

„Charakterisierung von Elastomeren mittels dynamischer Indentation und vergleichender Methoden“

Volker Herrmann

„Charakterisierung von Elastomeren mittels dynamischer Indentation und vergleichender Methoden“

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur

Volker Herrmann

aus Ochsenfurt / Main

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. B. Blümich
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. E. Haberstroh

Tag der mündlichen Prüfung: 29.05.2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

*“Education is an admirable thing.
But it is well to remember from time to time
that nothing that is worth knowing can be taught.”*

Oscar Wilde, 1854-1900
(A Few Maxims for the Instruction of the Over-Educated)

Inhalt

1 Einleitung	1
2 Indentationsmethode	3
2.1 Prinzip der Indentationsmethode und herkömmliche Verfahren	3
2.2 Theorien zum Indentations-Vorgang	5
2.2.1 Das Boussinesq-Problem	5
2.2.2 Berücksichtigung der Adhäsion bei Kontaktproblemen	7
2.2.3 Das Boussinesq-Problem unter Berücksichtigung der Adhäsion	8
2.3 Aufbau der benutzten Messanordnung	11
2.4 Experimenteller Ablauf der Testprozeduren	14
2.4.1 Oberflächendetektion	14
2.4.2 Messmodi und Auswerteverfahren	16
2.4.3 Automatisiert ablaufende Messungen (Rastermessungen)	21
3 Indentationsergebnisse und Diskussion der Indentationswerte	22
3.1 Form der Krafteindringkurven auf Elastomeren	22
3.1.1 Abweichung zur klassischen Theorie	22
3.1.2 Untersuchungen mittels Hysteresekurven	24
3.1.3 Diskussion der Ergebnisse	27
3.2 Korrelation der Indentationswerte zu herkömmlichen Werten	31
3.2.1 Statische und quasistatische Messungen	32
3.2.2 Dynamische Messungen	35
3.2.3 Diskussion der Ergebnisse	40
3.3 Messungen in der Nähe der Glasübergangstemperatur von Elastomeren	42
3.3.1 Temperatur- / Frequenzvariation und Masterkurven	42
3.3.2 Krafteindringkurven	47
3.3.3 Diskussion der Ergebnisse	52

4 Ortsaufgelöster Einsatz der Indentationsmethode	62
4.1 1D-Profillinien	62
4.1.1 Charakterisierung eines NR/SBR-Zweikomponentensystems	62
4.1.2 Diskussion der Ergebnisse	66
4.2 Homogenitätsanalysen mittels Verteilungskurven	68
4.2.1 Statistische Auswertung der Verteilungskurven	69
4.2.2 Untersuchungen an füllstoffhaltigen Vulkanisaten	70
4.2.3 Diskussion der Ergebnisse	83
4.3 Mechanische Bildgebung	88
4.3.1 Grundsätzliches zur Bildgebung	89
4.3.2 Anwendungsbeispiele auf Elastomeren	92
4.3.3 Mechanische Bildgebung auf unterschiedlichen Skalen eines russgefüllten Vulkanisates	98
4.3.4 Diskussion der Ergebnisse	103
5 Vergleichende NMR-Untersuchungen	108
5.1 Theoretische Grundlagen zur NMR	108
5.1.1 Verhalten des Kerns im äußeren Magnetfeld	109
5.1.2 Energieeinstrahlung durch einen Hochfrequenzimpuls	111
5.2 Die NMR-MOUSE®	113
5.2.1 Aufbau der Messsonde	113
5.2.2 Pulssequenzen	115
5.3 Messungen an Elastomeren und Vergleiche zur DMTA	117
5.3.1 Interpretation der molekularen Beweglichkeit	118
5.3.2 Untersuchungen an Elastomeren unterschiedlicher Vernetzungsdichte und Mikrostruktur	119
5.4 Diskussion der Ergebnisse	123
6 Fehlerbetrachtung und Artefakte bei der Indentationsmethode	126
6.1 Einflüsse auf die Krafteindringkurven	126
6.2 Beschädigungen und Verunreinigungen der Spitze	127

<i>Inhalt</i>	III
---------------	-----

7 Zusammenfassung und Ausblick	131
---------------------------------------	-----

7.1 Zusammenfassung	131
---------------------	-----

7.2 Ausblick	135
--------------	-----

8 Literaturangaben	136
---------------------------	-----

Anhang	147
---------------	-----

1 Einleitung

Das Eigenschaftsprofil, das an anspruchsvolle Produkte heutzutage gestellt wird, ist häufig nur durch den Einsatz hochwertiger Materialien zu erfüllen. Durch steigende Bedürfnisse an die Produkte steigen auch die Anforderungen an diese Materialien. Zu ihrer Charakterisierung in Forschung und Entwicklung bzw. Qualitätskontrolle kommen unterschiedlichste Testmethoden zum Einsatz. Somit entwickeln sich mit den Materialien auch die Methoden zur Charakterisierung und passen sich ihnen an. In Entwicklungsabteilungen werden häufig eigens Prüfmethoden entwickelt, die speziell auf das Testen der eigenen Produkte zugeschnitten sind.

Die vorliegende Arbeit handelt über den Einsatz einer neuentwickelten Prüfmethode, welche zur Charakterisierung von Elastomeren geeignet ist, und auf die speziell für Elastomere typischen Eigenschaften fokussiert. Mittels einer Spitze definierter Geometrie wird die Oberfläche von Vulkanisaten dynamisch-mechanisch untersucht. Aufgrund dieser Art der Prüfung wird man dem viskoelastischen Charakter dieser Stoffklasse gerecht. Im Verlauf der Arbeit wird die Methode als „dynamische Indentationsmethode“ bezeichnet. Der Begriff stammt vom lateinischen Ausdruck „indentare“, welcher durch „eindringen, einkerben“ übersetzt werden kann. Bedingt durch die Wahl der Spitze kann die Größenskala im Mikrometerbereich abgefragt werden. Dadurch sind Strukturen, welche häufig zur Inhomogenität von Elastomerprodukten beitragen, dieser Methode zugänglich. So konnte bereits gezeigt werden, dass praxisnahe Problemstellungen wie sie an Reifen auftreten können, beispielsweise Grenzschichten zwischen aneinanderliegenden Mischungen [UNS00a], oxidative Alterungsschichten [UNS00b], Vulkanisationsprofile an dickwandigen Vulkanisaten [HER01e] oder Füllstoffinhomogenitäten [HER01b,c] mit dieser Methode angegangen werden können.

In ihrem Prinzip ähnelt die Indentationsmethode der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM). In der Tat ist die Methode auch als bildgebendes Verfahren einsetzbar, wobei jedoch im Gegensatz zum AFM Bilder mit der Kantenlänge einiger Millimeter erhalten werden. Somit stellt die hier vorgestellte Methode in gewisser Hinsicht eine Ergänzung der Raster-Kraft-Mikroskopie dar, und es ist unmittelbar ein Bezug zum makroskopischen mechanischen

Verhalten von Elastomeren hergestellt. Ein weiterer Bezug kann zur Bildgebung mittels NMR (Nuclear Magnetic Resonance) hergestellt werden. Dieses Verfahren hat sich zur bildhaften Charakterisierung von Elastomeren fest etabliert [BLÜ00] und deckt mit etwa der gleichen Auflösung wie die Indentationsmethode ähnliche Größenbereiche ab. Dies wird in der vorliegenden Arbeit anhand eines Beispiels verdeutlicht.

In Kapitel 2 soll zunächst das Prinzip der Indentationsmethode näher erläutert werden. Hier werden neben gängigen Testverfahren die verwandten Theorien aufgeführt und die benutzte Messanordnung beschrieben. In Kapitel 3 wird der Eindringvorgang auf Elastomeren betrachtet, ein Vergleich zu den bestehenden Theorien gezogen, die auftretenden Phänomene erläutert und ein Bezug zu bekannten, herkömmlichen Prüfmethoden an makroskopischen Proben hergestellt (DMTA, Zugversuche). Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem orts aufgelösten Einsatz der Indentationsmethode. So wird die Anwendung auf ein Komposit mittels Profillinien dargestellt, die Untersuchung der Homogenität von Elastomeren und schließlich die mechanische Bildgebung praktiziert. Hierbei findet im Einzelfall ein Vergleich mit den bereits erwähnten Bildgebungsverfahren (AFM, NMR-Imaging) statt. In Kapitel 5 werden allgemeine Untersuchungen zur Korrelation zwischen dynamisch-mechanischer Daten (DMTA) und NMR-Größen (hier T_2) durchgeführt.

2 Indentationsmethode

Im vorliegenden Abschnitt soll dem Leser der Begriff „Indentation“ und das Prinzip der damit verbundenen Prüfmethode näher gebracht werden. Hierzu werden bekannte und etablierte Prüfverfahren aufgeführt. Anschließend werden die in der Literatur bereitstehende Theorie zum Eindringvorgang und auftretende Phänomene behandelt. Weiterhin werden in diesem Kapitel der Messaufbau, der in dieser Arbeit benutzt wird und die damit möglichen Testprozeduren vorgestellt.

2.1 Prinzip der Indentationsmethode und herkömmliche Verfahren

Als schnell und einfach durchzuführende Prüfmethode hat sich die Indentationsmethode in vielfältiger Weise in der Werkstoffprüfung fest etabliert. Bei dieser Methode dringt ein Eindringkörper, auch Indenter genannt, definierter Geometrie in das zu untersuchende Material ein, wobei der Werkstoff des Indenters wesentlich härter ist als die Probe selbst. Eine Deformation des Eindringkörpers ist somit auszuschließen. Unabhängig von der Geometrie des Eindringkörpers ist jeder Eindringtiefe eine Kraft zuzuordnen. Der Quotient aus beiden Größen stellt ein Maß für die Härte bzw. die Steifigkeit der Probe dar. Weitläufig bekannte Indentationsmethoden sind z.B. die Shore-A- bzw. Shore-D-Methode [DIN87], welche in der Qualitätssicherung von Polymeren häufig eingesetzt werden. Durch eine im jeweiligen Prüfgerät befindliche Feder bieten die Geräte definierte Nachgiebigkeiten. Hier ist der Eindringweg des Indenters in die Probe somit bei gegebener Federsteifigkeit und Indentergeometrie dann nur noch von der Probenhärte abhängig und liegt bei Elastomeren i.A. im mm-Bereich. Bei der Messung der IRHD-Härte („international rubber hardness degree“) von Elastomeren wird die Eindringtiefe einer Kugel unter konstanter Krafteinwirkung gemessen und als Maß für die Härte interpretiert [AST89, DIN72]. Die Eindringtiefen liegen

auch hier bei einigen Millimetern. Im Bereich der Metalle und Gläser sind die Vickers- bzw. Brinellhärte zu nennen. Die hier durch den Eindringkörper hervorgerufenen plastischen Deformationen werden mittels Lichtmikroskopie ausgemessen und mit Hilfe der Kontaktfläche, der zugehörigen Kraft und Eindringtiefe die Härte bestimmt. Eine gute Übersicht hierüber bietet Blumenauer [BLU87].

Als weitere oberflächensensitive Härtemessverfahren seien ohne Anspruch auf Vollständigkeit genannt der „Nanoindenter“[®] (NanoInstruments, Inc., Knoxville, TN) [OLI92, MAR87, MAR90, OCO93, HOD00], oder das „Ultra Micro Indentation System UMIS“[®] (ATOS GmbH, Pfungstadt) [BEL91, BEN93, FIE93, MEN94, BEL94, SWA96]. Mit diesen sind Oberflächenhärten bei wesentlich kleineren Eindringtiefen (im nm- bis mm-Bereich) ermittelbar. So eignen sich diese Art der Geräte z.B. zum Charakterisieren von gehärteten Schichten, bzw. Beschichtungen. Die Tatsache, dass vielerorts derartige Apparaturen in Eigenentwicklung entstanden sind, unterstreicht die Bedeutung der daraus gewonnenen Informationen [POL84, YAN87 und Referenzen dort].

Ein Verfahren, welches bezüglich der Auflösung eine weitere Größenordnung unter diesen Geräten liegt ist durch die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) gegeben [BIN86]. Mittels spezieller Messmodi können Eindringungen im Nanometerbereich erreicht werden. Es können Informationen über Oberflächensteifigkeiten der ersten Nanometer auf der Oberfläche gewonnen werden [BHU94, JOB94]. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Steifigkeiten auf der Nanoskala mit der Vernetzungsdichte von Elastomeren korrelieren [MAR97, MAR00]. Die mittels AFM ermittelten Steifigkeiten sind lokal derart begrenzt, dass darüber hinaus eine mechanische Bildgebung erreicht werden kann [HER01a, SCH01]. Eine Kombination aus Härtemessung und AFM stellt der „CSEM Nano Hardness Tester“ (CSEM Instruments SA, Neuchâtel, Schweiz) dar [RAN00]. Hiermit ist es möglich, gezielte Krafteindringkurven mit bleibenden Deformationen im nm- bis mm-Bereich auf der Oberfläche des Prüfkörpers aufzunehmen und mittels AFM die Messstelle vorher und nachher zu untersuchen. Eine Übersicht über Indentationsversuche an Polymeren mittels Nanoindenter und AFM liefert VanLandingham [VAN01].

Neben der Unterscheidung der Eindringmethoden in die Größenskala ist weiterhin die Art der Belastung (statisch / dynamisch, etc.) ein mögliches Unterscheidungskriterium. So sind die klassischen Methoden (Shore A, -D, IRHD) als statische Methoden zu bezeichnen, während die Systeme UMIS („Ultra-micro Indentation System“) und Nanoindenter ebenso quasistatische (auch Hystereseversuche) Untersuchungen erlauben. Eine quasi-sinusoidale Eindringung auf

der Nanometerskala kann u.U. beispielsweise durch spezielle Verfahren der Rasterkraftmikroskopie erreicht werden [RAD92, ROS96, ROS97a,b].

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Methode stellt eine Eigenentwicklung dar und deckt die mm-Skala mit nm-Auflösung ab. Neben statischen sind auch dynamische, bzw. sinusoidale Messungen durchführbar. Ebenso ist die Möglichkeit zur Messung von Profillinien, von definierten Flächen, bzw. zur mechanischen Bildgebung vorhanden [UNS00a, UNS00b, UNS00c, PRA00a, UNS01, HER01b, HER01c].

2.2 Theorien zum Indentations-Vorgang

2.2.1 Das Boussinesq-Problem

Zur theoretischen Behandlung des Eindringvorgangs ist es zunächst von Vorteil die Untersuchungen von Hertz (1881) über das Kontaktverhalten von Kugeln zu betrachten [HER81]. So wurden hier die Druckverteilungen bei Berührung zweier Kugeln unter Krafteinfluss F berechnet. Für den Radius a der kreisförmigen Kontaktfläche der beiden Kugeln gilt demnach [LOV26]:

$$a^3 = \frac{3}{4} p \underbrace{(k_1 + k_2)}_{=K^{-1}} \underbrace{\frac{(R_1 R_2)}{R_1 + R_2}}_{=R} \cdot F = \frac{R}{K} \cdot F \quad (1)$$

Mit $k_x = \frac{1-n_x^2}{p \cdot E_x}$, R_1, R_2 = Kugelradien, E_x = Elastizitätsmodul des Kugelmateriale, n_x =

Querkontraktionszahl des Kugelmateriale. Für den Grenzfall $R_1 \rightarrow \infty$ erhält man den Fall des Eindringens einer Kugel in eine Ebene. Wenige Jahre später, 1885 wurde der Indentationsvorgang eines starren Körpers willkürlicher, konvexer Geometrie in einen elastischen Halbraum von Boussinesq behandelt [BOU85]. Seither ist dieser Vorgang in der nachfolgenden Literatur als „Boussinesq-Problem“ bekannt. Boussinesq zeigte, dass bei der Lösung dieses Problems (d.h. die Ermittlung der Kraft in Abhängigkeit von der Eindringtiefe) die Größe der Kontaktfläche entscheidend ist, und nur unter Zuhilfenahme einer weiteren Randbedingung gelöst werden kann. Nach Love [LOV39] wird diese Randbedingung für den Konus dadurch erfüllt, dass die Spannungen in der Kontaktfläche endlich sein müssen und für Eindringkörper ohne scharfe Kanten gegen Ende des Kontaktes keine Normalspannungen mehr

auftreten, d.h. $s_z = 0$. So wurde eine Beziehung zwischen der Kraft F und dem Kontaktradius a hergestellt. Sneddon hat diese Randbedingung übernommen und den Zusammenhang zwischen Kraft F und Eindringtiefe h für einen konusförmigen Eindringkörper berechnet [SNE48]. Einige Jahre später folgte die Erweiterung auf zusätzliche Indentergeometrien [SNE65], sowie die Berechnung des Normalspannungsverlaufes unterhalb des Indenters und das Profil der deformierten Oberfläche. Bild 1 zeigt schematisch den Eindringvorgang eines Konus in einen elastischen Halbraum nach Sneddon. Normalspannungsverlauf und Profil der deformierten Oberfläche sind eingezeichnet. Bei Verwendung eines gegenüber der Probe unendlich starren (d.h. $E_{\text{Indenter}} \gg E_{\text{Probe}}$), konusförmigen Eindringkörpers lautet der Verlauf der Kraft F in Abhängigkeit von der Eindringtiefe h :

$$F = \frac{2 \cdot E \tan a}{p(1-n^2)} h^2 = \frac{2 \cdot E \cot b}{p(1-n^2)} h^2 \quad (2)$$

Hierbei gilt: F = Kraft am Konus, E = Elastizitätsmodul des Halbraumes, n = Querkontraktionszahl des Halbraumes, a = innerer Winkel des Konus, b = äußerer Winkel des Konus, h = Eindringweg

Anmerkung hierzu : In der Veröffentlichung von 1948 bezeichnet Sneddon den inneren Winkel des Konus mit a (ebenso Love 1939), während in der Veröffentlichung von 1965 der äußere Winkel mit a bezeichnet wird, woraus dort der Begriff „cot“ anstelle „tan“ resultiert.

Sneddon räumt jedoch ein, dass bei Eindringvorgängen in der Praxis folgende Phänomene zusätzlich mit berücksichtigt werden müssen [SNE48]:

- Spannungsdehnungsverhalten des Materials (des Halbraumes)
- Abhängigkeit der Eindringgeschwindigkeit
- Reibung zwischen Eindringkörper und Probe

Weiterhin finden die nachfolgend aufgeführten Punkte ebenso keine Beachtung in Sneddons Berechnungen:

- Adhäsion zwischen Eindringkörper und Probe
- Scherspannungen im Medium
- Viskoelastizität und Relaxationsverhalten der Probe

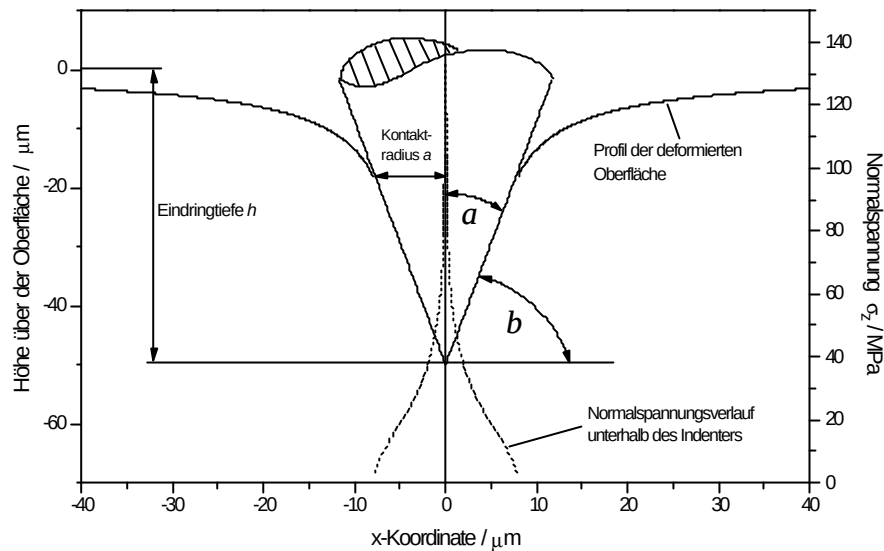


Bild 1: Verhältnisse beim Eindringvorgang eines Konus in einen elastischen Halbraum nach Sneddon [SNE65] für die Eindringtiefe $h = 50 \text{ mm}$. Das Profil der deformierten Oberfläche und der Normalspannungsverlauf s_z unterhalb des Konus (für $\alpha = 14^\circ$) sind eingezeichnet. Für das Material wurde ein E -Modul von $6,7 \text{ MPa}$ und $n = 0,5$ angenommen. Für den Kontaktradius a ergibt sich hier $a = 7,94 \text{ mm}$.

Unmittelbar unterhalb der Spitze (siehe Bild 1) ergibt sich eine Singularität mit $s_z \rightarrow \infty$. Nach Sneddon [SNE48] tritt hier bei den meisten Materialien eine plastische Verformung auf. Die Tatsache, dass dies nicht bei allen Materialien passiert, ist für Spence ein Zeichen dafür, dass zusätzlich mit Scherspannungen zu rechnen ist [SPE75].

2.2.2 Berücksichtigung der Adhäsion bei Kontaktproblemen

Wenden wir uns zunächst nochmals dem im vorangegangenen Abschnitt angesprochenen Kontaktproblem zweier Kugeln zu. Die beim Kontakt zweier Kugeln unter Krafteinfluss auftretende Adhäsion wurde bereits 1958 von Johnson [JOH58] erwähnt. Demnach tritt neben der Normal- (Druck-)spannung noch eine Zugspannung auf, welche ringförmig am äußeren Rand der Kontaktfläche angreift und gegen Ende des Kontaktes unendlich groß wird. Dies führt bei metallischen Körpern mit verhältnismäßig geringer Adhäsion dazu, dass der Kontaktradius nie größer ist, als von Hertz vorhergesagt [JOH58]. Bei Elastomeren allerdings kann der Kontaktradius auch größer sein als durch Gl.(1) beschrieben [DRU69]. Anhand von Untersuchungen mittels kugelförmigen Eindringkörpern aus Glas auf elastomeren Oberflächen konnte gezeigt werden, dass der Kontaktradius beim Eindringen zwar durch Hertz beschrieben

werden kann, beim Herausfahren jedoch wurden größere Kontaktradien gemessen, als durch Hertz vorhergesagt [DRU69]. Beim anschließenden Durchschreiten des Nulldurchganges wird weiterhin Kontakt zwischen der Glaskugel und der Gummioberfläche festgestellt und es können Zugkräfte detektiert werden, welche durch Adhäsion verursacht werden. Durch die Möglichkeit der direkten Messung des Kontaktradius bei gläsernen Eindringkörpern und der Zuordnung der jeweiligen Kraft wurde bei Drutowski die mittlere ringförmige Zugspannung ermittelt und als Materialeigenschaft angegeben, welche die Adhäsion beschreibt [DRU69].

Ebenfalls größere Kontaktradien als durch Hertz vorhergesagt, haben Johnson, Kendall und Roberts bei kontaktierenden Gummikugeln gemessen [JOH71, KEN71, TAB77]. Es wurde festgestellt, dass die Abweichung zur Hertzschen Theorie umso größer wird, je kleiner die auftretenden Kräfte sind. Somit wurde eine Theorie für den adhäsiven Kontakt aufgestellt („JKR-Theorie“). In Anlehnung an die Arbeiten nach Griffith [GRI20] wurde eine Oberflächenenergie U_s eingeführt, für die gilt : $U_s = gpa^2$, wobei a der Kontaktradius der kreisförmigen Kontaktfläche und g die Adhäsionsenergie pro Oberfläche für den Kontakt darstellt. Aus dem Energiegleichgewicht aus elastischer Energie und Oberflächenenergie für den stabilen Kontakt erhält man die Bedingung für den Kontaktradius a zweier Kugeln unter Einbeziehung der Adhäsionsenergie g [JOH71, ROB79]:

$$a^3 = \frac{R}{K} \left(F + 3gpR + \sqrt{(6gpRF + (3gpR)^2)} \right) \quad (3)$$

Für $g = 0$ erhält man die Hertzsche Gl.(1). Bezüglich des Boussinesq-Problems bedeutet dies, dass die Kraft, die ein Körper benötigt, um in einen elastischen Halbraum einzudringen, zusätzlich von den Adhäsionsenergien der kontaktierenden Oberflächen abhängt. Bei ihren Experimenten erhalten Johnson, Kendall und Roberts, ähnlich wie auch Drutowski, beim Verringern des Kontaktes über den Nulldurchgang hinaus negative Kräfte (Zugkräfte), welche durch die Adhäsion verursacht werden. An späterer Stelle soll noch einmal auf diese Beobachtung Bezug genommen werden.

2.2.3 Das Boussinesq-Problem unter Berücksichtigung der Adhäsion

Dem Eindringvorgang von Körpern beliebiger konvexer Geometrie in einen Halbraum unter Berücksichtigung von Adhäsion haben sich Maugis und Barquins gewidmet [BAR82, MAU83]. Hierbei wurden einige Jahre vorher [MAU78] vorab die Gebiete der

Oberflächenphysik und der Bruchmechanik miteinander vereint. „Bruch“ bedeutet in diesem Zusammenhang das Erzeugen neuer Oberflächen auf einem Körper [AND68]. Es wurden zwei elastische Körper, die einen gemeinsamen, adhäsiven Kontakt über der Fläche A besitzen sollen, unter Zug betrachtet. Die Kontaktzone der beiden Körper wird nun im Sinne der Bruchmechanik als Risspitze interpretiert. Sobald nun unter anstehendem Zug die Kontaktfläche A kleiner wird, kann dies im Sinne der Bruchmechanik als ein Fortschreiten eines Risses (linearelastische Bruchmechanik, Mode I [GÖL89]) betrachtet werden. Für einen reversiblen und isothermen Vorgang des abgeschlossenen Systems gilt nun für die Änderung der Gesamtenergie U_t des Systems:

$$dU_t = dU_e + dU_s \leq 0 \quad (4)$$

Hierbei ist U_e die elastisch gespeicherte Energie und U_s die gespeicherte Energie in der Kontaktfläche, welche definiert ist durch:

$$dU_s = -(g_1 + g_2 - g_{12})dA = -wdA \quad (5)$$

Hierbei sind g_1 und g_2 die jeweiligen Oberflächenenergien der beiden Körper, g_{12} die Kontaktflächenenergie und w die Duprésche Adhäsionsenergie, bzw. thermodynamische Adhäsionsenergie.

Mit
$$\frac{dU_e}{dA} = G \quad (6)$$

sind Änderungen der elastisch gespeicherten Energie aufgrund von Fluktuationen des Kontaktradius erfaßt. G stellt die sogenannte Verformungsenergieänderungsrate dar („strain energy release rate“). Mit den Gl. (4), (5) und (6) erhält man:

$$dU_t = (G - w)dA \leq 0 \quad (7)$$

Aus Gl.(7) wird ersichtlich, dass sich die Kontaktfläche ändert für $G \neq w$, bzw. eine stabile Kontaktfläche für $G = w$ vorliegt. Im Sinne der Bruchmechanik pflanzt sich der Riss fort wenn A kleiner wird, also für $G > w$. Dementsprechend wird die Kontaktfläche größer für $G < w$, die Risslänge wird kleiner. Der Ausdruck $G = w$ wird auch „Griffith-Kriterium“ genannt, in Anlehnung an die Arbeiten zur Bruchmechanik [GRI20] (Energiegleichgewicht aus elastischer Energie und Oberflächenenergie). In der linearelastischen Bruchmechanik, Mode I kann das Stabilitätskriterium auch wie folgt formuliert werden [GÖL89]:

$$\frac{1}{2} \frac{1-n^2}{E} s_0^2 a p = w \quad (8)$$

Hierbei stellt s_0 die Spannung dar, die senkrecht an einem Riss der Länge $2a$ in einer Platte unendlicher Ausdehnung angreift. Die Größe $s_0 \sqrt{ap}$ stellt den Spannungsintensitätsfaktor K_I nach Irwin dar [IRW57], d.h.:

$$K_I = s_0 \sqrt{ap} \quad (9)$$

K_I findet ursprünglich Anwendung in der Bauteildimensionierung als charakteristische Größe bei Berechnungen gegen Bruchversagen. Im Modell von Maugis und Barquins wird diese Größe benutzt um die Berechnungen Sneddens [SNE65] zu modifizieren. So wird Sneddens Randbedingung für die vertikale Lage des Kontaktpunktes $c(1)=0$ variiert zu [MAU80, MAU81]:

$$K_I = -\frac{E}{2(1-n^2)} \cdot \sqrt{\frac{p}{a}} \cdot c(1) \quad (10)$$

(„Maugis/Barquins-Ansatz“)

Der von Sneddon abgeleitete Zusammenhang des Boussinesq-Problems bzgl. des Zusammenhangs zwischen Eindringtiefe und Profil des Eindringkörpers mit der Hüllkurvenfunktion $f(t)$ (t stellt das Verhältnis x/a , gemäß Bild 1, dar) lautet (Gl.(3.6) in

$$[SNE65]): \quad h = \int_0^1 \frac{f'(t)}{\sqrt{1-t^2}} dt + \frac{p}{2} c(1) \quad (11)$$

Die in Abschnitt 2.2.1 erwähnte Randbedingung von Sneddon ($s_z = 0$) führt zu $c(1)=0$ [SNE65]. Durch den Zusammenhang zwischen $c(1)$ und K_I gemäß Gl.(10) („Maugis / Barquins-Ansatz“) wird hier über Gl.(11) Sneddens Berechnung modifiziert.

Durch Einsetzen von Gl.(9) in Gl.(8) und anschließendes Auflösen nach K_I kann man K_I in Gl.(10) eliminieren. Durch anschließendes Auflösen nach $c(1)$ und Einsetzen in Gl.(11) erhalten so Maugis und Barquins den Zusammenhang zwischen Eindringtiefe h und

$$\text{Kontaktradius } a: \quad h = \frac{pa}{2} \tan b - \left(\frac{1-n^2}{E} 2paw \right)^{1/2} \quad (12)$$

Anmerkung : Der Faktor 2 im Klammerausdruck resultiert aus der Tatsache, dass der Eindringkörper nicht deformierbar ist [MAU80, MAU81]. In den zitierten Veröffentlichungen von Maugis und Barquins wurde der Faktor 2 außer acht gelassen.

Für den Zusammenhang aus Kraft F und Kontaktradius a erhalten Maugis und Barquins

$$[MAU80, MAU81]: \quad F = \frac{2Ea}{1-n^2} \left(h - \frac{pa}{4} \tan b \right) \quad (13)$$

Somit ist mit den Gleichungen (12) und (13) ein impliziter Zusammenhang zwischen der Kraft F und der Eindringtiefe h eines Konus gegeben, der unter Berücksichtigung einer thermodynamischen Adhäsionsenergie w in einen elastischen Halbraum eindringt.

2.3 Aufbau der benutzten Messanordnung

Die im folgenden beschriebene und im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Messapparatur wurde im Hause Dunlop (Chemische Technologie, Hanau) entwickelt und technisch realisiert. Die Apparatur kombiniert die Idee der Eindringmethode auf der Oberfläche von Elastomeren wie in Abschnitt 2.1 beschrieben mit dem Prinzip des definierten Abrasterns in x - und y -Richtung und der damit verbundenen Möglichkeit zur Bildgebung wie bei der Rasterkraftmikroskopie. Eine nennenswerte Besonderheit ist dadurch gegeben, dass neben der (quasi-)statischen Eindringung zusätzlich ein dynamischer sinusförmiger Belastungsverlauf realisiert werden kann, welcher insbesondere für die Untersuchung von Elastomeren interessant erscheint. Durch die Verwendung einer konusförmigen Spitze mit geringem Öffnungswinkel und einem Spitzenradius von $1\ \mu\text{m}$ ist eine sehr hohe Ortsauflösung möglich. Wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, liegen viele bei Elastomerprodukten auftretende Inhomogenitäten auf einer Größenskala, welche mittels dieser Spitze detektiert werden können.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus den folgenden funktionalen Elementen, siehe Bild 2:

- Kraftmesseinrichtung (Kraftsensor und Spitze)
- Positioniereinheit (bestehend aus 3 Linearverstellern für die 3 Raumachsen) mit Probenhalter
- Modul zur dynamischen Belastung (dynamischer Aktuator)

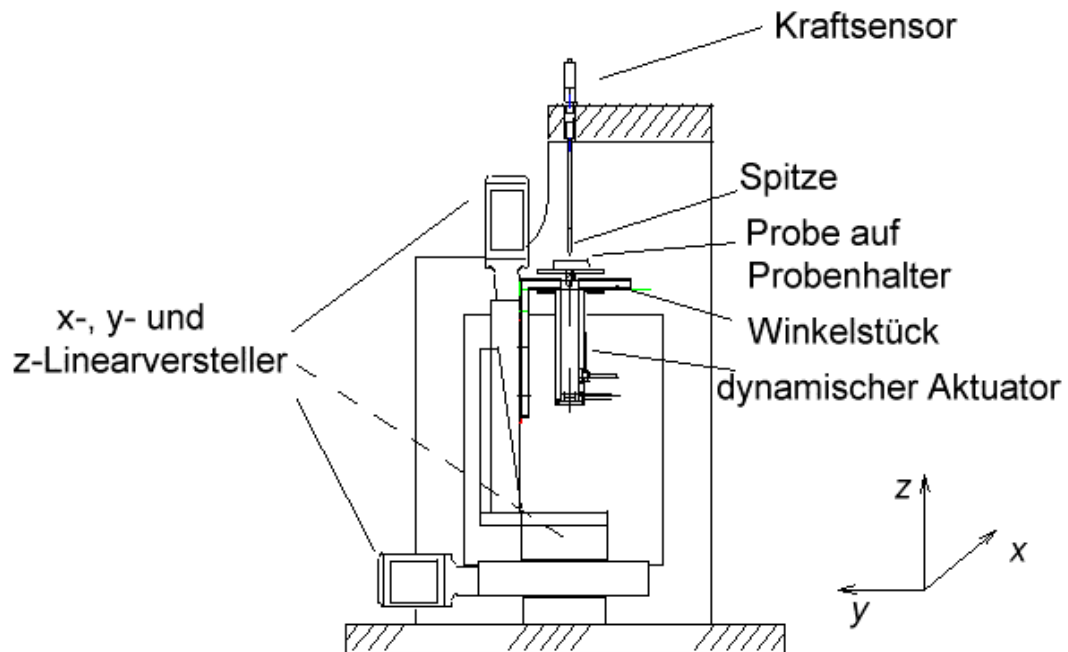


Bild 2: Schematischer Aufbau der Messanordnung. Der Probenhalter und der dynamische Aktuator sind über ein Winkelstück fest mit dem Linearversteller für die z-Achse verbunden. Die drei Linearversteller sind jeweils orthogonal zueinander verschraubt. Die Spitze samt Verlängerung zum Kraftsensor sind fest im Rahmen eingespannt. Somit erfolgt beim Positionieren eine Relativbewegung von Probe zur Spitze über die Linearversteller, wobei die Spitze selbst keine Bewegung ausführt.

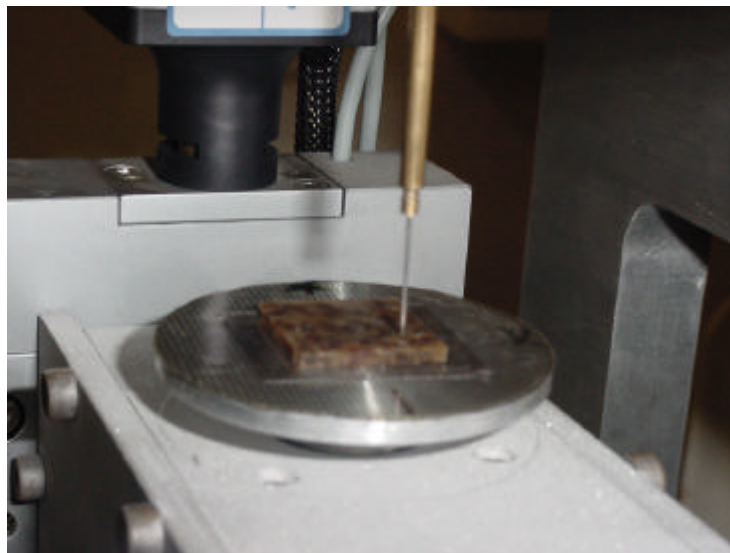


Bild 3: Probe auf Probenhalter unterhalb der Spitze. Die Probe wird mit doppelseitigem Klebeband fixiert.

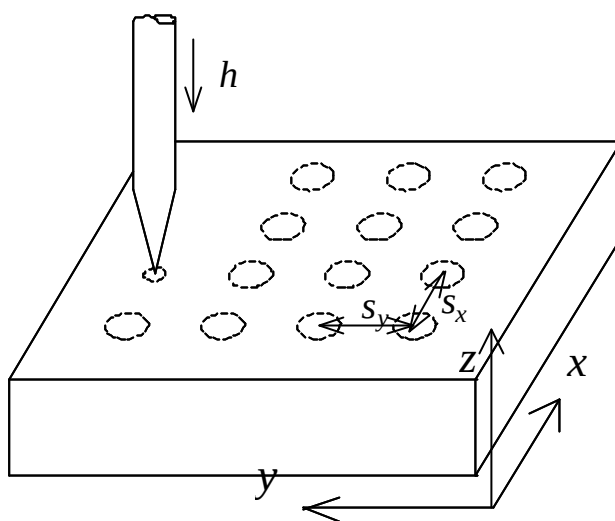


Bild 4: Prinzip des Abrasterns der Probenoberfläche in x - und y -Richtung. Definition der Eindringtiefe h und der Rasterabstände s_x und s_y .

Die Ansteuerung der Anordnung erfolgt vom PC über eine Elektronikeinheit mittels eines speziell erstellten Programms (LabView, Version 4.0.1, National Instruments). Die Linearversteller besitzen eine minimale Schrittweite von $0,25 \text{ mm}$ mit einem maximalen Verfahrweg von 50 mm . Aufgrund der geometrischen Verhältnisse ist es daher möglich, Proben auf einer Fläche von einigen Quadratzentimetern abzurastern, siehe hierzu auch Bilder 3 und 4. Hierzu wird in x - und y -Richtung ein rechteckiges Feld auf der Probenoberfläche und die Anzahl der Messpunkte in jede Richtung definiert, woraus sich für jede Richtung ein Rasterabstand s ergibt.

Beim dynamischen Aktuator handelt es sich um einen Piezo-Stapeltranslator mit einem maximalen Hub von 80 mm und einer maximal nutzbaren Frequenz von etwa 30 Hz . Die Steifigkeit und Resonanzfrequenz des Stapeltranslators liegen bei $S_C = 48000 \text{ N/mm}$ und $f_0 = 8 \text{ kHz}$. Insgesamt kommen im Rahmen dieser Arbeit zwei Kraftsensoren unterschiedlicher Bauart zum Einsatz: 1. Kraftsensor nach dem piezoelektrischen Prinzip für dynamische Vorgänge und 2. für statische Messungen ein Kraftsensor nach dem Prinzip „Balkenanordnung mit Dehnmessstreifen“. Die technischen Daten der jeweiligen Elemente liegen bei: Resonanzfrequenzen: $f_{01} = 10 \text{ kHz}$; $f_{02} = 0,91 \text{ kHz}$, Steifigkeiten: $S_{C1} = 4000 \text{ N/mm}$; $S_{C2} = 61 \text{ N/mm}$, Kraftauflösungen: $r_1 = 500 \text{ mN}$, $r_2 = 50 \text{ mN}$. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Messfrequenzen von etwa $1 - 30 \text{ Hz}$ befindet sich die Anlage somit im tief abgestimmten Bereich, d.h. noch vor der ersten Resonanzfrequenz eines der Bauteile.

Die Spitze besteht aus Wolfram und ist konusförmig mit einem halben Spitzenöffnungswinkel von 14° (siehe auch Bild 1). Laut Herstellerangaben beträgt der

Spitzenradius 1 mm. Bild 5 zeigt eine REM-Aufnahme einer der benutzten Spitzen im vorderen mm-Bereich. Es ist zu erkennen, dass die Spitze bei Eindringtiefen von einigen mm als idealer Konus betrachtet werden kann. Da Kräfte im mN-Bereich detektiert werden und um Einflüsse durch mechanische Schwingungen von außen zu minimieren, befindet sich die gesamte Anordnung auf einem aktiv gedämpften Vibrations-Isolationssystem (Schwingungstisch).

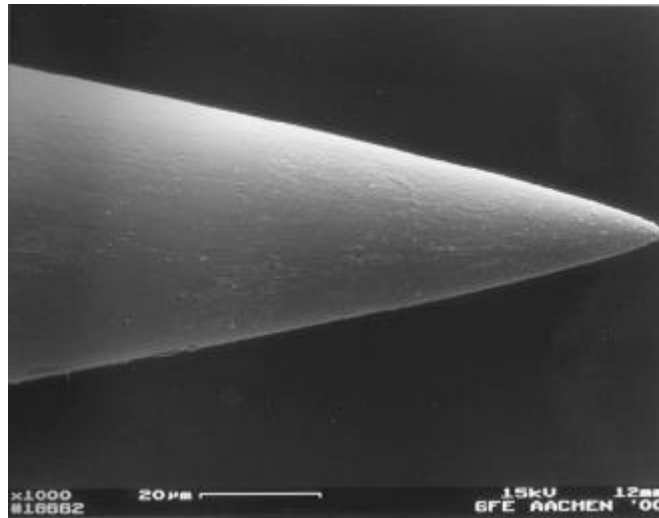


Bild 5: REM-Aufnahme der verwendeten Spitze (1000fache Vergrößerung). Die Aufnahme stammt aus dem Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen.

2.4 Experimenteller Ablauf der Testprozeduren

Im folgenden wird die Arbeitsweise der Anordnung näher beschrieben. Es erfolgt ein Überblick über die verfügbaren Messmodi und die Art der Datenauswertung.

2.4.1 Oberflächendetektion

Vor jeder Messung muss zunächst die Oberfläche der Probe detektiert werden, um die Spitze präzise auf die Oberfläche aufzusetzen. Dies kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen. In jedem Falle erfolgt die Detektion der Oberfläche mechanisch über eine Kraftdetektion.

