezu konstanten Mittelwert. Eine Bestimmung der Lebensdauer aus der Bruchspannung wäre damit ebenfalls mit einem großen Fehler behaftet. Die Abweichung der Messwerte von der Fitfunktion ist auch bei den anderen Messgrößen unterschiedlich groß.



**Abbildung 6.9** Abhängigkeit der Zahl der Zyklen bis zum Bruch für unterschiedliche Amplituden in Abhängigkeit anderer mechanischer Größen: a) Härte, b) Glasübergangstemperatur, c) Bruchdehnung, d) Bruchspannung, e) dynamischer Modul, f) statischer Modul.

Vergleicht man die Abhängigkeit der Lebensdauer von den Anteilen kurzer Relaxationszeiten der stufenweisen Zugversuche (vgl. Abbildung 6.10) ist ebenso wie bei der Bruchdehnung eine Zunahme der Lebensdauer zu beobachten. Entscheidend für die Lebensdauer ist daher die

Fähigkeit des Materials in kurzen Zeiträumen zu relaxieren. In diesem Fall kann das Netzwerk der Bewegung der zyklischen Belastung folgen. Umgekehrt bedeutet dies, wenn das Material erst auf langer Zeitskala relaxiert, führt dies zu einem früheren Versagen des Materials, weil die Netzwerkstruktur nicht folgen kann.



**Abbildung 6.10** Abhängigkeit der Zahl der Zyklen bis zum Bruch für unterschiedliche Amplituden in Abhängigkeit dem Anteil der Relaxationsdichte für 100 ms bei einer Dehnung von 20% (a) und 120% (b).

Um ein präzises Modell zur Vorhersage der Lebensdauer anhand von stufenweisen Zugversuchen zu entwickeln, müsste weiterhin geprüft werden, ob dieser Zusammenhang materialabhängig ist.

### Welche Methode eignet sich am besten zur Vorhersage der Lebensdauer?

Bei dem Vergleich der Lebensdauer mit den mechanischen Eigenschaften zeigt sich, dass eine Vorhersage bzw. Abschätzung der Lebensdauer durch nahezu alle mechanischen Größen möglich ist. Daher stellt sich die Frage, wie genau die jeweilige Abschätzung ist, und welche mechanische Größe die Lebensdauer am besten vorhersagt.

Als ersten Vergleich kann hierfür wie bei der Beschreibung der Größen von der Vernetzungsdichte und der Schwefelbrückenlänge der Wert des  $R^2$  für die lineare Anpassung des Zusammenhangs verwendet werden.  $R^2$  beschreibt wie gut die Daten zur gewählten Fitfunktion passen.  $R^2$  nimmt dabei Werte zwischen 0 und 1 an. Ein Wert von  $R^2 = 0$  besagt dabei, dass die gewählte Funktion die Daten nicht beschreibt. Bei  $R^2 = 1$  werden alle Datenpunkte von der Funktion beschrieben. Für den Zusammenhang zwischen den mechanischen Größen und der Lebensdauer sind in Tabelle 6.3 die Werte für  $R^2$  aufgelistet.

**Tabelle 6.3**  $R^2$  der Fitfunktionen für die Lebensdauer in Abhängigkeit der unterschiedlichen mechanischen Größen.

<i>Mechanische Größe</i>	$R^2$ für log(N(15 mm))	$R^2$ für N(23 mm)	$R^2$ für N(32 mm)
<i>Struktur</i>	0,72	-	0,84
<i>Härte</i>	0,53	0,69	0,86
<i>Glasübergangstemperatur</i>	0,39	0,48	0,61
<i>Bruchdehnung</i>	0,44	0,60	0,85
<i>Bruchspannung</i>	0,05	0,06	0,01
<i>DVR (log)</i>	0,92	0,97	0,81
<i>DVR (lin)</i>	0,82	0,94	0,86
<i>Modul (DMA)</i>	0,56	0,68	0,57
<i>Modul (st. ZV)</i>	0,40	0,61	0,81
<i>Relaxationsdichte</i>	0,49	0,67	0,88

