

U N I V E R S I T Ä T H A N N O V E R

Institut für Baumechanik und Numerische Mechanik

Univ.-Prof. Dr.-Ing. U. Nackenhorst

**Experimentelle Untersuchungen zum
elastischen und inelastischen Verhalten
elastomerer Werkstoffe**

der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geodäsie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Michael Dämgen

Sommer 2006

Kurzfassung

Die Werkstoffgruppe der Elastomere stellt auf Grund ihres komplexen Materialverhaltens besonders hohe Ansprüche an eine realitätsnahe und effektive Abbildung im Bereich numerischer Simulationen. Die starke Verformbarkeit, die hochgradige Nichtlinearität und diffizile inelastische Merkmale dieser Stoffgruppe erfordern nichttriviale Ansätze. In der vorliegenden Arbeit wird ein breiter Status quo der bereits in kommerziellen Finite-Elemente-Programme implementierten Materialmodelle dargestellt, die in erster Linie lineare Viskoelastizität wiedergeben. Darüber hinaus werden Materialmodelle vorgestellt und anhand des Experiments verglichen, die dem erhöhten Anforderungsprofil technischer Elastomere mit dem Mullins-Effekt, bleibender Restverformung, Hysterese als innerer Reibung und einer Vielzahl weiterer kritischer Eigenschaften entsprechen. Als Grundlage wird die makromolekulare Basis der Polymerisationschemie beschrieben. Im experimentellen Teil sind Untersuchungsergebnisse zum uniaxialen Spannungsdehnungsverhalten sowohl an Schulterstäben als auch an Hantelprüfkörpern dokumentiert. Des Weiteren wurden Äquibiaxial- und Scherversuche durchgeführt und ausgewertet. Komplexere, nicht standardisierte Messungen zur Anisotropie, der Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit, sowie zur Relaxation und Reversibilität der Spannungserweichung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur werden zur Abrundung der experimentellen Untersuchungen dargelegt. Im Rahmen der Untersuchungen zur Reversibilität der Spannungserweichungen konnte ein wissenschaftlich bisher nicht dokumentierter Effekt detektiert werden.

Schlagworte: *Elastomere, Materialmodelle, Hyperelastizität*

Abstract

Owing to their complex material behaviour, the elastomers place an especially high premium on realistic and effective mapping in the field of numeric simulations. The large deformation capability, high non-linearity and difficult inelastic properties that characterize this group of materials compel the use of non-trivial approaches. This dissertation describes the wide range of existing material models already implemented in commercial finite-element analysis software, these models dealing mainly with linear visco-elasticity. Material models are also presented and compared with reference to experimental work. Many critical aspects of these models, including the Mullins effect, residual deformation and internal friction (i.e. hysteresis), meet the heightened set of requirements for technical elastomers. The underlying principles – namely, the macromolecular basis of polymerization chemistry and the tools of physical statistics that this necessitates – are described. The experimental chapter documents the results of investigations into uniaxial stress-strain relations involving both shoulder extensions and dumbbell specimens. Equibiaxial and simple shear tests were also conducted and analysed. To complement these experimental studies, complex, non-standardized measurements were made of anisotropy, temperature and velocity dependency, with tests also performed relating to relaxation and to the reversibility of strain-softening effects as a function of time and temperature. A reversibility-effekt was detected, which has not been documented in a scientific manner yet.

Keywords: *Elastomers, materialmodels, hyperelasticity*

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	v
Abstract	vi
Vorwort	vii
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Chemische, physikalische und technologische Einführung	5
2.1 Kautschuk–Struktur	5
2.1.1 Rohfestigkeit von Kautschuken	5
2.2 Chemisch–physikalische Grundstrukturen der Polymere	7
2.2.1 Konfiguration und Konformation	8
2.2.2 Seitengruppeneffekte	14
2.2.3 Lineare Polymere	15
2.2.4 Leiterpolymere	16
2.3 Polymerstruktur	17
2.4 Schwefelvernetzung	18
2.4.1 Netzwerke	20
2.5 Physikalische Eigenschaften	23
2.5.1 Kristallisation während des Verarbeitungsprozesses	24
2.5.2 Kristallisation im Elastomer	24
2.5.3 Die Glastemperatur und das freie Volumen	25
2.6 Zusammenfassung von Struktur–Eigenschaftsbeziehungen	26
2.7 Füllstoffverstärkung	29
2.8 Chemotechnik der Polyreaktionen	29
2.8.1 Mechanismus der Polyinsertion	31
2.8.2 Mechanismus der Polymerisation	32
Initiator–, Katalysatorbildungsreaktion	32
Startreaktion	33
Wachstumsreaktion	34
Kettenabbruchreaktionen, Übertragungsreaktionen	35
2.9 Verfahrenstechnik der Polymerisation	37
2.9.1 Polymerisation in Substanz	37
2.9.2 Polymerisation in Lösung	37
2.9.3 Emulsionspolymerisation	38
Batch– und KMZ–Polymerisationen	39

