Mikrostruktur-basierte Modellierung des mechanischen Verhaltens gefüllter Elastomere

von der Fakultät Maschinenwesen

der Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades

"Doktor-Ingenieur"

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Hagen Lorenz

geboren am 18. Februar 1973 in Staßfurt

Tag der Abgabe: 01. 06. 2012

Verteidigung: 04. 12. 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. rer.-nat. habil. Gert Heinrich

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion

Diese Arbeit entstand am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK), Hannover, in der Abteilung Materialkonzepte und Modellierung.

Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts, insbesondere P. Erren, S. Robin, M. Backhaus, J. Heier, J. Hamann, B. Matschke und J. Meier für die Betreuung der Geräte und tatkräftige Unterstützung bei der Probenherstellung und Durchführung der Messungen, A. Sales für die Durchführung mechanischer Prüfungen und Parameteranpassungen, Prof. J. Ihlemann und M. Freund für die Implementierung des Konzepts repräsentativer Raumrichtungen, R. Klauke und M. Doniga-Crivat für Unterstützung bei der Durchführung von FEM-Rechnungen, den Industriepartnern im Projekt "FE-Implementierung der Spannungserweichung und füllstoffinduzierten Hysterese für realitätsnahe Bauteilsimulationen" sowie den im DFG-Projekt "Bruchmechanik und statistische Mechanik gefüllter Elastomerblends" Beteiligten und schließlich Dr. Th. Alshuth, Dr. D. Juhre, Prof. U. Giese, Prof. R. Schuster und Dr. M. Klüppel für konzeptionelle Hinweise, anregende Diskussionen sowie das entgegengebrachte Vertrauen. An besonderer Stelle danke ich Prof. G. Heinrich und Prof. A. Lion für die Durchsicht des Manuskripts und ihre kenntnisreichen Anmerkungen.

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

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Mechanisches Verhalten gefüllter Elastomere **3**

2.1 Lineare Viskoelasitzität 4
2.2 Polymer-Netzwerke, Kautschuk 4
2.2.1 Thermodynamik 4
2.2.2 Polymerdynamik 11
2.2.2.1 Intermolekulare Wechselwirkung 11
2.2.2.2 Glasübergang 12
2.2.2.3 Hochtemperatur-Prozesse 16
2.2.3 Energie-Elastizität 18
2.2.4 Verhakung und Vernetzung 19
2.2.5 Gummielastizität 21
2.2.5.1 Statistik der Polymer-Ketten 21
2.2.5.2 Röhrenmodell 23
2.2.5.3 Erweiterung für nicht-GAUSSsche Kettenstatistik 26
2.2.5.4 Slip-Tube-Modell 27
2.2.5.5 Querspannungen 28
2.3 Synergetische Wechselwirkung von Elastomermatrix und Füllstoff 28
2.3.1 Nanoskalige Füllstoffe 30
2.3.2 Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung 31
2.3.2.1 Adsorption 31
2.3.2.2 Einfluss der Füllstoffe auf den Glasübergang 33
2.3.3 Flockulation, Füllstoff-Netzwerk 35
2.3.4 PAYNE- und MULLINS-Effekt und deren molekulare Interpretation . 39
2.3.5 Temperaturabhängigkeit der dynamischen Moduli 42
2.4 Modellierung des quasistatischen Verhaltens 45
2.4.1 Physikalische Ansätze 45
2.4.1.1 Hydrodynamische Verstärkung 45
2.4.1.2 Fraktale Füllstoff-Cluster 52
2.4.1.3 Verstärkungsfaktor 53
2.4.2 Phänomenologische Modelle 54
2.5 Zeitabhängiges Verhalten 57
2.5.1 Physikalische Ursachen 57
2.5.1.1 Zeitabhängiges Verhalten der Kautschuks 57
2.5.1.2 Belastungsinduzierte Erweichung gefüllter Elastomere . . . 58
2.5.1.3 Hysterese 60
2.6 Kontinuumsmechanik bei großen Deformationen 62
2.6.1 Dreidimensionale Verallgemeinerung uniaxialer Stoffgesetze 62

2.6.2 Finite-Elemente-Methode 64

3 Mikrostruktur-basiertes mechanisches Modell 67
3.1 Mikromechanik fraktaler Füllstoff-Cluster 67
3.1.1 Schädigung fraktaler Füllstoff-Cluster 71
3.1.2 Clustergrößen-Verteilung 73
3.1.3 Beitrag der weichen Füllstoff-Cluster zur elastischen Energie 75
3.1.4 Beitrag der weichen Cluster zur Gesamtspannung 80
3.1.5 Hydrodynamische Verstärkung durch starre Cluster 83
3.1.6 Temperatureinfluss auf die Füller-Füller-Bindungen 88
3.1.7 Relaxation der Füller-Füller-Bindungen 89
3.2 Beschreibung des Setzverhaltens 92
3.3 Ableitung der Spannungsantwort aus der Energiefunktion 93

4 Experimentelle Methoden 97
4.1 Mischungsherstellung und Vulkanisation 97
4.2 Zug-, Druck- und Scherversuche 99
4.3 Photogrammetrie 102
4.4 Messung des dynamischen Risswachstums 102
4.5 Dynamisch-Mechanische Analyse 103
4.6 Mikroskopie 103

5 Vergleich des Modells mit experimentellen Ergebnissen 104
5.1 Parameteranpassung 104
5.2 Verhalten der Modellparameter bei Polymer- und Füllstoff-Variation 105
5.3 Temperaturabhängigkeit 109
5.3.1 Setzspannung 111
5.4 Spannungsrelaxation 111
5.4.1 Temperaturabhänigkeit 115
5.4.2 Einfluss von Füllstoff und Vernetzungsgrad 117
5.4.3 Zeitabhängige Simulation mit dem DFM 119
5.5 Innere Zyklen 122
5.6 Dreidimensionale Verallgemeinerung des DFM 124

6 Anwendungen des Dynamischen Flockulations-Modells 127
6.1 FEM-Modellierung 127
6.1.1 Spannungserweichung in einem rollenden Rad 128
6.1.2 Spannungserweichung an einer Rissspitze 128
6.2 Bruchmechanik von Elastomeren 132
6.2.1 Linear-Elastische Bruchmechanik 132
6.2.2 Nichlineare Bruchmechanik 136
6.2.3 Reales Bruchverhalten gefüllter Elastomere 138
6.2.4 Auswertung der TFA-Messungen nach Paris & Erdogan 141
6.2.5 Korrelation der Mikrostruktur-Parameter mit den bruchmechanischen Eigenschaften 145

7 Zusammenfassung und Ausblick 149

A Konzept der Relativspannung 155