

Berichte aus der Materialwissenschaft

Hagen Lorenz

**Mikrostruktur-basierte Modellierung
des mechanischen Verhaltens gefüllter Elastomere**

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2012

Copyright Shaker Verlag 2013

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-1860-8

ISSN 1618-5722

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Zusammenfassung

In der Arbeit wird die Verstärkung von Elastomeren durch nanoskalige Füllstoffe aufgrund der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung sowie deren Auswirkung auf das nicht-lineare dynamische Verhalten eingehend untersucht. Eine neuartige Auswertung der Spannungsrelaxation zeigte, dass ein rußgefüllter S-SBR qualitativ das gleiche Relaxationsverhalten zeigt wie das ungefüllte Material (auch eine Variation der Vernetzung bewirkte im Wesentlichen nur eine Änderung der „Relaxationsstärke“). Die Differenz der Spannung zu ihrem Endwert nimmt mit einer Potenzfunktion der Zeit ab. Dies wurde in früheren Arbeiten schon bei ungefüllten Elastomeren gefunden. Dass auch die Relaxation gefüllter Elastomere analytisch nach der gleichen Form abläuft, wird durch den Befund gestützt, dass die sich nach (unendlich) langer Zeit einstellende Spannung proportional zur Temperatur ist, also die Entropieelastizität der Matrix widerspiegelt.

Das bis dato wenig untersuchte Setzverhalten bietet weitere interessante Einblicke, auch hinsichtlich der Rissausbreitungs-Eigenschaften von gefüllten Elastomeren. Die elastische Energiedichte, welche direkt an der Risspitze vorhanden ist und zum Aufbrechen der Polymerketten führt, verhält sich zur „äußeren“ Energiedichte wie sich die Risslänge zum Radius der Spitze verhält - ähnlich einem Hebelgesetz. Bei einer abgerundeten Risspitze (größerer Radius) resultiert daraus eine höhere Reißenergie für eine bestimmte Wachstumsgeschwindigkeit. Es wurde dargelegt, wie das Setzen, ähnlich einer plastischen Verformung, zu einer Abrundung der Risspitze führen kann, welche jedoch bei Entlastung mit der Zeit verschwindet. Es wurde auch gezeigt, dass die Stärke des Setzens zwar bei Reduktion der Vernetzung zunimmt, jedoch nicht mit einem plastischen Verhalten gleichgesetzt werden kann, da es zu unendlich langen Zeiten hin verschwindet. Die Relaxation des Radius' der Risspitze stellt auch eine Erklärung für die Tatsache dar, dass der Rissfortschritt bei gegebener Reißenergie im Wesentlichen von der Zyklenzahl und weniger von der Belastungszeit abhängt.

Es existiert bis heute kein allgemein anerkannter Ansatz, um das Konzept der hydrodynamischen Verstärkung bei hohen Verformungen und beliebigen Verformungsarten kontinuumsmechanisch zu implementieren. Verschiedene Ansätze wurden miteinander verglichen und in zweiter Näherung für äquivalent befunden. Lediglich bei sehr großen Verformungen ergeben sich bedeutsame Unterschiede.