1. Möglichkeit: Bei der ersten Messstelle eines abzurasternden Feldes wird die Spitze zunächst deutlich oberhalb der Probenoberfläche positioniert. Anschließend verfährt der z-Linearversteller so lange in Richtung Spitze, bis diese auf der Probenoberfläche auftritt.

Infolgedessen wird die Kraftmessdose eine vorher definierte Vorkraft detektieren und der z-Linearversteller stoppt. Diese Position wird als Probenoberfläche angenommen und anschließend erfolgt die definierte Eindringung der Spitze in die Probe. Die in dieser Arbeit typischen Vorkräfte liegen i.d.R. bei 1, bzw. 2 mN. Der Weg, den die Spitze dann bereits in die Probe zurück gelegt hat, kann je nach Steifigkeit der hier untersuchten Proben zwischen 5 und 50 mm liegen.

2. Möglichkeit: Die Detektion der Probenoberfläche erfolgt zunächst bis zur gewünschten Vorkraft wie oben beschrieben. Nach der Detektion der Vorkraft findet die Eindringung h mit definierter Geschwindigkeit statt. Hierbei wird online auf den ersten z.B. 15 mm die Steigung der Krafteindringkurve linear interpoliert und die bereits der Vorkraft entsprechend erfolgte Voreindringung berechnet. Die gewünschte Eindringung wird um die Voreindringung reduziert, so dass der Eindringweg h genauer realisiert werden kann, als bei der oben beschriebenen Methode. Diese Methode ist vor allem dann sinnvoll und wird immer dann eingesetzt, wenn lokal unterschiedliche Steifigkeiten vorliegen und mechanische Bildgebung durchgeführt werden soll.

3. Möglichkeit: Noch vor dem ersten Kontakt Spitze / Oberfläche wird das statistische Rauschsignal an der Kraftmessdose ermittelt, der Mittelwert $\bar{F}_0$ und die Standardabweichung s bestimmt. Während der Annäherung der Spitze an die Probe wird das Kraftsignal beobachtet. Sobald eine Kraft detektiert wird, die größer ist als $\bar{F}_0 + s$, wird die Oberfläche definiert. Diese Art der Oberflächendetektion, welche die genaueste aller drei hier beschriebenen Methoden darstellt, lässt sich allerdings nur durch die Kraftmessdose „Balkenanordnung mit Dehnmessstreifen“ (siehe Abschnitt 2.3) realisieren. Der Entladeeffekt des „Kraftsensors nach dem piezoelektrischen Prinzip“ (Abschnitt 2.3) verhindert die Bestimmung eines statistischen Mittelwertes $\bar{F}_0$. Da das Detektieren der Oberfläche auf diese Weise sehr zeitaufwendig ist, wird diese Methode lediglich für einzelne Messungen, nicht aber für automatisiertes Abrastern von Oberflächen eingesetzt.

Bild 6 zeigt eine maßstabsgetreue Abbildung der Spitze (gemäß Herstellerangaben) in Relation zum Querschnitt einer typischen Gummioberfläche, wie sie in den vorliegenden Arbeiten untersucht wurde. Das Rauigkeitsprofil der Oberfläche, welche direkt aus dem Vulkanisationsprozess resultierte, wurde mittels Rasterkraftmikroskopie aufgenommen.

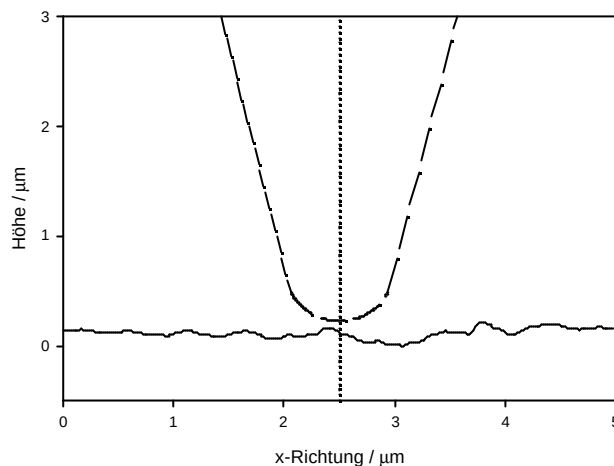


Bild 6: Maßstabsgetreue Verhältnisse zwischen Spitze (gemäß Herstellerangaben) und Rauigkeit einer typischen Oberfläche einer Gummiprobe gemäß AFM-Messung

Die Proben wiesen im Einzelfall stellenweise eine maximale Rauigkeit von etwa 0,8 mm – 1 mm auf. Bei Eindringtiefen von 50 - 100 mm ist die Oberfläche somit als „ideal glatt“ anzusehen.

2.4.2 Messmodi und Auswerteverfahren

Die Testprozeduren die mit der beschriebenen Anlage durchführbar sind, beschränken sich nicht nur auf statische, bzw. quasistatische Messungen. Durch den in Bild 2 dargestellten dynamischen Aktuator sind ebenfalls dynamische, d.h. im wesentlichen sinusförmige Auslenkungen möglich, wobei wie bereits erwähnt, die Spitze starr bleibt und die Probe relativ zur Spitze ausgelenkt wird. Durchführbare und auswertbare Messmodi sind:

1. Quasistatische Auslenkung (Krafteindringkurven)

Hierbei wird nach dem Aufsetzen der Spitze auf die Probenoberfläche ein Eindringen der Spitze um den Eindringweg h mit definierter, konstanter Geschwindigkeit $v = \frac{dh}{dt}$ durchgeführt. Die mit der Anordnung größten erreichbaren Geschwindigkeiten liegen bei 100 mm/s. Bild 7 zeigt Krafteindringkurven auf zwei unterschiedlich stark vernetzten SBR-Vulkanisaten. Die Messung wurde mit Kraftsensor 2 aufgenommen mittels der 3. Methode der Oberflächenerkennung. Die jeweils erhaltenen Kurvenverläufe sind durch Polynome 2. Ordnung beschreibbar. Deutlich zu erkennen werden, wie zu erwarten, höhere Kräfte für die

stärker vernetzte Probe erhalten. Die Auswertung der Krafteindringkurven erfolgt durch Anpassung des Kurvenverlaufs gemäß Gl.(14):

$$F(h) = k_1 \cdot h^2 + k_2 \cdot h \quad (14)$$

Für $\frac{dF}{dh} = 0$ erhält man die Steigung an jedem Punkt der Eindringung, und für die Steigung am Anfangspunkt der Kurve gilt: $\frac{dF}{dh}$ an der Stelle $h = 0 \Rightarrow k_2 = S_0$.

$$k_2 = S_0. \quad (15)$$

Die so ermittelte Steifigkeit zu Beginn der Krafteindringkurve wird als „quasistatische Steifigkeit S_0 “ definiert.

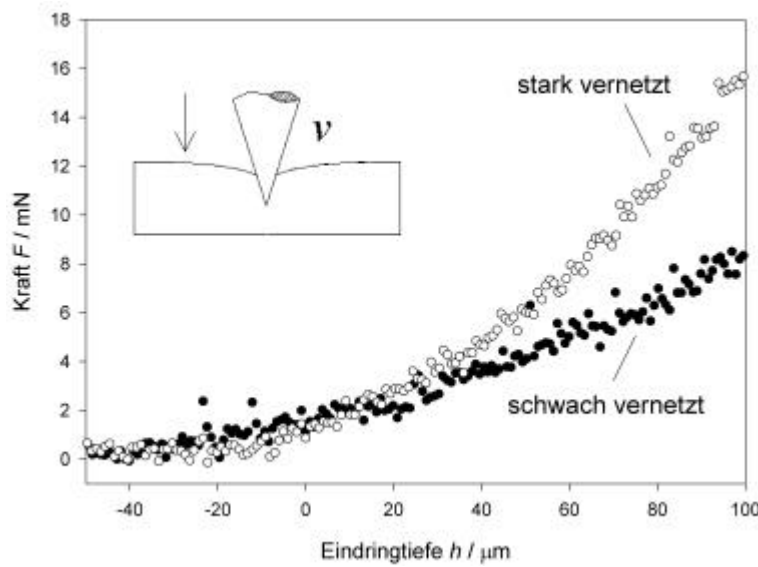


Bild 7: Krafteindringkurven für zwei unterschiedlich vernetzte SBR bei quasistatischer Eindringung

2. Statische Messung (Messung der Relaxation)

Nach erfolgter Eindringung findet ein Relaxationsprozess statt. Dieser resultiert aus dem klassischen Relaxationsverhalten von Polymeren [WHO92] und verursacht einen messbaren Kraftabfall. Der Effekt wird überlagert durch eine beobachtbare Änderung der Kontaktsituation Probe / Spitze mit der Zeit, wodurch zusätzlich Beiträge zur gemessenen Kraft entstehen. Der über der Zeit messbare Abfall endet in einem Kraftgleichgewicht. Die experimentelle Ermittlung dieses Zeitpunktes erfolgt durch numerische Differentiation, wobei die Bedingung $\frac{dF}{dt} \geq 0$ den Abbruch definiert. Die dann auswertbare Größe stellt die sogenannte Relaxationssteifigkeit S_{rel} dar, für die gilt:

$$S_{rel} = \frac{F_{rel}}{h}. \quad (16)$$

wobei gilt: $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = F_{rel}$. Relaxationskurven für drei unterschiedliche, vulkanisierte Polymere sind in Bild 8 dargestellt.

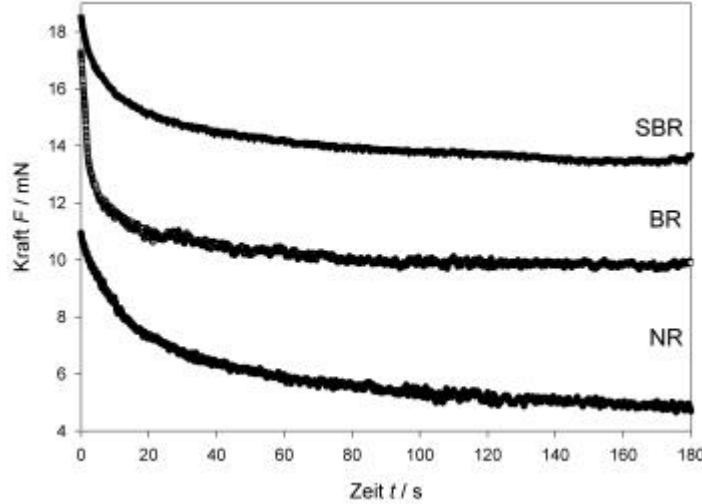


Bild 8: Kraftabfall nach erfolgter Eindringung für drei unterschiedliche, vernetzte Polymere (Relaxationskurven)

3. Dynamische Auslenkung (Sinusförmige Belastung)

Der besonders für Elastomere interessante Messmodus ist der sinusförmige Belastungsverlauf. Hierbei wird nach der Voreindringung eine sinusförmige Auslenkung mit definierter Frequenz und Amplitude der Spitze zur Probe durchgeführt. Die maximale Prüffrequenz liegt bei 30 Hz, die maximale Amplitude bei $\pm 35 \text{ mm}$. Die sinusförmige Auslenkung

$$\Delta h(t) = \Delta h \cdot \sin(\omega t) \quad (17)$$

verursacht ein sinusförmiges Kraftsignal gleicher Frequenz, welches jedoch phasenverschoben zur Anregung ist [FER70, DIN83]:

$$\Delta F(t) = \Delta F \cdot \sin(\omega t + d) \quad (18)$$

Der Kraftverlauf kann auch mit Hilfe der komplexen Steifigkeit S^* beschrieben werden:

$$\Delta F(t) = S^* \cdot \Delta h(t) \quad (19)$$

mit: $S^* = S' + j \cdot S'' \quad (20)$

Der Betrag der komplexen, viskoelastischen Steifigkeit ist definiert als:

$$|S^*| = \sqrt{S'^2 + S''^2} \quad (21)$$

Im folgenden Verlauf der Arbeit werden aus Gründen der Einfachheit bei der Darstellung der viskoelastischen Steifigkeit gemäß Gl.(21) die Betragsstriche nicht mehr gesetzt. Analoges gilt für die Darstellung des in der gängigen Fachliteratur üblichen komplexen Elastizitätsmoduls E^* in den nachfolgenden Kapiteln.

Der Phasenwinkel d_i zwischen Weg- und Kraftsignal führt auf den Dämpfungsfaktor d_i :

$$d_i = \tan d_i \quad (22)$$

Der Speicheranteil der viskoelastischen Steifigkeit ist gegeben durch („Speichersteifigkeit“):

$$S' = \frac{S^*}{\sqrt{1+d_i^2}} \quad (23)$$

Der Verlustanteil der viskoelastischen Steifigkeit berechnet sich gemäß („Verluststeifigkeit“):

$$S'' = \frac{S^* \cdot d_i}{\sqrt{1+d_i^2}} \quad (24)$$

Trägt man den dynamischen Kraftverlauf über der dynamischen Amplitude auf, so erhält man eine elliptische Hysterese. Bild 9 stellt die Hysteresekurve, gemessen auf einem SBR-Vulkanisat dar. Die Voreindringung hierbei betrug $h = 100 \text{ mm}$, die dynamische Amplitude $\Delta h = \pm 20 \text{ mm}$ bei einer Frequenz von $f = 10 \text{ Hz}$.

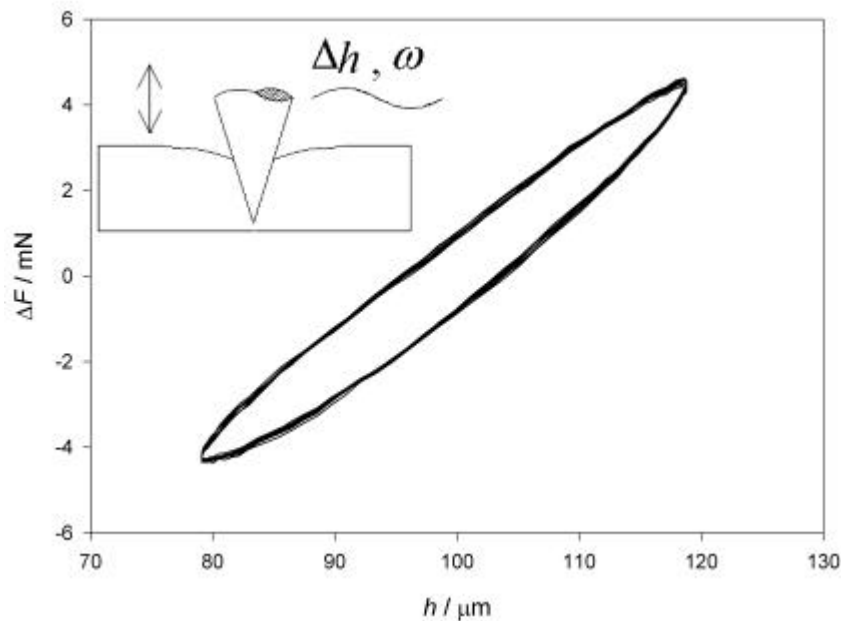


Bild 9: Hysteresekurve bei dynamischer Eindringung auf einem SBR-Vulkanisat

4. Quasistatische Auslenkung mit definiertem Zurücksetzen der Spitze (Hysterese)

Eine weitere Möglichkeit eines Hystereseversuchs ist gegeben durch das quasistatische Eindringen der Spitze in die Probe gemäß obigem Punkt 1, und das anschließende definierte Zurücksetzen der Spitze über den Nulldurchgang hinaus, bis kein Kontakt mehr zwischen Spitze und Probe vorliegt. Ein typisches Kraftsignal bei einem derartigen Vorgang zeigt Bild 10, gemessen auf einem SBR-Vulkanisat. Der schraffierte Bereich zeigt den Bereich an, in dem

Zugkräfte an der Spitze wirken. Die Auswertung einer solchen Kurve wird zu einem späteren Zeitpunkt behandelt.

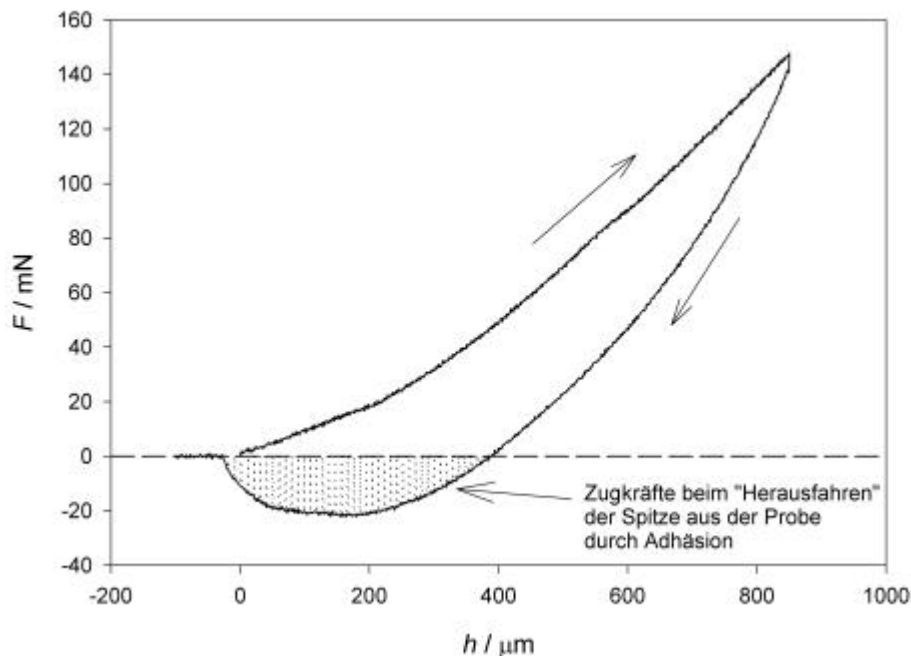


Bild 10: Hysteresekurve bei quasistatischer Eindringung mit definiertem Zurücksetzen der Spitze auf einem SBR-Vulkanisat. Der schraffierte Bereich stellt den Zugbereich dar, d.h. an der Spitze werden Zugkräfte aufgrund von Adhäsion zwischen Spitze und Probe detektiert. Dies wird in Abschnitt 3.1 näher behandelt.

5. Impulsförmige Auslenkung

Eine weitere, prinzipiell mögliche Testprozedur stellt die impulsförmige Auslenkung dar, welche mit dem Piezotranslator leicht zu realisieren ist. Das Antwortsignal bei impulsförmiger Wegänderung wäre dann ein exponentieller Kraftverlauf. Diese Testprozedur wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

Während die Messung der Relaxation ausschließlich mit Kraftsensor 2 durchzuführen ist („Balkenanordnung mit Dehnmessstreifen“), sind die dynamischen Vorgänge (sinusförmige und impulsförmige Belastung) nur mit Kraftsensor 1 messbar („Kraftsensor nach dem piezoelektrischen Prinzip“, siehe Abschnitt 2.3). Die übrigen Messmethoden können jeweils mit beiden Sensoren gemessen werden.

2.4.3 Automatisiert ablaufende Messungen (Rastermessungen)

Von den im vorigen Abschnitt angegebenen Messmodi sind bzgl. automatisierter Messungen insbesondere die quasistatische Eindringung mit nachfolgender sinusförmiger Indentation experimentell leicht realisierbar und zudem auch praktisch von großer Bedeutung. Bei Rastermessungen wird das auf der Probenoberfläche abzurasternde Feld und die Anzahl der Messungen in jede Richtung angegeben, wobei sich dadurch automatisch der Rasterabstand s ergibt. Das Ergebnis einer solchen Rastermessung ist die mechanische Bildgebung („Mechanical Imaging“) durch die Indentationswerte gemäß den Gleichungen (15), (16), (21) – (24). Um eine Unabhängigkeit der Datenpunkte untereinander gewährleisten zu können, sollten sich bei mechanischer Bildgebung die Messstellen möglichst nicht überschneiden. Demnach soll für den Rasterabstand s (siehe Bild 4) gelten $s \geq 2a$, wenn a den Kontaktradius darstellt. Legt man die Berechnungen von Sneddon zugrunde, so gilt für die hier verwendete Spitze für den Kontaktradius [SNE65]:

$$a = \frac{2}{p} h \tan \alpha . \quad (25)$$

Demnach würde im vorliegenden Fall der Kontaktradius etwa 16 % der Eindringtiefe betragen. Gemäß der Diskussion um einen größeren Kontaktradius infolge Adhäsion (Abschnitt 2.2) wird in der gesamten Arbeit bei Rastermessungen die Bedingung $s \geq h$ eingehalten.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Rastermessung, insbesondere im Abschnitt über die mechanische Bildgebung (Abschnitt 4.3.3) als DIM bezeichnet („Dynamic Indentation Method“). Alle Messungen sind in wegkonstante und kraftkonstante Messungen einzuteilen. Im Falle der wegkonstanten Messungen wird der Nullpunkt an jedem Messpunkt gemäß Abschnitt 2.4.1, Punkt 2 angefahren. Hierbei wird die Eindringtiefe, bei der die anschließende dynamische Messung erfolgt, auf der gesamten Rasterfläche konstant gehalten („Constant Depth Mode, DIM_{CDM}“). Die in dieser Arbeit eingesetzten Eindringtiefen liegen bei etwa $h \approx 50 - 100 \text{ nm}$. Bei den kraftkonstanten Messungen („Constant Force Mode, DIM_{CFM}“) wird der Nullpunkt durch die Vorkraft definiert (i.d.R. zw. 1 - 2 mN, siehe hierzu Abschnitt 2.4.1, Punkt 1). Die erreichten Eindringtiefen werden dann von den lokalen Steifigkeiten der Probe bestimmt und kann bei Elastomeren bei härteren Proben und 1 mN Vorkraft bei etwa $h \approx 5 \text{ nm}$, bei weicheren Proben und 2 mN bei etwa $h \approx 50 \text{ nm}$ liegen. Somit stellt DIM_{CFM} die oberflächensensiblere Methode von beiden dar. Gemäß obiger Überlegung bzgl. des Rasterabstandes ist natürlich somit auch eine höhere lokale Auflösung von etwa $s \approx 10 - 20 \text{ nm}$ möglich.

3 Indentationsergebnisse und Diskussion der Indentationswerte

Dieses Kapitel beschäftigt sich im wesentlichen mit der Anwendung der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Messmodi auf der Oberfläche von Elastomeren. Die Möglichkeit der orts aufgelösten automatischen Rasterung und der damit verbundenen Bildgebung wird hier noch nicht genutzt. Diese wird im nachfolgenden Kapitel 4 behandelt. Zunächst werden einige diverse Messmodi angewendet und ausgewertet. Die jeweils anschließenden Diskussionen unternehmen den Versuch, die beobachteten grundlegenden Effekte zu klären.

3.1 Form der Krafteindringkurven auf Elastomeren

3.1.1 Abweichung zur klassischen Theorie

Im vorigen Kapitel wurde bereits erwähnt, dass die mit der konusförmigen Spitze erhaltenen Krafteindringkurven auf Elastomeren durch ein Polynom 2. Ordnung sehr gut beschrieben werden können, siehe hierzu auch Bild 7. Die bereitstehende Theorie gemäß Sneddon postuliert jedoch eine quadratische Gleichung ohne linearen Term gemäß Gl.(2). Die erhaltenen Eindringkurven konnten jedoch in keinem Falle ohne linearen Term hinreichend genau beschrieben werden. Den Unterschied zwischen Theorie und Praxis verdeutlicht Bild 11 für ein rußgefülltes SBR-Vulkanisat. Weder bei niedrigeren, noch bei höheren Eindringungen erfolgt eine Anpassung gemäß Sneddens Theorie. Gründe hierfür mögen sein, dass bei Sneddens Ansatz materialspezifisches Verhalten nicht berücksichtigt wurde (nichtlineares Spannungsdehnungsverhalten, Viskoelastizität und Relaxation). Ebenso wurden Adhäsion und Reibungsvorgänge an der Kontaktfläche, sowie auftretende Scherspannungen in der Probe nicht berücksichtigt. So sind Scherspannungen [SNE48] und Reibungsvorgänge [SAB58,

SAB60] vor allem bei kleinen Spitzenöffnungswinkeln nicht vernachlässigbar. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die gewählten Eindringtiefen bei allen Untersuchungen mit Rücksicht auf die Probendicke ein Zehntel der Probendicke nicht überschritten haben, um einen Einfluss des Untergrundes auf die gemessene Kraft zu vermeiden [SCO65]. Allgemein konnte beobachtet werden, dass für unterschiedliche Proben der Koeffizient k_1 vor dem quadratischen Glied bei niedrigeren Kräften tendenziell kleiner wird. So konnten z.B. „weichere“ Proben bei niedrigeren Eindringtiefen nahezu ohne quadratischen Term beschrieben werden. Bild 12 zeigt eine Krafteindringkurve auf einem ungefüllten SBR bei niedrigeren Eindringtiefen. In sehr guter Näherung ist ein lineares Verhalten zu erkennen. So erhielt man i. a. R. bei ungefüllten Elastomeren und Eindringtiefen bis zu 100 μm lineare Krafteindringkurven [UNS00b]. In ihren Untersuchungen zur Adhäsion bei Kontaktproblemen hatten Johnson, Kendall und Roberts festgestellt, dass Abweichungen von der klassischen Hertz-Theorie, welche die Adhäsion nicht berücksichtigt, ebenfalls bei kleinen Kräften deutlicher werden [JOH71]. Hierauf soll später noch eingegangen werden. Nachfolgend soll näher auf die Rolle der Adhäsion beim Eindringvorgang eingegangen werden.

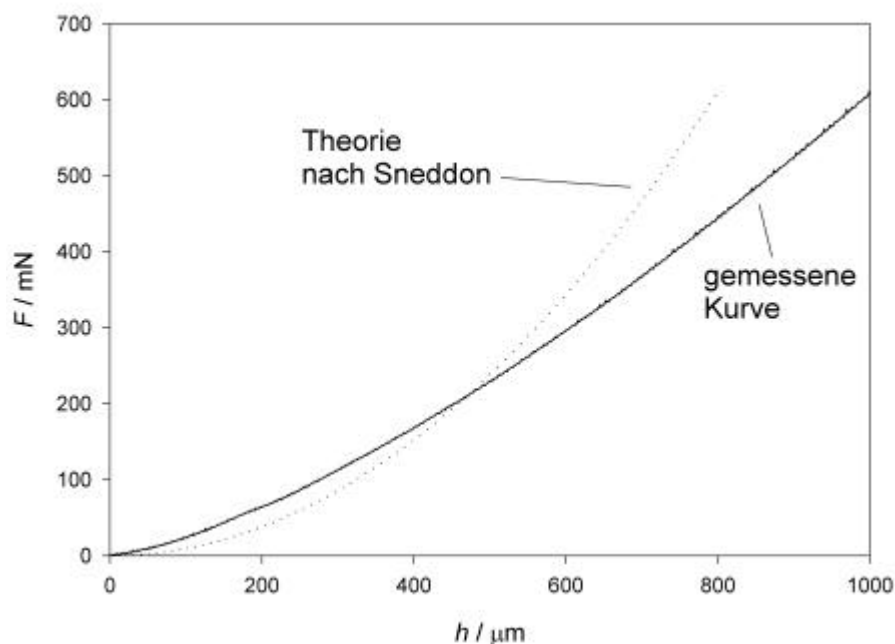


Bild 11: Krafteindringkurve auf einem mit 50 phr N220 gefülltem SBR ($E = 4,51 \text{ MPa}$, $n = 0,5$) und theoretischer Verlauf gemäß Sneddon (Gl.(2))

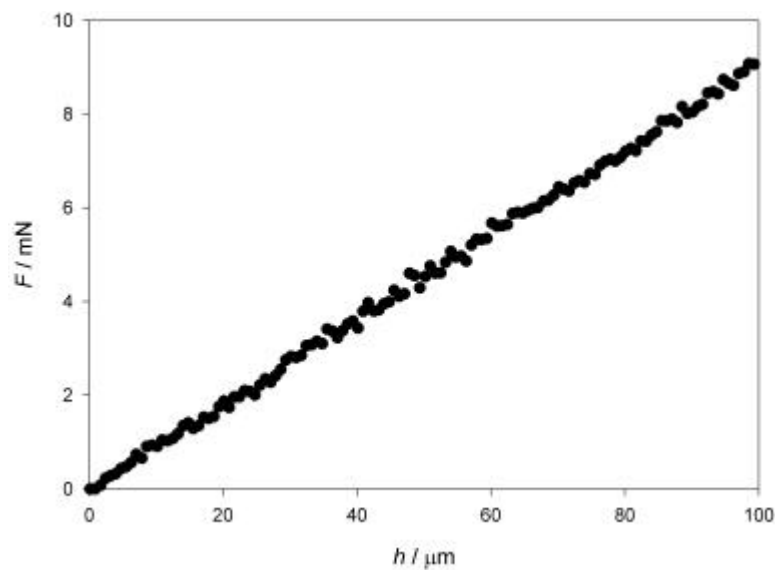


Bild 12: Krafteindringkurve auf einem ungefüllten SBR

3.1.2 Untersuchungen mittels Hysteresekurven

Einen Hinweis darauf, dass Adhäsion ein nicht zu vernachlässigender Effekt beim Eindringvorgang ist, erhält man durch Hystereseveruche. Hierbei dringt die Spitze definiert in die Oberfläche des Elastomers ein und wird anschließend wieder definiert zurückgesetzt, bis kein Kontakt mehr besteht. Ein hierbei typischer Kurvenverlauf ist in den Bildern 10 und 13 dargestellt. In Bild 13 sind zusätzlich 4 markante Stellen der Hysteresekurven eingezeichnet:

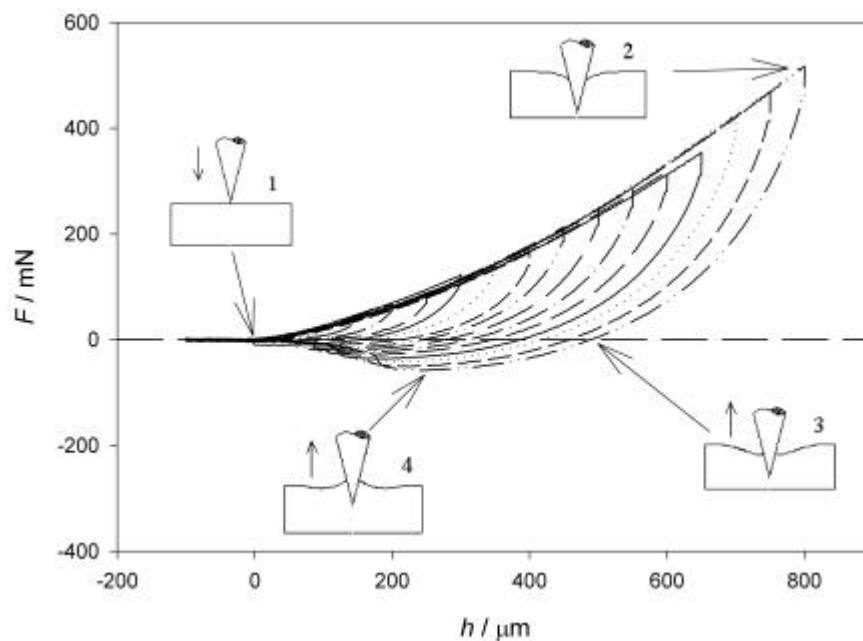


Bild 13: Hysteresekurven auf einem mit 50 phr N220 gefüllten SBR

- 1 Die Spitze setzt auf der Probenoberfläche auf. Der erste Kontakt wird gebildet.
- 2 Nachdem die gewünschte Eindringtiefe erreicht wurde, hat sich die maximale Kraft eingestellt. Die Kontaktfläche ist hier nach erfolgter Relaxation maximal.
- 3 Während des Zurücksetzens der Spitze durchläuft die Kraft einen Nullpunkt. Zug- und Druckkräfte kompensieren sich gegenseitig. Ab hier wird die an der Spitze resultierende Kraft negativ. Die Spitze befindet sich noch etwa auf der Hälfte der ursprünglichen Eindringung.
- 4 Mit weiterem Zurücksetzen der Spitze durchläuft die Kraft ein Minimum, die an der Spitze resultierende Kraft ist eine Zugkraft. Die Spitze befindet sich auch hier noch unterhalb der ursprünglichen Oberfläche der Probe.

Die Tatsache, dass die Kurve beim Zurücksetzen nicht auf der Eindringkurve liegt, kann mit den dissipativen Eigenschaften des polymeren Materials erklärt werden („Hysterese“). Bemerkenswert dagegen sind die Punkte 3 und 4: Obwohl sich die Spitze noch unterhalb des ursprünglichen Horizontes der Probenoberfläche befindet, herrschen Zugkräfte an der Spitze. Dies ist nur durch auftretende Adhäsion erklärbar und erinnert an die Ergebnisse von Drutowski [DRU69], wo anhand von Eindringexperimenten mit Glaskugeln auf Gummioberflächen ähnliche Kurvenverläufe erhalten wurden. Im Sinne von Maugis und Barquins [MAU78, BAR82, MAU83] kann man das Zurücksetzen der Spitze durch das Fortschreiten eines Risses interpretieren. Die entscheidende und diesen Prozess kontrollierende Größe ist der Term $G-w$, wobei w die thermodynamische Adhäsionsenergie darstellt, siehe Gl.(7).

Nachfolgende Untersuchungen der Messstellen

Anschließend rasterkraftmikroskopische Untersuchungen führen zu dem Ergebnis, dass es sich für die hier untersuchten Proben beim Eindringvorgang um einen nahezu reversiblen Vorgang handelt. Bei der Untersuchung von SBR-Proben unterschiedlicher Russgehalte (0,10...50 phr N220) konnte festgestellt werden, dass für die Russgehalte 0-40 phr N220 keine erkennbaren, bleibenden Deformationen zurückbleiben. So waren mittels licht- und rasterkraftmikroskopischer Untersuchungen im Vergleich zur Rauigkeit der Oberflächen keine bleibenden Deformationen zu erkennen. Bei einer systematischen Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie am 50 phr-System konnte gezeigt werden, dass hier für Eindringtiefen von $h = 100 - 700 \text{ nm}$ bleibende Deformationen in der Größenordnung etwa 1 – 2 % der

Eindringtiefe zurückbleiben. Nachfolgende Indentations-Messungen an derselben Stelle führten im Rahmen der Messgenauigkeit zu gleichen Indentationswerten. Selbst beim Füllgrad von 50 phr konnten keine Effekte im Sinne der Mullins-Spannungserweichung [MUL48, MUL50, MUL65, HAR65] festgestellt werden, was den reversiblen Charakter dieser Messung bestätigt.

An der mit 50 phr Russ gefüllten Probe wurde eine weitere Beobachtung gemacht: an den Messstellen waren mittels Lichtmikroskopie ringförmige Strukturen sichtbar. Bild 14 zeigt solche Strukturen nach einer erfolgten Eindringung von 200 mm. Hier konnte beispielsweise eine bleibende Vertiefung von 2,5 mm festgestellt werden.

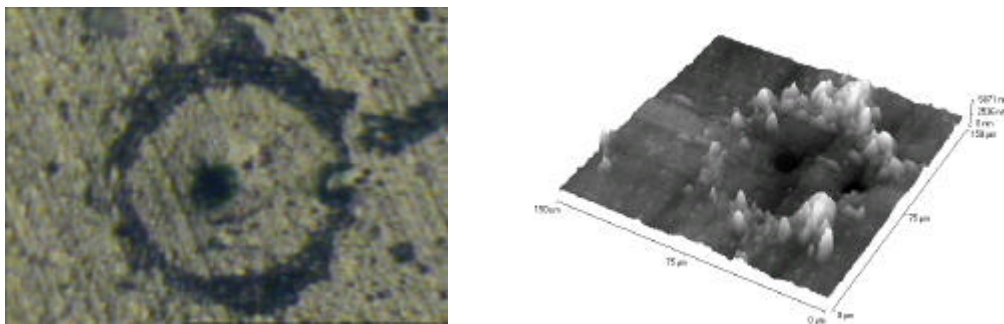


Bild 14: Ringstrukturen nach Eindringungen von $h = 200 \text{ mm}$ auf rußgefülltem SBR (50 phr N220) (links Auflichtmikroskopie (Bildausschnitt längs etwa 170 mm), rechts AFM-Topographie, (150 mm $\times$ 150 mm)). Der Durchmesser des Ringes beträgt etwa 88 mm, die verbleibende Vertiefung beträgt hier 2,5 mm.

Vergleichbare Bilder wurden bei Untersuchungen von Metallen mittels Indentationsmethoden gefunden [GIA99]. Das Ausbilden dieser Ringe wurde hierbei durch das Auftreten von Adhäsion und Reibung erklärt. Durch den Einsatz von AFM-Messungen wird deutlich, dass es sich bei den Ringen topographisch um eine Erhöhung handelt (Bild 14, rechts). Da dieser Effekt erst ab einem Füllgrad von 50 phr auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um Füllstoffstrukturen handelt. Womöglich bewirken beim Eindringprozess auftretende lokale Spannungen, dass Füllstoffstrukturen Umlagerungsprozesse erfahren und an die Oberfläche befördert werden. Dass dieser Effekt erst ab 50 phr Russ, bzw. lokal vereinzelt auch schon ab 40 phr Russ festgestellt werden konnte, legt den Schluss nahe, dass hierfür eine gewisse Menge an Füllstoff vorhanden sein muss. Als Erklärung hierfür wäre die Ausbildung der Russ-Perkolationsgrenze denkbar. Eine naheliegende Vermutung ist, dass die ringförmigen Strukturen die Grenze des Kontaktes zwischen Spitze und Probe beschreiben. Für diese Proben wäre die Möglichkeit gegeben, nach der Indentationsmessung die Kontaktradien zu bestimmen. Bild 15 zeigt die aus den Ringstrukturen mittels Rasterkraftmikroskopie ermittelten Radien im Vergleich zu den Kontaktradien gemäß Sneddon [SNE65]. Man kann erkennen, dass vor allem

bei niedrigen Eindringtiefen (= niedrige Kräfte) die ermittelten Strukturen größer sind als die durch Sneddon berechneten Kontaktradien. Dies wäre wiederum im Einklang mit den Theorien von JKR und Maugis / Barquins, die aufgrund von Adhäsion beim Indentationsprozess größere Kontaktradien vermuten, als durch die Berechnungen gemäß Elastizitätstheorie zu erwarten sind.

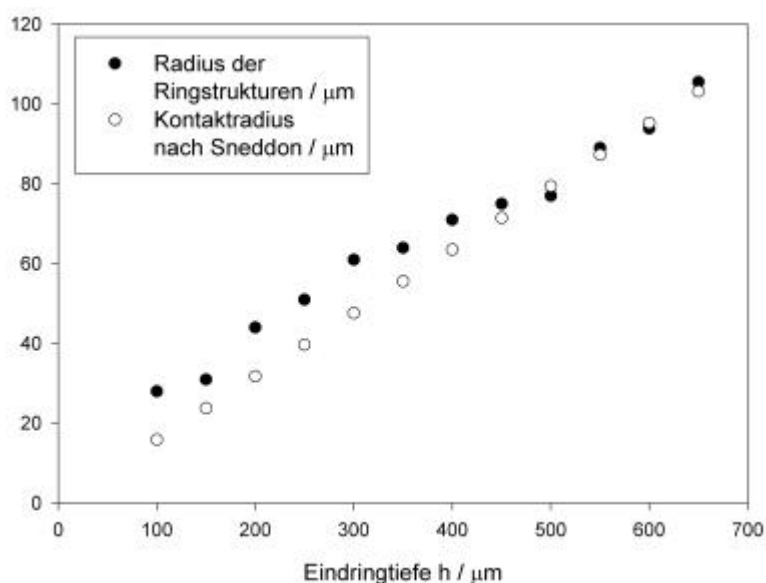


Bild 15: Größe der beobachteten Ringstrukturen und Kontaktradien nach Sneddon bei einem mit 50 phr N220 gefüllten SBR-Vulkanisat.

3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Krafteindringkurven auf elastomeren Oberflächen mittels konusförmiger Spitze können stets mit einem Polynom 2. Ordnung beschrieben werden. Die von Sneddon bereitgestellte Theorie postuliert jedoch eine quadratische Gleichung ohne linearen Term, ohne den allerdings keine hinreichend genauen Anpassungen erreicht werden können. Die Gründe für die Ungültigkeit der Sneddonschen Theorie scheinen vielfältig. So wurden, wie bereits erwähnt, materialspezifische Besonderheiten wie sie insbesondere bei Elastomeren auftreten nicht berücksichtigt: Nichtlinearität im Spannungs-Dehnungsverhalten oder zeitabhängige Effekte wie Relaxationsverhalten und Viskoelastizität, d.h. Geschwindigkeitsabhängigkeiten. Zwar konnten bei einer Variation der Eindringgeschwindigkeiten im hier möglichen Rahmen (30 – 100 $\mu\text{m/s}$) keine Unterschiede in den Krafteindringkurven erkannt werden, so war jedoch bei den Relaxationsversuchen mittels Videokamera eine zeitliche Veränderung der Kontaktsituation konzentrisch um die Spitze optisch beobachtbar. Indentationsmessungen an

Elastomeren von Maugis und Barquins bestätigen, dass der Kontaktradius im Nichtgleichgewicht zeitabhängig ist [MAU78]. Grundlegende Überlegungen zu Eindringvorgängen in viskoelastische Medien zeigen, dass dies jedoch nicht ohne Berücksichtigung zumindest einer viskosen Komponente [RAD57, LEE60], bzw. besser noch des ganzen Relaxationszeitspektrums erfolgen kann [HUN60, GRA65].