	Batchpolymerisation	40
	Polymerisation mit kontinuierlicher Monomerzugabe (KMZ)	40
	Power-Feed-Methode	41
	Zweistufige Polymerisation	41
2.10	Strippen der Latices	42
2.11	Compoundierung	42
3	Materialmodelle	45
3.1	Phänomenologische Materialmodelle	48
3.1.1	Hyperelastische Materialmodelle	52
3.1.2	Inelastische Materialmodelle	59
3.2	Mikromechanische Werkstoffmodelle	59
3.2.1	Das Röhrenmodell	60
3.2.2	Füllstoffnetzwerkverstärkung	64
3.3	Leistungsmerkmale verschiedener Materialmodelle	76
4	Experimentelle Untersuchungen	79
4.1	Materialien	79
4.2	Uniaxiale Multihysterese	84
4.2.1	Technische Daten der Materialprüfeinheit	84
4.2.2	Hantelprüfkörper	85
4.2.3	Diskussion der Ergebnisse der Hantelzugversuche	96
4.2.4	S2-Stäbe	98
4.2.5	Diskussion der Ergebnisse an S2-Stäben	101
4.3	Äquibiaxiale Hysteresezyklen	103
4.3.1	Diskussion der Äquibiaxialversuche	105
4.4	Schermessungen	107
4.4.1	Diskussion der Ergebnisse der Scherprüfungen	111
4.5	Messungen zur Anisotropie	113
4.5.1	Diskussion der Ergebnisse der Anisotropieversuche	114
4.6	Temperaturabhängigkeit	117
4.6.1	Diskussion der Ergebnisse der Temperatur-Hantelzugversuche	118
4.7	Geschwindigkeitsabhängigkeit und Relaxation	121
4.7.1	Diskussion der Ergebnisse der Relaxationsversuche	131
4.8	Reversibilität der Spannungserweichung	132
4.8.1	Diskussion der Ergebnisse der Reversibilitätsversuche	136
5	Zusammenfassung und Ausblick	137
5.1	Zusammenfassung	137
5.2	Ausblick	138
	Literaturverzeichnis	139
	Anhang	145

A Messungen	145
A.1 Uniaxiale Messungen	145
A.1.1 Hantelzugversuche	145
A.1.2 S2-Stäbe	156
A.2 Scherversuche	159
A.3 Bruchversuche an S2-Stäben	163
A.4 Anisotropiemessungen	165
A.5 Hantelzugversuche unter Temperatureinfluss	167
A.6 Geschwindigkeitsabhängigkeit und Relaxation	168
A.7 Reversibilität der Spannungserweichung	175
Lebenslauf	178

1 Einleitung und Zielsetzung

Die geschichtliche Entwicklung moderner Polymere beginnt nach Beyer und Walter (1988) mit der Gewinnung des Milchsafte verschiedener tropischer Bäume, vor allem aus *Hevea brasiliensis*. Doch seit Charles Goodyear die Vulkanisation des Naturproduktes mittels Schwefel zu Gummi im Jahre 1839 entdeckte und somit das erste brauchbare Elastomer entwickelte, wuchs die Bedeutung dieses Werkstoffs ständig. Die verfügbare Menge konnte im Zuge des wirtschaftlichen Wachstums der Gummi verarbeitenden Industrie den Bedarf schnell nicht mehr decken. Des Weiteren erhöhten sich die materialspezifischen und physikalischen Anforderungen, so dass die Entwicklung und in deren Folge Herstellung von Synthesekautschuk (z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk) an Bedeutung gewann. Erstmals wurde in Deutschland von der Fa. Rohm und Haas nach dem Patent von Paulson (1931) Syntheselatex in Form eines Polyvinylacetats hergestellt.