Eine Vorhersage der Lebensdauer mit der Bruchspannung ist nicht möglich. Dies spiegelt sich in  $R^2$  wider, welches nahezu 0 beträgt. Eine Vorhersage der Lebensdauer mit den anderen mechanischen Eigenschaften ist grundsätzlich möglich, jedoch mit unterschiedlicher Genauigkeit. Ist  $R^2 > 0,8$  wird die Vorhersage der Lebensdauer aus den mechanischen Größen als gut betrachtet. Interessant ist das bei der Vorhersage der Lebensdauer aus der Struktur, der Härte, dem Glasübergang, der Bruchdehnung sowie den stufenweisen Zugversuchen die Vorhersage für die Lebensdauer bei höheren Amplituden in den Lebensdauerexperimenten genauer wird. Die Genauigkeit der Vorhersage ist damit nicht nur abhängig von der mechanischen Größe, sondern ebenso von den Versuchsbedingungen im Langzeitversuch. Eine besonders gute Vorhersage der Lebensdauer ist mit dem Druckverformungsrest möglich, bei dem  $R^2 > 0,8$  für alle Amplituden der Lebensdauerexperimente ist.

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 2.1</b>	Elastomere sind chemisch schwach vernetzte Polymere, die wie Thermoplaste und Duromere eine Klasse der Polymere bilden. (graphische Darstellung in Anlehnung an [27]) .....	1
<b>Abbildung 2.2</b>	In Elastomeren können unterschiedliche Strukturen auftreten: a) chemische Vernetzung, b) Verschlaufungen, c) gefangene Verschlaufungen, d) freie Enden. ....	3
<b>Abbildung 2.3</b>	Bei der Bildung von Schwefelbrücken kann die Brücke unterschiedliche Längen annehmen. Dabei unterscheidet man zwischen monosulfidischen ( $S$ ), disulfidischen ( $S_2$ ) und polysulfidischen ( $S_x$ ) Schwefelbrücken.....	4
<b>Abbildung 2.4</b>	Struktur von Naturkautschuk; Naturkautschuk ist ein Poly-Isopren, das überwiegend cis-Struktur besitzt. ....	6
<b>Abbildung 2.5</b>	Struktur von Butadienkautschuk mit cis-Konfiguration. ....	7
<b>Abbildung 2.6</b>	Füllstoffe wie Ruße bilden in Elastomeren Unterstrukturen, die je nach Größe Einfluss auf die Eigenschaften des Materials haben können. Mehrere Primärteilchen können sich zu Agglomeraten zusammenschließen. Ein weiterer Zusammenschluss kann bis hin zu einem verstärkendem Unternetzwerk reichen. (graphische Darstellung in Anlehnung an [1]).....	8
<b>Abbildung 2.7</b>	Vernetzungsreaktion der Schwefelvernetzung zur Bildung eines Netzwerkes. (graphische Darstellung in Anlehnung an [54]) .....	11
<b>Abbildung 2.8</b>	Einfluss der Vernetzungsdichte auf die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers. (graphische Darstellung in Anlehnung an [47]) .....	19
<b>Abbildung 2.9</b>	Maxwell- und Kelvin-Voigt-Modell zur Beschreibung mechanischer Eigenschaften von Polymeren. (graphische Darstellung in Anlehnung an [35]) ....	20