Die Untersuchungen mittels Hysteresekurven bestätigen die in der Literatur dargestellten Ergebnisse [DRU69, JOH71] bezüglich der Adhäsion zwischen Eindringkörper und Elastomerprobe. Durch die mittels Mikroskopie nachgewiesene Reversibilität der Indentationsmessung scheint auch ein Verdacht der lokalen Schädigung, bzw. bleibenden Deformation und daraus resultierender Zugkräfte bei Hysteresetests entkräftet. Es tritt in der Tat Adhäsion zwischen Spitze und Probe auf, welche in Sneddens Berechnungen ebenfalls nicht berücksichtigt wurde. Nimmt man den Vorschlag von Maugis und Barquins auf, die Größe w als thermodynamische Adhäsionsenergie einzuführen, so kommt man auf einen impliziten Zusammenhang zwischen Eindringkraft (Gl.(13)) und Eindringweg (Gl.(12)). Durch Eliminieren des Kontaktradius a (siehe Anhang A1) kann eine modifizierte Version von Gl.(2) erreicht werden. Der sich theoretisch ergebene Kraftverlauf des konusförmigen Eindringkörpers unter Adhäsion in Abhängigkeit der Eindringtiefe ergibt sich somit zu:

$$F = \frac{2E \cot b}{p(1-n^2)} \left[h^2 - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(2h + \frac{w(1-n^2) - \sqrt{w(1-n^2)(Eh \tan b + w(1-n^2))}}{\frac{1}{4}E \tan b} \right) \right] \quad (26)$$

Als Variable erscheint die thermodynamische Adhäsionsenergie w . Für $w = 0$ erhält man den Sneddenschen Zusammenhang (Gl.(2)) als Sonderfall. Orientiert man sich bei der Abschätzung von w an Literaturwerten, so erhält man als typische Werte für Adhäsionsenergien bei starren Kontaktpartnern zu Gummi bei Johnson, Kendall und Roberts 71 mN/m [JOH71], bei Savkoor und Briggs 100 – 140 mN/m [SAV77]. Setzt man diese Werte in Gl.(26) ein, ergeben sich bei E -Modul Werten von typischerweise 1 – 5 MPa für Elastomere keine bedeutsamen Unterschiede zum Sneddenschen Verhalten. Erst ab Werten in der Größenordnung $w \approx 10^5$ mN/m ergeben sich sichtbare Unterschiede im Kurvenverlauf zu $w = 0$. Bei einem Versuch, w aus einer Krafteindringkurve durch Anpassung zu erhalten (Fit-Programm TableCurve 2D v5.00, Fa. SPSS Science Software GmbH), erhält man für ein mit 50 phr N220 gefülltes SBR-Vulkanisat $w = 2,71 \cdot 10^6$ mN/m. Wie jedoch aus Bild 16 ersichtlich, vermag auch Gl.(26)

nicht, Krafteindringkurven auf Elastomeren für eine konstante Adhäsionsenergie w zu beschreiben.

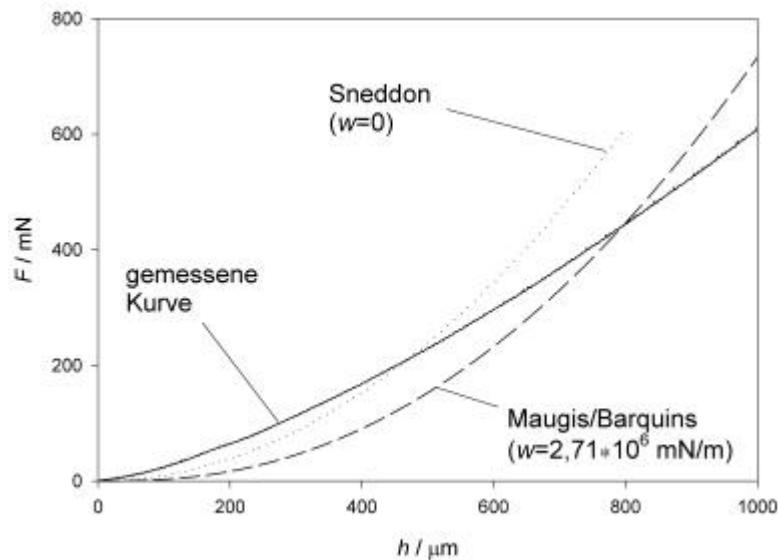


Bild 16: Vergleich zwischen gemessener Krafteindringkurve und den theoretischen Beschreibungen gemäß Sneddon (Gl.(2)) und Maugis/Barquins (Gl.(26)). Für E wird $E = 4,51 \text{ MPa}$, ermittelt im Zugversuch, und für $\nu = 0,5$ gesetzt.

In ihren Untersuchungen weisen Maugis und Barquins bereits darauf hin [MAU78], dass im Falle von Elastomeren w eine viskoelastische Größe darstellt und man bei w mit einer Abhängigkeit von Geschwindigkeit und Temperatur rechnen muss. Untersuchungen zum Adhäsionsverhalten von Polymeren auf starren Oberflächen unterstreichen dies [KAE64, KAE69a, GEN69, GEN71a, GEN71b, AND73a, AND73b]. So konnte hier gezeigt werden, dass die die Adhäsion charakterisierende Größe geschwindigkeits- und temperaturabhängig ist und sich nach WLF mastern lässt. Es werden Bereiche der Adhäsionsenergien von 10^3 - 10^7 mN/m durchschritten. Die Adhäsionsenergien nehmen mit ansteigenden Geschwindigkeiten zu, wodurch die relativ niedrigen Werte von Johnson, Kendall und Roberts, bzw. Savkoor und Briggs, welche im statischen Zustand über Messung der Kontaktradien ermittelt wurden, erklärt werden können. Untersuchungen zum Haftverhalten von Polymeren auf starren Oberflächen [AND73a] zeigen weiter, dass Adhäsionsenergien von polymeren Oberflächen, welche mittels Peeltests ermittelt werden, einige Zehnerpotenzen höher liegen als die Oberflächenspannungen, welche über die Randwinkelmethode (Young-Dupré) gemessen werden. Kaelble begründet dies durch eine irreversible Umsetzung von mechanischer Energie in Wärme unmittelbar an der Kontaktfläche [KAE67].

Die Idee, einen adhäsiven Kontakt als Bruchstelle im Sinne der Bruchmechanik aufzufassen, wurde auch von Kaelble beschrieben [KAE69b, KAE72] und es wird verdeutlicht,

dass bei der Behandlung von Polymeren hierfür die linearelastische Bruchmechanik nicht geeignet ist, da an den Ecken des Risses das Hookesche Gesetz angenommen wird. Ein Versuch, die Bruchmechanik auf viskoelastische Körper zu erweitern, wurde von Knauss unternommen [KNA65, KNA69, KNA70]. Hier wird neben der Oberflächenenergie zusätzlich eine zeitabhängige Funktion für viskoelastische Materialien eingeführt („creep compliance“). Eine solche zeitabhängige Komponente, welche das Relaxationszeitspektrum repräsentiert, wird durch den Ansatz von Maugis und Barquins ebenfalls nicht erfasst. Untersuchungen zum Bruchverhalten von Elastomeren [RIV53, THO55, GRE55] zeigen zusätzlich, dass die das Risswachstum beschreibende Größe viskoelastischer Art ist und nicht nur temperatur- und zeitabhängig [GRE55], sondern bei Elastomeren auch dehnungsabhängig ist [THO55]. Bezieht man dies auf den Indentationsprozess, so sollte man mit zunehmender Eindringtiefe (entspricht zunehmender Deformation) auch mit verändertem Adhäsionsverhalten und somit mit variabler Adhäsionsenergie w rechnen müssen. Da in Gl.(26) die Adhäsionsenergie w als Konstante eingeht, mag dies ein weiterer Grund für die schlechte Anpassung in Bild 16 sein.

Werden zwei Gleitpartner unter Anwesenheit von Adhäsion zueinander in Bewegung gesetzt, muss mit Auftreten von Reibung gerechnet werden [McF50]. In seinen Untersuchungen zum Abriebsverhalten von Gummioberflächen durch Kratzversuche mittels einer Nadel stellte Schallamach fest, dass Adhäsion zwischen Nadel und Probe aufgrund des hohen Reibungskoeffizienten von Gummi auftritt [SCH52]. Bei wegkonstanten Eindringvorgängen konusförmiger Indenter in Gummi steigt der Druck im Mittel unterhalb der Spitze mit kleiner werdenden Spitzenöffnungswinkeln an [SNE48]. Somit erhält man für kleinere Winkel höhere Reibungskoeffizienten, für Spitzenöffnungswinkel ab 30° konnten sogar Reibungskoeffizienten $m > 1$ festgestellt werden [SAB58, SAB60]. Abhängig von der Rauigkeit der Gleitoberfläche sind beim Reibverhalten von Elastomeren zwei Komponenten zu berücksichtigen [KUM66]: Bei besonders rauen Oberflächen ist vorzugsweise eine Hysteresekomponente, bei besonders glatten Oberflächen eine Adhäsionskomponente wirksam, siehe hierzu auch Abschnitt 3.3.3. Je nach Beschaffenheit der Oberfläche ist die jeweilige Komponente dominant. Untersuchungen von Grosch zum Reibungsverhalten von Elastomeren zeigen, dass der Reibungskoeffizient viskoelastischen Charakter besitzt [GRO63] und ebenfalls nach WLF masterbar ist. Berechnungen zu Eindringvorgängen starrer Körper in einen elastischen Halbraum unter Auftreten von Reibung zeigen, dass die Kontaktfläche in einen am Eindringkörper haftenden und einen gleitenden Teil unterschieden werden kann [SPE75].

Die Gesamtheit der hier diskutierten Effekte liefert einen starken Hinweis darauf, dass mit einer physikalischen Wechselwirkung an der Kontaktfläche zwischen Probe und Eindringkörper gerechnet werden muss. Da Sneddons Berechnungen, welche auf der Elastizitätstheorie basieren, weder das materialspezifische Verhalten von Elastomeren noch Wechselwirkungen berücksichtigen, scheinen dies Gründe für die Ungültigkeit der Theorie für die hier durchgeführten Versuche zu sein. Aus den gleichen Gründen scheint der Ansatz von Maugis und Barquins, welcher auf Sneddons Annahme aufbaut und lediglich einen weiteren Anpassungsparameter liefert, zu scheitern.

3.2 Korrelation der Indentationswerte zu herkömmlichen Werten

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, steht nach derzeitigem Kenntnisstand keine Theorie bereit, Eindringvorgänge auf Elastomeren mit dem hier verwendeten Indenter hinreichend genau zu beschreiben. Somit ist unmittelbar aus den Krafteindringkurven, bzw. den Indentationswerten kein direkter Rückschluss über mechanische Daten wie z.B. den Elastizitätsmodul zu ziehen, wie es etwa für Methoden mit größeren Eindringkörpern wie Shore A, Shore D und IRHD-Kugeldruckhärte gezeigt werden konnte [GEN58, TAN66, STI79b, TOB81a, TOB81b, BRI93, BUS99]. Da lokale Steifigkeitswerte jedoch durchaus Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Messstellen liefern, stellt sich die Frage nach der Aussagekraft dieser Daten. Daher werden anschließend systematische Untersuchungen an elastomeren Modellsystemen durchgeführt [UNS00b, UNS00c, UNS01]. Ziel ist es, Korrelationen zwischen Indentationswerten und herkömmlichen, mittels etablierter Messverfahren erhaltenen Daten aufzufinden um die Aussagekraft dieser Werte zu interpretieren, sowie materialspezifische Einflüsse wie Vernetzung oder Füllstoffe auf die Indentationswerte zu ermitteln. Sämtliche hier dargestellten Messungen wurden bei Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ \text{C}$) mittels Raumtemperierung durchgeführt.

3.2.1 Statische und quasistatische Messungen

Bei den untersuchten Modellsystemen handelt es sich einerseits um ungefüllte Vulkanisate unterschiedlicher Polymere (SBR, NR, BR) unterschiedlicher Vernetzungsdichten und andererseits um füllstoffhaltige SBR-Vulkanisate, wobei hier sowohl Füllstoffmenge als auch -typ variiert wurden. Die genauen Rezepturen und der Herstellungsprozess sind im Anhang A2.1.1 aufgeführt. Die Proben wurden mittels Glanzschnitt (Rasierklinge) aufgeschnitten und die so entstandene Schnittfläche mittig mit der Indentationsmethode vermessen. Auf diese Weise erhält man einerseits glatte Oberflächen, andererseits kann man den Einfluss einer Vulkanisationshaut durch den Herstellungsprozess auf die Indentationswerte ausschließen. Bei Ermittlung der quasistatischen Steifigkeiten wurden auf jeder Probe 105 Werte ermittelt, bei den Relaxationsmessungen wurden 20 Messungen pro Probe durchgeführt. Die Messparameter lauten: $h = 100 \text{ mm}$, $v = 50 \text{ mm/s}$ (Oberflächendetektion 1. Methode, Vorkraft 2 mN). Von allen Proben wurde mittels Spannungs-Dehnungsexperiment der Elastizitätsmodul gemäß $s = Ee$ im vorderen Bereich der Spannungs-Dehnungskurve (0 – 15 % Dehnung) ermittelt.

Ungefüllte Vulkanisate

Bild 17 zeigt den Zusammenhang zwischen den Steifigkeiten S_0 und S_{rel} , ermittelt über die Gl.(14), bzw. (15) und Gl.(16) und dem Elastizitätsmodul E für die ungefüllten Systeme. Es ist deutlich zu erkennen, dass aufgrund des Relaxationsprozesses die statischen Steifigkeiten niedriger liegen als die quasistatischen Steifigkeiten, d.h. $S_{rel} < S_0$. Für beide Indentationswerte ist bei Variation von Polymertyp als auch Vernetzungsdichte ein linearer Zusammenhang mit dem E -Modul feststellbar. Bemerkenswert sind die Achsenabschnitte für $E = 0$. Hierauf soll später noch eingegangen werden.

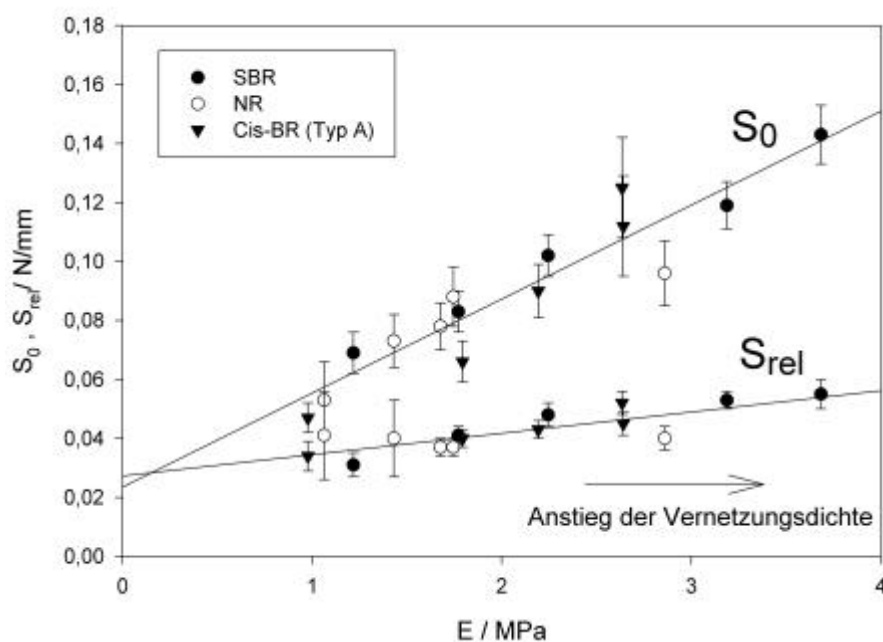


Bild 17: Korrelation der statischen (S_{rel}) bzw. quasistatischen Steifigkeiten (S_0) zum Elastizitätsmodul E für unterschiedliche Polymere unterschiedlicher Vernetzungsdichten.

Füllstoffhaltige Vulkanisate

Eine Erhöhung des E -Moduls durch den Anstieg an Füllstoff in der Mischung bewirkt ebenfalls höhere Steifigkeiten S_0 und S_{rel} . Dies wird deutlich anhand einer Russreihe mit unterschiedlichen Gehalten an Russ N220, beginnend bei 0, bis 10...50 phr Russ. So erhält man auch hier jeweils einen linearen Zusammenhang zwischen den Steifigkeiten und dem E -Modul, siehe Bild 18. Es ist wiederum ein positiver Achsenabschnitt erkennbar. Ein genereller Unterschied in den Verstärkungseigenschaften der unterschiedlichen Füllstoffe Russ und Kieselsäure wird in Bild 19 deutlich: SBR-Vulkanisate, welche zum einen mittels Russen unterschiedlicher Mengen und Verstärkereigenschaften versehen sind, werden Proben gegenübergestellt, welche mit unterschiedlichen Mengen an Kieselsäurefüllstoffen, bzw. Anbindungsreagenz verstärkt wurden. Die genauen Rezepturen sind im Anhang A2.1.2 ersichtlich. Es ist in beiden Fällen ein in erster Näherung linearer Verlauf zwischen S_0 und E zu erkennen. Allerdings entstehen erhebliche Unterschiede in den Steigungen und im Achsenabschnitt beider Beziehungen. Ein Grund hierfür mag in der unterschiedlichen Wirkungsweise beider Füllstoffe liegen. Dies soll in einer späteren Diskussion noch näher erläutert werden.

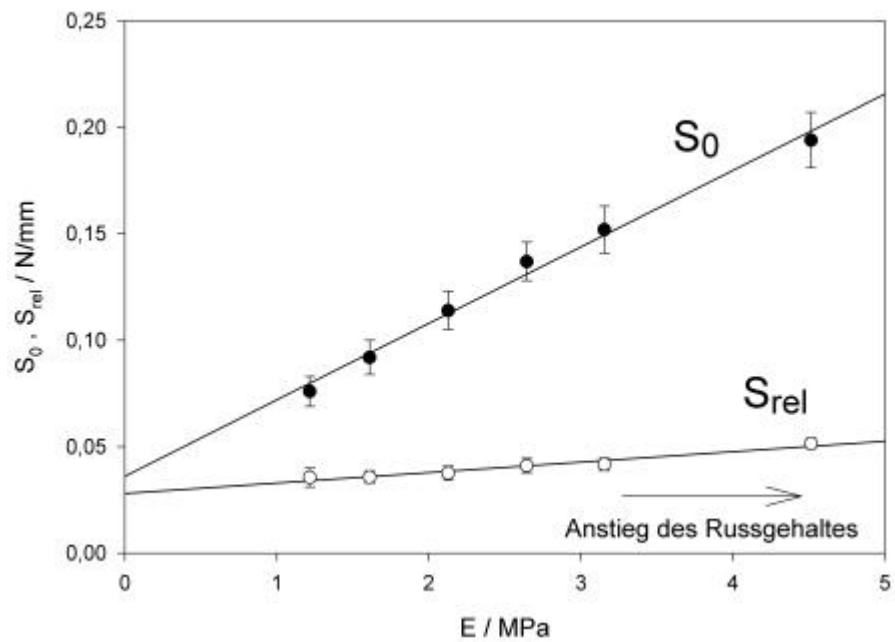


Bild 18: Korrelation der statischen (S_{rel}) bzw. quasistatischen Steifigkeiten (S_0) zum Elastizitätsmodul E für SBR-Vulkanisate mit unterschiedlichem Gehalt an Russ N220 (0,10...50 phr)

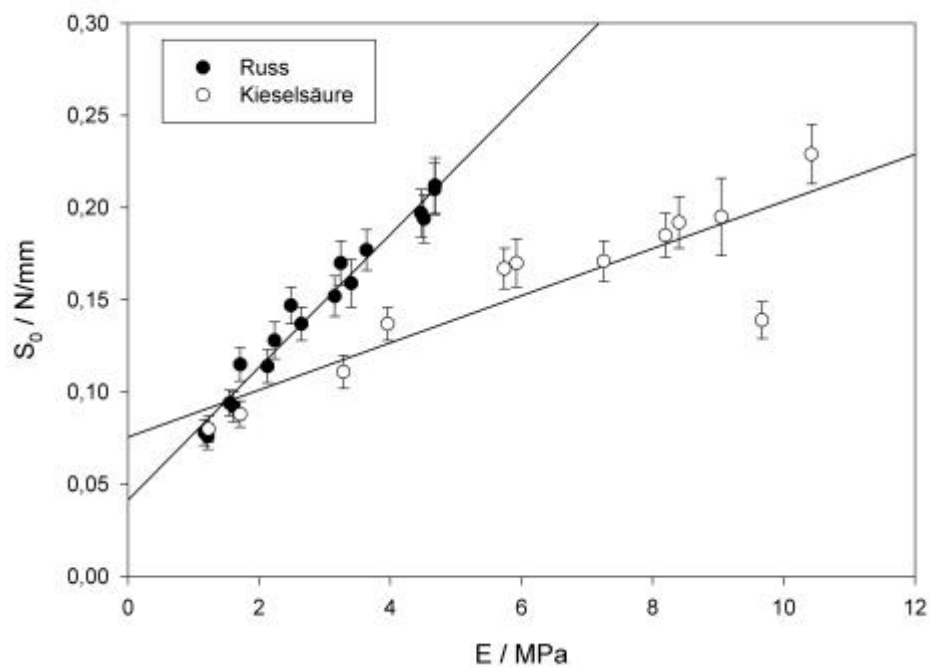


Bild 19: Korrelation der Steifigkeit S_0 zum Elastizitätsmodul E für Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstoffsystemen

3.2.2 Dynamische Messungen

In diesem Abschnitt werden ebenfalls ungefüllte und füllstoffhaltige Elastomere untersucht. Bei den ungefüllten Proben handelt es sich um ölfreie Polymere, die sich in ihrer Mikrostruktur stark unterscheiden, siehe Bild im Anhang A3. Da die Mikrostruktur die Lage des Glasübergangs der Polymere beeinflusst, wird hier somit ein weiterer Temperaturbereich der T_g s von etwa 100° C abgedeckt. Des Weiteren wird jedes Polymer mit fünf unterschiedlichen Vernetzungsdichten vulkanisiert, wodurch die Glasübergänge dieser Vulkanisate zusätzlich jeweils um weitere etwa 10 - 15° C verschoben sind. Die Glasübergänge der Elastomere sind in Tabelle A6.2 im Anhang aufgelistet. Weiterhin werden an SBR-Vulkanisaten mit unterschiedlichen Füllstoffmengen und -typen dynamische Messungen durchgeführt. Besonderes Augenmerk wird hier vor allem auf den Einfluss der dynamischen Amplitude auf die Indentationswerte gelegt („Payne-Effekt“). Die Rezepturen, Probenherstellung und Vorbereitung der Proben sind im Anhang A2 zu finden. Um Vergleiche zu herkömmlichen Messungen anzustellen, wurden dynamische Messungen an 20 mm langen und 4 mm breiten Streifenproben im Zugmodus durchgeführt. Diese erfolgten an einem viskoelastischen Spektrometer „VES-F3“ der Firma Iwamoto Seisakusho Ltd. (Kyoto, Japan).

Ungefüllte Vulkanisate

Die Parameter der dynamischen Indentation lauten: Voreindringung $h = 100 \text{ mm}$, $\Delta h = \pm 20 \text{ mm}$, Frequenz $f = 10 \text{ Hz}$. Es wurden auch hier in der Probenmitte von mittels einer Rasierklinge aufgeschnittenen Proben jeweils 105 Datenpunkte ermittelt. Die Parameter der dynamischen Tests an Streifenproben im Zugmodus lauten: Vordehnung 10 %, dynamische Amplitude $\Delta e = \pm 0,15 \text{ %}$, Frequenz $f = 10 \text{ Hz}$. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Bild 20 zeigt einen Vergleich der Speicherkomponenten der dynamischen Werte. Im Rahmen der Genauigkeit ist auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen Eindring- und herkömmlichen Werten zu erkennen. Ebenso wird wieder ein positiver Achsenabschnitt erhalten. Ein Vergleich der Dämpfungsfaktoren ist in Bild 21 dargestellt. Da die Dämpfungsfaktoren für beide Methoden die gleiche Dimension haben, erscheint ein Vergleich hier besonders interessant. Man könnte erwarten, dass bei Eintragung in ein Diagramm die Datenpunkte auf einer 45° - Winkelhalbierenden liegen. Wie aus Bild 21 ersichtlich, liegt ein solcher Zusammenhang allerdings nur für die hohen Dämpfungswerte, ab etwa $\tan \delta = 0,1$ vor.

Bei kleineren Dämpfungsfaktoren liegen die Datenpunkte zunehmend oberhalb der Winkelhalbierenden, d.h. im Bereich höherer Dämpfungen für die Indentationsmethode. Es scheint, dass bei der Eindringmethode ein konstanter „Offset“ von etwa $\tan d_i = 0,01 - 0,1$ (das entspricht einer Phasenverschiebung d_i von etwa $0,57 - 5,7^\circ$) vorliegt. Eine Erklärung hierzu soll zu einem späteren Zeitpunkt gegeben werden.

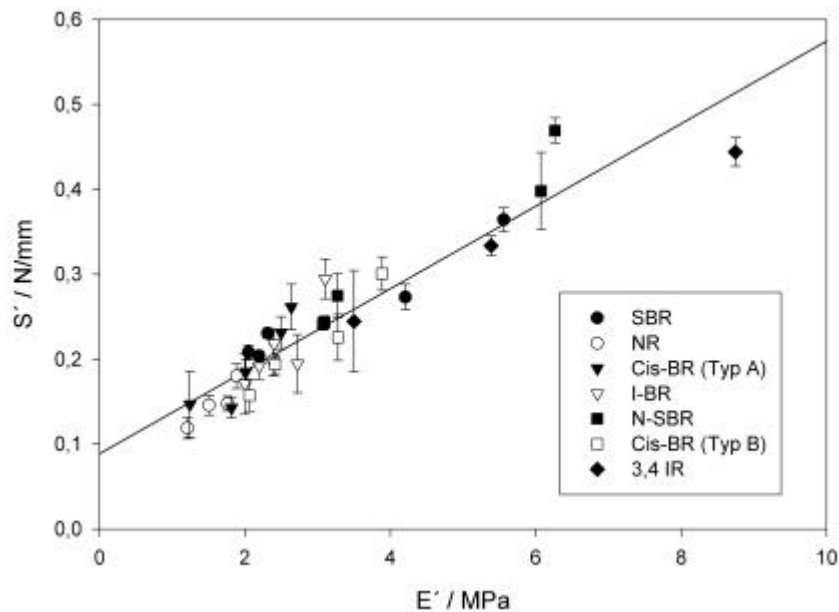


Bild 20: Korrelation der dynamischen Speichersteifigkeit S' zum dynamischen Speichermodul E' für unterschiedliche Polymersysteme unterschiedlicher Vernetzungsdichten

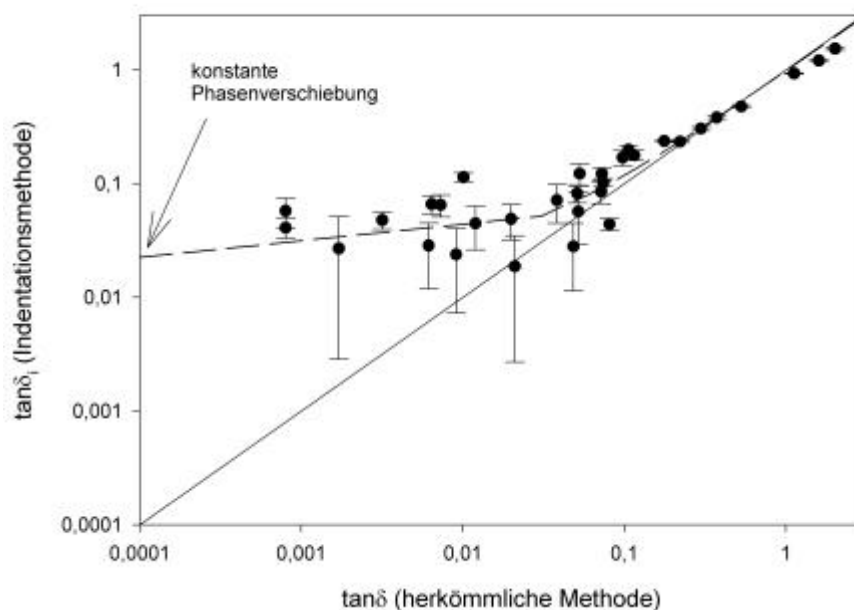


Bild 21: Korrelation der Dämpfungsfaktoren zwischen herkömmlicher und Indentationsmethode für unterschiedliche Polymersysteme unterschiedlicher Vernetzungsdichten

Füllstoffhaltige Vulkanisate („Payne Effekt“)

Bei der Untersuchung füllstoffhaltiger Vulkanisate mit dynamisch mechanischen Messmethoden erscheint vor allem der „Payne-Effekt“ [PAY61, PAY62, PAY63a, PAY71] von großem Interesse. Hierbei ist die Abnahme des komplexen Moduls und des Speichermoduls, bzw. der Anstieg des Dämpfungsfaktors mit ansteigender dynamischer Verformungsamplitude gemeint. Nach Payne ist dieser Effekt vor allem auf das Aufbrechen der Füller-Füller-Kontakte durch den dynamischen Verformungsvorgang zu erklären. So wurden bei der Indentationsmethode folgende dynamischen Amplituden realisiert: ± 5 , ± 10 , ± 15 , ± 20 , $\pm 25 \mu\text{m}$ bei einer Voreindringung von $100 \mu\text{m}$ und einer Prüffrequenz von 10 Hz. Insgesamt wurden auch hier jeweils wie schon im vorigen Abschnitt 105 Datenpunkte ermittelt. Es wurde eine Russreihe (SBR mit 0,10...50 phr N220) untersucht, weiterhin die Wirkung unterschiedlicher Füllstoffe in einem SBR bei einem Füllgrad von je 50 phr Russ. Die genauen Rezepturen sind dem Anhang A2.1.2 zu entnehmen.

a) Untersuchungen der Auswirkung der Russmenge: Bild 22 zeigt jeweils S^* , bzw. E^* und die Dämpfungsfaktoren für die Indentations- und die herkömmliche Methode. Wie schon in Bild 18 zu sehen, führt ein Anstieg des Russgehaltes zu erhöhten Steifigkeitswerten. Dies gilt auch für die dynamische Steifigkeit S^* . Ebenso wird der charakteristische Payne-Verlauf der komplexen Größen mit beiden Methoden abgebildet. Der ansteigende Russgehalt führt bei beiden Methoden ebenso zu erhöhten Dämpfungsfaktoren. Ein Vergleich der Kurvenverläufe von $\tan \delta$ und $\tan \delta_i$ zeigt jedoch leicht voneinander abweichende Charakteristiken.

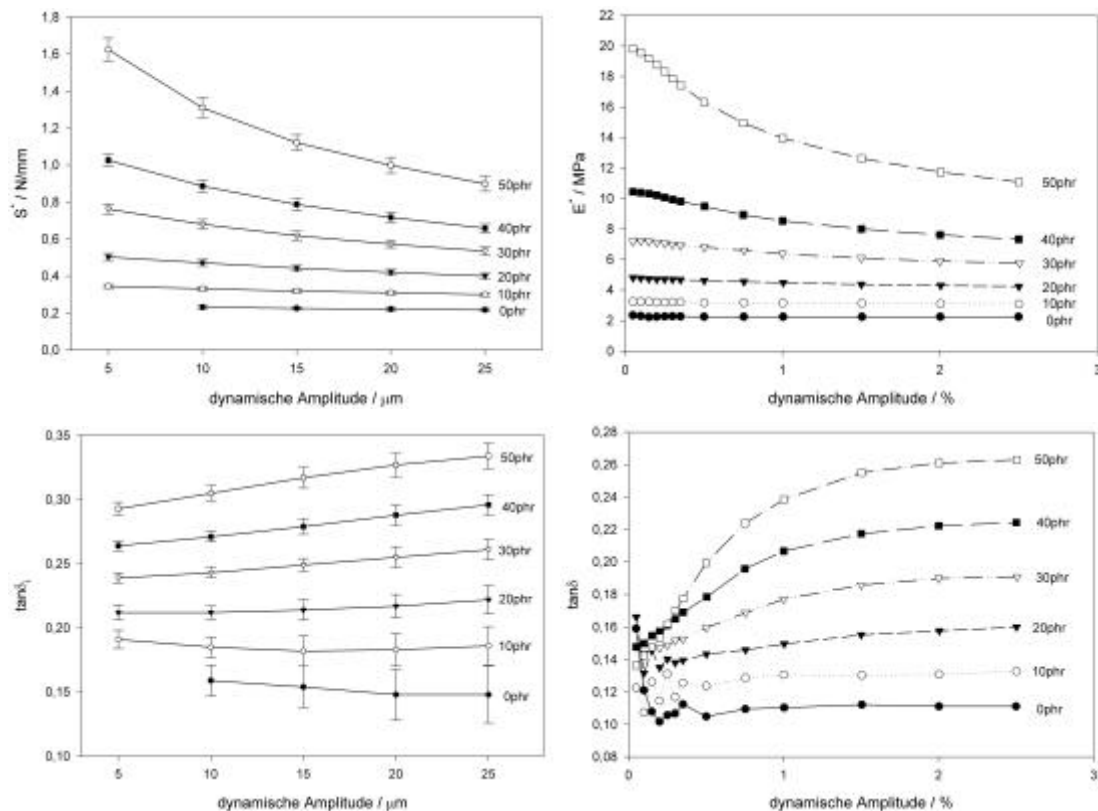


Bild 22: Payne-Effekt für Indentationsmethode (links, S' und $\tan d_i$) und die herkömmliche Methode (rechts, E' und $\tan d$) (Variation des Füllstoffgehaltes)

b) Untersuchung unterschiedlicher Füllstofftypen: Es wurde der Einfluss des Füllstofftyps auf die Payne-Charakteristik für 7 Russtypen unterschiedlicher Verstärkereigenschaften sowie ein Kieselsäurefüllstoff untersucht. Die Verstärkereigenschaften nach ASTM-D 1765 der betreffenden Russe sind in Tabelle 1 aufgelistet. I.A. gilt: je größer die Jod-Adsorptions-Zahl, desto kleiner ist das Primärpartikel des betreffenden Russes und umso höher ist die verstärkende Wirkung. Ordnet man die Russe mit einer Jod-Adsorptions-Zahl kleiner 50 g/kg, den nieder verstärkenden Russen zu, so bildet sich dies auch im Bild 23, oben, ab. So sind die Russe mit den größeren Primärpartikeln N539, N660, N765 zu den niedrig verstärkenden Russen zu zählen, was sich sowohl in der Indentations-, als auch in der herkömmlichen Methode in Form von niedrigeren komplexen dynamischen Werten äußert. Die übrigen Russe zeigen höhere Verstärkerwirkung. Auch hier ist der nach Payne charakteristische Abfall in beiden Methoden zu erkennen. Das mit Kieselsäure („BV3370“) gefüllte Vulkanisat zeigt zu den feinteiligeren Russen jeweils vergleichbare Verstärkung. Die nieder verstärkenden Russe führen zudem zu jeweils niedrigeren Dämpfungsfaktoren, wobei die höher verstärkenden Russe hohe Dämpfungen aufweisen. Darüber hinaus wird hier ein für den Kieselsäure-Füllstoff

typischer Effekt in Bild 23 deutlich: Bei gleicher Verstärkerwirkung wie sie die hochverstärkenden Russe aufweisen, liefert das Kieselsäuresystem vergleichbar niedrigere Dämpfungswerte. Dies kann auch hier sowohl im konventionellen Zugmodus als auch in der Indentationsmethode für den jeweils betrachteten Amplitudenverlauf bestätigt werden.

Tabelle 1: ASTM-D 1765-99b, „Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products“, (1999)

Russtyp	Jod Adsorption, No. D1510 [g/kg]	DBP, No., D2414 [$10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$]	DBP, No., Compressed Sample D3493 [$10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$]
N134	142	127	102
N220	121	114	100
N234	120	125	103
N335	92	110	94
N539	43	111	84
N660	36	90	75
N765	31	115	82

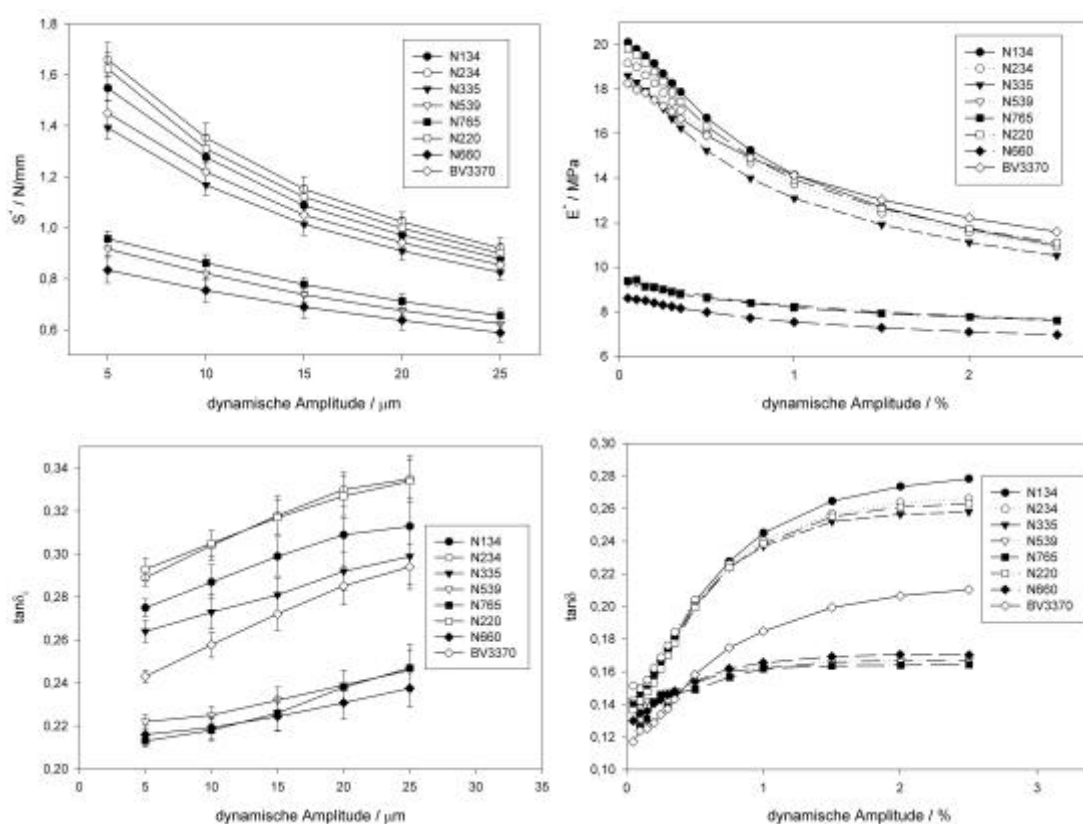


Bild 23: Payne-Effekt für Indentationsmethode (links, S^* und $\tan\delta_i$) und die herkömmliche Methode (rechts, E^* und $\tan\delta$) (Variation der Füllstofftypen)

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Bei Elastomeren kann eine Variation des Elastizitätsmoduls auf verschiedene Arten erfolgen. In der vorliegenden Untersuchung wurde dies durch Variation des Polymeren, der Vernetzungsdichte, der Füllstoffmenge und des Füllstofftypes erreicht. In allen Fällen konnte mit dem Anstieg des E - Moduls auch ein Anstieg der Steifigkeiten (S_0 , S_{rel} , S') beobachtet werden. In erster Näherung bestehen lineare Korrelationen zwischen den Indentationswerten und den konventionellen Messdaten welche an makroskopischen Körpern ermittelt wurden. Auffällig hierbei ist, dass bei der Auftragung S - E stets ein positiver Achsenabschnitt beobachtet werden kann. D.h. selbst für eine sehr weiche Probe (Grenzfall $E \rightarrow 0$) erhält man eine konstante Steifigkeit. Dies kann durch die in Abschnitt 3.1.3 erläuterte Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe erklärt werden. Dort wurden Effekte wie Adhäsion und Reibung an der Kontaktfläche vermutet. Die Tatsache, dass die S - E -Verläufe für die quasistatischen und die relaxierten Steifigkeiten Unterschiede aufweisen, deuten darauf hin, dass das Relaxationsverhalten bei einer Interpretation des Indentationsprozesses auf Elastomeren berücksichtigt werden muss. Es konnten Unterschiede in den S - E -Verläufen der quasistatischen Steifigkeit S_0 für russ- und kieselsäurehaltige Mischungen festgestellt werden. Sowohl Steigungen als auch Achsenabschnitte sind unterschiedlich. Interpretiert man den Achsenabschnitt als Folge einer Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, so folgen hieraus quantitative Unterschiede in den Wechselwirkungen für die beiden Füllstofftypen. Möglicherweise spiegeln sich hier die unterschiedlichen Wirkungsweisen in der Verstärkung [WOL81, WOL82] gegenüber Rußen und die Unterschiede, welche in der praktischen Anwendung beobachtbar sind (z.B. Reifen auf Fahrbahn), wider.

Bereits in Abschnitt 2.4.2, Bild 9 wurde auf die gute Auswertbarkeit der dynamischen Hysteresen hingewiesen. Die auftretende Adhäsion scheint offenbar bei den hier verwendeten Amplituden und Frequenzen einen Rutschvorgang zwischen Spitze und Probe zu verhindern. Ein Vergleich der Dämpfungsfaktoren an ungefüllten Elastomeren unterschiedlicher Vernetzungsdichten zwischen konventioneller Methode und Indentationsmethode zeigt, dass beim dynamischen Eindringvorgang eine von der eigentlichen Dämpfung des Materials unabhängige, konstante Phasenverschiebung in der Größenordnung von einigen Grad in Betracht gezogen werden muss. Ob dieser Offset für unterschiedliche Polymere variiert ist unklar und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Bei einem Vergleich von dynamischen Indentationswerten und herkömmlichen dynamischen Werten an Elastomeren muss hier auf den Einfluss der Prüfparameter, insbesondere auf die Dehnungsabhängigkeit der viskoelastischen Daten bei füllstoffhaltigen Elastomeren hingewiesen werden. So hängen bei dynamischen Messungen an Streifenproben die viskoelastischen Daten sowohl von der Vordehnung und der dynamischen Amplitude, als auch von der Prüffrequenz ab [KRA65]. Während bei einem Vergleich der beiden Methoden die Prüffrequenz gleich gewählt werden kann, sind die Deformationszustände nicht unmittelbar miteinander vergleichbar. So besteht beim dynamischen Test an Streifenproben im Zugmodus eine uniaxiale Dehnung mit einer über dem Querschnitt konstanten und definierten Deformation [TRE75] wobei im Idealfall die Dehnung als homogen betrachtet werden kann. Dies trifft für den Eindringvorgang nicht zu. Hier besteht ein rotationssymmetrisches Spannungs-Dehnungsfeld, welches aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften der Probe einer zeitlichen Veränderung unterliegt. Darüber hinaus kann vermutet werden, dass dieses zusätzlich von materialspezifischen Eigenschaften (E -Modul, Adhäsionsvermögen, Reibungskoeffizient) abhängt. Es besteht somit kein direkter Zusammenhang zwischen Eindringtiefe im Indentationsversuch und Dehnung im Zugmodus. Daher müssen bei einem Vergleich zwischen dynamischen Steifigkeiten und dynamischen Moduli die jeweiligen Verläufe über der dynamischen Amplitude betrachtet werden. Die Dehnungsabhängigkeit der viskoelastischen Daten bei füllstoffhaltigen Elastomeren ist unter dem Begriff „Payne-Effekt“ bekannt [PAY61, PAY62, PAY63a, PAY71]. Wie gezeigt werden konnte, wird der „Payne-Effekt“ mittels Indentationsmethode qualitativ ebenso abgebildet. Darüber hinaus kann auch die verstärkende Wirkung der Füllstoffe differenziert werden. Dies liefert einen Hinweis darauf, dass prinzipiell der gleiche physikalische Vorgang, d.h. ein Aufbrechen der Füller-Füller Kontakte durch die dynamische Eindringung, wie im Zugmodus stattfindet. Wenn die Kurvenverläufe, wie es besonders bei den Dämpfungsfaktoren der Fall ist, in ihrer Form von einander abweichen, so ist anzunehmen, dass dies im Sinne obiger Argumentation vor allem auf die lokal unterschiedlichen Dehnungsverhältnisse beim Eindringexperiment zurückzuführen ist.