Heute werden Elastomere in weiten Bereichen der Technik eingesetzt, deren ständiger Fortschritt Anforderungen an alle Verwendung findenden Materialien, insbesondere der elastischen, latent verschärft. Hieraus ergibt sich die Forderung nach einer permanenten Weiterentwicklung und Optimierung polymerer Werkstoffe. Grundsätzlich werden synthetische Polymere mittels Emulsions- und später auch durch Lösemittelpolymerisation synthetisiert. Nach Gräfen (1991) sind Elastomere natürliche oder synthetische makromolekulare Stoffe, die sich größtenteils reversibel auf ein Mehrfaches ihrer Ausgangslänge dehnen lassen bei niedrigem Elastizitätsmodul und hoher Rückprallelastizität. Kennzeichnend hierfür ist die weitmaschige Vernetzung der geknäuelten oder teilweise kristallin angeordneten Polymerketten. Ihre charakteristisch-mechanischen Eigenschaften bekommen die Elastomere allerdings erst aus der Vernetzung, sprich Vulkanisation der Polymerstränge, die ein Abgleiten der Polymerketten aneinander behindert. Bei einer moderaten, also noch nicht zum Versagen führenden Deformation, werden die Polymerknäuels gestreckt und nehmen somit einen thermodynamisch ungünstigeren Zustand ein. Es muss also mechanische Arbeit verrichtet werden, um die Entropie zu erniedrigen; wenn der äußere Einfluss wieder nachlässt, strebt das System wieder in den entropisch günstigeren und somit statistisch wahrscheinlicheren Knäuelzustand zurück. Somit ist an dieser Stelle Entropieelastizität gegeben.

Eine der wichtigsten Kenngrößen zur Charakterisierung von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur mit dem Glasübergangspunkt, beschrieben in DIN 7724. Sind die zwischenmolekularen Kräfte größer gegenüber den thermischen Bewegungen der Makromoleküle, was bei tiefen Temperaturen der Fall ist, so verhält sich das Polymer hart und spröde, das Schubmodul nimmt um einige Zehnerpotenzen zu. Die Grenze stellt hier die Zersetzungstemperatur des Polymers dar. Dies ist eine Eigenart der Entropieelastizität, da die Entropie mit der absoluten Temperatur multipliziert zur inneren Energie beiträgt. Hierbei liegen Schubmodule gebräuchlicher Elastomere nach Pawelski (1998) zwischen 0,1 und 100 Pa, die Bruchdehnungen zwischen 300% und 600%.

Allerdings kann die sogenannte polymere Matrix den mechanischen Materialanforderungen allein oftmals nicht gerecht werden. Diese Notwendigkeit führte zum Einsatz von Verstärkungen durch Füllstoffe; es entstanden die füllstoffverstärkten Elastomere. Hierbei werden die Eigenschaften der Elastomere durch Zugabe nicht-entropischer Zusätze verändert. Neben inaktiven Füllstoffen zur Verbilligung oder Einfärbung werden auch aktive Füllstoffe eingesetzt, die sowohl Bruch- und Abriebfestigkeit als auch Modul und dynamische Eigenschaften der Vulkanisate erhöhen. Diese aktiven Füllstoffe besitzen eine extreme Teilchenfeinheit und somit eine große Oberfläche. Die ersten Gehversuche in dieser Richtung fanden mit Rußen statt, die durch unvollständige Verbrennung oder thermische Zersetzung organischer Substanzen hergestellt wurden. Während anfänglich ausschließlich Ruße als Füllstoffverstärkung Verwendung fanden, werden heute auch Kieselsäure-Systeme eingesetzt, die mit dem Koppungsagent Silan den Eigenschaften konventioneller Ruß-Vulkanisate, je nach Anforderungsprofil, entsprechen oder diese sogar übertreffen.

Während in der Vergangenheit nach Donnet, Bansal und Wang (1993) Füllstoffe und Kautschukmatrix separiert weiterentwickelt wurden, richtet sich der Blick zunehmend auf das Gesamtsystem. Die alleinige Betrachtung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten führt nicht zum uneingeschränkten Rückschluss mechanischer Merkmale füllstoffverstärkter Elastomere. Wie eindrucksvoll von Nasdala (2004) in seiner Habilitationsschrift ausgeführt, handelt es sich bei gefüllten Vulkanisaten um mehrphasige Systeme, deren mechanische Eigenschaften auch von der aus Füllstoffagglomeration und Partikelnetzwerk bestehenden Überstruktur der festen Füllstoffphase und der Wechselwirkung zwischen den Phasen charakterisiert sind. Wechselwirkungen und Morphologie der übergeordneten Struktur sind abhängig sowohl von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Rohstoffe als auch von den Herstellungsbedingungen der Vulkanisate, wie Prozessdruck, -temperatur und -zeit. Des Weiteren sind hierbei auch Lagerdauer der Rohmischung und die Mischenergie, die so wichtige Punkte wie Füllstoffdispersion und Temperaturbelastung der Rohmischung beeinflusst, zu betrachten. Die eigentliche chemische Reaktion, die Vulkanisation, ist ebenfalls von den einzelnen Komponenten und Prozessparametern abhängig, so dass der gesamte Herstellungsprozess der Vulkanisate überwacht und im Falle von Schwankungen optimiert werden muss.