- Abbildung 3.1** Beobachtung der Vernetzungsreaktion mittels der aufgenommenen Kraft einer RPA-Messung; Charakteristische Größen sind die Inkubationszeit  $t_i$  und die maximale Kraft (bzw. das maximale Drehmoment)  $F_{max}$ ; im Laufe der Zeit  $t_x$  nimmt die Kraft mit der Vernetzung zu; anschließend ist es möglich, dass das Material in Reversion geht. (graphische Darstellung in Anlehnung an [117]) .....25
- Abbildung 3.2** RPA für Mischungen unterschiedlicher Mischgeschwindigkeit und Mischdauer; Der Unterschied ist sehr gering, sodass der Einfluss der Mischparameter in dem gewählten Intervall als minimal eingeschätzt wird. ....29
- Abbildung 3.3** Mikroskopaufnahmen zur Bestimmung der Rußdispersion für Proben mit unterschiedlichen Mischbedingungen; Mit höherer Mischgeschwindigkeit kann die Zahl und die Größe der Agglomerate verringert werden. ....31
- Abbildung 3.4** Partikelgrößenverteilung bei einer Mischdauer von 10 min und unterschiedlichen Mischgeschwindigkeiten.....32
- Abbildung 3.5** Partikelgrößenverteilung bei einer Mischgeschwindigkeit von 80 U/min und unterschiedlicher Mischdauer. ....32
- Abbildung 3.6** Beispielkurve einer Dynamisch Dechanischen Analyse. An der Glasübergangstemperatur zeigt der Speicheranteil des Moduls eine Stufe, der Verlustanteil des Moduls hat bei dieser Temperatur ein Maximum. ....37
- Abbildung 3.7** Beispiel eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms für ein Elastomer. .  
.....38
- Abbildung 3.8** Beispiel eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit Vorkonditionierung der Probe durch Zug bis 120% Dehnung. Durch das Aufbrechen des Rußnetzwerks folgt die Spannung einer Hysterese. ....39
- Abbildung 3.9** Beispiel einer Messkurve des stufenweisen Zugversuchs. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung für die einzelnen Stufen. ...40
- Abbildung 3.10** Beispiel einer Messkurve des stufenweisen Zugversuchs. Die Abbildung zeigt die Relaxationsstufen in Abhängigkeit der Dehnung. ....40
- Abbildung 3.11** Einzelne Relaxationskurven zur Auswertung mittels Prony-Serien am Beispiel der Probe VS3.....41
- Abbildung 3.12** Relaxationspektrum aus den Pronyserien für unterschiedliche Dehnungen. ....43
- Abbildung 3.13** Zur Berechnung des Druckverformungsrestes wird die Ausgangshöhe der Probe  $h_0$ , die Lagerhöhe  $d$  sowie die Endhöhe der Probe  $h_a$  vermessen. ....44

<b>Abbildung 3.14</b>	Beispiel einer Wöhlerkurve. ....	45
<b>Abbildung 4.1</b>	Versuchsplan mit Variation des Schwefel- und Beschleunigergehalts der Mischungen. Die Einteilung in konventionelle, semi-effiziente und effiziente Vernetzungssysteme erfolgt über das Beschleuniger-Schwefel-Verhältnis nach Kapitel 3.1. ....	47
<b>Abbildung 4.2</b>	Vernetzungsisothermen aus der RPA-Messung. Vergleich von Proben mit unterschiedlichem Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. ....	48
<b>Abbildung 4.3</b>	Vernetzungsisothermen aus der RPA-Messung. Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. ....	49
<b>Abbildung 4.4</b>	Die Vernetzungszeit $TC_{100}$ sinkt mit zunehmendem Schwefelgehalt. Der Beschleunigergehalt steuert die Anvulkanisation und die Vernetzungsgeschwindigkeit der Reaktion und beeinflusst daher indirekt die Zeit zum Erreichen des Maximums. ....	51
<b>Abbildung 4.5</b>	Abhängigkeit der Vernetzungsdichte von dem Schwefel- und Beschleunigergehalt des Compounds (schwarz: polysulfidische Schwefelbrücken; grün: disulfidische Schwefelbrücken; grau: monosulfidische Schwefelbrücken); Die Vernetzungsdichte nimmt mit zunehmendem Schwefel- und Beschleunigeranteil zu. Eine ähnliche Vernetzungsdichte kann mit unterschiedlichem Schwefel-Beschleunigerverhältnis erreicht werden. Die Proben unterscheiden sich dann in der Schwefelbrückenlänge. ....	52
<b>Abbildung 4.6</b>	prozentualer Beitrag der mono-, di- und polysulfidischen Brücken zur Vernetzungsdichte (a); Der Anteil monosulfidischer Brücken (grau) ist für ein effizientes Vernetzungssystem am höchsten (b); Der Anteil disulfidischer Brücken (grün) ist nahezu unabhängig vom Vernetzungssystem (c); Ein hoher Anteil polysulfidischer Brücken (schwarz) entsteht bei einem konventionellen Vernetzungssystem (d). ....	54
<b>Abbildung 4.7</b>	Mittlere Brückenlänge in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigergehalts der Mischung; Die mittlere Brückenlänge nimmt mit zunehmendem Schwefelgehalt zu; ein höherer Beschleunigergehalt führt zu einer kürzeren mittleren Brückenlänge. ....	56
<b>Abbildung 4.8</b>	Modell eines 4-funktionalen Netzwerkes aus Polymerketten (schwarz) und masselosen Schwefelbrücken (grün). ....	58