3.3 Messungen in der Nähe der Glasübergangstemperatur von Elastomeren

In diesem Abschnitt werden sowohl Indentations- als auch konventionelle Messungen an Elastomeren in der Nähe der Glasübergangstemperatur durchgeführt. Zu diesem Zweck wird ein Polymer verwendet, das im vulkanisierten Zustand im Vergleich zu üblichen Elastomeren aufgrund seiner chemischen Struktur den Glasübergangsbereich bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erreicht (je nach Vernetzung etwa 5 - 20° C bei 1 Hz). Hierbei handelt es sich um ein 3,4 IR, ein Polyisopren, welches im vorliegenden Fall etwa aus 60 % 3,4-Addition besteht [NOR90]. Die Strukturformel des Polymeren ist im Bild im Anhang A3, die Rezeptur in A2.1.1 angegeben. Der Vorteil hierbei besteht darin, dass die Messungen nicht unterhalb 0° C durchgeführt werden müssen, d.h. der Temperaturgrenze, ab welcher Eisbeschlag auf der Oberfläche stattfindet. Dies ist vor allem für die Indentationsmessungen von Vorteil, die durch eine eventuelle Eisschicht auf der Oberfläche wesentlich beeinflusst würden. Sämtliche Temperierungen erfolgen mittels Raumtemperierung, wobei in jedem Fall eine Genauigkeit von $\pm 2^\circ \text{ C}$ eingehalten werden konnte. Im ersten Teil wird eine Probe mit niedriger Vernetzungsdichte dynamisch-mechanisch untersucht. Im zweiten Abschnitt werden dann auch Elastomere mit höheren Vernetzungsdichten und somit noch höheren Glasübergangstemperaturen untersucht. Hierbei liegt der Schwerpunkt auf der Form der Krafteindringkurven.

3.3.1 Temperatur- / Frequenzvariation und Masterkurven

Während bei den dynamischen Messungen an füllstoffhaltigen Proben im vorigen Abschnitt die Schwingungsamplitude variiert wurde, wird im nachfolgenden die Frequenz bei gleichbleibender Amplitude variiert. Somit wird man bei diesen Untersuchungen dem viskoelastischen Charakter polymerer Materialien gerecht. Wichtige Eigenschaften wie dynamischer Elastizitätsmodul, Dämpfung oder Glasübergang sind frequenzabhängige Größen viskoelastischer Materialien [FER70]. Bild 24 zeigt den komplexen Modul als Funktion der Temperatur für ein 3,4 IR mit jeweils 1 phr Schwefel und Beschleuniger. Die Glasübergänge

bei den Prüffrequenzen 1, 10 und 50 Hz liegen bei 4, 11 und 16° C (ausgewertet über das jeweilige Dämpfungsmaximum).

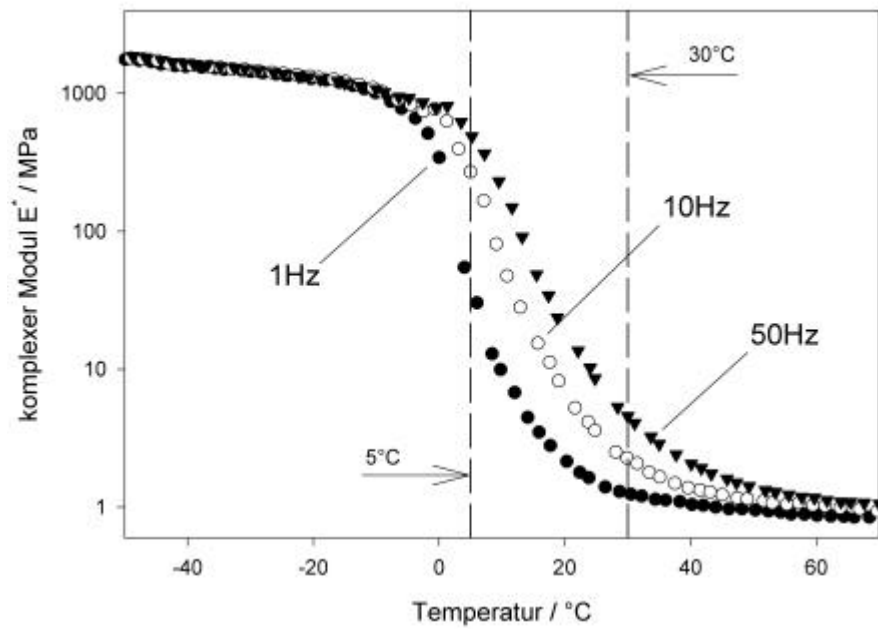


Bild 24: Komplexer Modul eines 3,4 IR (1/1-Vernetzung) bei unterschiedlichen Frequenzen

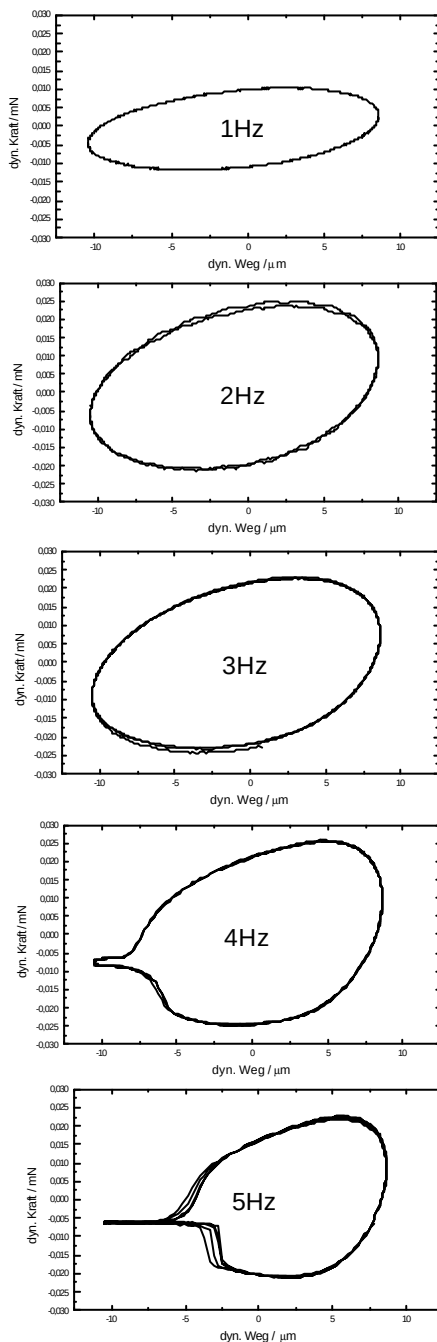


Bild 25: Hysteresekurven bei dynamischer Indentation auf einem 3,4 IR (1/1-Vernetzung) bei 5° C und unterschiedlichen Frequenzen

An dieser Probe werden nun dynamische Indentationsmessungen bei einer Umgebungstemperatur von 5° C durchgeführt. Hierbei beträgt die statische Voreindringung $h = 100 \text{ nm}$, die dynamische Amplitude $\pm 20 \text{ nm}$. In Bild 25 sind die Hysteresekurven der dynamischen Indentation für fünf unterschiedliche Frequenzen dargestellt. Für die Frequenzen 1-3 Hz werden noch gut auswertbare Ellipsen erhalten. Ab $f = 4 \text{ Hz}$ verformt sich die Hysterese, und bei noch höheren Frequenzen schreitet dieser Prozess fort. Eine Auswertung der Hysterese im herkömmlichen Sinne ist ab hier nicht mehr möglich. Offensichtlich findet ein Kontaktverlust zwischen Spitze und Probe statt, die Relaxationszeit der Probe scheint ab dieser Bedingung größer zu sein als die Periodendauer einer Schwingung. Die Probe kann der zu schnellen Bewegung der Spitze beim Zurücksetzen nicht mehr folgen. Aus der Masterkurve für die konventionelle Messung für die Referenztemperatur 5° C, siehe Bild 26, ist deutlich zu erkennen, dass man sich bei der Bedingung $f = 4 \text{ Hz}$, bei der sich der Kontaktverlust einstellt, in der Nähe des Glasübergangs befindet. Offenbar ist hier eine Grenze für die Durchführbarkeit dynamischer Messungen an elastomeren Oberflächen mittels Indentationsmethode gegeben.

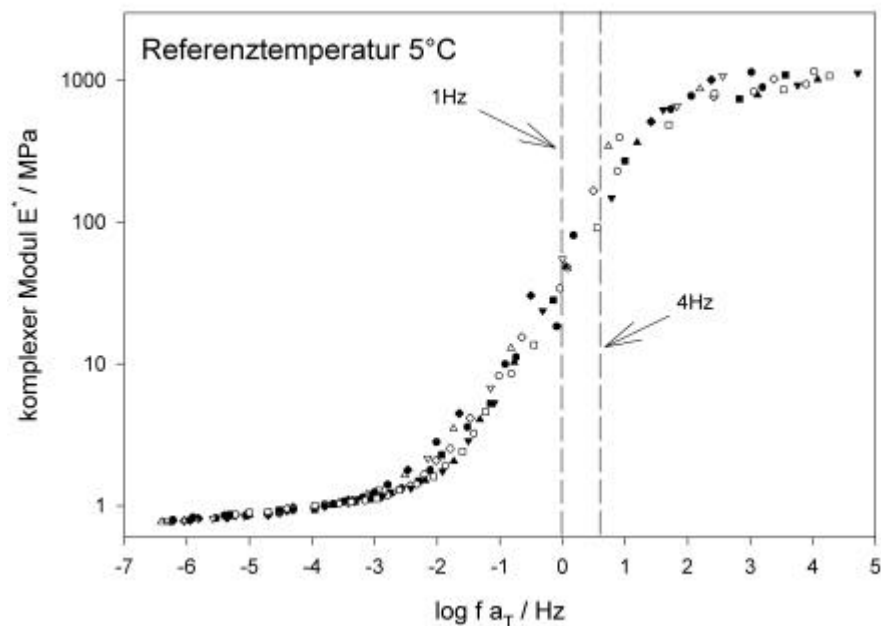


Bild 26: Masterkurve eines 3,4 IR (1/1-Vernetzung) bei 5° C im konventionellen, dynamischen Zugmodus

Weitere dynamische Indentationsmessungen wurden bei Temperaturen zwischen 5° C und 30° C durchgeführt (Temperaturfenster siehe auch Bild 24). Das hierbei jeweils durchlaufene Frequenzband liegt zwischen 1 und 20 Hz. Bild 27 zeigt die dynamische Steifigkeit S^* über der Frequenz für unterschiedliche Temperaturen. Deutlich zu erkennen ist der Abfall von S^* mit ansteigender Temperatur, bzw. ein Anstieg von S^* mit zunehmender Frequenz.

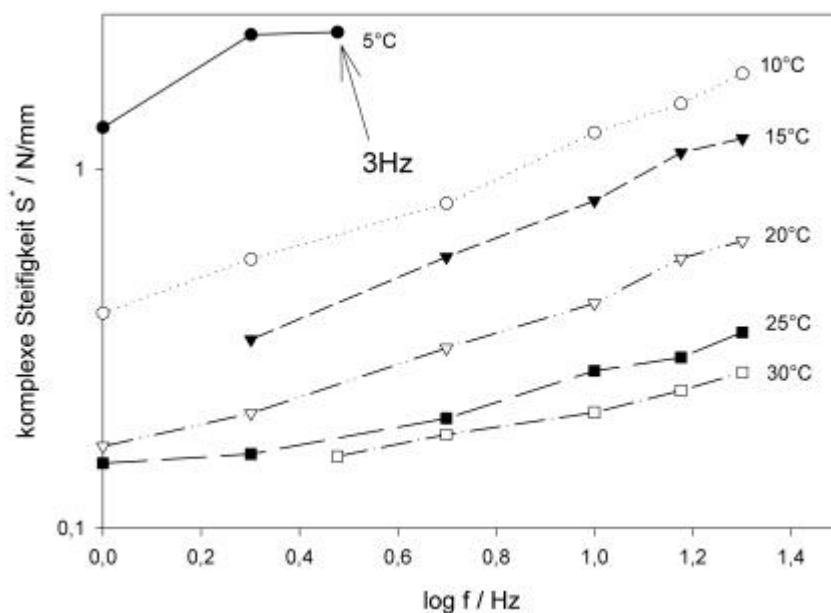


Bild 27: Komplexe Steifigkeit aus dem dynamischen Eindringexperiment für unterschiedliche Temperaturen und Frequenzen (1, 2, 3, 5, 10, 15, 20 Hz) auf einem 3,4 IR (1/1-Vernetzung)

Der Abfall von S^* mit der Temperatur ist für unterschiedliche Frequenzen zudem in Bild 28 aufgetragen. Deutlich ist eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie beim E^* aus Bild 24 erkennbar. Da die komplexe Steifigkeit prinzipiell ein vergleichbares Temperatur-Frequenzverhalten aufweist wie alle viskoelastischen Größen, sind für dynamische Indentationswerte ebenfalls Masterkurven [FER70] ableitbar. Bild 29 zeigt die durch horizontale Verschiebung der Isothermen konstruierte Masterkurve für eine Referenztemperatur $T = 20^\circ \text{C}$. Die Bedingung $T = 5^\circ \text{C}$ und $f = 3 \text{ Hz}$, also die Messgrenze durch die Indentationsmethode, wird hier durch die Bedingung $T = 20^\circ \text{C}$ und $f \approx 250 \text{ Hz}$ repräsentiert. Demnach wäre bei 20°C die Messgrenze bei etwa 250 Hz erreicht.

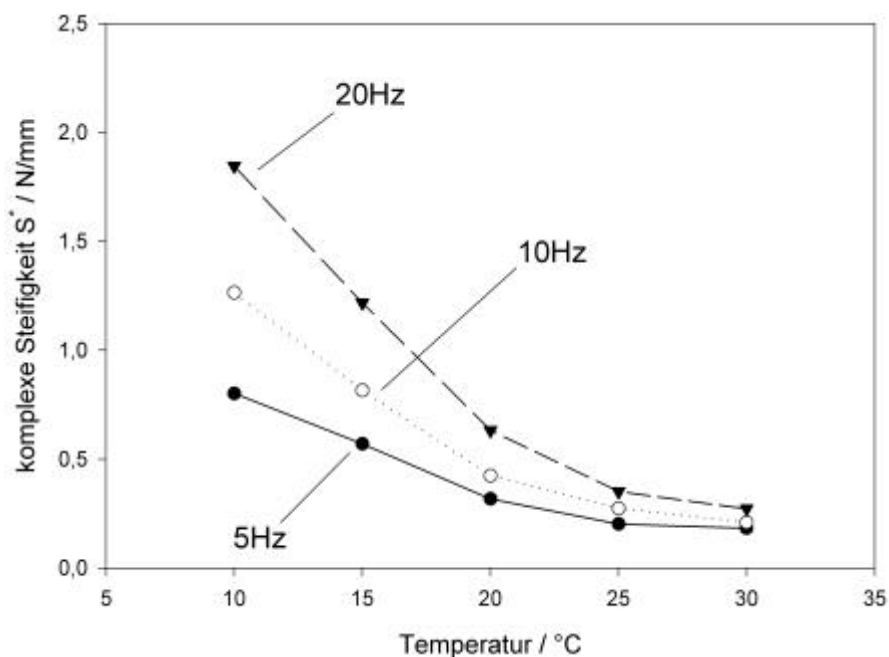


Bild 28: Temperaturverhalten der dynamischen Steifigkeit S^* eines 3,4 IR (1/1 - Vernetzung) für unterschiedliche Frequenzen

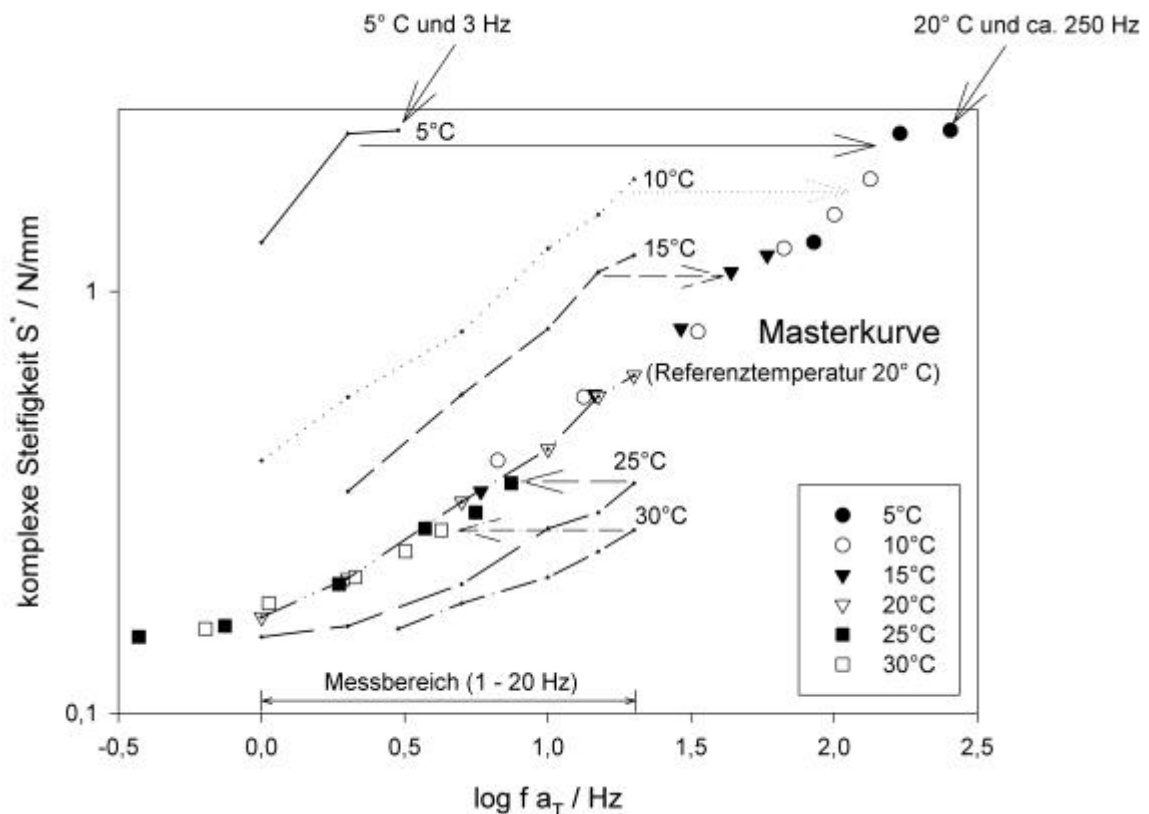


Bild 29: Masterkurve für eine Referenztemperatur $T = 20^\circ \text{C}$ aus den Daten von Bild 27. Die mit Linien verbundenen Punkte stellen die Messwerte im Frequenzbereich von 1 – 20 Hz bei den jeweils angegebenen Temperaturen dar. Die zur Konstruktion der Masterkurve für 20°C notwendigen Verschiebungen längs der Frequenzachse sind eingezeichnet.

3.3.2 Krafteindringkurven

Variation der Prüftemperaturen

Im weiteren Verlauf soll die Form der Krafteindringkurven auf Elastomeren in der Nähe der Glasübergangstemperatur untersucht werden. So werden auf dem im vorigen Abschnitt untersuchten Material Krafteindringkurven im Temperaturintervall $5 - 30^\circ \text{C}$ ermittelt. Die Lage des Temperaturintervalls zum Glasübergang des Vulkanisates ist in Bild 24 dargestellt. Die Krafteindringkurven erfolgen bis zu einer Eindringtiefe von 100 mm nach der 1. Methode der Oberflächendetektion, Vorkraft 2 mN (Abschnitt 2.4.1). Bild 30 zeigt Krafteindringkurven im angegebenen Temperaturintervall bei unterschiedlichen Eindringgeschwindigkeiten.

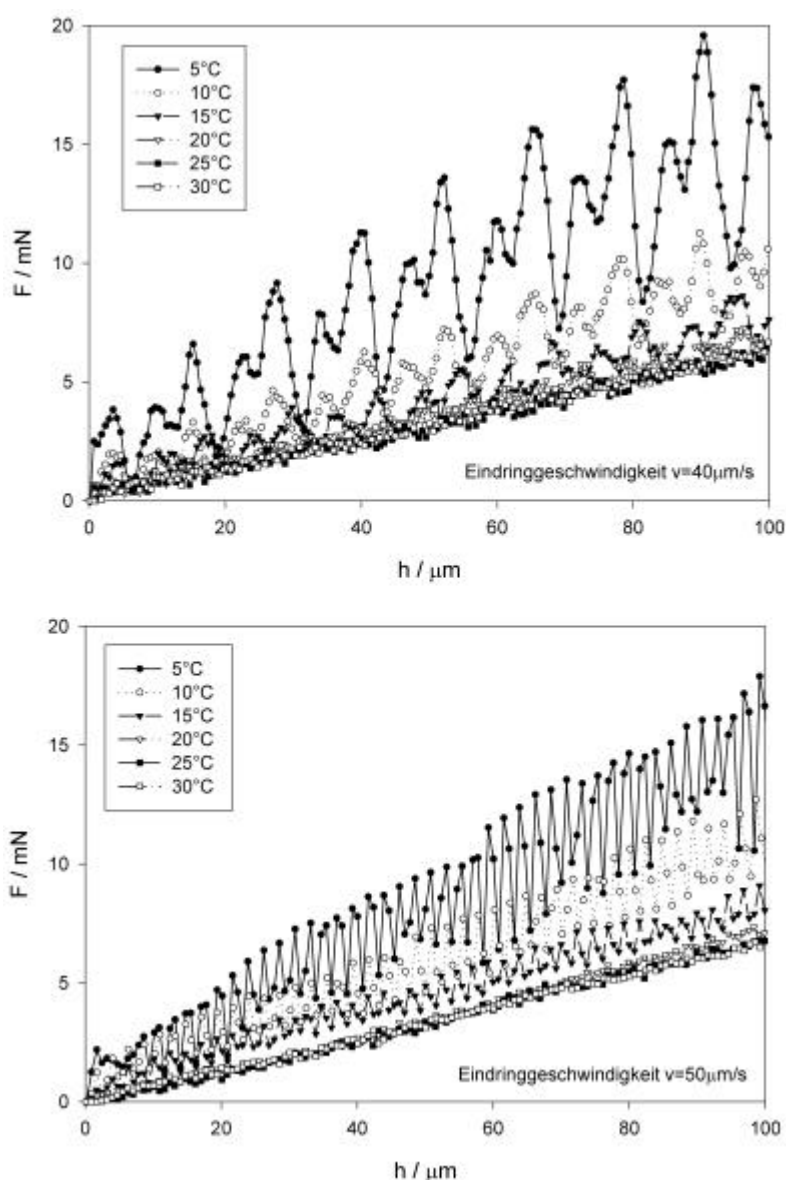


Bild 30: Krafteindringkurven auf einem 3,4 IR (1/1-Vernetzung) in der Nähe der Glasübergangstemperatur (etwa 4° C bei 1 Hz). Eindringgeschwindigkeiten: Oben 40 mm/s, unten 50 mm/s

Zunächst werden bei den höheren Temperaturen Krafteindringkurven erhalten, wie sie bereits aus Abschnitt 3.1.1, Bild 12 bekannt sind. Mit abnehmenden Temperaturen (= zunehmende Nähe zum Glasübergang) ändert sich die Form der Krafteindringkurven. Es entstehen periodische Schwingungsmuster, deren Amplituden mit fallender Messtemperatur ansteigen. Die gemessenen Kräfte selbst steigen in aller Regel im Mittel ebenso mit fallender Temperatur. Hervorzuheben ist hier, dass sowohl die Frequenz als auch die Amplitude der Schwingungsmuster für unterschiedliche Eindringgeschwindigkeiten ebenfalls variieren. Eine genaue Temperaturgrenze für das Entstehen dieser Muster ist nur schwer ermittelbar. In Bild 30, oben, scheint diese etwa zwischen 20 - 25° C zu liegen, in Bild 30, unten, ist der Übergang

zwischen 15 - 20° C zu erkennen. Bild 31 zeigt Krafteindringkurven bei 5° C und unterschiedlichen Eindringgeschwindigkeiten. Es ist zu erkennen, dass sich bei dieser Temperatur die Form aller Krafteindringkurven verändert hat. Wiederum erhält man für unterschiedliche Eindringgeschwindigkeiten auch unterschiedliche Schwingungsmuster. Die im Mittel an der Spitze angreifende Kraft (bzw. die Steigung der Krafteindringkurven) steigt mit ansteigender Eindringgeschwindigkeit an.

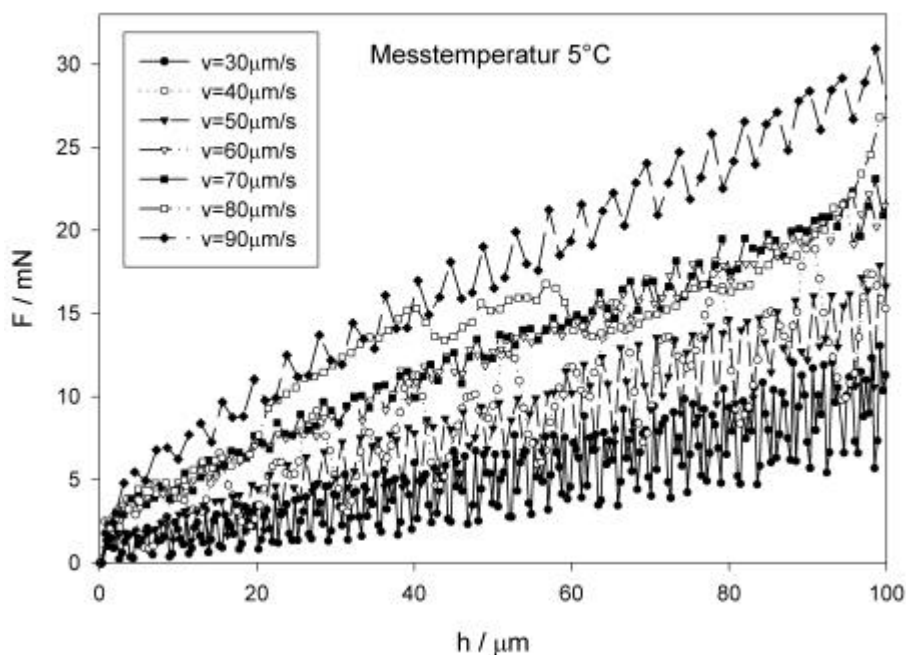


Bild 31: Krafteindringkurven auf einem 3,4 IR (1/1-Vernetzung) in der Nähe der Glasübergangstemperatur (etwa 4° C bei 1 Hz) bei unterschiedlichen Eindringgeschwindigkeiten

Variation des Glasübergangs mittels unterschiedlicher Vernetzungsdichte

In einer weiteren Untersuchung werden von dem hier benutzten Polymer (3,4 IR) mittels unterschiedlicher Schwefel- / Beschleunigergehalte Vulkanisate unterschiedlicher Vernetzungsdichten erzeugt. Der Schwefel- und Beschleunigergehalt wird von 1 bis auf 5 phr erhöht. Die genauen Rezepturen sind dem Anhang zu entnehmen. Mit ansteigender Vernetzungsdichte steigt der Glasübergang zu höheren Temperaturen an. So steigt für die hier betreffenden Vulkanisate T_g , gemessen mittels dynamisch-mechanischer Analyse (Iwamoto) bei 1 Hz z.B. von 4° C auf 22° C, d.h. der Glasübergang wird in die Nähe der Raumtemperatur verschoben. Tabelle 2 zeigt die Glasübergänge der hier verwendeten Vulkanisate (Auswertung

jeweils über das Dämpfungsmaximum, gemessen mittels DMTA, Iwamoto) für unterschiedliche Prüffrequenzen:

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen in °C für unterschiedliche Messfrequenzen in Abhängigkeit vom Schwefel- / Beschleunigeranteil in phr für ein 3,4 IR

Schwefel-/Beschleuniger- anteil in phr	$f = 1 \text{ Hz}$	$f = 10 \text{ Hz}$	$f = 50 \text{ Hz}$
1 / 1	4,0	10,9	15,5
2 / 2	10,4	15,0	19,2
3 / 3	14,5	18,4	23,4
4 / 4	19,8	25,4	29,2
5 / 5	21,7	27,8	33,6

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, können mittels dynamischer Indentation keine auswertbaren Messungen an Vulkanisaten unmittelbar am Glasübergangspunkt vorgenommen werden. So konnte beispielsweise bei Raumtemperatur ($T = 23^\circ \text{C}$) und einer Prüffrequenz $f = 10 \text{ Hz}$ für die Vernetzungskombination 3 / 3 noch auswertbare Hysteresen erzeugt werden. Ab 4 phr Schwefel und Beschleuniger verformt sich die Hysterese ähnlich wie in Bild 25 dargestellt aufgrund des entstehenden Kontaktverlustes Spitze / Probe. Wie aus Tabelle 2 zu entnehmen liegt die Messtemperatur 23°C (= Raumtemperatur) in der Tat zwischen den T_g s der 3/3- und der 4/4-Probe bei 10 Hz. Bild 32 zeigt Krafteindringkurven an den unterschiedlich stark vernetzten Proben bei $T = 23^\circ \text{C}$. Auch hier ist zu erkennen, dass mit zunehmender Nähe zum Glasübergangspunkt des Elastomeren die Krafteindringkurven deutlichere Schwingungsmuster aufweisen. So sind auch hier ab 4 phr Schwefel und Beschleuniger deutlich ausgeprägte Schwingungen zu erkennen. Schwingungsmuster mit kleineren Amplituden sind auch schon bei 3 phr erkennbar. Ein direkter Vergleich mit den Glasübergängen in Tabelle 2 ist aufgrund mangelnder Zuordnungsmöglichkeit von Frequenz und Eindringgeschwindigkeit nicht durchführbar.

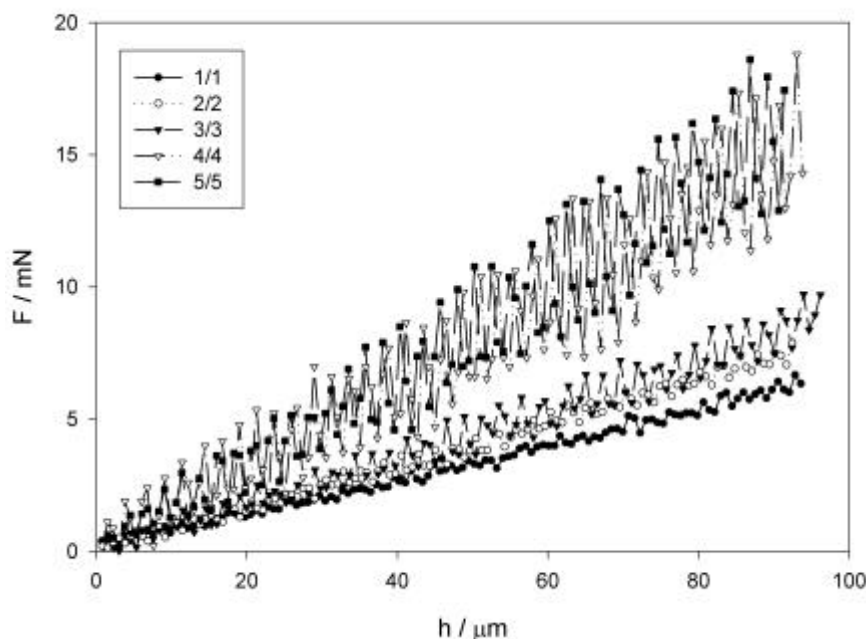


Bild 32: Krafteindringkurven auf 3,4 IR unterschiedlicher Vernetzungsdichten (Schwefel- / Beschleunigergehalte in phr siehe Legende) bei Raumtemperatur (23° C)

Variation der Eindringgeschwindigkeiten

Weiterhin sollen anhand des 5/5 - Vulkanisates die Schwingungsmuster bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Eindringgeschwindigkeiten näher untersucht werden. So werden Krafteindringkurven bei Eindringgeschwindigkeiten zwischen 30 und 100 mm/s in Abständen von 2 mm/s realisiert. Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass sich der Glasübergang dieser Probe selbst bei moderaten Deformationsgeschwindigkeiten wie z.B. 1 Hz in der Nähe der Raumtemperatur befindet. Bei allen Eindringgeschwindigkeiten konnten ausgeprägte Schwingungsmuster detektiert werden. Bild 33 zeigt die ermittelten Krafteindringkurven in Abhängigkeit von der Eindringgeschwindigkeit. Bemerkenswert ist, dass sich innerhalb eines gewissen Geschwindigkeitsbereiches die Schwingungsmuster sehr ähneln, ehe bei einem weiteren Anstieg der Eindringgeschwindigkeit das Muster (d.h. Frequenz und Amplitude der Schwingungen) spontan eine andere Form annimmt. D.h. es treten Geschwindigkeitsbereiche auf, innerhalb derer sich die Schwingungsform nicht wesentlich ändert. Weiterhin scheint auffällig, dass die Breite dieser Geschwindigkeitsbereiche nahezu konstant scheint, etwa 15 mm/s.

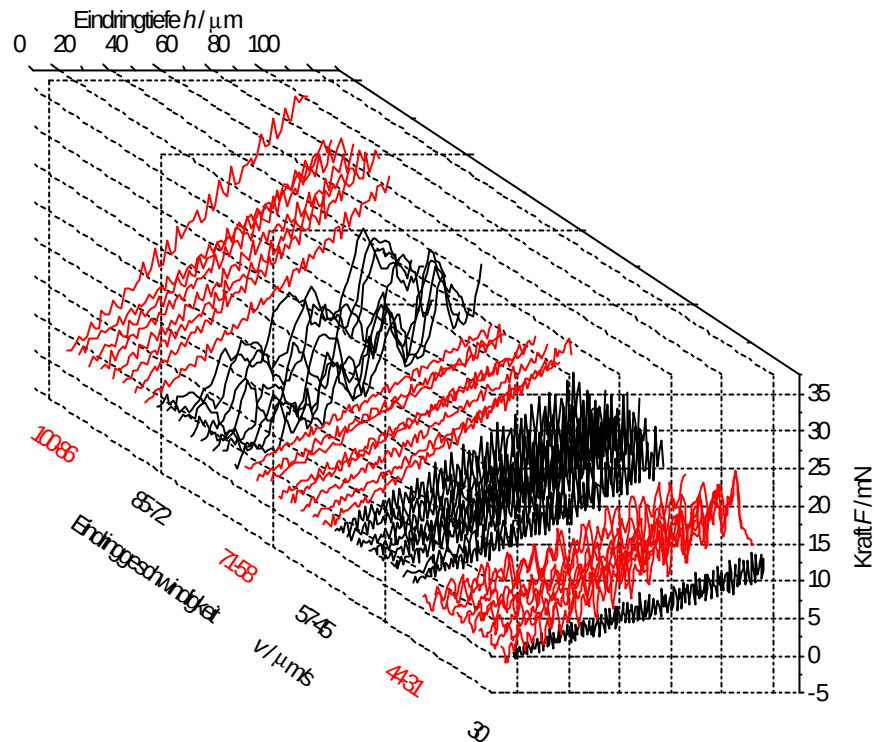


Bild 33: Krafteindringkurven auf hochvernetztem 3,4 IR (5/5 phr Schwefel / Beschleuniger) für unterschiedliche Eindringgeschwindigkeiten bei Raumtemperatur (23° C)

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Messungen an Elastomeren im Glasübergangsbereich sind deshalb von Interesse, da diese Materialien einerseits in diesem Bereich einen Anstieg im Elastizitätsmodul um einige Zehnerpotenzen verzeichnen, andererseits eine physikalische Strukturumwandlung aufweisen [BUE62]. Indentationsmessungen an diesem Umwandlungspunkt und deren Interpretation könnten demnach weitere Informationen bezüglich des Verständnis für den Eindringvorgang liefern.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g kann auf verschiedene Arten erfolgen. In dieser Arbeit wurde die Glasübergangstemperatur mittels Dämpfungsmaximum bei dynamisch-mechanischer Analyse unter erzwungener Schwingung ausgewertet. Bei einer älteren Methode wird ein nadelförmiger Indenter unter konstanter Krafteinwirkung auf die Oberfläche eines Vulkanisates gedrückt. Im eingefrorenen Zustand ist das Material so hart, dass die Nadel in einem gegebenen Zeitraum kaum eindringen kann. Mit zunehmendem Temperaturanstieg wird

die Eindringung pro Zeiteinheit immer größer. Wenn nun der Eindringweg innerhalb 100 Sekunden mindestens die Eindringtiefe von 0,1 inch erreicht hat, so ist der sog. „brittle point“ erreicht [BUE62].

Nach Bueche lässt sich der bei höheren Temperaturen auftretende Anstieg der Eindringgeschwindigkeit durch eine höhere Beweglichkeit der Moleküle erklären [BUE62]. So ist die molekulare Beweglichkeit unterhalb der Glasübergangstemperatur so niedrig, dass eine Bewegung der Nadel in das Material nur sehr langsam erfolgen kann. Bei höheren Temperaturen ermöglichen schnellere Molekülbewegungen größere Eindringgeschwindigkeiten. Als ein Maß für die Geschwindigkeit der Molekülbewegung bei der Temperatur T nennt Bueche die molekulare Sprungfrequenz f („molecular jump frequency“), für die gilt [TOB71]:

$$\log \frac{f}{f_g} = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (27)$$

wobei f_g die molekulare Sprungfrequenz unterhalb T_g darstellt. C_1 und C_2 stellen die WLF-Konstanten dar [WIL55]. Eine weitere Größe, welche ein Maß für die molekulare Beweglichkeit viskoelastischer Materialien darstellt, ist durch die mechanische Relaxationszeit t gegeben. Die Relaxationszeit t beschreibt die Zeitdauer der Antwort auf eine mechanische Anregung und steht mit der molekularen Sprungfrequenz f in unmittelbarer Beziehung:

$$2\pi f = t^{-1} \quad (28)$$

Reale Elastomere lassen sich durch eine Verteilung mehrerer Relaxationszeiten über einige Dekaden darstellen, durch das sogenannte Relaxationszeitspektrum $H(t)$, welches aus dynamisch mechanischer Messung mittels Gl.(29) erstellt werden kann [TOB60]:

$$E''(\omega) \approx \frac{p}{2} [H(t)]_{t=1/\omega} \quad (29)$$

wobei E'' den Verlustmodul darstellt.

Bild 34 zeigt das Relaxationszeitspektrum gemäß Gl.(29) für ein 3,4 IR (1/1) bei der Referenztemperatur 5° C. Im Bild eingezeichnet ist die sogenannte Hauptrelaxationszeit t_0 , die Zeit, bei der das Spektrum sein Maximum erreicht. In Abschnitt 3.3.1 konnte experimentell gezeigt werden, dass offenbar ein Kontaktverlust zwischen Spitze und Probe eintritt, sobald die Bewegung der Spitze eine gewisse Geschwindigkeitsgrenze überschreitet. Wie aus Bild 34 ersichtlich, tritt dies unmittelbar vor der Hauptrelaxationszeit t_0 ein (vgl. hierzu auch Bilder 25 und 26). Demnach ist für die experimentelle Durchführbarkeit einer dynamischen

Indentationsmessung mit der Frequenz f (Periodendauer T_p) die Bedingung $t_0 < T_p$ einzuhalten, mit $T_p = f^{-1}$.

Im Sinne der molekularen Beweglichkeit bedeutet dies, dass die molekulare Beweglichkeit höher sein muss als die Bewegung der Spitze in der Probe, um einen Kontakt Spitze / Probe aufrechtzuerhalten. Einen Vergleich unterschiedlicher t_0 und T_p für unterschiedlich vernetzte 3,4 IR Proben, gemessen bei Umgebungstemperaturen von 5° C bis 30° C mit Frequenzen zwischen 1 und 20 Hz liefert Bild 35. Demnach waren alle Messungen, für die die Beziehung $t_0 < T_p$ erfüllt ist, durchführbar. Sobald die Schwingungsdauer T_p einer dynamischen Messung in die Nähe der Hauptrelaxationszeit t_0 geriet, erfolgte zwischen Spitze und Probe ein Kontaktverlust und die Messung war bereits für $f = 1$ Hz nicht mehr auswertbar (ausgefüllte Kreissymbole).

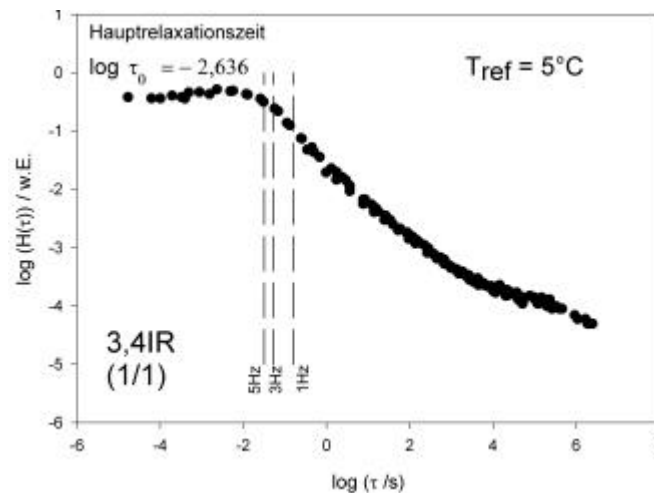


Bild 34: Relaxationszeitspektrum eines 3,4 IR (1/1-Vernetzung) bei der Referenztemperatur 5° C. Das Zeitfenster für dynamische Messungen zwischen 1 Hz und 5 Hz ist eingezeichnet.