Gegenwärtig wird in immer weiterem Maße dazu übergegangen, Füllstoffe durch chemische Modifikationen maßzuschneidern. Ziel dieser Vorgehensweise ist, die Verträglichkeit zwischen Füllstoff und Polymermatrix zu erhöhen und die chemischen und physikalischen Bindungen optimal auszunutzen, was die Wechselwirkung zwischen den Komponenten steigert. Somit kann diese Wechselwirkung in Abhängigkeit von funktionellen Gruppen der Komponenten variiert werden; unter Betrachtung und Abschätzung weiterer Parameter kann somit dem Ziel, nämlich einem schon in der Entwicklung dem Verwendungszweck angepassten System, näher gerückt werden. Dies erfordert freilich sowohl die Kenntnis relevanter Einflussparameter als auch deren morphologische Beziehungen untereinander, was sich allerdings oft als nur allzu schwierig erweist; erinnert sei hier nur an die lebhaften Diskussionen von Donnet et al. der Oberflächenstruktur und Funktionalität des Rußes. An dieser Stelle bereits sei angemerkt, dass die komplexe geometrische Struktur konventioneller Füllstoffe wie etwa bei Iler (1993) beschrieben, die Erstellung von klaren Zusammenhängen zwischen Struktur und Eigenschaft erschwert.

Als eine der maßgeschneiderten neuartigen Füllstoffe sei hier das Mikrogel genannt, bei dem es sich um polymere Nanopartikel handelt. Diese vernetzten Nanopartikel können mit definierter Größe, Härte und chemischer Struktur hergestellt werden, deren Bestimmung mit gängigen chemisch-physikalischen Standardmethoden erfolgen. Unter Berücksichtigung der Reaktivitäten der Oberflächen des Polymers und des Füllstoffes lassen sich so auch chemische Modifikationen realisieren. Die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen lassen sich allerdings auch mit gezielt modifizierten Standardfüllstoffen und dazu passenden Polymeren mit weitestgehend definierter Charakterisierung experimentell beschreiben. Vor allem die Entwicklung der Mikrogele sollte neue Anwendungsgebiete erschließen, was sowohl auf der geringen Dichte und der guten Dämpfung als auch auf der Möglichkeit der Variation des Glasübergangspunktes und somit der Härte beruht. Somit können die Materialeigenschaften besser gesteuert werden, als das bei konventionellen Füllstoffen der Fall ist.

Für diese Arbeit wurde eine Vielzahl verschiedener Experimente durchgeführt, die zur Ermittlung der typischen mechanischen Eigenschaften dienen, die dann zur Überprüfung von Stoffgesetzen eingesetzt werden. Es sollen sowohl etablierte phänomenologische als auch durch die Polymerstatistik motivierte Materialgesetze, bei denen die Parameter einen physikalischen Bezug besitzen, behandelt werden.

Nachdem der Stand des Wissens über bekannte phänomenologische und physikalisch motivierte Materialgesetze im folgenden Kapitel wiedergegeben wird, werden die mechanischen Charakteristika von Elastomerwerkstoffen, wie z.B. Nichtlinearität, Anisotropie, temperaturabhängige Reversibilität, Hysterese und deren Abhängigkeit von Vorbelastungen, Relaxation, etc. anhand von Experimenten beschrieben. Hierbei sind gerade für die physikalisch motivierten Modelle die Auswirkungen des Einsatzes verschiedener verstärkender Füllstoffe von gesteigerter Bedeutung.

Dennoch sind Modelle und Numerische Simulationen dafür bis heute unzureichend entwickelt. Es fehlt aber auch an grundlegendem Verständnis zur Phänomenologie, die sich aus der Physikalischen Chemie der Elastomere ableiten lassen. Diese Arbeit soll dazu beitragen, dieses Verständnis anhand des chemisch-physikalischen Aufbaues zu vertiefen und weiter zu entwickeln. Da die Messungen als Basis aller dargestellten Ergebnisse dienen, ließen sich wechselnde Vor- und Rückbezüge nicht vermeiden.