- Abbildung 4.9** Gauß-Verteilung als Modell zur Beschreibung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten *MC* ohne Berücksichtigung der Schwefelbrücken. Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge. .... 59
- Abbildung 4.10** Gauß-Verteilung als Modell zur Beschreibung der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten *MC* ohne Berücksichtigung der Schwefelbrücken. Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge aber unterschiedlicher Vernetzungsdichte. .... 60
- Abbildung 4.11** Modell eines 3-funktionalen Netzwerkes bestehend aus langen Polymerabschnitten (schwarz) und kurzen Schwefelverbindungen (grün). .... 61
- Abbildung 4.12** Die mittlere Molasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ergibt sich aus dem bimodalen Netzwerk bestehend aus kurzen Schwefelketten und langen Polymerketten. .... 62
- Abbildung 4.13** Molmassenverteilung der Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge unter Anwendung des 4-funktionalen Netzwerkmodells (oben) und der Betrachtung als 3-funktionales Netzwerk (Mitte sowie Vergrößerung unten). .... 63
- Abbildung 4.14** Molmassenverteilung der Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte unter Anwendung des 4-funktionalen Netzwerkmodells (oben) und der Betrachtung als 3-funktionales Netzwerk (Mitte sowie Vergrößerung unten). .... 64
- Abbildung 4.15** Vergleich der angenommenen Gaußverteilung mit den Messwerten. Aufgrund der Beschreibung einer diskreten Verteilung mit einer kontinuierlichen Funktion beschreibt die Gaußkurve die Messdaten nur unzureichend. .... 65
- Abbildung 4.16** Vergleich der gemessenen Schwefelbrückenstruktur (schwarz) mit der Annahme einer Poisson-Verteilung (grün). Für Proben mit hohem Beschleunigeranteil (oben) beschreibt die Poissonverteilung die Messdaten. Materialien mit niedrigem Beschleunigergehalt (unten) werden unter den Annahmen des Modells weniger gut beschrieben. .... 67
- Abbildung 4.17** Durch eine Variation der Mittelwertbildung kann die Poissonverteilung (grün) verschoben werden. Die neue Verteilung (grau) beschreibt die Messdaten (schwarz) der Materialien mit niedrigem Beschleunigergehalt (unten) besser. Allerdings nimmt die Genauigkeit für einen hohen Beschleunigergehalt (oben) ab. .... 68

- Abbildung 4.18** Das maximale Drehmoment der RPA-Messung nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab..... 70
- Abbildung 4.19** Linearer Zusammenhang zwischen Härte und maximalen Drehmoment der RPA-Messung..... 71
- Abbildung 4.20** Der Druckverformungsrest nimmt mit zunehmender Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zu; die Abweichung vom linearen Zusammenhang nimmt mit steigender Molmasse zu..... 72
- Abbildung 4.21** Speicher- und Verlustmodul aus der DMA-Messung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. Der Glasübergang tritt probenunabhängig bei ca.  $-60^{\circ}\text{C}$  auf. Bei Proben mit höherer Vernetzungsdichte tritt eine zusätzliche Stufe bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  auf. .... 73
- Abbildung 4.22** Speicher- und Verlustmodul aus der DMA-Messung für Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge..... 74
- Abbildung 4.23** Die Glasübergangstemperatur nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab; Unterschiede in der Glasübergangstemperatur sind jedoch im Rahmen des Messfehlers. .... 75
- Abbildung 4.24** Abhängigkeit des E-Moduls (Speicheranteil) bei  $20^{\circ}\text{C}$  und 1Hz von der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten. .... 76
- Abbildung 4.25** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge..... 77
- Abbildung 4.26** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. .... 77
- Abbildung 4.27** Die Bruchdehnung nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten zu. .... 78
- Abbildung 4.28** Die Bruchspannung hat in Abhängigkeit der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ein Maximum..... 79
- Abbildung 4.29** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der stufenweisen Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge..... 80