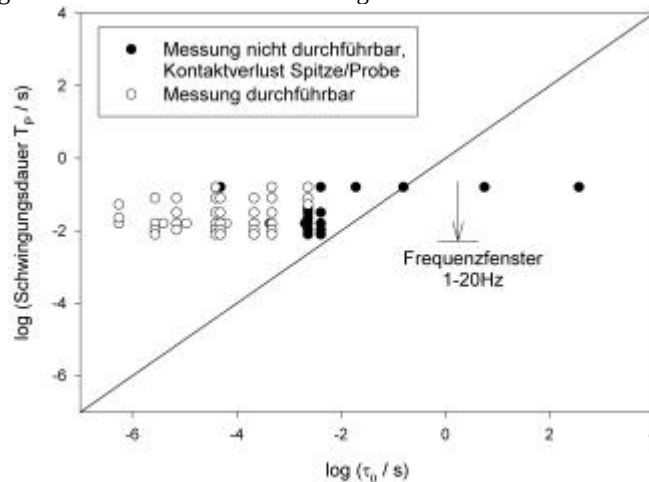


Bild 35: Zusammenhang zwischen der Schwingungsdauer einer dynamischen Messung und der aus dem Spektrum ausgelesenen Hauptrelaxationszeit t_0 . Schwarz ausgefüllte Symbole stehen für Kontaktverlust Spitze / Probe.

Die Abhängigkeit der komplexen Steifigkeit S^* von Temperatur und Frequenz zeigt die gleiche Charakteristik wie die Abhängigkeit des komplexen E -Moduls E^* bei der herkömmlichen Messung im Zugmodus (ansteigende komplexe Größen mit zunehmender Frequenz, bzw. abnehmender Temperatur). Daraus resultiert die Möglichkeit zur Erstellung einer Masterkurve nach dem WLF-Prinzip [WIL55] auch für die Indentationsdaten und es wird demonstriert, dass das Temperatur-Frequenz-Äquivalenzprinzip für die dynamische Eindringmethode ebenso anwendbar ist. Es kann mittels Masterkurve gezeigt werden, dass die Messgrenze der dynamischen Eindringung bei einem Anstieg der Messtemperatur auf 20° C bei etwa 250 Hz zu erwarten ist. Dies ist mit obiger Aussage im Einklang, dass die Obergrenze der Prüffrequenz mit der molekularen Sprungfrequenz gekoppelt ist. Für höhere Temperaturen steigt nach Gl.(27) die molekulare Sprungfrequenz und somit die Messgrenze für die dynamische Indentation an. Aufgrund der Begrenzung des dynamischen Aktuators auf 30 Hz konnte diese Vorhersage leider experimentell nicht verifiziert werden.

Die Untersuchungen der Krafteindringkurven in der Nähe der Glasübergangstemperatur zeigen, dass sich die Form der Kurven stets ändert, sobald eine gewisse Nähe der Messtemperatur zur Glasübergangstemperatur erreicht ist. So kann dies sowohl durch eine Verringerung der Messtemperatur (Bild 30) als auch durch Proben mit erhöhten Glasübergangstemperaturen bei konstanter Prüftemperatur (Bild 32) bestätigt werden. In Abschnitt 3.1.3 wurde Adhäsion zwischen Spitze und Probe diskutiert, mit der Möglichkeit eventuell auftretender Reibung an der Kontaktfläche beim Eindringvorgang. Untersuchungen zum Reibverhalten von Elastomeren auf starren Oberflächen haben gezeigt, dass während des Gleitvorgangs innerhalb der Kontaktflächen Wellen entstehen können [SCH71, ROB75a, ROB75b, BAR74, BAR75, GRO76]. Diese sind darauf zurückzuführen, dass teilweise durch die Adhäsion ein Kontakt besteht, sich die Gummioberfläche aber auch teilweise innerhalb der Kontaktfläche „faltet“, was zu Fluktuationen im Kontakt führen kann. Reibung wird hier verstanden als ein Verlust an Oberflächenenergie g durch ständiges Bilden und Aufbrechen neuer Kontakte [ROB75a]. Die Reibkraft F ergibt sich gemäß:

$$F = \frac{gw}{lv} \quad (30)$$

wobei v die Gleitgeschwindigkeit darstellt, w die Wellengeschwindigkeit und l den Wellenabstand. In diesem Sinne könnte eine Fluktuation der Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe eine erste mögliche Erklärung für die Schwingungsmuster in den Bildern 30 - 33 darstellen.

Weitere Untersuchungen zur Gummireibung führen zu einer Interpretation, die die Betrachtung der molekularen Sprungfrequenz und des Relaxationszeitspektrums miteinbezieht: Grosch konnte in seinen grundlegenden Untersuchungen zum Reibverhalten von Elastomeren zeigen, dass der Reibkoeffizient von Gummi viskoelastischer Natur ist, und sich ebenfalls nach WLF mastern lässt [GRO63]. Trägt man den Reibkoeffizienten über der Reibgeschwindigkeit für unterschiedliche Temperaturen auf, kann man Masterkurven konstruieren, wobei ein Maximum je nach mittlerem Abstand der Oberflächenrauigkeit auftritt („Hysteresereibung“, siehe Abschnitt 3.1.3). Für sehr glatte Oberflächen („Adhäsionsreibung“) tritt ebenfalls ein Maximum auf. Dieses korrespondiert mit dem Maximum des Relaxationszeitspektrums. Grosch konnte daraus auf eine mittlere Sprungdistanz der Molekülkette s_{mjd} („molecular jump distance“) von 60 Angström schließen. Für Reibvorgänge bei Geschwindigkeiten oberhalb dieses Maximums (d.h. unterhalb der Hauptrelaxationszeit t_0) treten „Stick-Slip“-Effekte auf, d.h. Unregelmäßigkeiten durch zeitliches Abwechseln von Gleit- und Haftprozessen in der Kontaktfläche. Grosch konnte weiterhin zeigen, dass diese mittlere Sprungdistanz s_{mjd} unabhängig vom Polymertyp ist. Zieht man in Betracht, dass ein solcher Sprung mit der molekularen Sprungfrequenz f erfolgt, so kann die kritische Gleitgeschwindigkeit v_{ss} , ab welcher „Stick-Slip“-Effekte zu erwarten sind, berechnet werden gemäß

$$v_{ss} = s_{mjd} \cdot f. \quad (31)$$

Bezogen auf das Relaxationszeitspektrum lautet diese Bedingung

$$v_{ss} = \frac{s_{mjd}}{t_0}. \quad (32)$$

Überträgt man diesen Zusammenhang auf den Indentationsprozess, so sind unter der Annahme, dass Reibung zwischen Probe und Konusflanke auftritt, gemäß Gl.(32) bei großen Hauptrelaxationszeiten „Stick-Slip“-Effekte zu erwarten, wenn v_{ss} die Relativgeschwindigkeit zwischen Elastomeroberfläche und Gleitkörper darstellt. Setzt man in einer ersten Annahme die Eindringgeschwindigkeit der Spitze v_{sp} der Relativgeschwindigkeit gleich, so erhält man für $v_{sp} > v_{ss}$ einen Bereich, in dem mit „Stick-Slip“-Effekten zu rechnen ist. Bild 36 zeigt diesen Bereich schraffiert eingezeichnet. Weiterhin eingezeichnet sind Ergebnisse aus quasistatischen Indentationsmessungen an unterschiedlich vernetzten 3,4 IR-Proben bei verschiedenen Messtemperaturen und Eindringgeschwindigkeiten. Die Krafteindringkurven wurden mittels Fourieranalysen ausgewertet. Bei definierten Schwingungsmustern mit einer Amplitude

$> 0,4 \text{ mN}$ wurde die Krafteindringkurve als „verändert“ bewertet. Schwankungen darunter liegen im Rahmen des Rauschens durch die Kraftauflösung des Kraftsensors. So ist aus Bild 36 zu erkennen, dass die Messungen mit Schwingungsmustern größtenteils bei Prüfbedingungen gemessen wurden, die gemäß Gl.(32) dem „Stick-Slip“-Bereich zuzuordnen sind. Abweichungen an der Trennung beider Bereiche können daraus resultieren, dass es sich beim Eindringvorgang um einen lokal begrenzten Vorgang handelt, wobei für genauere Betrachtungen die Kenntnis der lokalen Hauptrelaxationszeit t_0 für die jeweilige Messstelle erforderlich wäre. Die Hauptrelaxationszeit wurde an makroskopischen Streifenproben mittels dynamisch-mechanischer Analyse bestimmt (Maximum des Relaxationszeitspektrums). Weiterhin muss die Eindringgeschwindigkeit der Spitze nicht mit der Gleitgeschwindigkeit Spitzenflanke / Probe übereinstimmen.

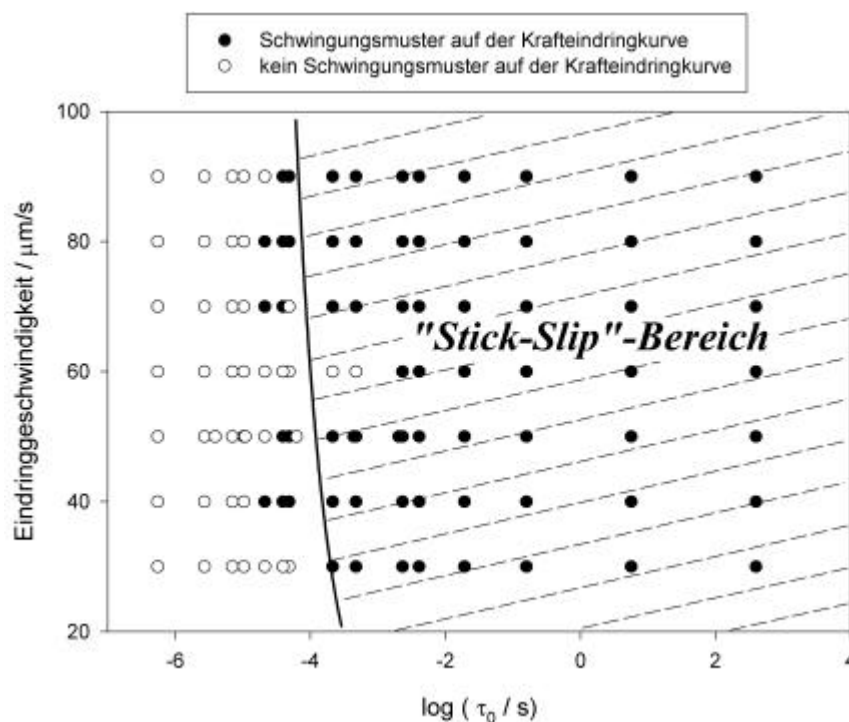


Bild 36: Zusammenhang zwischen Eindringgeschwindigkeit und Hauptrelaxationszeit t_0 . Schwarz ausgefüllte Symbole stehen für entartete Krafteindringkurven. Der schraffierte Bereich stellt den nach Gl.(32) ermittelten „Stick-Slip“-Bereich dar.

Die Tatsache, dass Schwingungsmuster auch links der durch Gl.(32) bestimmten Kurve auftreten, stimmt überein mit der Beobachtung aus Bild 35, wo sich bei der dynamischen Indentation bereits kurz vor der Hauptrelaxationszeit t_0 ein Kontaktverlust eingestellt hat. Molekulare Bewegungen bei höheren Zeitskalen werden größeren Molekülen und ganzen

Kettensegmenten zugeschrieben [BUE62]. Offenbar verursacht das „Einfrieren“ ganzer Kettensegmente, die durch Relaxationszeiten $t > t_0$ repräsentiert werden, bereits teilweise einen Verlust an Mobilität. Diese teilweise Immobilität führt möglicherweise dazu, dass die Probe an der Kontaktfläche der Bewegung der Spitze nicht mehr folgen kann und somit die Haftung „verloren geht“.

Einen Beitrag zu der Vorstellung von an der Wand haftenden Molekülen liefert die Theorie zur Gummireibung von Schallamach [SCH66], welcher die Mobilität von Molekülen in seinen Überlegungen mit einbezogen hat. So sind bei einem Gleitprozess einer starren Wand über eine Elastomeroberfläche eine endliche Anzahl N_0 an physikalischen Bindungen vorhanden, die während des Gleitprozesses nur eine begrenzte mittlere Lebensdauer $\bar{t}$ besitzen bis die Bindung verloren geht. Nach einem Bindungsverlust kann allerdings wieder eine neue Bindung entstehen. Bezeichnet man die Zeitdauer, bis eine neue Bindung gebildet wird mit t_b , so gilt

$$\text{für die Reibungskraft } F_r: \quad F_r = K t_b \frac{\left(\frac{\bar{t}}{t_b} \right)^2}{1 + \frac{\bar{t}}{t_b}} \quad (33)$$

Die Konstante K enthält die mögliche Anzahl an physikalischen Bindungen N_0 , die Gleitgeschwindigkeit und eine weitere Größe, welche die Kraftkonstante einer Bindung verkörpert.

Im Rahmen der hier angestellten Diskussion wird deutlich, dass das Relaxationszeitspektrum einen wesentlichen Einfluß auf einen solchen Bindungsmechanismus nach Schallamach und somit auf die Reibungskraft hat. Ist der durch die Gleitgeschwindigkeit vorgegebene Zeitraum für die Bildung einer Adhäsionsbindung zu gering, können einzelne Molekülbereiche mit zu großen Relaxationszeiten keine Bindungen formieren und keinen Reibungsbeitrag leisten. Eine vereinzelte Kontaktbildung nur durch die „schnelleren“ Kettensegmente würde die Folge sein. Dies könnte generell eine Erklärung für die in ihrer Form veränderten Krafteindringkurven im Glasübergangsbereich darstellen.

Bei weiterer Analyse der Krafteindringkurven in den Bildern 30 - 33 fällt auf, dass die Schwingungen nicht statistisch, sondern periodisch mit bestimmten Frequenzen erfolgen. Darüber hinaus bleiben die Schwingungsformen innerhalb eines begrenzten Geschwindigkeitsbereiches gleich, bis ab einer gewissen Geschwindigkeit ein Wechsel zu einer anderen Form auftritt. Bild 37 zeigt die über Fourieranalyse ermittelten Hauptfrequenzen der bei 40 und 50 mm/s Eindringgeschwindigkeit und verschiedenen Temperaturen ermittelten

Krafteindringkurven. Die zugehörigen Krafteindringkurven sind in Bild 30 dargestellt. Wie zu erkennen, treten bei unterschiedlichen Temperaturen die Schwingungen bei den gleichen Frequenzen auf, wobei die Amplituden der Schwingungen mit fallender Temperatur steigen. Eine mögliche Interpretation hierfür ist, dass mit zunehmender Nähe zum Glasübergang praktisch eine Einschränkung der Schwingungsmoden erfolgt. Es soll versucht werden, dies anhand des Rouse-Modells [ROU53, EIS90] zu erklären. Hierbei wird ein Polymermolekül in N Einheiten mit definierter Masse unterteilt, welche durch eine Feder miteinander verbunden sind. Die Bewegungsgleichung eines solchen Systems liefert nun in allen drei Raumrichtungen Bewegungen mit N unterschiedlichen Schwingungsmoden. Vereinzelte Schwingungsmoden sind jedoch durch ihre Umgebung aufgrund von Vernetzungspunkten oder sterischen Hinderungen mehr oder weniger eingeschränkt bzw. inaktiv. Je mehr sich die Temperatur dem Glasübergang nähert, umso mehr Bewegungsmoden „erstarren“, umso mehr Restriktionen in der molekularen Bewegung treten auf. Untersuchungen zum Nassrutschverhalten von Gummimischungen konnten zeigen, dass das Rouse-Modell prinzipiell dazu geeignet ist, das Verhalten von Elastomeren in der Nähe des Glasübergangsbereichs zu beschreiben. So konnte für unterschiedliche Polymere eine Korrelation zwischen der Rouse-Relaxationszeit und dem Nassrutschverhalten hergestellt werden [RAH89]. Durch eine Restriktion der Bewegungsmoden einzelner Frequenzen bzw. eines ganzen Frequenzbereiches könnte so generell ein Schwingungsverhalten bei definierten Frequenzen erklärt werden. Bild 38 zeigt die Fourierspektren der Krafteindringkurven aus Bild 33. Wiederum sind ausgeprägte Peaks für unterschiedliche Eindringgeschwindigkeiten bei definierten Frequenzen zu erkennen. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, weitere Polymere auf diese Weise zu untersuchen und zu klären, ob diese Schwingungsmuster für Polymere typische Struktureigenschaften abbildet. Weiterhin kann nach dem derzeitigen Stand auch keine plausible Erklärung für die spontane Änderung der Schwingungsform bei Änderung der Eindringgeschwindigkeiten und das Einhalten dieser innerhalb definierter Geschwindigkeitsbereiche geliefert werden.

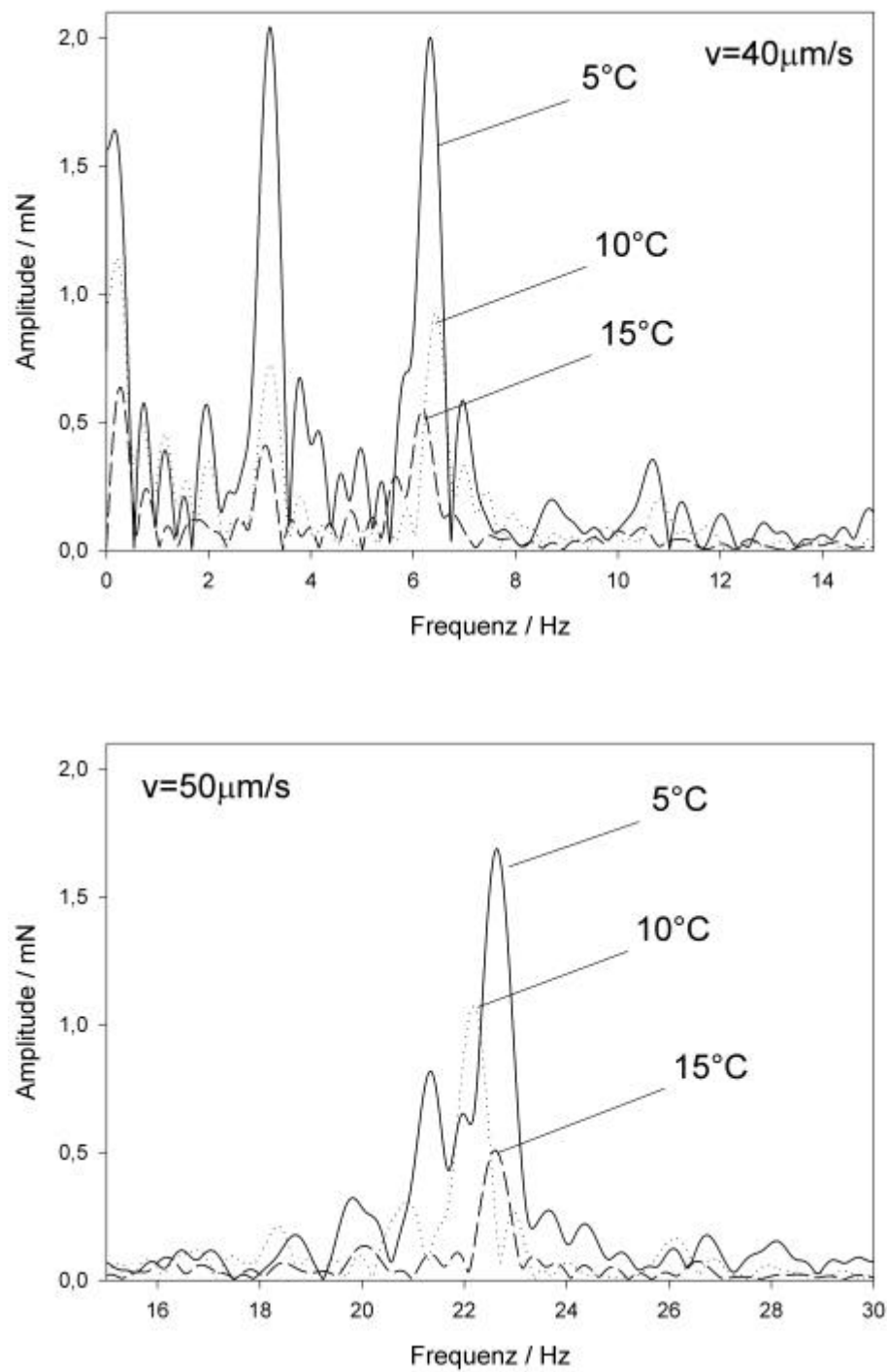


Bild 37: Fourieranalysen der Krafteindringkurven auf einem 3,4 IR (1/1-Vernetzung) bei 5, 10 und 15 ° C. Eindringgeschwindigkeiten: Oben 40 mm/s, unten 50 mm/s

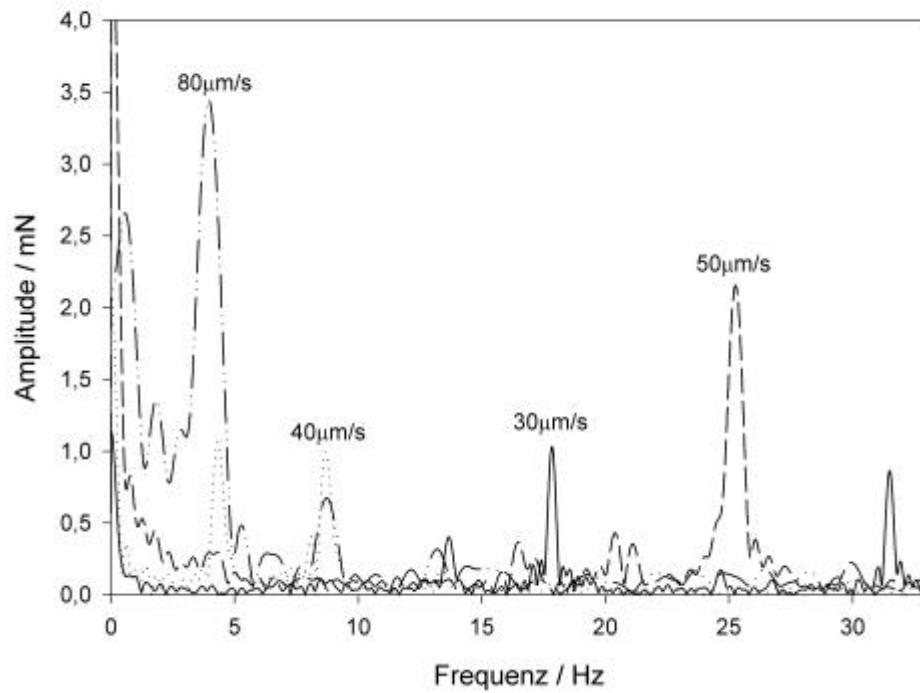


Bild 38: Fourieranalysen der Krafteindringkurven auf einem 3,4 IR (5/5-Vernetzung) bei Raumtemperatur für vier unterschiedliche Eindringgeschwindigkeiten.

4 Ortsaufgelöster Einsatz der Indentationsmethode

Im vorliegenden Kapitel wird die Indentationsmethode auf Elastomeren angewendet, um ortsaufgelöste Informationen zu erhalten. Der erste Abschnitt stellt 1 D - Profillinien an Grenzschichtsystemen dar. Im zweiten Abschnitt wird die Homogenität füllstoffhaltiger Vulkanisate anhand von Verteilungskurven betrachtet. Schließlich wird im letzten Abschnitt die Indentationsmethode als bildgebendes Verfahren eingesetzt.

4.1 1 D - Profillinien

4.1.1 Charakterisierung eines NR / SBR-Zweikomponentensystems

Komplexe Elastomerartikel bestehen häufig aus einem Verbund von mehreren aufeinander vulkanisierten Mischungen, wobei jeder einzelnen Mischung eine spezielle Aufgabe innerhalb des Verbundes zukommt. Ein sehr anschauliches Beispiel liefert ein Autoreifen, der u.a. aus bis zu 10 - 15 unterschiedlichen Gummimischungen zu einem gesamten Bauteil zusammengesetzt wird. Während die Eigenschaften der einzelnen Komponenten mittels gängiger Methoden leicht charakterisiert werden können, entscheidet doch erst die Wirkweise des gesamten Verbundes über den Erfolg des Artikels im Einsatz. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist das Zusammenwirken angrenzender Mischungen, welche durch eine gemeinsame Grenzfläche miteinander in Kontakt stehen. Im Falle von Reifen kann häufig beobachtet werden, dass bei sehr anspruchsvollen Belastungstests ein Defekt oftmals an der Grenzfläche zweier aufeinander vulkanisierter Mischungen entsteht. So konnten mittels NMR-Bildgebung an Teilen eines gefahrenen Autoreifens Veränderungen an der Grenze zweier Mischungen auf der Basis von synthetischem Kautschuk und Naturkautschuk festgestellt werden [BLÜ92]. Somit

ist eine prinzipielle Untersuchung der Beschaffenheit von Grenzflächen an aufeinander vulkanisierten Gummimischungen von höchst praktischer Bedeutung. Anhand von Untersuchungen an ungefüllten Kompositen konnte häufig schon optisch eine dunklere Grenzschicht in der Größenordnung von 100 - 500 μm inmitten der beiden Komponenten beobachtet werden [FÜL96a, KIR98, GÜN98]. Eine lokale Untersuchungsmethode wie die in dieser Arbeit beschriebene Indentationsmethode ist daher geeignet, eine solche Stelle mittels ihrer mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Im vorliegenden Abschnitt soll anhand eines NR / SBR-Komposites die Beschaffenheit der Grenzschicht und der beiden angrenzenden Phasen mittels Indentationsmethode untersucht werden [UNS00a, PRA00a].

Es werden NR / SBR-Komposite unterschiedlicher Gesamtdicken hergestellt. Die genaue Probenherstellung ist im Anhang A2.2 dargestellt. So werden einerseits zwei 1 mm starke Komponenten und andererseits zwei 4 mm starke Komponenten zu den jeweiligen Gesamtprobandicken 2 und 8 mm vulkanisiert. Um den Einfluß der Vulkanisationstemperatur auf die Beschaffenheit des Komposites zu untersuchen, wurden die Komposite bei den Temperaturen 130° C, 140° C, 150° C und 160° C hergestellt. Bei der Vulkanisationsdauer der jeweiligen Komposite ist man auf einen Kompromiss angewiesen: Um eine maximale Vernetzungsdichte für das Gesamtsystem zu erhalten, ist die Vulkanisationszeit durch den Schnittpunkt der Vulkanisationsisothermen beider Mischungen gegeben. Somit wird das schnellere System (NR) bereits über seine maximale Vernetzungsdichte hinaus vulkanisiert (Reversion), wobei das langsamere System (SBR) dennoch ausreichende Vernetzung erfährt. Die jeweiligen Vulkanisationszeiten sind dem Anhang A2.2 zu entnehmen.

Es werden quasistatische Indentationsmessungen durchgeführt, wobei die Proben senkrecht zur Grenzfläche mit einem Rasterabstand von 100 μm abgerastert werden. Die Breite des abgerasterten Bereiches parallel zur Grenzfläche beträgt 1 mm, mit dem gleichen Rasterabstand von 100 μm . Die Eindringtiefe beträgt 100 μm bei einer Eindringgeschwindigkeit von 50 $\mu\text{m/s}$. Bild 39 zeigt den mittleren Verlauf der Steifigkeit S_0 über dem Querschnitt des 8 mm dicken Komposites, vulkanisiert bei 130° C. Im Hintergrund ist eine optische Aufnahme der Probe mit dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Mitte der Probe eine Unstetigkeit auftritt, welche auf den Wechsel der einen zur anderen Mischung zurückzuführen ist. Eine solche Unstetigkeit konnte nahezu bei allen Vulkanisationstemperaturen festgestellt werden, siehe hierzu die Bilder 40 und 41. Am stärksten ausgeprägt war dieser Übergang jedoch bei den niedrigeren Vulkanisationstemperaturen.

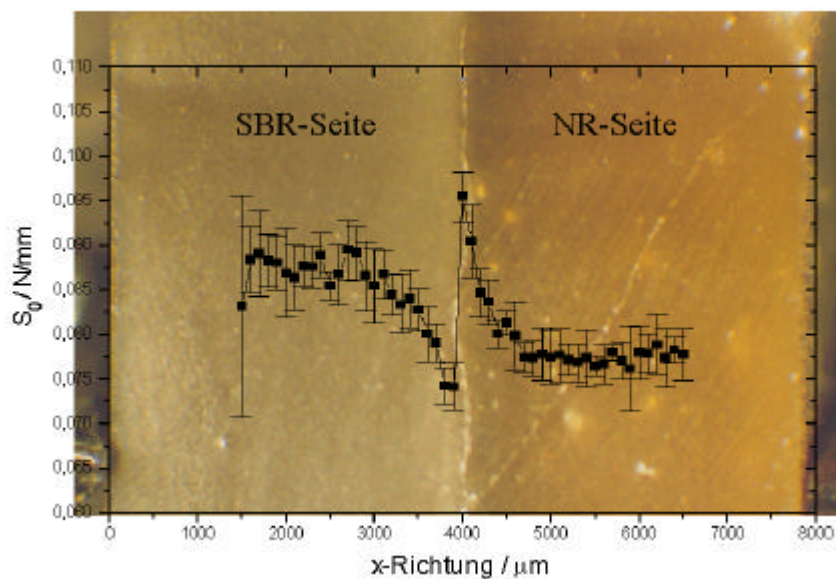


Bild 39: Optische Aufnahme eines 8 mm dicken NR / SBR-Komposites, welches bei 130° C vulkanisiert wurde. Eingezeichnet ist der Verlauf der quasistatischen Steifigkeit S_0 über dem Probenquerschnitt.

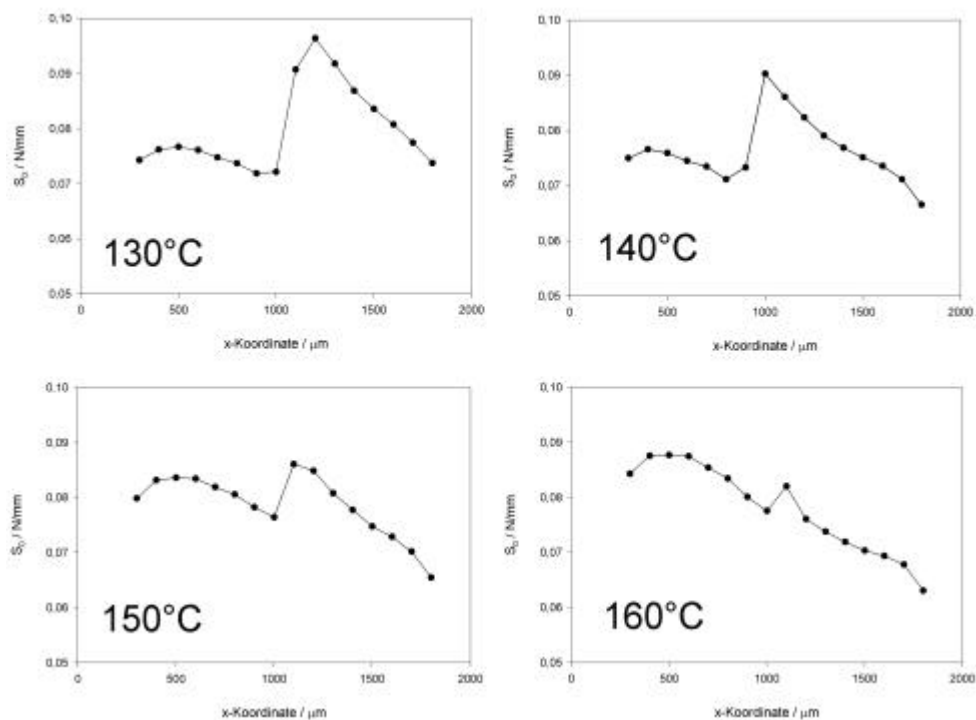


Bild 40: Profillinien der quasistatischen Steifigkeit S_0 senkrecht zur Grenzschicht für die 2 mm dicken Proben. Die linke Seite stellt die SBR-, die rechte die NR Seite dar (Messungen stammen von O. Albohr [ALB98], Probenherstellung F. Kirchner [KIR98]).

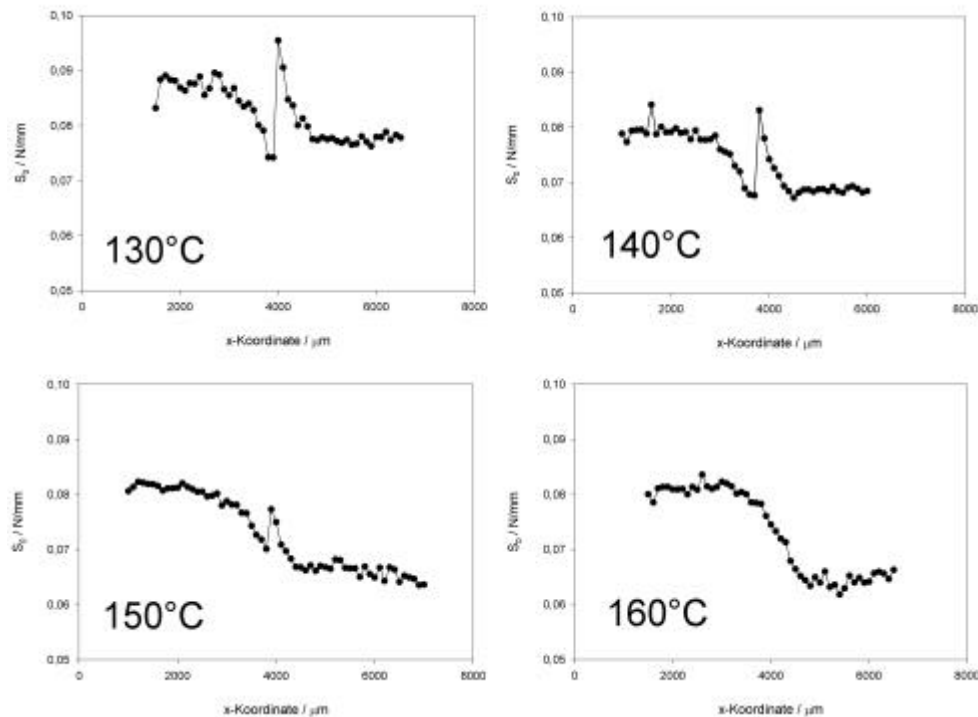


Bild 41: Profillinien der quasistatischen Steifigkeit S_0 senkrecht zur Grenzschicht für die 8 mm dicken Proben. Die linke Seite stellt die SBR-, die rechte die NR Seite dar (Messungen stammen von O. Albohr [ALB98], Probenherstellung F. Kirchner [KIR98]).

Definiert man nun die mittlere Steifigkeit einer einzelnen Phase mit

$$\bar{S}_0 = \frac{1}{n} \sum_n S_0 \quad (34)$$

so lässt sich mittels $\bar{S}_0$ ein Maß für die mittlere Steifigkeit jeder einzelnen Komponente angeben.

Tabelle 3 zeigt die mittleren Steifigkeiten jeweils der SBR – und der NR-Phase.

Weiterhin ist der Quotient q aus

$$q = \frac{\bar{S}_{0,SBR}}{\bar{S}_{0,NR}} \quad (35)$$

dargestellt.

Tabelle 3: Mittlere Steifigkeiten $\bar{S}_0$ in den jeweiligen Kompositphasen der 2 mm- und 8 mm Proben und der Quotient q gemäß Gl.(35)

Temperatur / °C	$\bar{S}_{0,SBR}$ / N/mm	$\bar{S}_{0,NR}$ / N/mm	q
2 mm Proben:			
130	0,075	0,085	0,874
140	0,074	0,078	0,954
150	0,081	0,077	1,057
160	0,084	0,072	1,166
8 mm Proben:			
130	0,086	0,079	1,078
140	0,077	0,070	1,104
150	0,080	0,067	1,185
160	0,081	0,066	1,220

4.1.2 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ermittlungen der Korrelationen an den Vernetzungsreihen in 3.2.1 ist bekannt, dass eine lineare Korrelation zwischen der Steifigkeit S_0 und dem Elastizitätsmodul E besteht [UNS00b]. Dieser wiederum korreliert für ungefüllte Vulkanisate mit der Vernetzungsdichte [EIS90]. Dieses liefert den Rückschluss, dass das Steifigkeitsprofil in Bild 39 innerhalb einer Phase ein Vernetzungsprofil abbildet. Demnach fällt innerhalb der SBR-Phase die Vernetzungsdichte bis zur Grenzfläche hin ab. Bei Annäherung an die Probenmitte aus der NR-Phase heraus ist ein Anstieg der Vernetzungsdichte festzustellen. Dieser Effekt wird mit fallender Vulkanisationstemperatur umso deutlicher, siehe Bilder 40 und 41. Dies deutet auf eine Diffusion von Vernetzungsmitteln während des Vulkanisationsprozesses hin. Gillen und Mitarbeiter konnten anhand von NR / BR-Kompositen mit unterschiedlichen Anteilen an Vernetzungsmitteln auf beiden Seiten ähnliche Profilverläufe feststellen [GIL01]. Ebenso konnte von Vallat und Mitarbeitern an Kompositen aus IR, welche sich nur im

Vernetzungstyp (konventionell, efficient) unterschieden, ausgeprägte Steifigkeitsprofile über einige Millimeter feststellen. Hier konnte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse die Schwefelkonzentration quantitativ gemessen und somit eine Schwefeldiffusion nachgewiesen werden [VAL99].

Das Ausbilden der unstetigen Vernetzungsdichten an der Grenzfläche der jeweiligen Phasen resultiert aus einem Zusammenspiel von Diffusion und Vulkanisationskinetik. So spielt die Affinität der einzelnen Komponenten zu den Vernetzungsmitteln eine wichtige Rolle für den Diffusionsprozess. Aus Untersuchungen an NR / SBR-Blends ist bekannt, dass Naturkautschuk dazu neigt, verstärkt Vulkanisationsmittel aufzunehmen [SCH92, SCH96]. Aufgrund der kürzeren Inkubationszeit des Naturkautschuks gegenüber dem SBR bei der Schwefelvulkanisation scheint die Vulkanisation auf der NR-Seite zu starten. Die zunehmende Vernetzungsdichte verändert die Bedingungen für den Diffusionsprozess und eine weitere Diffusion von Vernetzungsmitteln scheint erschwert, bzw. verhindert. In Grenzschnähe erhält man somit eine Verarmung von Vernetzungsmitteln in der SBR-Phase und eine Anreicherung in der NR-Phase.

Da bei niedrigeren Vulkanisationstemperaturen die Heizzeiten für die Komposite ansteigen (siehe Anhang A2.2), verbleibt dem Vernetzungsmittel somit mehr Zeit, um eine gewisse Wegstrecke zurückzulegen. So wird dieser Prozess bei höheren Temperaturen gehemmt, und die mittlere Steifigkeit ist vor allem bei höheren Vulkanisationstemperaturen auf der SBR-Seite höher als auf der NR-Seite, d.h. $q > 1$. Anhand der Untersuchungen in 3.2.1 (Bild 17) zeigte sich bereits, dass für Vernetzungsgrade in dieser Größenordnung die quasistatische Steifigkeit S_0 beim SBR höher liegt als beim NR. Solange keine Wechselwirkung der beiden Komponenten untereinander auftritt ist aufgrund der Ergebnisse für S_0 von NR und SBR in Kap. 3.2.1 mit einem Verhältnis von etwa $q = 1,3$ zu rechnen. Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass q stets kleiner als 1,3 ist, sich jedoch mit zunehmender Vulkanisationstemperatur diesem Wert annähert. Im wesentlichen erhält man für die 2 mm dicken Proben das gleiche Resultat. Hier ist der Effekt allerdings noch stärker ausgeprägt. Für niedrige Vulkanisationstemperaturen erhält man hier sogar q -Werte kleiner als 1, d.h. die NR-Seite weist höhere Steifigkeiten auf als die SBR-Seite. Bezogen auf das kleinere Volumen der 2 mm Proben ist der Effekt des Verarmens auf der einen, und des Anreicherns an Vernetzungsmitteln auf der anderen Seite im Vergleich zur Gesamtprobe noch stärker ausgeprägt. Dies bildet sich u.a. im Quotienten q in Tabelle 3 aus. Es ist somit aus den Bildern 39 - 41 zu erkennen, dass offenbar eine Diffusion von Vernetzungsmitteln aus der SBR-Phase in die NR-Phase stattfindet. Unmittelbar an der Phasengrenze

beider Systeme entsteht somit auf der NR-Seite eine hochvernetzte Phase, welche sich optisch als dunkler Streifen darstellt.

Anhand von NMR- und FTIR Untersuchungen konnte weiterhin festgestellt werden, dass sich in der Mitte der Probe eine polymere Überlappungszone ausbildet, die wesentlich kleiner ist als die Unstetigkeit durch die Vernetzungsdichte [BLÜ99, PRA00a, PRA00b, GAS00]. So konnte mittels FTIR-Mikroskopie eine Änderung von chemischen Gruppen die den einzelnen Polymeren zugeordnet werden können, innerhalb einer Breite von etwa 100 μm festgestellt werden. Die Messungen wurden an Dünnschnitten mit einer Dicke von etwa 50 μm durchgeführt [MÖH98]. Anhand eines spektroskopischen NMR-Imaging-Verfahrens konnte die Breite der polymeren Überlappungszone auf etwa 200 – 300 μm abgeschätzt werden [GAS00]. Der hier höhere Wert für die Breite der Überlappungszone wird in diesem Falle auf die größere Probendicke beim Experiment zurückgeführt, da durch eine gewisse Rauigkeit der Grenzschicht Signale aus tieferen Schichten zu einer Verschmierung des Signals führen können. Nicht zuletzt aufgrund der Eindringtiefe und des Rasterabstandes von 100 μm bei der Indentationsmethode war hier daher die mechanische Auswirkung dieser Überlappungszone offensichtlich nicht detektierbar.