In der vorgestellten Arbeit wurde das „dynamische Flockulations-Modell“ (DFM), welches das Verhalten gefüllter Elastomere auf der mikromechanischen Ebene - speziell durch Bruch und die Re-Aggregation von Füllstoff-Clustern - beschreibt, hinsichtlich dessen praxistauglichen Einsatzes zur Bauteilberechnung erweitert. Das Modell beschreibt die Gummielastizität, die füllstoff-induzierte hydrodynamische Verstärkung, Spannungserweichung, Hysterese und Setzverhalten sowie die Temperatur- und Zeitabhängigkeit. Zur Bestimmung der Materialparameter wurden einachsige Multihysterese-Versuche mit konstanter Dehnrates durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die im Modell auftretenden Materialparameter die Mikrostruktur charakterisieren und sich als physikalische Größen interpretieren lassen, deren Zahlenwerte in relativ eng gesteckten Grenzen liegen. Diese zeigen ein systematisches Verhalten bei Variation von Polymer und Füllstoff. Die mechanisch effektive Vernetzungsdichte der Matrix und die Festigkeit der Füller-Füller-Bindungen nehmen mit steigendem Füllgrad zu. Die wohldefinierte physikalische Natur der Modellformulierung machte es auch möglich, die Abhängigkeit der Materialparameter von Zustandsgrößen wie Temperatur und Zeit gezielt aus physikalischen Überlegungen abzuleiten. Die Temperatur-Abhängigkeit oberhalb des Glasübergangs wird durch Arrhenius-Aktivierung der Festigkeit der Füller-Füller-Bindungen beschrieben. Messungen zeigen, dass Spannung und Hysterese mit zunehmender Temperatur abnehmen. Aus einem bei Raumtemperatur ermittelten Parametersatz konnten Messungen bei höheren Temperaturen in relativ guter Übereinstimmung simuliert werden, wenn die Aktivierungsenergien der jungfräulichen und geschädigten Bindungen entsprechend gewählt wurden, wobei deren Werte auch aus dynamisch-mechanischen Messungen abgeleitet werden können. Das Setzverhalten kann durch einen semi-empirischen Separationsansatz beschrieben werden, welcher multiplikativ von Temperatur und Maximaldeformation abhängt. Zur Beschreibung der zeitabhängigen Elastizität der Bindungen wurde das experimentell gefundene Skalenverhalten zu einer gewöhnlichen Differenzialgleichung in der Zeit verallgemeinert. Hiermit konnten Spannungsrelaxations-Messungen mit vorgegebener Dehnungshistorie bei einer minimalen Anzahl zusätzlicher Parameter in guter Übereinstimmung simuliert werden. Der bis dahin notwendige Zusatzterm für die Setzspannung entfällt bei der zeitabhängigen

Formulierung des Modells, da es sich im Grunde um eine Hystereseeigenschaft handelt.

Im allgemeinen Fall beliebiger Dehnungshistorien, einschließlich verschachtelter innerer Zyklen, wird die Cluster-Mechanik komplexer, da nicht alle weichen Cluster am Ende eines inneren Zyklus' gebrochen sind. Deswegen werden zusätzliche reversible Energiebeiträge eingeführt, welche die elastische Entspannung der Cluster bei Entlastung berücksichtigen. Somit liefert das Modell eine stetige Spannungsantwort und gibt das experimentelle Verhalten qualitativ richtig wieder.

Das einachsig formulierte Modell wurde mit Hilfe des "Konzepts repräsentativer Raumrichtungen" dreidimensional verallgemeinert. Unter Verwendung von Materialparametern aus einachsigen Zugversuchen wurden damit auch Berechnungen bei beliebigen Deformationszuständen möglich, wie am Beispiel einfacher Scherung demonstriert. Neben FE-Simulationen eines rollenden Rades sowie einer einseitig gekerbten Zugprobe wurde auch eine Validierung durch Vergleich mit entsprechenden Messungen erfolgreich durchgeführt. In der Bruchmechanik wurde das Modell, außer zur Berechnung der Spannungserweichung an der Kerbe, auch bei der Interpretation von Rissausbreitungs-Messungen angewendet. Es wurden TFA-Messungen durchgeführt. Die Paris-Plots zeigten eine systematische Abnahme des Exponenten B bei Erhöhung des Füllgrades, wobei sich in der Nähe des Gelpunktes eine Anomalie ergab: B hängt vom gewählten Bereich der Reißenergie ab und nimmt zu niedrigen Reißenergien hin ab. Es ergab sich weiterhin eine Korrelation der durch Parameteranpassungen ermittelten Festigkeiten der Füller-Füller-Bindungen mit gemessenen Reißwiderständen.