- Abbildung 4.30** Spannungs-Dehnungs-Diagramme der stufenweisen Zugversuche für ausgewählte Proben: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge .....80
- Abbildung 4.31** Der Modul aus den stufenweisen Zugversuchen nimmt mit zunehmender mittlerer Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten ab. ....81
- Abbildung 4.32** Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus klassischen und stufenweisen Zugversuchen: Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. ....82
- Abbildung 4.33** Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus klassischen und stufenweisen Zugversuchen: Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. ....83
- Abbildung 4.34** Vergleich des Moduls aus den Zugversuchen, den stufenweisen Zugversuchen und der Dynamisch Dechanischen Analyse in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte. ....84
- Abbildung 4.35** Vergleich des Moduls aus den Zugversuchen, den stufenweisen Zugversuchen und der Dynamisch Dechanischen Analyse: in Abhängigkeit der mittleren Schwefelbrückenlänge.....84
- Abbildung 4.36** Relaxationen der stufenweisen Zugversuche für Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge; a) hohe Vernetzungsdichte; b) mittlere Vernetzungsdichte; c) niedrige Vernetzungsdichte. ....86
- Abbildung 4.37** Veränderung der Relaxation mit zunehmender Dehnung für Proben mit semi-effizienten Vernetzungssystem und unterschiedlicher Vernetzungsdichte (a+c) und Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte und unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge (b+d). ....87
- Abbildung 4.38** Hysterese der stufenweisen Zugversuche für Proben mit ähnlicher Schwefelbrückenlänge aber unterschiedlicher Vernetzungsdichte (a) und Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher Schwefelbrückenlänge (b)...88
- Abbildung 4.39** Abhängigkeit der Relaxation bei 120% Dehnung von der mittleren Molmasse zwischen zwei Vernetzungspunkten.....89
- Abbildung 4.40** Normierte Relaxationszeitspektren für Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher Struktur der Schwefelbrücken; a) hohe Vernetzungsdichte; b) mittlere Vernetzungsdichte; c) niedrige Vernetzungsdichte. ..  
.....91

- Abbildung 4.41** Wöhlerkurven für ausgewählte Proben: a) Vergleich von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdichte aber ähnlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. b) Vergleich von Proben mit ähnlicher Vernetzungsdichte aber unterschiedlicher mittlerer Schwefelbrückenlänge. ....93
- Abbildung 4.42** Wie beeinflussen kurze und lange Ketten in einem bimodalen Netzwerk die Eigenschaften? Der Vergleich mit einer Reihen- bzw. Parallelschaltung ermöglicht einen additiven bzw. reziproken Ansatz zur Beschreibung einer Messgröße. Grün: Schwefelbrücke; Schwarz: Polymerkette. .95
- Abbildung 4.43** Abhängigkeit des maximalen Drehmoments von der mittleren Polymerkettenlänge und der mittleren Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten des bimodalen Netzwerkes (a); Beschreibung des maximalen Drehmoments mittels eines additiven Ansatzes (b). ....98
- Abbildung 4.44** Shore-Härte in Abhängigkeit der Struktur; je kürzer die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto härter ist das Material (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b). ....99
- Abbildung 4.45** Druckverformungsrest in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist der Druckverformungsrest (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b). ....101
- Abbildung 4.46** Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist der Glasübergangstemperatur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b). ....102
- Abbildung 4.47** Speicheranteil des E-Moduls in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Schwefelbrückenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto geringer ist der Modul (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b). ....103
- Abbildung 4.48** Bruchdehnung in Abhängigkeit der Struktur; je länger die mittlere Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist die Bruchdehnung (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b). ....104

- Abbildung 4.49** Bruchspannung in Abhängigkeit der Struktur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben und zeigt ein Maximum (b).....105
- Abbildung 4.50** Modul der stufenweisen Zugversuche in Abhängigkeit der Struktur (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz beschrieben (b). .....106
- Abbildung 4.51** Die Summe der Relaxationsdichte in Abhängigkeit der Struktur; je kürzer die mittlere Polymerkettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, desto höher ist die Relaxationsdichte (a); die Abhängigkeit von der Struktur wird mit einem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b). .....107
- Abbildung 4.52** Die Beschreibung der prozentualen Anteile der Relaxationsdichte der Relaxationszeit von 100 ms für eine Dehnung von 20 % (a) und 120 % (b) erfolgt mittels eines additiven Ansatzes mit Wechselwirkungsterm. ....108
- Abbildung 4.53** Die Abhängigkeit der Steigung der Wöhlerkurve  $k$  von der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (a) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b); Die Abhängigkeit des Aufpunkts der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (c) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (d).....110
- Abbildung 4.54** Die Abhängigkeit des korrigierten Aufpunkts mit konstanter Steigung  $k$  der mittleren Schwefelbrückenlänge und der mittleren Polymerkettenlänge (a) wird mit dem additiven Ansatz mit Wechselwirkungsterm beschrieben (b).....111
- Abbildung 4.55** Die Zahl der Zyklen in den Lebensdauerversuchen steigt mit zunehmender Kettenlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten an; für beide Amplituden (15 mm (a) und 32 mm (c)) wird der additive Ansatz mit Wechselwirkungsterm zur Beschreibung verwendet ((b) bzw. (c)).....112
- Abbildung 5.1** a) Shore-Härte von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur: Bei niedrigerer Temperatur untervernetzte Proben sind härter als bei höherer Temperatur vernetzte Proben. Bis zur vollständigen Vernetzung nimmt die Härte zu. In der Übervernetzung sind keine Unterschiede zwischen unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen mehr zu erkennen. b) Druckverformungsrest für Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur: Der Druckverformungsrest nimmt mit zunehmendem Vernetzungsgrad ab. ....116