4.2 Homogenitätsanalysen mittels Verteilungskurven

Im folgenden wird die Indentationsmethode benutzt, um die Homogenität von Vulkanisaten zu untersuchen. Hierbei werden auf einer definierten Fläche in x - und y -Richtung Indentationswerte gesammelt und der Mittelwert und die Streuung gemäß statistischer Methoden ausgewertet. Im Mittelpunkt der Untersuchung steht die Streuung der Eindringwerte um ihren Mittelwert [UNS01, HER01b] und wird als ein Maß für die Homogenität interpretiert.

4.2.1 Statistische Auswertung der Verteilungskurven

Mittels x -, y -, z -Tisch ist das Abrastern einer definierten Fläche möglich, siehe hierzu Bild 4, Abschnitt 2.3. Um die Voraussetzungen für eine statistische Auswertung zu erfüllen, muss gewährleistet sein, dass sich benachbarte Messpunkte nicht gegenseitig beeinflussen. Wenngleich der Eindringvorgang bei den bisherigen Untersuchungen als zerstörungsfreier und reversibler Vorgang interpretiert wurde, wird die Bedingung $s \geq h$ für die Eindringtiefe h und den Rasterabstand s stets eingehalten. Siehe hierzu auch die Diskussion um den Kontaktradius a in Abschnitt 2.4.3 und Gl.(25). Für den Fall, dass die Indentationswerte innerhalb einer definierten Fläche normalverteilt sind, können die Verteilungskurven durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$G(I) = Y = \frac{1}{\underbrace{s \sqrt{2p}}_a} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{I-m}{s} \right)^2} \quad (36)$$

wobei $G(I)$ die relative Häufigkeit der ermittelten Indentationswerte I auf der untersuchten Rasterfläche darstellt. Eine Verteilungskurve wird dann durch die Gauß-Parameter Mittelwert m und Standardabweichung s vollständig beschrieben. Die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} G(I) dI = 1 \quad (37)$$

liefert den richtigen Parameter a für die Höhe einer Verteilung bzgl. der Ordinate.

Gemäß gängiger statistischer Verfahren [BRO99] erhält man mit den Substitutionen $t = \frac{I-m}{s}$ und $j = s \cdot Y$ die sog. Gauß-Glockenkurve $j(t)$:

$$j(t) = \frac{1}{\sqrt{2p}} e^{-\frac{1}{2} t^2} \quad (38)$$

Dieses Verfahren ist i.A. unter dem Begriff „Standardisierung“ bekannt [BRO99]. Gl.(38) erhält man ebenso aus Gl.(36) mit $m = 0$ und $s^2 = 1$.

Um die Formen der in diesem Kapitel erhaltenen Verteilungskurven miteinander zu vergleichen, wurde folgendes Normierungsverfahren durchgeführt:

$$G_{norm}(I) = Y = \frac{1}{s_{norm} \sqrt{2p}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{I_{norm}}{s_{norm}} \right)^2} \quad (39)$$

mit $I_{norm} = \frac{I}{m} - 1$. I_{norm} stellt somit eine dimensionslose Größe dar, welche aus der jeweiligen Eindringgröße resultiert. $G_{norm}(I)$ stellt die sog. „normierte Verteilungskurve“ dar. Diese streut nun nicht mehr um den Mittelwert m , sondern um Null. Die Gl.(37) wird auch hier für die normierte Verteilungskurve $G_{norm}(I)$ eingehalten, so dass der nun einzige Parameter, welcher die normierte Verteilungskurve beschreibt, die Standardabweichung s_{norm} ist. s_{norm} stellt somit unabhängig vom Mittelwert ein Maß für die Streuung der Eindringwerte um ihren Mittelwert dar. Für $s_{norm} = 1$ erhält man wiederum die Gauß-Glockenkurve $j(t)$.

4.2.2 Untersuchungen an füllstoffhaltigen Vulkanisaten

Einfluß der Russmenge auf die Form der Verteilungskurven

Der Einfluß der Russmenge auf die Indentationswerte wurde bereits in Abschnitt 3.2 behandelt. So konnte gezeigt werden, dass mit ansteigendem Russgehalt die quasistatische Steifigkeit S_0 und die relaxierte Steifigkeit S_{rel} wie auch die dynamische Speichersteifigkeit S' ansteigen. Mit Ausnahme der Fehlerbalken in den Bildern wurden dort keine weiteren Angaben über die Streuung der Werte gemacht. Im vorliegenden Abschnitt wurden Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllgraden (0, 10...50 phr) an hochverstärkendem Russ N220 hinsichtlich der Streuung ihrer Steifigkeitswerte auf der Oberfläche untersucht. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 3 wurden die Proben hier nicht aufgeschnitten, sondern die Oberfläche untersucht, welche aus dem Vulkanisationsprozess resultiert. Die genauen Rezepturen und die Probenvorbereitung sind im Anhang A.2 dargestellt. Es wurde jeweils ein quadratisches Feld von 4×4 mm abgerastert, und in x - und y -Richtung je 81 Datenpunkte ermittelt, d.h. insgesamt 6561 Punkte. Somit ergibt sich ein Rasterabstand von 50 μ m. Gemäß obiger Bedingung wurde eine Eindringtiefe von $h = 50$ μ m gewählt (Eindringgeschwindigkeit $v = 50$ μ m/s). Die anschließende dynamische Eindringung Δh lag bei ± 5 μ m bei einer Frequenz von $f = 10$ Hz.

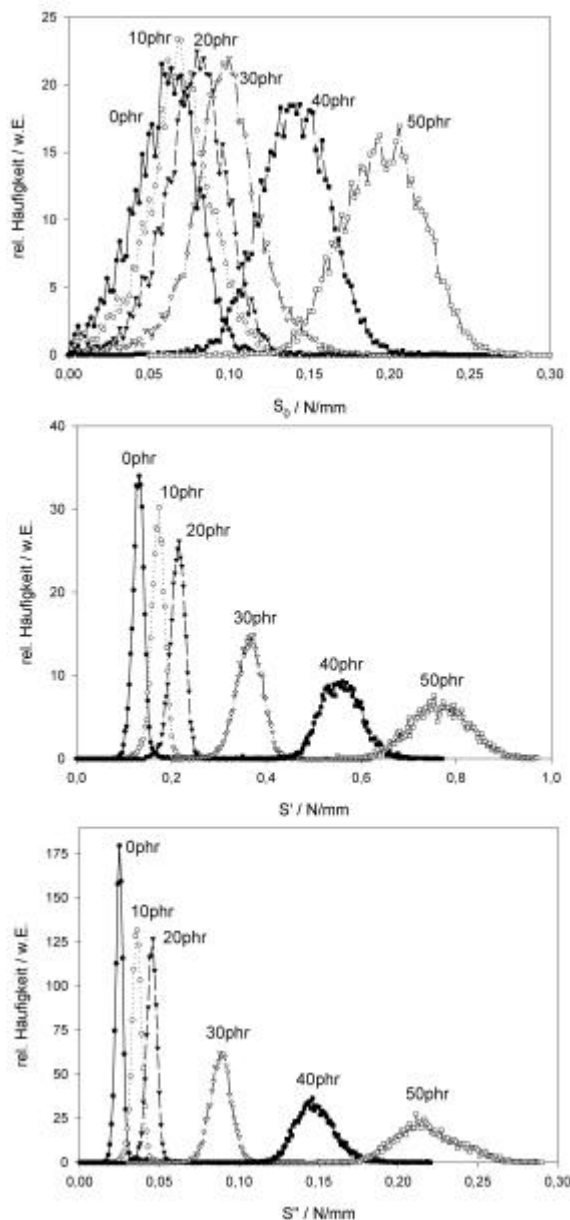


Bild 42: Verteilungskurven der quasistatischen und dynamischen Steifigkeiten, gemessen auf einer 4×4 mm Vulkanisat-Oberfläche für unterschiedliche Mengen an N220

Die Verteilungskurven der quasistatischen und die der dynamischen Speicher- und Verluststeifigkeiten sind in Bild 42 dargestellt. Wie zu erkennen, steigen mit ansteigendem Russgehalt die jeweiligen Steifigkeiten im Mittel an. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2 überein. Die mit zunehmendem Russgehalt erreichte Verstärkung des Elastomers zeichnet sich bei mechanischen Größen wie Elastizitätsmodul, aber auch Steifigkeitswerten durch ansteigende Werte aus [UNS00c, UNS01].

Betrachtet man die Breite der jeweiligen Kurven, so ist zu erkennen, dass diese ebenso mit ansteigendem Russgehalt zunehmen. Während dieser Effekt für die quasistatische Steifigkeit S_0 nur schwach in Erscheinung tritt, stellt er sich für die dynamischen Steifigkeiten S' und S'' deutlicher dar.

Die Kurven lassen sich durch eine Normalverteilung gemäß Gl.(36) hinreichend genau beschreiben. Die jeweiligen Parameter und der Korrelationskoeffizient r^2 sind Tabelle 4 zu entnehmen. Die Breite der Verteilungskurven ist durch die Standardabweichung s gegeben. Wie ebenfalls aus Tabelle 4 zu entnehmen, steigt nicht nur der Mittelwert m , sondern auch s für alle drei hier dargestellten Indentationsgrößen S_0 , S' und S'' systematisch mit dem Russgehalt an.

Tabelle 4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungskurven für die Vulkanisate mit unterschiedlichen Russmengen nach den Gl.(36) und (39). Die Größe r^2 stellt den Korrelationskoeffizienten der Güte der Gauß-Anpassung dar.

	<i>absolut</i> (Gl. (36))			<i>normiert</i> (Gl.(39))	
S_0	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
0 phr	0,06170	0,01950	0,977	0,3159	0,949
10 phr	0,06951	0,01851	0,984	0,2665	0,961
20 phr	0,07991	0,01840	0,990	0,2304	0,983
30 phr	0,09778	0,01824	0,988	0,1864	0,984
40 phr	0,14120	0,02138	0,994	0,1516	0,994
50 phr	0,19640	0,02579	0,990	0,1314	0,992
S'	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
0 phr	0,1308	0,01140	0,996	0,08717	0,972
10 phr	0,1724	0,01357	0,997	0,07859	0,981
20 phr	0,2140	0,01537	0,996	0,07172	0,984
30 phr	0,3648	0,02748	0,995	0,07551	0,988
40 phr	0,5556	0,04314	0,985	0,07777	0,983
50 phr	0,7653	0,06304	0,969	0,08240	0,978
S''	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
0 phr	0,02494	0,002198	0,998	0,08728	0,991
10 phr	0,03594	0,002944	0,999	0,08161	0,971
20 phr	0,04535	0,003159	0,997	0,06927	0,958
30 phr	0,08859	0,006471	0,996	0,07299	0,991
40 phr	0,14680	0,011930	0,988	0,08130	0,988
50 phr	0,21600	0,019340	0,951	0,08973	0,974

Der Anstieg der Steifigkeiten mit dem Füllgrad ist weiterhin in Bild 43, links, eingezeichnet. Hierbei ist der Anstieg über dem Volumenanteil f_f des Füllers dargestellt. Es ist ein nichtlinearer Verlauf zu erkennen, wie er für unterschiedliche physikalische Größen zur

Charakterisierung von Elastomeren, wie z.B. Viskositäten, Reißfestigkeiten, Elastizitätsmodul, etc. bereits von Medalia und Wolff et al. ermittelt werden konnte [MED72, WAN93, WOL94a, WOL94b, WOL94c, WOL95]. Hier wurde der Anstieg der jeweiligen Größen auf einen Anstieg der Konzentration des verstärkenden Russes zurückgeführt. Überträgt man diese Interpretation auf die Steifigkeitswerte, so kann man rückschließend jeder Steifigkeit eine fiktive Füllerkonzentration zuordnen. Dies wurde in Bild 43 anhand der dynamischen Speichersteifigkeit S' durchgeführt. Die genaue Vorgehensweise ist im Anhang A4 dargestellt. Man erhält Kurven, die eine Verteilung der Russkonzentration in % für die unterschiedlichen Proben darstellen (Bild 43, rechts). Dieser Betrachtung liegt allerdings die Annahme zugrunde, dass eine Variation der Steifigkeiten im betrachteten Rasterfeld ausschließlich auf lokale Variation der Russkonzentration zurückzuführen ist.

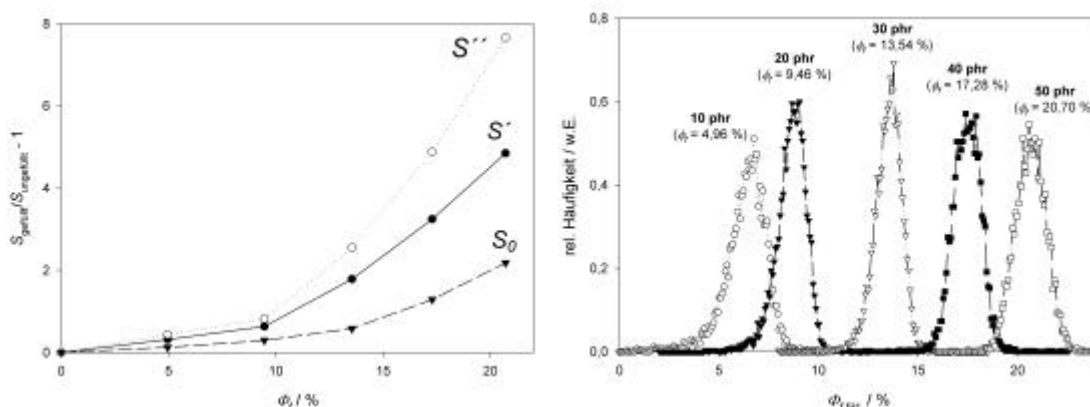


Bild 43: Links: Darstellung der Steifigkeiten über dem Volumenanteil des Füllers. Rechts: Über die dynamische Steifigkeit S' berechnete Verteilungskurven des fiktiven Füllervolumens. Die Größe f_f stellt den Volumenanteil des Füllstoffgehaltes in Prozent dar.

Bild 44 zeigt rasterkraftmikroskopische Aufnahmen auf einer Fläche von $10 \times 10 \text{ mm}$ im Reibungsmodus [MAT87, MAR92]. Aufgrund des niedrigeren Reibungskoeffizienten der hellen Stellen im Vergleich zur Matrix, sind diese Füllstoffstrukturen zuzuordnen [NIE95]. Beide Aufnahmen stammen von einer Probe mit 10 phr N220, d.h. einem Volumenanteil von $f_f = 4,96 \%$. Es sind deutlich unterschiedliche Füllstoffverteilungen sichtbar. Während in Bild 44, links vermehrt Strukturen kleiner 1 mm zu erkennen sind, sind rechts hingegen größere Strukturen abgebildet. Strukturen in der Größenordnung des linken Bildes werden i.a. als Aggregate bezeichnet [LEB95, PAT90, GER92], rechts sieht man Agglomeration dieser Aggregate. Zieht man nun in Betracht, dass es sich im vorliegenden Fall bei der dynamischen Steifigkeit S' um eine Größe handelt, die aus einem dynamischen Experiment mit einer

Amplitude von $\Delta h = \pm 5 \text{ nm}$ resultiert, so sollte man an zwei unterschiedlichen Stellen wie sie in Bild 44 dargestellt sind, unterschiedliche Steifigkeiten erwarten können. Die Verteilungskurven in Bild 43, rechts, können in diesem Sinne interpretiert werden als eine Häufigkeitsverteilung der Füllstoffstrukturen im mittels Eindringexperiment abgefragten Volumen.

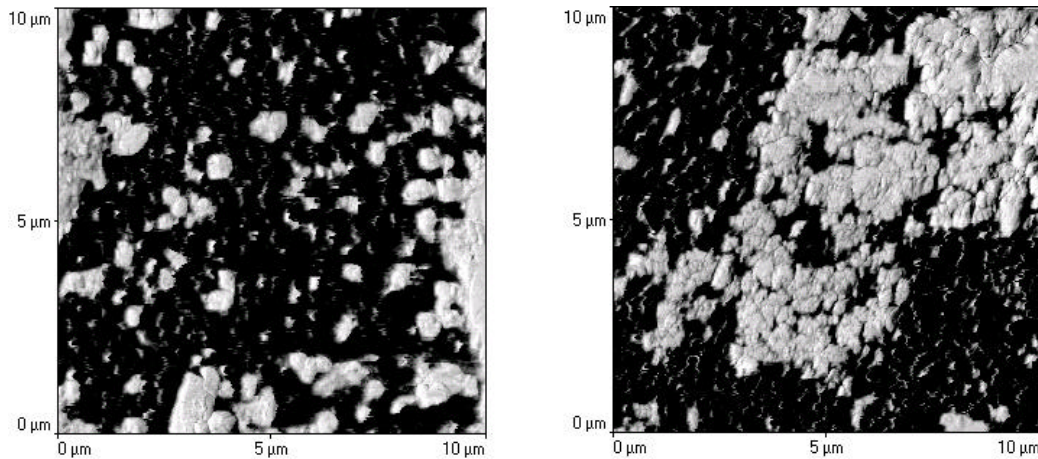


Bild 44: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen auf der Oberfläche des Vulkanisates mit 10 phr N220 ($f_f = 4,96 \%$) im Reibungsmodus. Die hellen Stellen können Russstrukturen zugeordnet werden. Links: Stelle mit einzelnen Russaggregaten. Rechts: Agglomeration von Aggregaten.

Allerdings zeigt die Tatsache, dass das ungefüllte System eine gewisse Verteilungsbreite aufweist, dass Variationen in den Steifigkeiten nicht ausschließlich aus Fluktuationen in den Füllstoffvolumina herrühren müssen. Vielmehr deutet dies auf eine zusätzliche Variation der Vernetzungsdichte hin. Wendet man das Normierungsverfahren gemäß Gl.(39) auf die dynamischen Steifigkeiten an, so fällt auf, dass alle normierten Kurven in erster Näherung übereinanderliegen (Bild 45). Erwähnenswert hierbei ist, dass die normierten Verteilungskurven der russgefüllten Proben in erster Näherung mit der des ungefüllten Vulkanisates übereinstimmen. D.h. der einzige die Kurve beschreibende Parameter s_{norm} stimmt im dynamischen Falle im Rahmen der Genauigkeit für die gefüllten und das ungefüllte Vulkanisat nahezu überein (siehe hierzu auch Tabelle 4). Die Größe s_{norm} stellt ein Maß für die Abweichung der jeweiligen Indentationswerte vom Mittelwert dar. Somit kann hinsichtlich der dynamischen Steifigkeiten auf eine Streuung der Proben innerhalb der gemessenen Fläche von 16 mm^2 von etwa $7,2 - 8,7 \%$ für S' und $6,9 - 9,0 \%$ für S'' geschlossen werden.

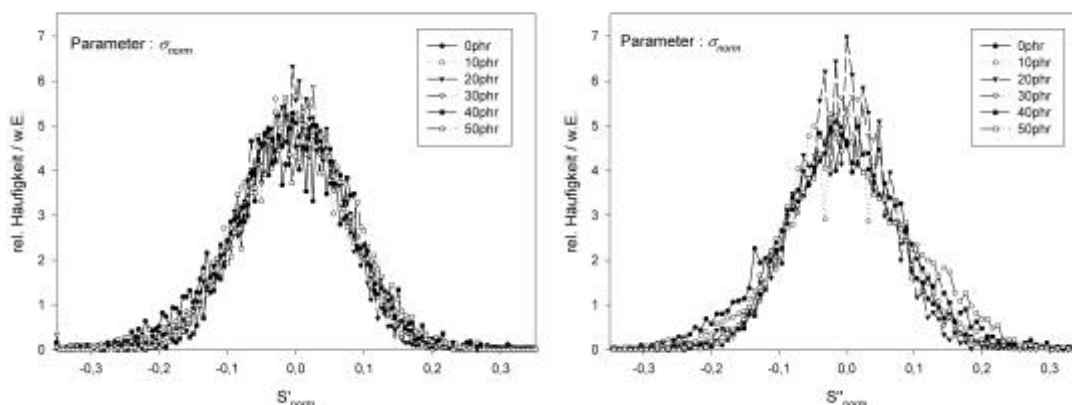


Bild 45: Nach Gl.(39) normierte Verteilungskurven der beiden dynamischen Steifigkeiten S' und S'' für unterschiedliche Füllstoffgehalte an N220.

Einfluß des Füllstofftyps auf die Form der Verteilungskurven

Im vorigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Indentationswerte mit zunehmendem Gehalt an verstärkendem Füllstoff ansteigen. Im vorliegenden Abschnitt soll der Einfluss der Verstärkerwirkung auf die Indentationswerte und deren Streuung untersucht werden. Hierzu werden Vulkanisate mit vier unterschiedlichen Russtypen (mit N660 und N765 zwei nieder- und mit N220 und N134 zwei hochverstärkende Russe, siehe hierzu auch Tabelle 1, Kap. 3.2.2) und ein kieselsäurehaltiges Vulkanisat (BV3370) untersucht. Im Gegensatz zum vorigen Abschnitt ist hier der Füllstoffanteil konstant bei 50 phr gehalten. Die genauen Rezepturen und Prüfkörpervorbereitung sind dem Anhang A2 zu entnehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Prüfparameter wie im vorigen Abschnitt gewählt.

Bild 46 zeigt die Verteilungskurven für die dynamische Steifigkeit S' für die Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstoffen. Zum Vergleich aus den Ergebnissen im vorigen Abschnitt sind die Kurven der N220-Füllstoffmengenvariation mit eingezeichnet. Es zeigt sich, dass zwischen den nieder- und hochverstärkenden Füllstoffen unterschieden werden kann. Wie zu erwarten, liefern die höher verstärkenden Füllstoffe höhere Steifigkeiten. Wiederum auffällig ist, dass die Breite der Verteilungskurven mit zunehmenden Steifigkeiten ebenfalls zunimmt, wie bereits oben erkannt werden konnte. Auch hier ist wie vorher das Verhältnis von Breite, d.h. Standardabweichung s zum Mittelwert m in erster Näherung vergleichbar zur Untersuchung der Füllstoffreihe im vorhergehenden Abschnitt. Dies führt dazu, dass die

Standardabweichung der normierten Verteilungskurven s_{norm} einen zur vorherigen Untersuchung ähnlichen Wert annimmt, vgl. Tabellen 4 und 5. Demnach liegt die Streuung der hier untersuchten Proben vergleichbar zu der Streuung der Proben im vorherigen Abschnitt bei etwa 6,8 – 8,2 % für S' und 7,1 – 9,0 % für S'' . Somit fügen sich die Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstofftypen in die Reihung der Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstoffmengen ein, d.h. die normierten Verteilungskurven für die dynamische Speichersteifigkeit liegen in erster Näherung ebenso auf einer gemeinsamen Kurve (Bild 47, links). Dieser Zusammenhang wird auch anhand der Auftragung in Bild 46 deutlich. Hier ist eine exponentielle Anpassung der Maxima der Verteilungskurven (gemäß Gl.(36) durch a^{-1} dargestellt) über dem jeweiligen Mittelwert aufgetragen. Es ist deutlich ein Zusammenhang feststellbar, der eine Variation der Füllstoffmenge und des Füllstofftyps mit einschließt.

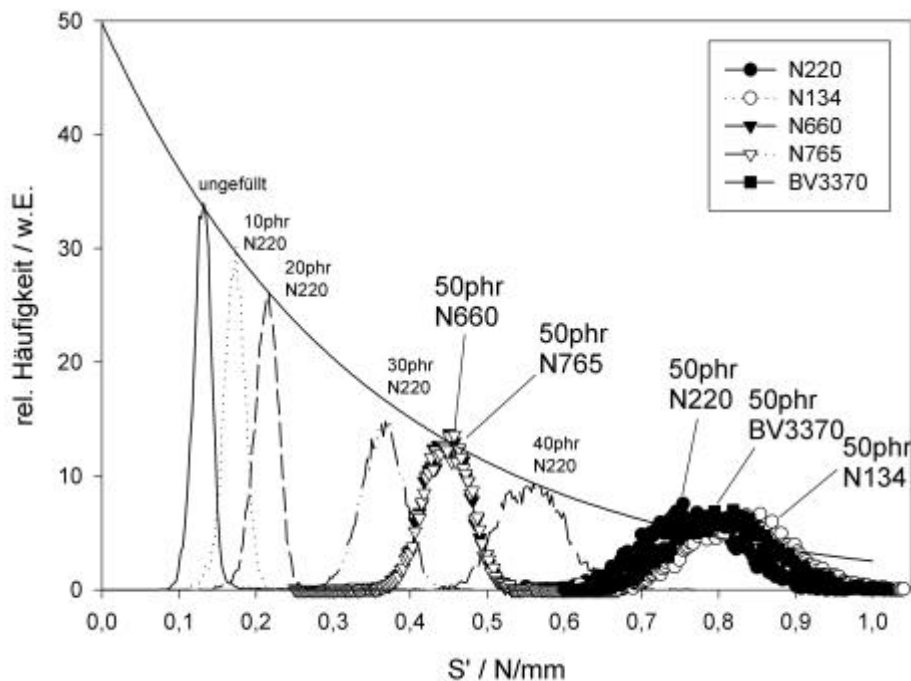


Bild 46: Verteilungskurven für die dynamische Steifigkeit S' für unterschiedlich gefüllte Vulkanisate

Die Tabelle 5 zeigt die Mittelwerte m und Standardabweichungen s der (absoluten) Verteilungskurven und die Standardabweichung der normierten Verteilungskurven s_{norm} für die quasistatische und die dynamischen Steifigkeiten. Hierbei wurden jeweils Normalverteilungen auf der Grundlage der Gl.(36) und (39) angenommen. Ein Maß für die Güte der Anpassungen ist durch den Korrelationskoeffizienten r^2 gegeben. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Parameter s_{norm} , welcher als ein Maß für die Homogenität

betrachtet werden kann, im Falle der dynamischen Steifigkeiten bei den hochverstärkten Vulkanisaten stets größer ist als bei den Proben mit den niederverstärkenden Füllstoffen. Ebenso weist der Korrelationskoeffizient für die Gauß-Anpassung niedrigere Werte auf als bei letzteren. Betrachtet man die normierten Verteilungskurven für die dynamische Verluststeifigkeit S'' (Bild 47, rechts), so ist vor allem für die Vulkanisate mit den höher verstärkenden Füllstoffen ein Abweichen vom symmetrischen Gauß-Verhalten festzustellen. Die Verteilungskurven werden asymmetrisch. Die Unterschiede treten insbesondere auf der rechten Seite der normierten Verteilungskurven auf, d.h. für $S''_{norm} > 0$. So ist festzustellen, dass bei Füllstoffen mit hoher Verstärkerwirkung ein vergleichbar häufigeres Auftreten von hohen S'' -Werten zu erkennen ist. Bei genauerem Betrachten von Bild 45, rechts, wird dies tendenziell auch mit ansteigender Menge an hochverstärkendem Russ N220 im Vulkanisat angedeutet. Um dieses Abweichen vom Gauß-Verhalten zu erfassen, werden die beiden Seiten der Verteilungskurve integriert und der Quotient z beider Integrale gebildet gemäß folgender Gleichung:

$$z = \frac{\int_0^{+\infty} G_{norm}(S'') dS''_{norm}}{\int_{-\infty}^0 G_{norm}(S'') dS''_{norm}} \quad (40)$$

Der Quotient z stellt ein Maß für die Asymmetrie einer Verteilung dar.

Mit zunehmender Verstärkerwirkung (höherer Füllgrad, bzw. höher verstärkender Füllstoff) steigt der Mittelwert der dynamischen Verluststeifigkeit S'' ebenso an, siehe Tabellen 4 und 5. Bild 48 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Quotienten z und dem Mittelwert für S'' . Hierbei sind die Kurven aus den Bildern 45, rechts, und 47, rechts, ausgewertet. Auf diesen Zusammenhang soll an späterer Stelle noch einmal eingegangen werden.

Tabelle 5: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungskurven für die Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstofftypen nach den Gl.(36) und (39). Die Größe r^2 stellt den Korrelationskoeffizienten der Güte der Gauß-Anpassung dar.

	<i>absolut</i> (Gl. (36))			<i>normiert</i> (Gl.(39))	
S_0	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
N220	0,19640	0,02579	0,990	0,1314	0,992
N134	0,20880	0,02759	0,984	0,1323	0,991
N660	0,13950	0,02232	0,991	0,1601	0,992
N765	0,18730	0,02052	0,991	0,1096	0,995
BV3370	0,19190	0,02715	0,985	0,1417	0,990
S'	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
N220	0,7653	0,06304	0,969	0,08240	0,978
N134	0,8271	0,08240	0,978	0,07815	0,983
N660	0,4471	0,03029	0,992	0,06778	0,991
N765	0,4481	0,03037	0,992	0,06776	0,990
BV3370	0,8026	0,06483	0,973	0,08081	0,984
S''	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
N220	0,21600	0,019340	0,951	0,08973	0,974
N134	0,25060	0,021460	0,963	0,08565	0,983
N660	0,10440	0,007597	0,995	0,07259	0,987
N765	0,09963	0,007119	0,995	0,07124	0,996
BV3370	0,21450	0,018190	0,975	0,08465	0,987

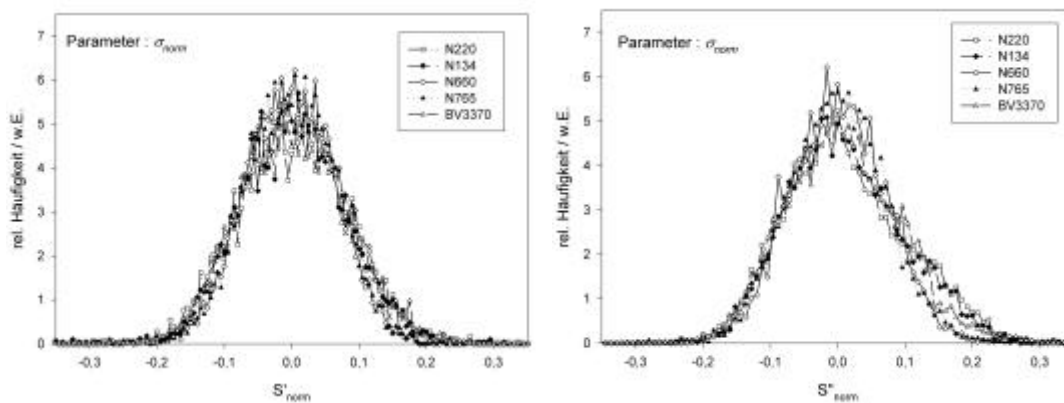


Bild 47: Normierte Verteilungskurven der dynamischen Steifigkeiten S' (links) und S'' (rechts) für Vulkanisate mit 50 phr an unterschiedlichen Füllstofftypen. Auf der rechten Seite der Verteilungskurven ist insbesondere beim S'' für die hochverstärkenden Füllstoffe (N134, N220, BV3370) ein Abweichen vom Gauß-Verhalten festzustellen.

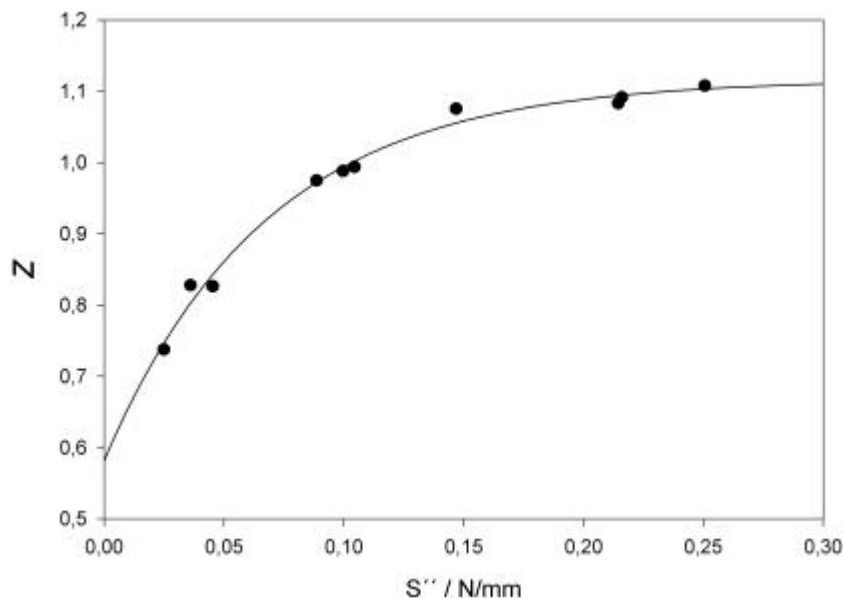


Bild 48: Zusammenhang zwischen dem Quotienten z gemäß Gl.(40) und dem Mittelwert der dynamischen Verluststeifigkeiten S''

Einfluß der Russeinmischzeit auf die Form der Verteilungskurven

Wie in den beiden vorherigen Abschnitten gezeigt werden konnte, liegen die Streuungen der dynamischen Steifigkeiten innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Fläche von 16 mm² bei etwa 7 – 9 %. Dies konnte sowohl für unterschiedliche Füllstoffmengen als auch Füllstofftypen festgestellt werden. Im vorliegenden Abschnitt soll der Einfluss der

Russeinmischzeit und zusätzlicher Homogenisierung auf dem Walzwerk bei gefüllten Vulkanisaten auf die Lage und Form der Verteilungskurven untersucht werden.

Hierbei wurden bei vorgegebener Rezeptur (siehe Anhang A2.1.2) fünf unterschiedliche Zeiten zum Einmischen des Russes N220 realisiert: 120 s, 180 s, 300 s, 480 s und 720 s. Eine weitere Variation findet dadurch statt, dass ein Teil der Proben nach dem Mischen einen weiteren Homogenisierungsprozess auf dem Walzwerk erfuhr. Der andere Teil wurde nach dem Mischen vor der Vulkanisation nicht mehr zusätzlich homogenisiert. Der vollständige Misch- und Homogenisierungsprozess ist detailliert im Anhang A2.2 angegeben.

Um einen Vergleich mit den Ergebnissen in den beiden vorherigen Abschnitten zu ermöglichen, wurden auch hier die gleichen Testprozeduren im Eindringexperiment verwendet: Rasterfläche $4 \times 4 \text{ mm}$, Rasterabstand $s = 50 \text{ mm}$, Eindringtiefe $h = 50 \text{ mm}$, Eindringgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mm/s}$, dynamische Amplitude $\Delta h = \pm 5 \text{ mm}$, Frequenz $f = 10 \text{ Hz}$, Anzahl der Datenpunkte $= 81 \times 81 = 6561$;

Bild 49 zeigt die Verteilungskurven der dynamischen Steifigkeiten für die unterschiedlichen Russeinmischzeiten. Im oberen Teil des Bildes sind die Resultate für die ungewalzten Proben dargestellt, unten die der gewalzten Proben. Die Zahlenwerte sind zusätzlich der Tabelle im Anhang A5 zu entnehmen. Wie zu erkennen, nehmen im Falle der ungewalzten Proben bis zur Mischdauer von 300 s die dynamischen Steifigkeiten S' und S'' ab. Durch den Walzprozess fallen die Steifigkeiten zusätzlich ab, wobei hier schließlich kein Einfluss der vorherigen Mischdauer mehr erkennbar ist. Bild 50 zeigt die Verläufe der Mittelwerte der dynamischen Speichersteifigkeiten S' mit / ohne Walzvorgang über der Russeinmischzeit (ausgefüllte Symbole). Zusätzlich sind im Bild die Verläufe für die Streuungen, bzw. die Breiten der normierten Kurven in % (nicht ausgefüllte Symbole) eingetragen. Bei den ungewalzten Proben ist ab einer Mischdauer von 300 s tendenziell ein Abfall von s_{norm} zu erkennen. Für die gewalzten Proben hingegen liegen die Breiten der normierten Verteilungskurven s_{norm} leicht unterhalb der ungewalzten Proben. Hier ist kein systematischer Zusammenhang mit der Mischdauer feststellbar.

Der Effekt des Erweichens der Vulkanisate durch ansteigende Mischdauer konnte anhand früherer Untersuchungen bereits gezeigt werden [BOD95]. Bild 51 zeigt den Verlauf des dynamischen Elastizitätsmoduls E' über der Russeinmischzeit. Die Messungen wurden an makroskopischen Streifenproben der Breite 4 mm und der Länge 30 mm durchgeführt (Vordehnung 10 %, Temperatur 70° C, dyn. Amplitude $\pm 0,5 \text{ %}$, Frequenz 10 Hz). Auch hier

ist ein Abfall mit steigender Mischdauer, bzw. durch den nachfolgenden Homogenisierungsprozess auf dem Walzwerk zu erkennen.

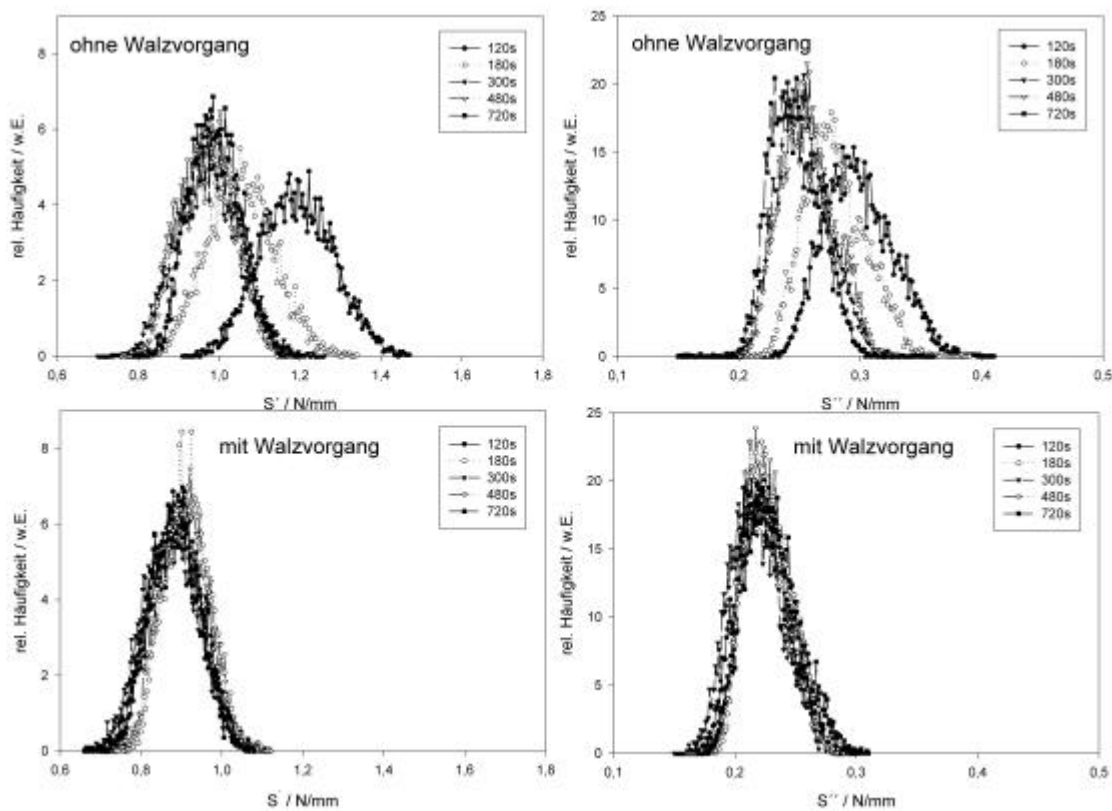


Bild 49: Verteilungskurven der dynamischen Steifigkeiten S' (links) und S'' (rechts) ohne (oben) und mit (unten) nachfolgendem Walzvorgang für unterschiedliche Russeinmischzeiten.

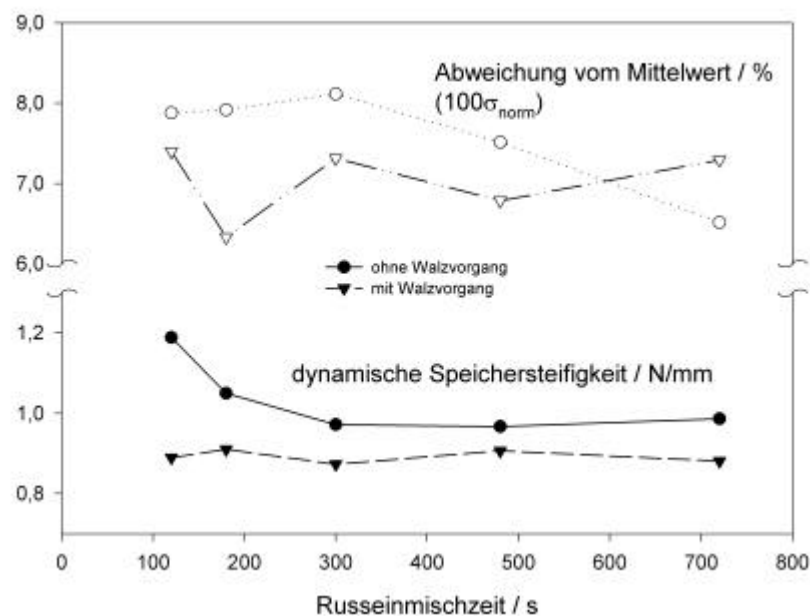


Bild 50: Dynamische Speichersteifigkeiten S' in N/mm und die Abweichungen vom Mittelwert in % mit und ohne Walzvorgang über der Russeinmischzeit.

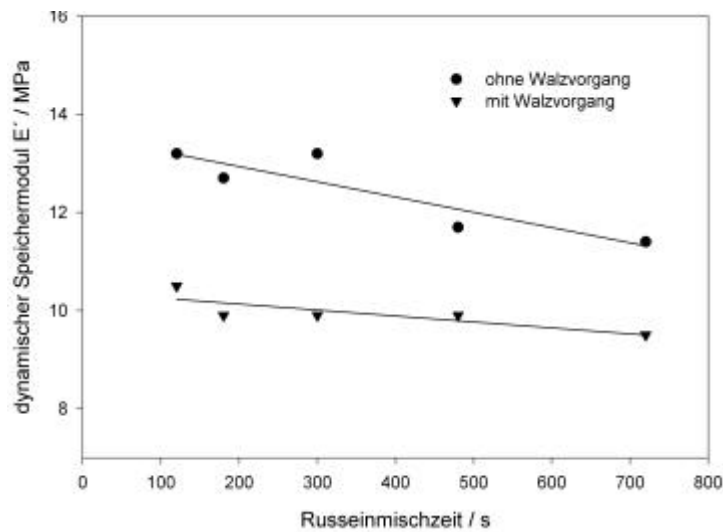


Bild 51: Der dynamische Speichermodul E' in MPa mit und ohne Walzvorgang über der Russeinmischzeit, ermittelt an Streifenproben.

Ein Vergleich der normierten Verteilungskurven der dynamischen Verluststeifigkeit S'' zeigt, dass auch hier wie in den beiden vorherigen Abschnitten ein asymmetrisches Abweichen vom Gaußschen Verhalten auftritt (Bild 52). Dies trifft unabhängig von der Mischdauer sowohl für die auf dem Walzwerk homogenisierten, als auch für die nicht homogenisierten Proben zu. Eine Auswertung der Asymmetrie dieser Verteilungen nach Gl.(40) liefert schließlich keinen Zusammenhang mit der Mischdauer, bzw. nachfolgender Homogenisierung.

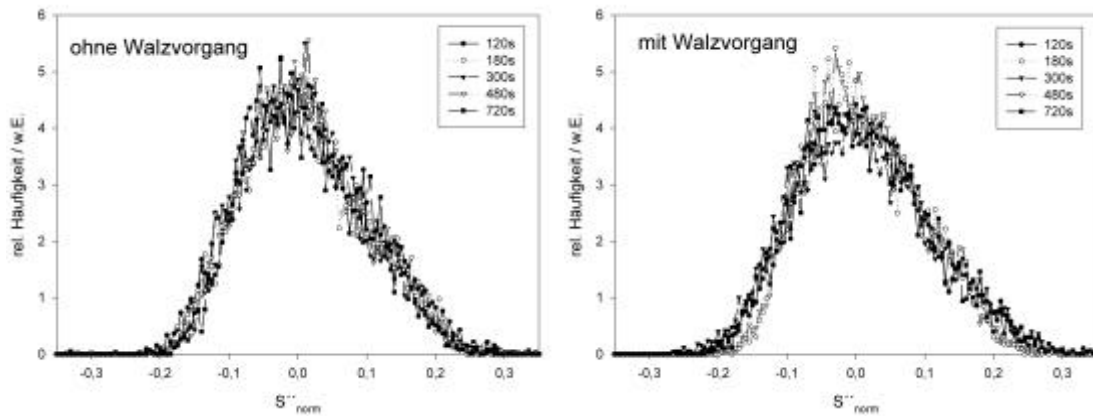


Bild 52: Normierte Verteilungskurven der dynamischen Verluststeifigkeiten S'' ohne (links) und mit (rechts) nachfolgendem Walzvorgang für unterschiedliche Russeinmischzeiten. Insbesondere auf der jeweils rechten Seite der Verteilungskurven ist ein asymmetrisches Abweichen von der Normalverteilung zu erkennen.

4.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Durch die in 2.4.3 aufgestellte Bedingung $s \geq h$ zwischen dem Rasterabstand s und der Eindringtiefe h ist die Unabhängigkeit benachbarter Messpunkte gewährleistet und die Voraussetzung für eine statistische Auswertung gegeben. Die Auswertung der Verteilungskurven mittels Gaußscher Normalverteilung erweist sich als geeignete Methode, füllstoffhaltige Vulkanisate zu untersuchen. Die Parameter Mittelwert m und Standardabweichung s der Steifigkeitsgrößen im Eindringexperiment bilden Russgehalt, Verstärkerwirkung und Einmischparameter ab. Nachdem sich zwei Proben mit dem gleichen Mittelwert schließlich prinzipiell noch in der Standardabweichung unterscheiden können, stellt diese grundsätzlich eine weitere Größe zur Charakterisierung von Vulkanisaten dar.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Normierungsverfahren angewendet, welches die Abweichungen der Werte vom Mittelwert darstellt. Dieses ist nicht zu verwechseln mit dem in der Statistik bekannten Standardisierungsverfahren, welches in jedem Falle auf die gleiche Kurve, die Gaußsche Glockenkurve führt [BRO99]. Das hier eingesetzte Normierungsverfahren führt auf eine Verteilungskurve, deren Form durch einen einzigen Parameter definiert ist, welcher aber aus der Kombination Mittelwert und Standardabweichung der Absolutverteilung resultiert. Dieser Parameter stellt die Streuung der Indentationswerte um den Mittelwert dar und wurde in der vorliegenden Arbeit s_{norm} genannt. Er kann als ein Maß für die Homogenität interpretiert werden.

Es konnte festgestellt werden, dass bei der Untersuchung der Proben mit unterschiedlicher Füllstoffmenge und unterschiedlichen Füllstofftypen mit ansteigenden Mittelwerten die Standardabweichungen ebenfalls zunehmen. Insbesondere im Falle der dynamischen Steifigkeiten besteht ein Zusammenhang zwischen m und s derart, dass die normierten Verteilungskurven in erster Näherung auf einer gemeinsamen Kurve liegen, welche sich durch den Parameter s_{norm} beschreiben lassen. Demnach streuen innerhalb des betrachteten Messfeldes die Steifigkeitswerte bei den betrachteten Proben in erster Näherung im selben Maße. Die Proben sind in diesem Sinne der Homogenität unabhängig vom Füllstoffgehalt und -typ auf dieser Größenskala vergleichbar. Es konnte eine Abweichung der dynamischen Steifigkeitswerte vom Mittelwert in der Größenordnung von etwa 7 – 9 % festgestellt werden. Ein Vergleich des Parameters s_{norm} für Proben mit hoch- und niederverstärkenden Füllstoffen zeigt, dass hochverstärkte Vulkanisate tendenziell zu etwas höheren s_{norm} -Werten neigen.

Die Streuung s_{norm} der quasistatischen Steifigkeitswerte liegen insgesamt höher und korrelieren mit der Steifigkeit der Probe. Es wird vermutet, dass dies durch Störeinflüsse wie z.B. mechanische Schwingungen, Temperaturschwankungen oder instabile Elektronik hervorgerufen wird, welche sich auf die Krafteindringkurve stärker auswirken als auf die Hysterese bei dynamischer Indentation. Derartige Störeinflüsse wirken sich bei weichen Proben deutlicher aus als bei härteren Proben. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 6 nochmals diskutiert.

Es ist bemerkenswert, dass die normierten Verteilungskurven der dynamischen Speichersteifigkeit der russgefüllten Proben in erster Näherung mit der Verteilung der ungefüllten Probe übereinstimmen, d.h. ungefüllte und russgefüllte Proben weisen im Rahmen der Genauigkeit bezüglich S' auf dieser Größenskala die gleiche Homogenität auf. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an ungefüllten Proben haben gezeigt, dass auf der μm -Skala Inhomogenitäten der Vernetzungsdichte auftreten können [HER98, ENG00, HER01a]. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass dies lokale Steifigkeitsunterschiede bewirkt. Die Verteilungsbreite der ungefüllten Probe ist demnach offenbar auf Vernetzungsinhomogenitäten zurückzuführen. Lokale Unterschiede der Vernetzungsdichte auf der Größenskala wie sie die Indentationsmessung detektiert, können selbst für füllstoffhaltige Proben auch mittels NMR-Bildgebung sichtbar gemacht werden [KUH94, BLÜ97]. Bei füllstoffhaltigen Proben allerdings müssen bei der Interpretation von lokalen Steifigkeitsunterschieden die Verteilungen von Füllstoffstrukturen mit berücksichtigt werden. Mit Hilfe von rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen im Reibungsmodus konnten an einer mit 10 phr russgefüllten Probe sowohl Aggregate kleiner als 1 μm , als auch Agglomerate in der Größe mehrerer μm abgebildet werden (Bild 44). Die sinusförmigen Messungen zur Bestimmung der dynamischen Steifigkeiten wurden bei einer Amplitude von $\pm 5 \mu\text{m}$ gemessen. Demnach können für zwei solche Messstellen unterschiedliche Steifigkeiten erwartet werden, die aus den lokal unterschiedlichen Füllstoffstrukturen resultieren. Insofern liefert die Beschaffenheit der Russstrukturen an unterschiedlichen Messstellen einen weiteren Beitrag zur Streuung der Indentationswerte um den Mittelwert. In diesem Sinne scheint die dynamische Eindringmethode sensitiv auf die Dichteverteilung der Füllstoffaggregate / bzw. -agglomerate auf der μm -Skala zu sein, wie in Bild 43, rechts, dargestellt.

Bild 46 liefert Hinweise auf eine noch allgemeinere Interpretation. Die Verteilungskurven der Proben mit unterschiedlichen Russtypen können zwischen die Kurven der Russmengenvariation eingereiht werden. Alle normierten Kurven der dynamischen

Speichersteifigkeit S' liegen in erster Näherung übereinander. Diese Eigenschaft ist durch das „Struktur-Konzentrations-Äquivalenzprinzip“ von Kraus erklärbar [KRA70, KRA71]. Hier wurde ein sogenanntes „effektives Füllervolumen“ postuliert, welches für die Verstärkungseigenschaften verantwortlich ist. Demnach kann mit einer geringeren Menge an höher verstärkendem Füllstoff die gleiche Eigenschaft erreicht werden wie mittels einer größeren Menge an nieder verstärkendem Füllstoff. In diesem Sinne scheint der Indentationsvorgang ein „effektives Füllervolumen“ abzubilden.

Payne führte 1963 den Begriff „Speicherelemente“ („storage elements“) für Füllstoffstrukturen ein, welche in der Lage sind, mechanische Energie zu speichern [PAY63b]. Durch Energieeintrag in ein solches System mittels sinusförmiger Deformation werden diese speicherfähigen Einheiten zerstört. Es konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der so definierten „Speicherelemente“ über dem Logarithmus der Deformationsenergie eine Gaußverteilung aufweisen. Auch diese Verteilung war unabhängig von Füllstoffmenge und Füllstofftyp. Da laut Paynes Definition die Anzahl der Speicherelemente mit dem dynamischen Speichermodul des Elastomeren korrelieren, der dynamische Speichermodul wiederum mit der dynamischen Speichersteifigkeit korreliert, scheint ebenso die Vorstellung zulässig, die Indentationsmethode bilde Füllstoffstrukturen im Sinne von Payne (= Anzahl der Speicherelemente im abgefragten Volumen) ab.

Der beim Payne-Effekt charakteristische Abfall des Speichermoduls geht einher mit einem Maximum des Verlustmoduls [PAY61, PAY62, PAY63a, PAY71]. Dies wird durch ein Aufbrechen der Füller-Füller-Kontakte interpretiert, wobei Energie zum Aufbrechen dieser Kontakte benötigt wird. Der Effekt tritt umso stärker in Erscheinung, je höher der Füllstoffanteil, bzw. je höher die verstärkende Wirkung des Füllstoffes ist. Anhand der normierten Verteilungskurven für die dynamische Verluststeifigkeit konnte gezeigt werden, dass die Anzahl, bzw. die relative Häufigkeit der Stellen, die lokal hohe mechanische Verluste liefern, mit dem Mittelwert der Verluststeifigkeit ansteigen. Dieser wiederum steigt mit der verstärkenden Wirkung des Füllers. Es konnte ein Abweichen der normierten S'' -Verteilungskurve von der Symmetrie einer Normalverteilung festgestellt werden. Diese Abweichung war derart, dass höher verstärkende Füllstoffe eine breitere Verteilung der Verluststeifigkeiten aufweisen. Es konnte darüber hinaus für diese Proben ein leicht erhöhter s_{norm} -Wert festgestellt werden. In diesem Sinne würden Vulkanisate mit höher verstärkenden Füllstoffen eine Tendenz zu höherer Inhomogenität zeigen. Dieser Zusammenhang ist schematisch in Bild 53 dargestellt.

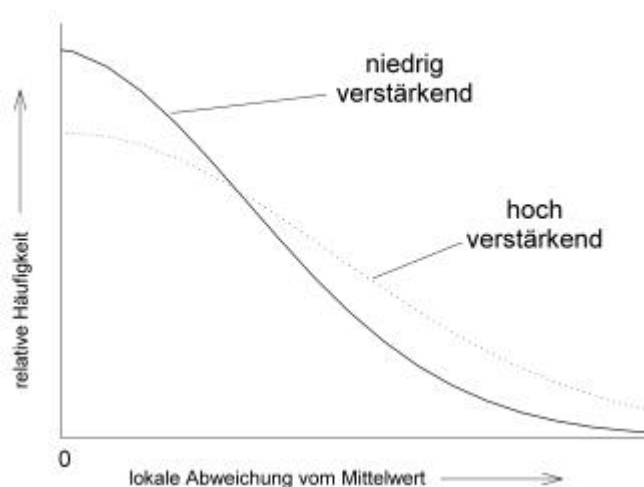


Bild 53: Schematische Darstellung der Verteilung der Steifigkeitswerte (insbesondere S'') für Vulkanisate mit hoch- und niederverstärkenden Füllstoffen

Aufgrund aller hier dargestellten Interpretationen ist der Rückschluss zulässig, dass die innerhalb eines Feldes gemessenen Steifigkeitswerte zum einen offenbar sowohl aus lokalen Vernetzungsinhomogenitäten resultieren, zum anderen aus lokalen Russstrukturen (bzw. Dichteverteilungen von Aggregaten bzw. Agglomeraten innerhalb des abgefragten Volumens). Ein Maß für den Einfluß des Füllstoffes auf die Inhomogenität könnte der Asymmetrieparameter z sein, der ein Abweichen der normierten S'' -Verteilungskurve von der Normalverteilung darstellt.

Mit ansteigender Russeinmischzeit fällt der Elastizitätsmodul der Vulkanisate und die Proben werden insgesamt „weicher“. Dies deckt sich mit Viskositätsmessungen oder Messungen im Zugversuch [BOD95]. Bis zu einer Grenze (im vorliegenden Fall 300 s) fallen auch die dynamischen Steifigkeiten im Mittel mit der Mischdauer, um dann auf einem konstanten Niveau zu bleiben. Dies wurde anhand des S' dargestellt. Ein zusätzlicher Homogenisierungsprozess auf dem Walzwerk reduziert sowohl den Elastizitätsmodul als auch die dynamischen Steifigkeiten im Mittel. Eine Abhängigkeit dieser Daten von der Russeinmischzeit konnte bei den nachträglich homogenisierten Proben nicht mehr festgestellt werden. Der Parameter s_{norm} für S' , welcher als ein Maß für die Homogenität herangezogen werden kann, zeigt bei den ungewalzten Proben tendenziell einen Abfall mit der Russeinmischzeit erst ab 300 s. Durch den zusätzlichen Homogenisierungsprozess auf dem Walzwerk fällt s_{norm} , d.h. die Breite der normierten Verteilungskurven für S' zusätzlich tendenziell ab. Es ist auch hier keine Abhängigkeit mehr von der Mischdauer zu erkennen.

Diese Abnahme ist allerdings nur durch die Gesamtheit aller Messungen festzustellen. Vereinzelt erhält man s_{norm} -Werte für die gewalzten Proben, die auf dem Niveau der ungewalzten Proben liegen. Dies zeigt, dass mit einer zusätzlichen Inhomogenität gerechnet werden muss, die eine Größenskala über der μm -Skala liegt. So sind weitere Inhomogenitäten auf der mm-Skala wahrscheinlich.

Der Mischprozess von russgefüllten Vulkanisaten wird i.A. in drei unterschiedliche Unterprozesse eingeteilt, die mehr oder weniger hintereinander ablaufen [FRI91, ALS94]:

- Benetzung der Russoberfläche mit Polymer [LEB01]
- Aufbrechen der Agglomerate zu Aggregaten [DAN52, BOO63a, BOO63b, BOO63c]
- Verteilung der Aggregate, Herstellen der Homogenität [DAN52, BOO63a, BOO63b, BOO63c]

In Schritt 1 findet der erste Kontakt zwischen Polymer und Russoberfläche statt, wobei der Füllstoff zu Beginn des Mischprozesses noch in geperelter Agglomeratstruktur vorliegt. Diese Agglomerate können mehrere hundert Mikrometer betragen, bzw. bis in den Millimeterbereich hineinreichen [LEB95]. Eine wichtige Funktion des Mischprozesses ist es, diese teilweise losen Agglomerate zu Aggregaten aufzubrechen, welche stabiler sind und schließlich auf der nm- bis μm -Skala zu suchen sind. So konnte gezeigt werden, dass Russstrukturen durch das Einmischen in Elastomere im Mittel kleiner, und die Aggregatgrößenverteilungen schmalere werden [HES73a]. Dies konnte auch durch einen verbesserten Mischprozess beobachtet werden [ALS94]. Große Russagglomerate in Vulkanisaten gelten als Fehlstellen, welche die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung herabsetzen. In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die beim Zugversuch eintragbare mechanische Arbeit von der Russeinmischzeit abhängt [BOD95]. So konnte ab einer Mischdauer von 300 s (ohne Walzvorgang) ein deutlicher Anstieg in der eintragbaren Arbeit (Integral unter der Spannungs-Dehnungskurve im Zugversuch) festgestellt werden. Ein Vergleich mit den hier angestellten Untersuchungen zeigt, dass ab dieser Mischdauer zwar die dynamische Speichersteifigkeit nicht mehr abnimmt, allerdings eine Tendenz zu verbesserter Homogenität zu erkennen ist (siehe Bild 54). Die Vermutung liegt demnach nahe, dass sich ein Aufbrechen der Fülleragglomerate in der Abnahme der Steifigkeit S' im Mittel abzeichnet, der Prozess der lokalen Aggregatsverteilung vor allem mit einer Abnahme an s_{norm} einhergeht, d.h. eine schmalere normierte Verteilungskurve zur Folge hat. Dies ist vermutlich auf die Dimension der hier verwendeten Messspitze zurückzuführen. So werden mit dieser möglicherweise Strukturen

auf der μm -Skala abgefragt, welche zwischen den hier erwähnten Agglomeraten und Aggregaten liegen.

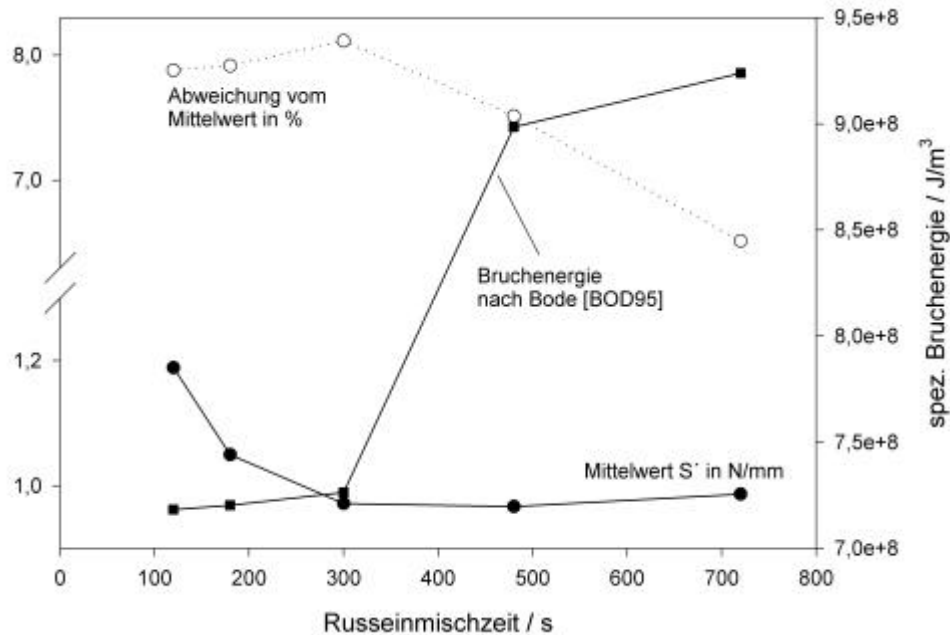


Bild 54: Zusammenhang zwischen dem Mittelwert der dynamischen Speichersteifigkeit S' , der Streuung derselben im betrachteten Messfeld von 16 mm^2 und der im Zugversuch nach Bode [BOD95] ermittelten spezifischen Bruchenergie des Vulkanisates mit der Einmischzeit des Russes (ohne nachfolgenden Walzprozess). Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einer Mischdauer von 300 s Änderungen in den dargestellten Eigenschaften auftreten. Es wird vermutet, dass vor der Mischzeit von 300 s vor allem ein Aufbrechen der Fülleragglomerate stattfindet, und anschließend vorzugsweise eine Verteilung der Aggregate erfolgt.

4.3 Mechanische Bildgebung

Bei der in Abschnitt 4.2 durchgeführten Untersuchung der Homogenität wurden die Verteilungskurven, bzw. die Streuung der Indentationswerte um den Mittelwert als ein Maß für die Homogenität interpretiert. Hierbei wurde die lokale Anordnung der Datenpunkte nicht berücksichtigt. Aufgrund der mittels PC automatisierten Abrasterung der Oberflächen eignet sich die hier beschriebene Indentationsmethode auch zur Bildgebung. Somit erhält man zusätzlich einen subjektiven Eindruck der Homogenität. Durch die Bildgebung der Indentationswerte und die Auswertung dieser mechanischen Bilder können weitere ergänzende Informationen über die Homogenität eines Systems gemacht werden. So können z.B. mittels Größenverteilungen, Abstandsverteilungen oder fraktalen Dimensionen von Strukturen die in einem Bild enthaltenen Informationen objektiviert werden. Im nächsten Abschnitt werden hierfür grundlegende Aspekte erläutert.

4.3.1 Grundsätzliches zur Bildgebung

Skalierung und Definition von Strukturen

Der Definition einer „Struktur“ kommt bei der Bildauswertung eine entscheidende Rolle zu. So können Form und Größe von Strukturen durch die Skalierung bei der Bildgebung beeinflusst werden. Eine gängige Methode zur Skalierung ist ein kontinuierlicher Schwarz-Weiß-Kontrast, der die betreffende physikalische Größe zwischen einer Unter- und Obergrenze (z.B. $m \pm 1s$) in unterschiedlichen Graustufen darstellt (siehe Bild 55). Eine weitere Möglichkeit stellt ein Schwarz-Weiß-Kontrast dar, wobei alle Stellen ab einer festgelegten Grenze schwarz eingefärbt werden. Bei der Darstellung von Steifigkeitsbildern kann diese Methode benutzt werden, um z.B. „härtere“ Stellen mit der Eigenschaft $S > m + s$ kenntlich zu machen.

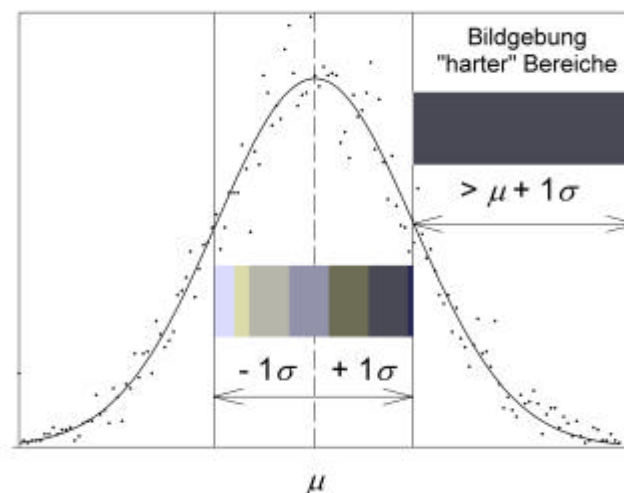


Bild 55: Prinzipielle Möglichkeiten der Skalierung bei der Bildgebung: Darstellung der häufigsten Werte in unterschiedlichen Grautönen, bzw. Darstellung der höheren Werte (= „härtere“ Bereiche bei Steifigkeitsbildern) im Schwarz-Weiß Kontrast.

Auswertemöglichkeiten der Bilder

Um den subjektiven Eindruck, den man von einem Bild bekommt, zu objektivieren, bieten sich unterschiedliche Auswertemethoden an. So können z.B. Häufigkeitsverteilungen der in Bild 56 dargestellten Charakteristika von Strukturen erstellt werden.

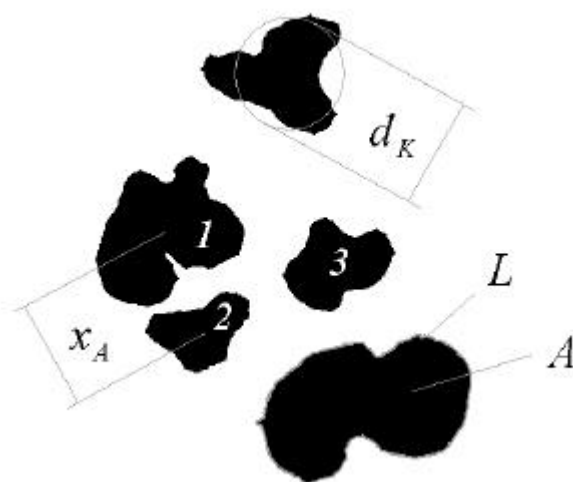


Bild 56: Definition verschiedener Charakteristika von Strukturen bei der Bildgebung. Zur Bedeutung der Symbole siehe Text.

Strukturgrößenverteilung:

Aus einer wie in Bild 55 dargestellten Verteilungskurve geht nicht hervor, inwieweit die „harten Stellen“ aus vielen kleinen, bzw. wenigen großen Stellen bestehen. Eine Häufigkeitsverteilung der Strukturflächen A gemäß Bild 56 liefert diese zusätzliche Information. Um einen ersten Eindruck über die entsprechenden Längen solcher Strukturen zu geben, kann alternativ hierzu eine Häufigkeitsverteilung der äquivalenten Kreisdurchmesser d_K für Strukturen mit der Fläche A angegeben werden, für die gilt:

$$d_K = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (41)$$

Strukturabstandsverteilung:

Die Strecke x_A stellt die Verbindung der Schwerpunkte zweier benachbarter Strukturen dar. Da die Schwerpunkte von Struktur 1 und 3 weiter auseinanderliegen als zwischen Struktur 1 und 2, sind letztere als „benachbarte Strukturen“ zu bezeichnen. Die Abstandsverteilung von x_A vermittelt somit einen Eindruck darüber, inwieweit die Strukturen über dem abgerasterten Messfeld gleichmäßig verteilt sind.

Auswertung der fraktalen Dimension:

Bei der Auswertung der fraktalen Dimension ist weder Größe noch Lage der Struktur entscheidend. Die fraktale Dimension ist eine Größe, welche die Form einer Struktur beschreibt. Ein charakteristisches Merkmal fraktaler Objekte ist ihre hohe Komplexität und zufällig erscheinende, wiederkehrende Muster (lat.: „fractus“ = „gebrochen“). Fraktale Objekte

können nicht durch die euklidische Geometrie mittels ganzzahligen Dimensionen beschrieben werden. Im euklidischen Raum ist die Dimension einer Geraden $D = 1$, die einer Fläche $D = 2$. Ein sehr komplexes Gebilde im Raum, welches zwischen einer Geraden und einer Fläche liegt, z.B. eine sehr irreguläre und mehrfach ihre Richtung ändernde Kurve, kann am besten mittels einer gebrochenen Dimension zwischen 1 und 2, einer sogenannten „fraktalen Dimension“ beschrieben werden [FED88]. Mandelbrot hat mittels dieser Vorstellung die Küstenlinien und Grenzen unterschiedlicher Länder untersucht und festgestellt, dass die fraktale Dimension ein Maß für die Komplexität einer solchen Grenze darstellt [MAN67].

Mathematische Fraktale, wie z.B. die Kochkurve bzw. die Sierpinski-Kurve sind auf jeder Längenskala exakt selbstähnlich, d.h. genau die selben Muster kehren auf jeder Längenskala wieder [FED88]. In der Natur vorkommende Fraktale werden „statistische Fraktale“ („random fractals“) genannt [REY93]. Demnach ist die Selbstähnlichkeit dieser Fraktale statistischer Natur und gilt für gewöhnlich nur über einen begrenzten Skalenbereich.

Um die fraktale Dimension der hier definierten Strukturen zu bestimmen, wird die Umfang-Flächen-Beziehung der Küstenlinie einer Struktur gemäß Mandelbrot benutzt:

$$L(d) = C d^{(1-D)} A(d)^{D/2} \quad (42)$$

wobei L den Umfang, und A die Fläche einer Struktur gemäß Bild 56 darstellen. Die Variable d ist die Maßstabslänge, mit welcher die Struktur vermessen wird. C stellt eine Konstante dar, D die fraktale Dimension.

Für $d \rightarrow 0$ folgt $L \rightarrow \infty$ und A strebt gegen seinen „echten“, von der Maßstabslänge unabhängigen Wert. Für ein selbstähnliches Objekt ist die fraktale Dimension D unabhängig von der Maßstabslänge d . Eine Bedingung für die Gültigkeit der Gl.(42) ist, dass die Maßstabslänge d klein genug gewählt wird, um die kleinste Charakteristik einer Struktur noch zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit ist d identisch mit der Schrittweite bei der automatisierten Rasterung (= Pixelgröße). Gemäß Gl.(42) ergibt sich durch die Steigung der Umfänge L über den Flächen A der Strukturen bei doppellogarithmischer Auftragung die fraktale Dimension D der Küstenlinie.

4.3.2 Anwendungsbeispiele auf Elastomeren

Vergleich unterschiedlicher Bildgebungen an einem ungefüllten

Naturkautschukvulkanisat

Die mechanische Bildgebung mittels Steifigkeitswerten steht weiteren Bildgebungsverfahren gegenüber wie z.B. unterschiedlichen Kontrastmöglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie, NMR-Bildgebung, FTIR-Mikroskopie oder optischen Verfahren und stellt zu diesen Methoden eine sinnvolle Ergänzung dar.

Anhand eines ungefüllten Naturkautschukvulkanisates (2/2 Schwefel / Beschleuniger, Rezeptur und Probenvorbereitung siehe Anhang A2) sollen optische und NMR-Bildgebung mit mechanischer Bildgebung verglichen werden. Bild 57, links oben, zeigt eine Photographie der Oberfläche der Probe (Bildausschnitt 16×16 mm). Wie bereits optisch zu erkennen, sind in der Probe vereinzelt dunkle Stellen vorhanden. Diese sind meist kreisähnlicher Struktur und liegen in der Größenordnung von einigen Millimetern. Anhand der Vernetzungsstudie des Naturkautschukvulkanisates in Abschnitt 3.2 konnte bereits eine Dunkelfärbung der (ungefüllten !) Vulkanisate mit ansteigender Vernetzungsdichte beobachtet werden. Demnach liegt der Schluss nahe, dass es sich bei den dunkleren Stellen um höhere Vernetzungsdichten handelt. NMR-Untersuchungen an Elastomeren unterschiedlicher Vernetzungsdichte konnten zeigen, dass die transversale Relaxationszeit T_2 mit letzterer korreliert [FÜL96a,b, EID96, HEU96, MEN97, KEL98, LEI99, BLÜ00]. Somit liefert das T_2 –gewichtete Spin-Echo-Bild (rechts oben) eine weitere Bestätigung dieser Annahme. Dunkle Stellen bedeuten hier niedrige T_2 –Werte, d.h. höhere Vernetzungsdichten.

Auf der im optischen Bild dargestellten Oberfläche wurden nun Indentationsmessungen durchgeführt. Hierbei wurden folgende Messparameter eingehalten:

Eindringtiefe $h = 64$ mm

Eindringgeschwindigkeit $v = 50$ mm/s

Dynamische Amplitude $\Delta h = \pm 5$ mm

Frequenz $f = 15$ Hz

Rasterabstand $s = 64$ mm

Die beiden unteren Bilder stellen die dynamischen Steifigkeiten S' (links) und S'' (rechts) dar (251×251 Pixel). Dunkle Stellen bedeuten auch hier höhere Steifigkeitswerte. Mit Hilfe der Korrelationen in Abschnitt 3.2 (Bild 20) können die dunklen Stellen ebenfalls höheren Vernetzungsdichten zugeordnet werden. Das Bild der dynamischen Verluststeifigkeit S'' zeigt einen Kontrast, welcher einerseits aus der Vernetzungsdichte, andererseits zusätzlich aus den dissipativen Eigenschaften der Oberfläche wie in Abschnitt 3.2.3 diskutiert wurde, resultiert. Da sich Naturkautschukvulkanisate allgemein durch niedrige Dämpfungseigenschaften auszeichnen, ist der Anteil der Eigenschaften, die durch die Wechselwirkung (Adhäsion, Reibung) mit der Oberfläche in die Messung mit einfließen, vermutlich relativ groß. Gemäß Bild 21 befindet sich die hier untersuchte Probe in der Nähe der 45° - Winkelhalbierenden mit einem Dämpfungsfaktor beim Indentationsversuch von etwa $\tan d_i \approx 0,019$ ($\tan d = 0,021$ für die herkömmliche Methode).

Bei einem direkten Vergleich der Bilder ist zu beachten, dass das optische Bild eine Aufnahme der unmittelbaren Oberfläche darstellt, während die Indentationswerte bei einer Eindringtiefe von 64 nm ermittelt wurden. Bei der Aufnahme der NMR-Abbildung hingegen stammen die Signale aus dem gesamten Querschnitt der insgesamt 2 mm dicken Probe.

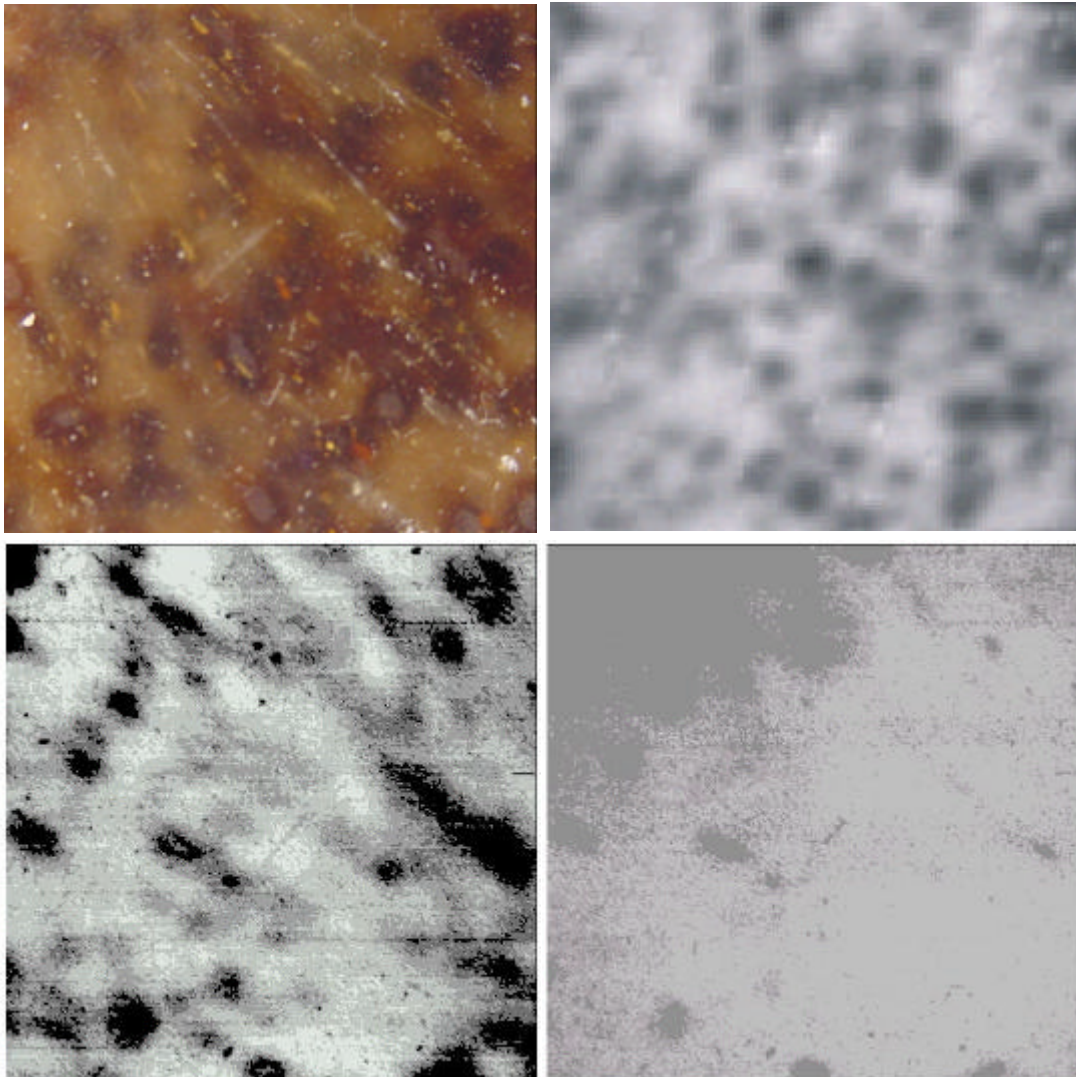


Bild 57: Vergleich der Photographie (links oben) der Oberfläche eines ungefüllten Naturkautschukvulkanisates mit NMR-Bildgebung (rechts oben) und Steifigkeitsbildern die aus der Indentationsmethode resultieren. Links unten: Darstellung der dynamischen Speichersteifigkeit S' , rechts unten: Darstellung der dynamischen Verluststeifigkeit S'' . Der Bildausschnitt beträgt jeweils 16×16 mm. Dunkle Stellen stehen für niedrige T_2 - Werte, bzw. hohe Steifigkeiten S' und S'' . Die Aufnahme des T_2 -gewichteten Spin-Echo-Bildes stammt von H. Kühn, RWTH Aachen [HER01e].

Mechanische Bildgebung an einem russgefüllten SBR-Vulkanisat

Während im vorigen Abschnitt ein ungefülltes Vulkanisat untersucht wurde, soll im folgenden die Oberfläche eines russgefülltes Vulkanisates mittel mechanischer Bildgebung dargestellt werden. Es handelt sich um ein mit 50 phr N220 gefülltes SBR Elastomer. Das Batch wurde nach dem Mischvorgang im Labormischer nicht zusätzlich auf dem Walzwerk homogenisiert (Rezeptur und Probenvorbereitung siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.2, Probe mit 720 s Russeinmischzeit). Somit erfolgte auch keine der späteren Probendicke angemessene Formgebung vor der Vulkanisation. Beim Vulkanisationsvorgang wurde das so beim Mischen entstandene Batch in die Vulkanisationsform (Probendicke der vulkanisierten Probe 2 mm) gegeben. Da durch den fehlenden Walzvorgang die unförmige Mischung erst in der Vulkanisationsform auf die Probendicke von 2 mm gebracht wurde, entstanden in der Fließphase der Vulkanisation beträchtliche Fließwege von einigen Millimetern um die Form vollständig auszufüllen. Die auf ihr Vernetzungsmaximum vulkanisierte Probe wurde anschließend mit folgenden Messparametern mittels Indentationsmethode untersucht:

Eindringtiefe $h = 50 \text{ mm}$

Eindringgeschwindigkeit $v = 50 \text{ mm/s}$

Dynamische Amplitude $\Delta h = \pm 5 \text{ mm}$

Frequenz $f = 10 \text{ Hz}$

Rasterabstand $s = 50 \text{ mm}$

Das abgerasterte Feld betrug in x - und y -Richtung jeweils 4 mm. Mit dem Rasterabstand von $s = 50 \text{ mm}$ ergibt sich somit eine Pixelzahl von 81×81 .

Bild 58 stellt die mechanischen Bilder der quasistatischen Steifigkeit S_0 , sowie die der dynamischen Steifigkeiten S' und S'' dar. Die Bilder sind gemäß der Bedingung in Bild 55 $S - s \leq S \leq S + s$ dargestellt, d.h. in Graustufen um den Mittelwert. Dunkle Stellen bedeuten jeweils hohe Steifigkeiten, wie beistehender Skala zu entnehmen. Es sind in allen Darstellungen ausgeprägte Strukturen in der Größenordnung einiger hundert Mikrometer zu erkennen. Vergleichbare Bilder konnten bereits anhand anderer russgefüllter Proben erkannt werden [UNS00c, UNS01]. Die durch die Steifigkeiten S_0 und S' dargestellten Bilder zeigen

teilweise in x -Richtung geordnete Strukturen. Es kann vermutet werden, dass diese durch den Fließvorgang beim Ausfüllen der Form vor der Vulkanisation zustande kommen.

Während in Bild 57 dunkle Stellen eindeutig höheren Vernetzungsdichten zugeordnet werden können, muss bei einer Interpretation der Steifigkeitswerte in Bild 58 sowohl von einer Variation der lokalen Vernetzungsdichte, aber auch einer Variation des lokalen Füllervolumens ausgegangen werden. Im Sinne der Interpretation der Steifigkeitswerte aus Abschnitt 4.2.3 sind beide Einflüsse auf die Indentationswerte nicht eindeutig von einander zu trennen. Durch die ergänzende Anwendung der Rasterkraftmikroskopie soll im nächsten Abschnitt ein Bezug zwischen den Russstrukturen auf mikroskopischer Ebene und den durch die Indentationsmethode erfassten Strukturen hergestellt werden.