- Abbildung 5.2** a) Bruchdehnung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur; b) Bruchspannung von Proben mit unterschiedlicher Vernetzungsdauer und -temperatur..... 118
- Abbildung 5.3** Wöhlerkurven der Proben unterschiedlicher Herstellungsbedingungen..... 120
- Abbildung 5.4** Steigung  $k$  der Wöhlerkurven. .... 120
- Abbildung 5.5** Die Steigung  $k$  der Wöhlerkurve nimmt mit zunehmender Glasübergangstemperatur zu..... 122
- Abbildung 5.6** Die Zahl der Zyklen bis zum Versagen zeigen eine lineare Korrelation zum Druckverformungsrest. .... 123
- Abbildung 6.1** Schematische Darstellung einer Platte zur Berechnung der Wärmeleistung. Formel (6.1) beschreibt den Wärmeübertrag. Für die Berechnung wird die Platte in mehrere Teilabschnitte geteilt..... 139
- Abbildung 6.2** Berechnung der Temperatur in einer Platte bei zweiseitigem Heizen. Die Randbereiche der Platte erwärmen sich schneller, während die Heiztemperatur in der Mitte der Platte erst verzögert erreicht wird. Durch diesen Temperaturunterschied entsteht im resultierenden Bauteil eine Vernetzungsgradverteilung. .... 140
- Abbildung 6.3** Variation der Mischreihenfolge; Aufgrund der geringen Unterschiede in den Mischungen und der Durchführbarkeit wird für die Mischungen der Vernetzungssystemvariation die klassische Mischreihenfolge gewählt. .... 141
- Abbildung 6.4** Aufgenommene Daten während der Mischung bei unterschiedlichen Mischgeschwindigkeiten und unterschiedlich langer Mischdauer; oben links: 100 U/min, 1 min; oben rechts: 100 U/min, 5 min; unten links: 40 U/min, 1 min; unten rechts: 40 U/min, 5 min; Als Messwerte werden die Drehzahl (schwarz), das Drehmoment (grün) und die Temperatur der Mischkammer (grau) aufgenommen. ...  
..... 143
- Abbildung 6.5** Kenngrößen  $TC_5$ ,  $TC_{90}$  und  $S_{max}$  für unterschiedliche Mischgeschwindigkeiten und Mischdauer. Ein Unterschied der Mischungen ist nur in  $S_{max}$  bei niedrigen Drehzahlen erkennbar. .... 144
- Abbildung 6.6** Schnittfläche eines vernetzten Elastomers mit einer Mischgeschwindigkeit von 70 U/min und einer Mischdauer von 3 min. Da bis zu 50  $\mu\text{m}$  große Cluster erkennbar sind, müssen die Mischbedingungen angepasst werden.  
..... 145

- Abbildung 6.7** a) Shore-Härte der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; b) Druckverformungsrest der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; Bei beiden Größen lässt sich kein Unterschied aufgrund der Mischgüte erkennen. ....146
- Abbildung 6.8** a) Bruchdehnung der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; b) Bruchspannung der „guten“ und der „schlechten“ Mischung in Abhängigkeit des technischen Vernetzungsgrades; Beide mechanischen Größen liegen für die Proben unterschiedlicher Mischgüte im Rahmen des Messfehlers. ....146
- Abbildung 6.9** Abhängigkeit der Zahl der Zyklen bis zum Bruch für unterschiedliche Amplituden in Abhängigkeit anderer mechanischer Größen: a) Härte, b) Glasübergangstemperatur, c) Bruchdehnung, d) Bruchspannung, e) dynamischer Modul, f) statischer Modul. ....152
- Abbildung 6.10** Abhängigkeit der Zahl der Zyklen bis zum Bruch für unterschiedliche Amplituden in Abhängigkeit dem Anteil der Relaxationsdichte für 100 ms bei einer Dehnung von 20% (a) und 120% (b). ....153

# Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 2.1</b>	Bindungen in schwefelvernetzten Elastomeren und deren Bindungs- [112] bzw. Rotationsenergie [136]; Längere Schwefelbrücken sorgen für mehr Beweglichkeit, sind gleichzeitig aber empfindlicher gegenüber Spaltung. ....	5
<b>Tabelle 2.2</b>	Klassifizierung des Vernetzungssystems anhand des Verhältnisses von Beschleuniger zu Schwefel [117] .....	13
<b>Tabelle 2.3</b>	Auswahl an Beschleunigern für die Schwefelvernetzung.....	13
<b>Tabelle 3.1</b>	Mischzusammensetzung zur Untersuchung des Einflusses des Schwefel- und Beschleunigergehalts; Die Mischung soll als Modellmischung für dynamische Anwendungen dienen. ....	23
<b>Tabelle 3.2</b>	Übersicht der Prüfgeometrien für die unterschiedlichen Prüfmethoden. ....	27
<b>Tabelle 3.3</b>	Versuchsliste zur Untersuchung des Einflusses von Mischgeschwindigkeit und Mischdauer auf die Dispersion. ....	30
<b>Tabelle 4.1</b>	Vier mathematische Modelle, die die Eigenschaften von Elastomeren in Abhängigkeit der Strukturparameter beschreiben sollen. ....	96
<b>Tabelle 4.2</b>	$R^2$ zur Bestimmung der Genauigkeit der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften mit unterschiedlichen mathematischen Ansätzen aus Gleichung (4.22) bis (4.26). ....	97
<b>Tabelle 6.1</b>	Fitparameter zur Beschreibung der Vernetzungsdichte und der Schwefelbrückenlänge in Abhängigkeit des Schwefel- und Beschleunigeranteils der Mischzusammensetzung. ....	148
<b>Tabelle 6.2</b>	Fitparameter zur Beschreibung verschiedener mechanischer Messwerte in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte und der mittleren Schwefelbrückenlänge. ... ..	149
<b>Tabelle 6.3</b>	$R^2$ der Fitfunktionen für die Lebensdauer in Abhängigkeit der unterschiedlichen mechanischen Größen. ....	154

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich in der Promotionszeit unterstützt und motiviert haben.

Ein besonderer Dank geht an Ingo Alig, der mich weit über die fachliche Projektberatung hinaus betreut hat und wesentlich zum Gelingen der Dissertation beigetragen hat.

Weiterhin danke ich den Projektmitgliedern von ProElasto, Dirk Lellinger, Riccardo Möller und Timo Sandkühler, für den stetigen Austausch. Das Erreichen des Projektziels war nicht einfach. Umso schöner ist es, dass neben dem Projektabschluss nun auch die Promotion erfolgreich ist.

Ein großer Dank geht an meine Gruppenleiter am Fraunhofer LBF, Leo Perko, Ali Golriz und Frank Schönberger, die mich auch bei meiner persönlichen Weiterentwicklung unterstützt haben. Ebenso danke ich Jessica Linnert und Ilona Langer für die Unterstützung in organisatorischen und Entwicklungsfragen.

Was wäre die Arbeit ohne die Kollegen? Neben zahlreichen studentischen Mitarbeitern möchte ich ganz besonders Alex Klump und Hazal Ari danken, die das Labor am Laufen hielten.

Besonderer Dank geht an Janis Karl, Tamara van Roo und Annika Schlander als Bürokollegen, Zuhörer, Leidensgenossen, Motivatoren, Gegenleser und Ansprechpartner für Zweitmeinungen.

Ein Dankeschön geht auch an die betreuenden Professoren. Prof. Ralf Riedel von der TU Darmstadt, Prof. Stefan Kolling von der THM und Prof. Peter Klar von der JLU für die Bereitschaft, eine externe Promotionsarbeit zu betreuen.

Außerdem danke ich Janina Rojek und Ivana Büttner für die organisatorische Beratung und Unterstützung.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, deren Unterstützung mich durch die Höhen und Tiefen der Promotionszeit getragen hat.