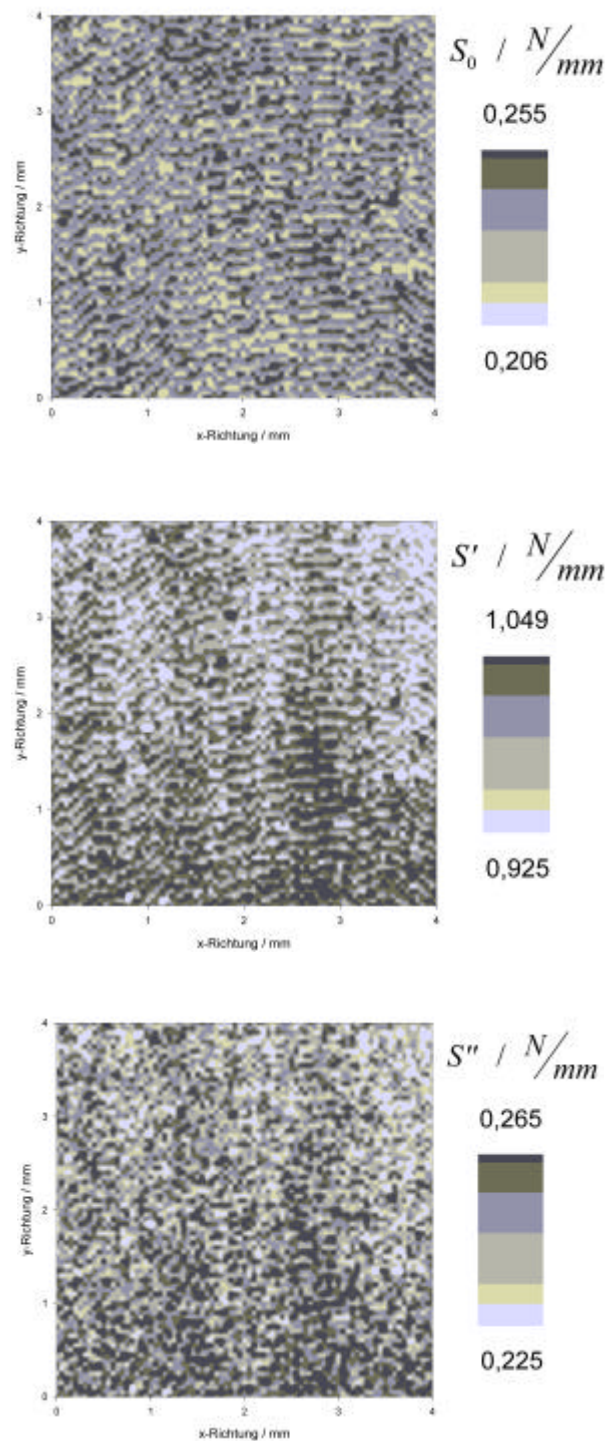


Bild 58: Mechanische Bildgebung auf der Oberfläche eines mit 50 phr N220 russgefüllten SBR Vulkanisates. Dargestellt sind die quasistatische Steifigkeit S_0 , sowie die dynamischen Steifigkeiten S' und S'' . Hohe Steifigkeiten sind jeweils dunkel dargestellt.

4.3.3 Mechanische Bildgebung auf unterschiedlichen Skalen eines russgefüllten Vulkanisates

Im vorliegenden Abschnitt soll ein mit 50 phr N220 gefülltes SBR-Vulkanisat (Rezeptur Anhang A2.1.2) mittels Indentationsmethoden auf unterschiedlichen Skalen untersucht werden [HER01c]. Hierbei wird zur Ergänzung der hier vorgestellten Methode die Rasterkraftmikroskopie [BIN86] herangezogen, welche prinzipiell dazu geeignet ist, den betrachteten Skalenbereich bis hin auf die Größenskala der Russprimärpartikel zu erweitern [ROS96, ROS97]. Somit wird anhand von Indentationsmethoden ein Längenbereich von mehreren Dekaden durchschritten. Um zu verdeutlichen, in welcher Struktur der Füller bei der jeweiligen Skala zu erwarten ist, soll hier zunächst kurz auf die Morphologie von Russ in Elastomeren eingegangen werden.

Morphologie von Russ in Elastomeren

Russe, welche zur Verstärkung von Elastomeren zum Einsatz kommen, bestehen aus kugelförmigen Partikeln, die ihrerseits aus graphitartigen Schichten im Abstand von einigen Angström aufgebaut sind [KRA65, DON76, NIE94]. Bilder mittels hochauflösender Rastertunnelmikroskopie zeigen die geordnete Struktur dieser Kohlenstoff-Kristallschichten [DON92, HES94, GÖR99]. Die Durchmesser der Primärpartikel liegen je nach Russtyp zwischen 100 und ein paar tausend Angström [WOL87, HER92, HES94]. Je kleiner das Primärpartikel, desto höher ist die verstärkende Wirkung [PAT90]. Die Primärpartikel lagern sich zu Aggregaten zusammen, welche eine typische Größenordnung von etwa 50 - 500 nm besitzen [HER92, HES94, PAT90, HES73a,b, ALS94, MAA94]. In Abhängigkeit vom Mischprozess (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.3) sind die Aggregate in der Lage, sich zu sogenannten Agglomeraten zu formieren, deren Längsachsen typischerweise zwischen 10 und 10^3 nm liegen [LEB95]. Frühe Arbeiten von Payne führen auf die Existenz von Füller-Füller-Kontakten [PAY61] und es gibt ebenso Hinweise darauf, dass Russe in Elastomeren in der Lage sind, Agglomerat-Netzwerke zu bilden, die wie ein Gerüst eine gesamte Elastomerprobe durchziehen [KRA84, WAN93, GER94]. Ab einer gewissen Russmenge wird ein Perkollationsnetzwerk erwartet [KLÜ97]. Die Formation eines solchen kann durch Dielektrizitätsmessungen experimentell nachgewiesen werden [OFA00].

Bereits Mitte des letzten Jahrhunderts wurde mit Hilfe von Elektronenmikroskopie die Russdispersion in Elastomeren untersucht [ARD40, SWE58a, SWE58b] und Zusammenhänge zwischen der Dispersion des Füllstoffes und mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate konnten erkannt werden [BOO63a,b,c]. Eine in letzter Zeit häufig eingesetzte Methode zur Füllstoffcharakterisierung stellt die fraktale Analyse dar [GER91, GER92, HER92], siehe hierzu auch Abschnitt 4.3.1. Es konnte gezeigt werden, dass die fraktale Dimension D der Füllstoffaggregate für unterschiedliche Russtypen variiert und erste Hinweise hinsichtlich der Verstärkereigenschaften des Russes gibt. So konnte gezeigt werden, dass D der Aggregate mit den mechanischen Eigenschaften des makroskopischen Systems, z.B. mit dem Elastizitätsmodul korreliert [HER92]. Es stellt sich die Frage nach dem Zusammenhang zwischen mikroskopischer Erscheinungsform und deren mechanische Auswirkung auf das makroskopische System. In diesem Sinne sollen die nachfolgenden Indentationsversuche mit mechanischer Bildgebung von der Mikro- bis zur Makroskala zur Klärung dieser Frage beitragen.

Messungen mittels unterschiedlicher Indentationsmethoden

Die in dieser Untersuchung eingesetzten Indentationsmethoden bestehen einerseits aus AFM-Messungen im Pulsed Force Mode (PFM) [ROS96, ROS97] und Layered Imaging Mode (LIM) [JOB94, HER01a], andererseits aus Messungen mittels dynamischer Indentation (DIM) mit der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Methode. Bei letzterer Methode kann zwischen konstantem Weg- (CDM) und konstantem Kraftmodus (CFM) unterschieden werden, wie in Abschnitt 2.4.3 dargestellt. Während bei den DIM-Methoden an jeder Messstelle die Kraft direkt gemessen werden kann, werden bei den AFM-Methoden zur Eindringkraft proportionale Signale detektiert. In jedem Falle sind Bilder erhältlich, welche die lokalen Steifigkeiten als Kontrast nutzen, sogenannte Steifigkeitsbilder.

Bei der Rasterkraftmikroskopie liegen die Eindringtiefen der Messspitze bei einigen hundert Nanometern, je nach Steifigkeit der untersuchten Messstellen und Steifigkeiten der verwendeten Cantilever [HER01a]. Im Falle der AFM_{PFM}-Untersuchung liegt das abgerasterte Messfeld bei $3 \times 3 \mu\text{m}$, bei den AFM_{LIM}-Untersuchungen bei $50 \times 50 \mu\text{m}$.

Bei der DIM_{CFM}-Methode wird eine Vorkraft von 2 mN eingehalten. Dies bedeutet für die vorliegende Probe eine Eindringung von etwa $10 \mu\text{m}$. Die dynamische Amplitude beträgt $\pm 3 \mu\text{m}$ bei einer Frequenz von 15 Hz. Die DIM_{CDM}-Methode arbeitet im vorliegenden Fall bei

einer Eindringtiefe von $50 \mu\text{m}$ mit einer dynamischen Amplitude von $\pm 5 \mu\text{m}$ bei einer Frequenz von 10 Hz. Das abgerasterte Messfeld beträgt bei den DIM-Untersuchungen jeweils $4000 \times 4000 \mu\text{m}$.

Die Steifigkeitsbilder werden gemäß Bild 55 im Schwarz-Weiß Kontrast dargestellt, wobei die schwarzen Stellen die Bereiche mit hohen Steifigkeitswerten S_{hart} gemäß der Vereinbarung

$$S_{\text{hart}} > \bar{S} + s \quad (43)$$

repräsentieren. $\bar{S}$ stellt die mittlere Steifigkeit der Gesamtheit aller erhaltenen Werte im Messfeld dar, s die zugehörige Standardabweichung.

Bild 59 zeigt die mechanischen Steifigkeitsbilder für die unterschiedlichen Längenskalen. Die Anzahl der Pixel beträgt jeweils 200×200 in x - und y -Richtung für jedes Bild. Die Steifigkeiten an den schwarzen Stellen genügen der Bedingung (43). Diese Bereiche werden gemäß den Gl.(41) und (42) für alle Bilder ausgewertet. Es werden für jeden Skalenbereich genug Bilder zur Auswertung von jeweils mindestens 500 Strukturen erstellt. Die Häufigkeitsverteilungen der äquivalenten Kreisdurchmesser d_K der Strukturen für die jeweilige Methode sind in Bild 60 dargestellt. Bild 61 zeigt die doppellogarithmische Auftragung der Strukturumfänge L zu den jeweiligen Strukturflächen A . Um einen Bezug zur Russmorphologie herzustellen, sind im Bild die jeweiligen Russstrukturen gemäß Literaturangaben, sowie die jeweils in Bild 60 am häufigsten vorkommenden äquivalenten Kreisdurchmesser d_K (unterer Bildrand) eingezeichnet. Die fraktalen Dimensionen, sowie die Korrelationskoeffizienten der Anpassungen sind in Bild 61 ebenso angegeben.

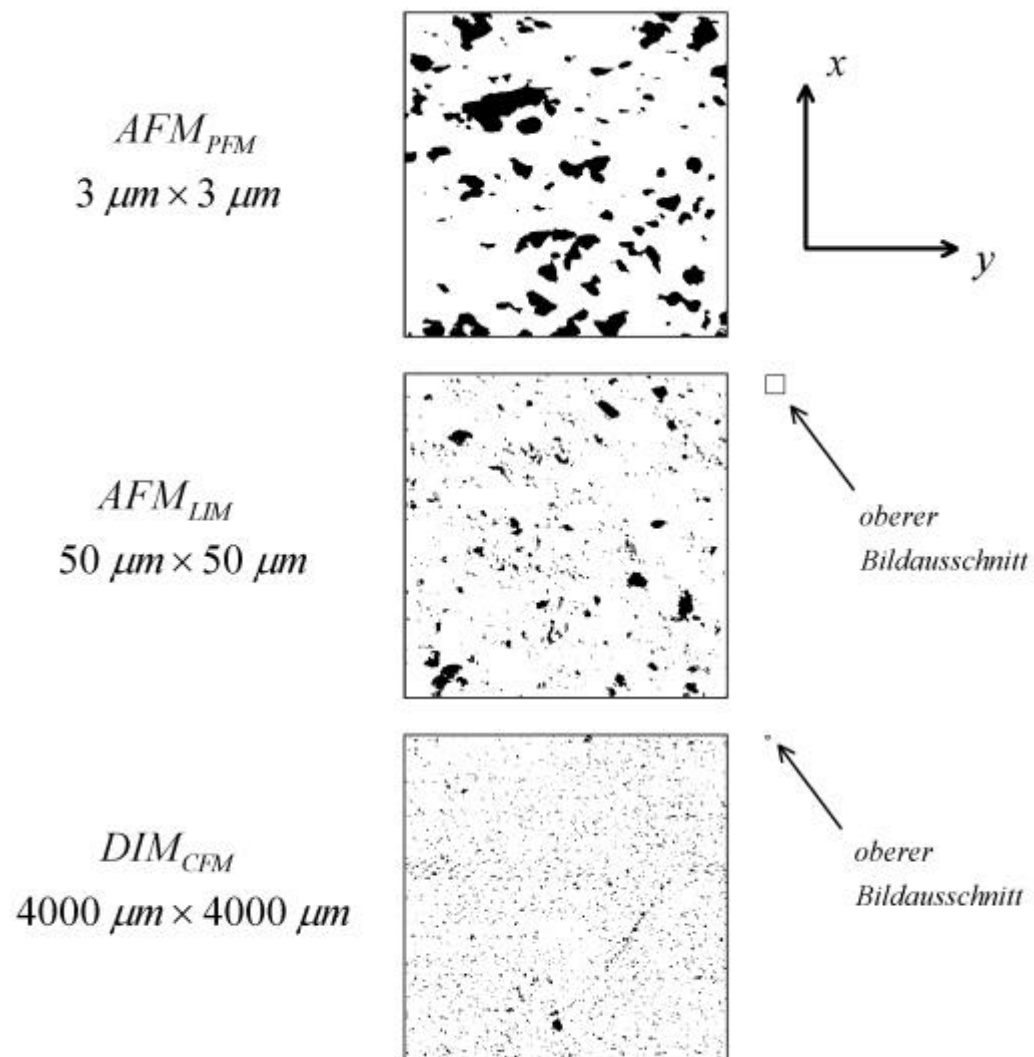


Bild 59: Mechanische Steifigkeitsbilder auf der Oberfläche eines mit 50 phr N220 gefüllten SBR auf unterschiedlichen Längenskalen. Die Pixelzahl beträgt in jedem Falle 200×200 . Die Steifigkeiten der schwarz eingefärbten Bereiche sind höher als der Mittelwert plus Standardabweichung des jeweiligen Gesamtbildes (Bedingung (43)).

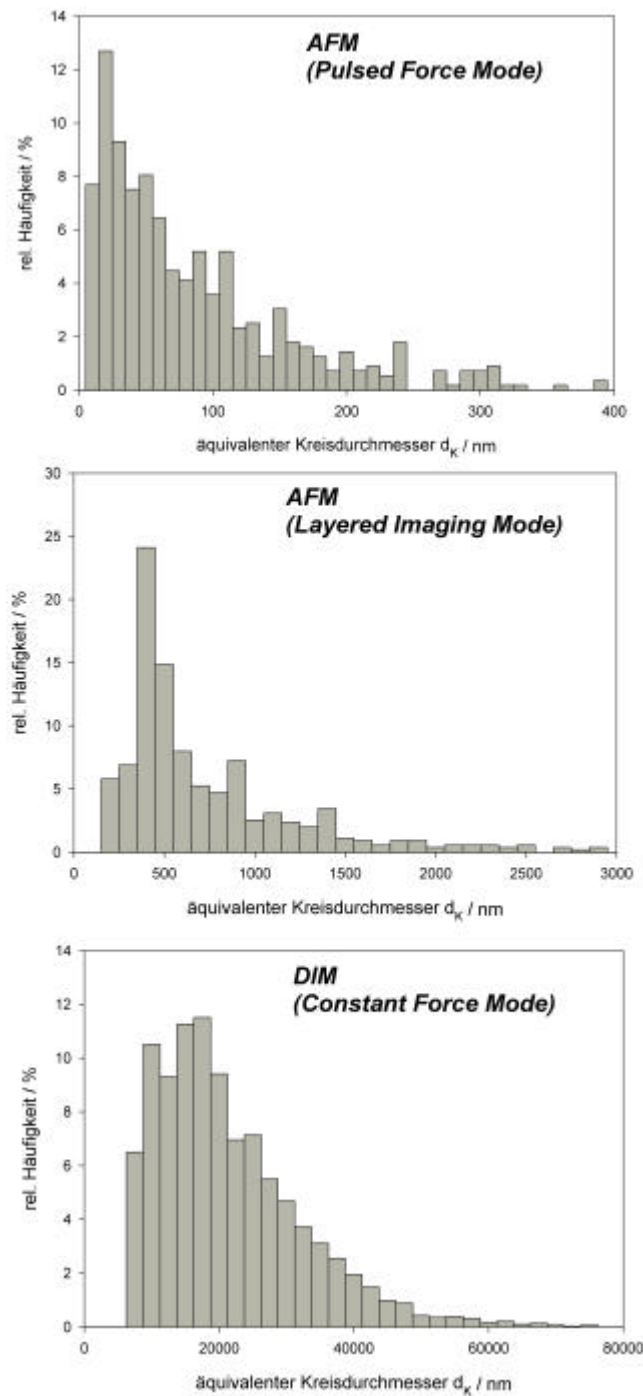


Bild 60: Häufigkeitsverteilungen der äquivalenten Kreisdurchmesser der „härteren“ Bereiche aus den Darstellungen in Bild 59 für jede Längenskala. Jede Verteilung resultiert aus mindestens 500 ausgewerteten Strukturen.

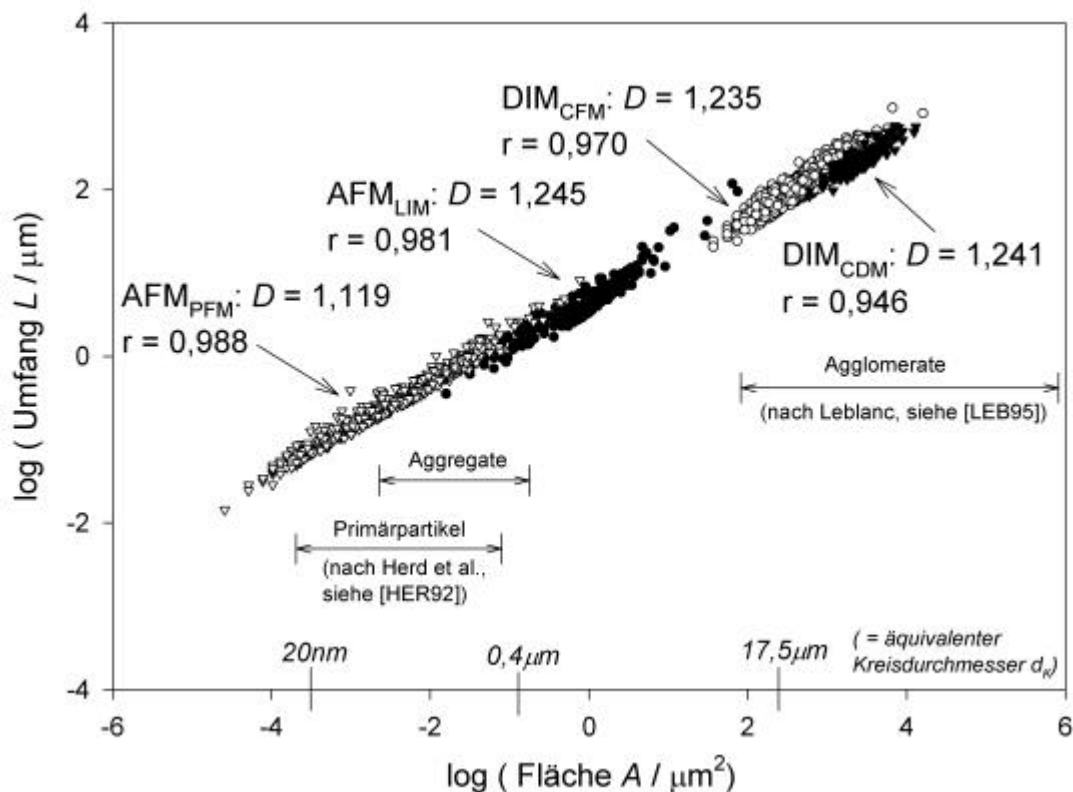


Bild 61: Doppellogarithmische Auftragung der in Bild 59 dargestellten Strukturen. Die fraktalen Dimensionen D für die jeweiligen Methoden sind im Bild angegeben. Die zugehörige Lage der unterschiedlichen Russstrukturen gemäß Literaturangaben, sowie die jeweilig am häufigsten vorkommenden äquivalenten Kreisdurchmesser d_K sind ebenfalls eingezeichnet. Die Größe r stellt den Korrelationskoeffizienten der Anpassungen nach Gl.(42) dar.

4.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die mechanische Bildgebung von Elastomeroberflächen mittels Indentationsmethode erweist sich als sinnvolle Untersuchungsmethode. Während in Abschnitt 4.2 die Homogenität von Elastomeren mittels Verteilungskurven und statistischer Auswerteverfahren interpretiert wurde, erfolgt mittels Bildgebung eine lokale Zuordnung der Steifigkeitswerte. Hierdurch wird ein weiterer, subjektiver Eindruck der Homogenität vermittelt. Objektivieren lässt sich die in einem Bild enthaltene Information mittels Auswertung der Form der Strukturen und deren Größenverteilung.

An einem ungefüllten NR-Vulkanisat konnten mittels dynamischer Indentation und anhand vergleichender NMR-Messungen Vernetzungsdichteunterschiede im Millimetermaßstab festgestellt werden. Bei einem russgefüllten SBR-Vulkanisat konnten im Mikrometer- bis

Millimeterbereich Strukturen erkannt werden, die sich in ihrer dynamischen Steifigkeit von ihrer Umgebung abheben. Dies wurde durch die spezielle Probenvorbereitung auf Fließvorgänge während der Formgebung unmittelbar vor der Vulkanisation zurückgeführt. Ein letzter Rückschluss, inwieweit es sich dabei um Vernetzungs- bzw. Füllstoffinhomogenitäten handelt, ist nicht möglich.

Anhand eines russgefüllten Elastomeren wurden Untersuchungen auf unterschiedlichen Skalen durchgeführt. Hierbei wurden begleitend zur dynamischen Indentation wie in Abschnitt 2.4.3 dargestellt (CDM, bzw. CFM) zusätzliche AFM-Indentationsuntersuchungen angestellt. Diese Untersuchungen sind ebenso dynamischer Art und erweitern die Skala bis auf den Bereich der Russpartikel, bzw. -aggregate. Für alle Skalen wurden die harten Bereiche ausgewertet, welche als „mechanisch wirksame Einheiten“ interpretiert werden können. Eine Auswertung der äquivalenten Kreisdurchmesser dieser Einheiten ergibt Verteilungskurven, deren Form an Aggregatverteilungen von Füllstoffen erinnert, wie sie bereits zahlreich über unterschiedliche mikroskopische Methoden ermittelt wurden [HER92, HES94, PAT90, HES73a,b, ALS94, MAA94]. Es scheint daher vernünftig, anzunehmen, dass diese mechanisch wirksamen Einheiten aus Russstrukturen resultieren. So konnte anhand AFM-Untersuchungen im Pulsed Force Mode bereits gezeigt werden, dass dieser Russpartikel, bzw. -aggregate aufgrund der höheren Steifigkeit im Vergleich zur Matrix abbildet [ROS96, ROS97a,b]. Bei der AFM_{PFM}-Untersuchung (Bild 60, oben) kann der erste Peak bei einem äquivalenten Kreisdurchmesser von $d_k = 20$ nm festgestellt werden. Dies stimmt überein mit dem Durchmesser der Russpartikel des verwendeten Russes N220 [HER92, HES94, ZER92]. Mittels TEM-Untersuchungen konnte von Hess und Mitarbeitern ein mittlerer Aggregatdurchmesser von 158 nm für N220 festgestellt werden [HES94]. Anhand von AFM-Untersuchungen an füllstoffhaltigen Elastomeren konnten von Trifonova-van Haeringen und Mitarbeitern bimodale Größenverteilungskurven festgestellt werden [TRI99]. Der Schluss liegt nahe, dass die weiteren Peaks bei der AFM_{PFM}-Untersuchung in Bild 60, oben, aus Aggregatbildung der Partikel resultieren.

Bei der AFM_{LIM}-Untersuchung kann der häufigste äquivalente Kreisdurchmesser bei $d_k = 400$ nm detektiert werden. Nachdem die Eindringtiefen bei der AFM_{PFM}-Untersuchung etwa zwischen 100 und 400 nm liegen, werden bei der AFM_{LIM} die Aggregatstrukturen abgefragt, welche in Bild 60, oben dargestellt sind. Die lokale Steifigkeit resultiert hier aus der Größe, bzw. der Häufigkeit der Füllstoffcluster dieser Skala.

Mit der DIM_{CFM} -Untersuchung schließlich wird eine weitere Größenordnung der Füllstoffcluster abgefragt. Bei dieser Methode wurde eine dynamische Amplitude von $\pm 3 \text{ nm}$ verwendet, somit sind die Indentationswerte sensitiv auf die Größen, bzw. Häufigkeiten der darunterliegenden Strukturen, wie sie in Bild 60, Mitte, dargestellt sind. Somit kann ein weiteres Mal der Rückschluss gezogen werden, die Indentationsmethode sei auf die Häufigkeit der Füllstoffstrukturen sensitiv und stelle somit eine Art Dichteverteilung der Aggregate, bzw. Agglomerate dar.

Die Auswertung der Umfänge L und Flächen A der jeweils in Bild 59 dargestellten Strukturen führen auf die doppellogarithmische Darstellung in Bild 61. Man erhält für jede Untersuchung eine lineare Beziehung, wobei aus den Steigungen die fraktale Dimension D für jede Skala ermittelt werden kann. Mit der Gesamtheit aller in den Untersuchungen detektierten Strukturen kann ein Bereich von etwa 20 nm bis hin zu mehreren hundert Mikrometern abgedeckt werden. Zur einfachen Zuordnung sind Füllstoffstrukturen gemäß Literatur im Bild 61 mit eingezeichnet. Die fraktalen Dimensionen und die Korrelationskoeffizienten r der Anpassung gemäß Gl.(42) sind ebenso mit dargestellt. Für die AFM_{PFM} -Untersuchung erhält man eine fraktale Dimension von $D_{\text{AFMPFM}} = 1,119$, für die AFM_{LIM} -Untersuchung erhält man einen höheren Wert $D_{\text{AFMLIM}} = 1,245$. Im Rahmen der Genauigkeit erhält man zu letzterem vergleichbare Werte für die dynamische Indentationsmethode: $D_{\text{DIMCFM}} = 1,235$; $D_{\text{DIMCDM}} = 1,241$. Gerspacher und Mitarbeiter fanden mittels TEM-Aufnahmen an Russaggregaten von N220 eine fraktale Dimension $D = 1,279$ mit einem Vertrauensintervall von 95 % für $D = 1,24 - 1,32$ [GER91, GER92]. Hierbei wurde bei der Ermittlung der fraktalen Dimension ebenso die Umfang-Flächen-Beziehung nach Mandelbrot verwendet. Weiterhin konnte, ebenfalls anhand TEM-Untersuchungen, von Hess und Mitarbeitern gezeigt werden, dass die Aggregatform, und somit D der Aggregate innerhalb eines Russtypes variieren [HER92]. So konnte für den Russ N220 folgende fraktale Dimensionen ermittelt werden: $D = 1,15$ für ellipsoidale Aggregate, $D = 1,29$ für linearförmige und $D = 1,32$ für verzweigte Aggregate. Vergleicht man die fraktalen Dimensionen, welche hier mittels Indentationsmethoden an den sogenannten „mechanisch wirksamen Einheiten“ von SBR mit 50 phr N220 ermittelt wurden, so kann im Rahmen der Genauigkeit eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten festgestellt werden.

Allerdings scheint durch die Russpartikel eine Grenze bei der statistischen Selbstähnlichkeit gegeben. Für ein fiktives Aggregat konnte von Kaye gezeigt werden, dass ein diskontinuierlicher Übergang erreicht wird, wenn einzelne Russpartikel betrachtet werden,

welche in ihrer Gesamtheit ein Aggregat bilden [KAY78]. Es wurde eine Änderung der fraktalen Dimension vorhergesagt. Dies konnte später durch Flook anhand eines echten Russaggregatprofiles verifiziert werden [FLO78]. Hier konnte beim Übergang von Partikel zu Aggregat eine Änderung der fraktalen Dimension von $D = 1,07$ auf $D = 1,37$ gefunden werden. Dieser Übergang vom Primärpartikel zum Aggregat scheint sich durch die niedrigere fraktale Dimension $D_{\text{AFMPFM}} = 1,119$ abzuzeichnen, welche deutlich kleiner ist, als die durch die übrigen Indentationsmethoden ermittelten fraktalen Dimensionen.

Insgesamt kann man feststellen, dass die hier ermittelten fraktalen Dimensionen in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten liegen. Darüber hinaus wird hier angenommen, dass ausschließlich die jeweiligen Russstrukturen lokal höhere Steifigkeiten verursachen. Abweichungen von dieser Vorstellung können dadurch entstehen, dass lokale Vernetzungsdichteunterschiede die lokalen Steifigkeiten ebenso beeinflussen. So können mittels AFM-Untersuchungen an ungefüllten Vulkanisaten [HER01a, ENG00] und NMR-Imaging [KUH94, BLÜ97] lokale Vernetzungsinhomogenitäten an Elastomeren festgestellt werden.

Die Gültigkeit der fraktalen Dimension über einen so großen Bereich von mehreren Dekaden, beginnend bei einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren hundert Mikrometern wirft die Frage nach einem Prinzip der Organisation von Russstrukturen auf. Im Sinne von Mandelbrot zeigen die mechanisch wirksamen Einheiten das Prinzip der Selbstähnlichkeit [MAN67]. Offenbar scheint die Formation von Primärpartikeln zu Aggregaten dem gleichen Prinzip zu folgen, wie die Formation der Aggregate zu Agglomeraten. Um dieses Prinzip zu beschreiben, wurden neuerdings interessante Modelle entwickelt [KIL97]. Ein weiterer Versuch, einen solchen Prozess durch diffusionsgesteuerte Aggregation zu beschreiben, wurde durch Kolb beschrieben [KOL86]. In seinem Modell erfolgen reversible Aggregation und Wiederaufbrechen der Aggregate unabhängig voneinander mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Im Gleichgewichtszustand ist die mittlere Aggregatgröße, bzw. eine Aggregatgrößenverteilung gegeben. Diese Aggregatgrößenverteilung zeigt keine Gauß-Verteilung, sondern eine nach rechts verschobene Verteilung, ähnlich wie sie in Bild 60 für die unterschiedlichen Indentationsmethoden dargestellt ist. Kolb konnte darüber hinaus zeigen, dass diese Verteilungskurven ein Skalenverhalten zeigen und für unterschiedliche Längenskalen die gleiche Form besitzen. Durch unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten eines Clusters in Kolbs Modell kann die fraktale Dimension des Systems variiert werden.

Bild 62 zeigt die Größenverteilung unterschiedlicher Russeinheiten. Links ist die Verteilung des Primärpartikeldurchmessers von N115 Russ gemäß TEM-Aufnahmen dargestellt [WOL87]. Rechts sind Aggregatlängen des Russes N220, ebenfalls gemessen mittels Rasterelektronenmikroskopie gezeigt [HES73a]. Die Form der mittels Elektronenmikroskopie erhaltenen Verteilungen unterschiedlicher Russeinheiten (Primärpartikel, Aggregate) erinnert an die Häufigkeitsverteilungen der äquivalenten Kreisdurchmesser der mechanisch wirksamen Einheiten auf unterschiedlichen Skalen in Bild 60. Die Vermutung liegt ein weiteres Mal nahe, dass die hier verwendeten Indentationsmethoden die mechanische Auswirkung der Russeinheiten auf der jeweiligen Skala darstellen. Darüber hinaus scheint Kolbs Modell eine gute Näherung für die Beschreibung der Formation von Russ auf unterschiedlichen Skalen darzustellen.

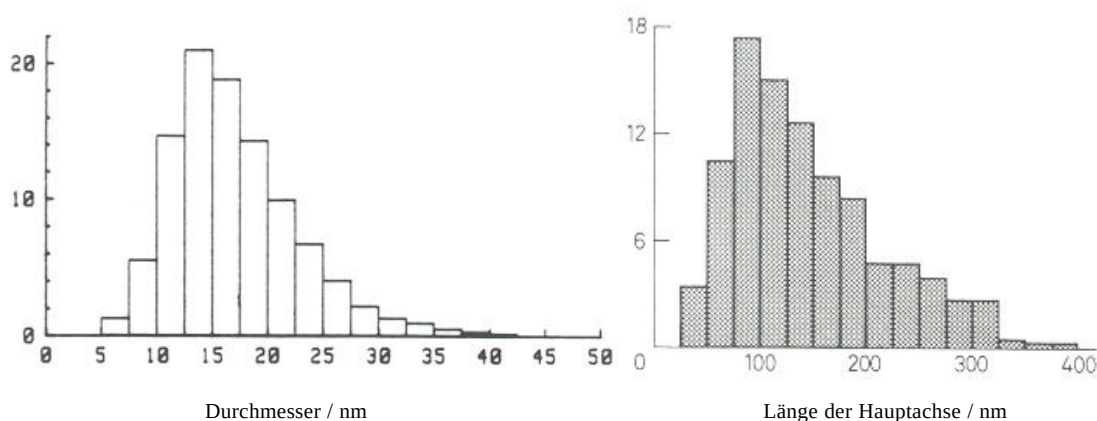


Bild 62: Häufigkeitsverteilungen der Größen von Russeinheiten aus der Literatur, ermittelt anhand Elektronenmikroskopie. Links: Primärpartikel des Russes N115 [WOL87]; rechts: Aggregate des Russes N220 [HES73a]. Die Abszisse zeigt den Durchmesser der Primärpartikel in Nanometer, bzw. die Länge der Hauptachse der Aggregate in Nanometer. Die Ordinaten zeigen die relative Häufigkeit in %.

5 Vergleichende NMR-Untersuchungen

Wie bereits erwähnt, konnten mittels NMR-Bildgebung lokale Variationen der Vernetzungsdichte von Elastomeren dargestellt werden [KUH94, BLÜ97]. In Abschnitt 4.3.2 konnten anhand eines ungefüllten NR-Vulkanisates Fluktuationen der dynamischen Steifigkeit S' lokal unterschiedlichen NMR-Signalintensitäten zugeordnet werden, welche offenbar aus unterschiedlichen Vernetzungsdichten resultieren. Die NMR-Bildgebung liefert somit ergänzende Informationen zur mechanischen Bildgebung und bietet grundsätzlich Zugangsmöglichkeiten zwischen dem Einfluss von Füllstoffen und Vernetzungsdichte auf die mechanischen Daten zu unterscheiden. Somit können NMR-Daten an Elastomeren eine sinnvolle Ergänzung zu dynamisch-mechanischen Kenngrößen liefern. Aus diesem Grund sollen im vorliegenden Abschnitt grundsätzliche Untersuchungen zur Korrelation von NMR-Daten und dynamisch-mechanischer Daten an Elastomeren durchgeführt werden.

5.1 Theoretische Grundlagen

Der Begriff NMR steht für „Nuclear Magnetic Resonance“ („Kernspinresonanz“) und bezeichnet eine Methode zur Charakterisierung der Wechselwirkung von Atomkernen mit magnetischen Feldern. Die Methode findet in der chemischen Analytik häufig zur Identifizierung von molekularen Strukturen Anwendung (NMR-Spektroskopie). In der Materialforschung dient die NMR-Relaxation zur Bestimmung molekularer Beweglichkeiten, woraus auf die mechanischen Eigenschaften der Materialien Rückschlüsse gezogen werden können. Eine weitere Möglichkeit eröffnet sich durch die NMR-Bildgebung, wobei 2-dimensionale Informationen über molekulare Beweglichkeiten erhalten werden, die bildhaft zusammengesetzt werden können [BLÜ00]. Ein Beispiel hierfür ist in Bild 57 dargestellt. Im folgenden sollen phänomenologisch die physikalischen Grundlagen auf welche sich die NMR-Relaxation stützt, erläutert werden.

5.1.1 Verhalten des Kerns im äußeren Magnetfeld

Die meisten Kernisotope besitzen einen Eigendrehimpuls, mit dem ein magnetisches Dipolmoment verknüpft ist. Bringt man solche Isotope in ein statisches Magnetfeld mit der Flußdichte $\vec{B}_0$, so stellen sich diese gemäß ihrer Kernspinzahl in definierter Orientierung zu $\vec{B}_0$ ein. Da in der vorliegenden Arbeit Protonenresonanz betrieben wird, soll hier auf das ^1H -Isotop eingegangen werden. In diesem Fall liegt die Kernspinzahl bei $1/2$. Das bedeutet, dass es für das Proton zwei Einstellmöglichkeiten zu $\vec{B}_0$ gibt: parallel und antiparallel zu $\vec{B}_0$. In dieser Einstellung führen die Protonen eine Präzessionsbewegung um $\vec{B}_0$ mit der Larmorkreisfrequenz $\omega_L = 2\pi n_L$ aus (Bild 63):

$$\omega_L = -g_g \cdot B_0 \quad (44)$$

mit $g_g = 2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ (gyromagnetisches Verhältnis)

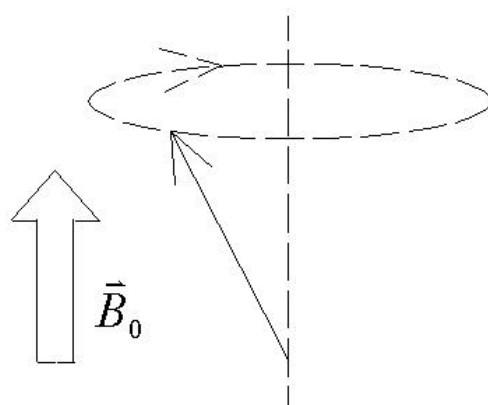


Bild 63: Präzessionsbewegung eines Protons parallel zu $\vec{B}_0$ mit der Larmorfrequenz

Die vektorielle Addition der magnetischen Momente aller betroffenen Protonen führt zu einer makroskopischen Kernmagnetisierung $\vec{M}$ („Longitudinalmagnetisierung“). Bezeichnet man die Anzahl der zu $\vec{B}_0$ parallel ausgerichteten Atomkerne mit $n_\uparrow$, die der antiparallel ausgerichteten mit $n_\downarrow$, so gilt im thermischen Gleichgewicht für das Besetzungsverhältnis nach der Boltzmann-Gleichung („Zeeman-Aufspaltung“):

$$\frac{n_\downarrow}{n_\uparrow} = e^{-\frac{h n_L}{k_B T}} \approx 1 - \frac{h n_L}{k_B T} \quad (45)$$

wobei gilt: h = Plancksche Konstante, $n_L = \frac{w_L}{2p}$, k_B = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur / K.

Für z.B. ein Magnetfeld von 7 Tesla ergibt sich für das ^1H -Isotop $n_L \approx 300$ MHz, so dass sich nach Gl.(45) auf eine Million Kerne bei Raumtemperatur etwa nur 10 Kerne mehr auf dem unteren Niveau befinden. Der Überschuss an Kernen auf dem niedrigeren Energieniveau beträgt demnach nur wenige tausendstel Promille. Da sich die longitudinale Kernmagnetisierung $\vec{M}$, aus welcher sich das NMR-Meßsignal ergibt, aus der Vektoraddition der $n_\uparrow$ und $n_\downarrow$ Momente berechnet, liegt hierin die relativ geringe Empfindlichkeit der NMR begründet.

Durch die magnetischen Momente der Spins beeinflussen sich diese lokal gegenseitig, so dass das Magnetfeld $\vec{B}_0$ lokal Abweichungen erfährt. Nach Gl.(44) sind somit ebenso die lokalen Larmorfrequenzen unterschiedlich. Bei einer Betrachtung im thermischen Gleichgewicht sind die einzelnen Spins daher außer Phase und es ist in der x -, y - Ebene keine resultierende transversale Magnetisierung messbar. Bild 64 stellt schematisch die Zusammenhänge im thermischen Gleichgewicht dar.

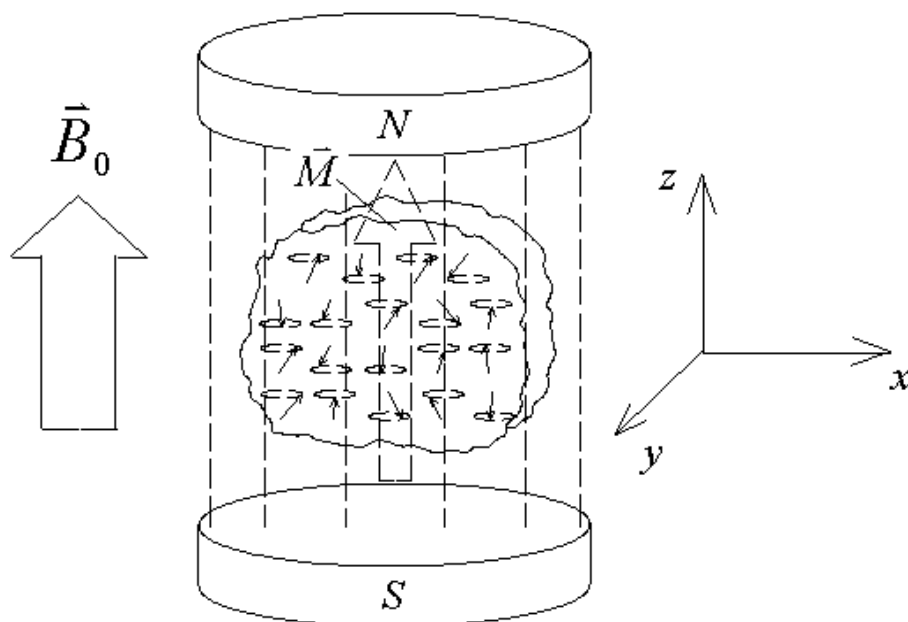


Bild 64: Parallele und antiparallele Ausrichtung der Spins im Magnetfeld $\vec{B}_0$ im thermischen Gleichgewicht. Im Bild dargestellt ist $n_\uparrow = 10$ und $n_\downarrow = 9$. Die daraus resultierende longitudinale Magnetisierung $\vec{M}$ ist eingezeichnet. In der x -, y - Ebene ist aufgrund der Phaseninkohärenz der rotierenden Spins keine resultierende Magnetisierung messbar.

5.1.2 Energieeinstrahlung durch einen Hochfrequenzimpuls

Durch das Einstrahlen eines Hochfrequenzimpulses mit der Larmorfrequenz werden Übergänge zwischen den beiden Energiezuständen ermöglicht. Hierbei wird, wie in Bild 65 dargestellt, ein elektromagnetisches Wechselfeld (Frequenz = ω_L) mit der Feldstärke $\vec{B}_1$ in einer Spule erzeugt, welche sich im statischen $\vec{B}_0$ -Feld befindet. An Stellen, an denen $\vec{B}_1$ senkrecht zu $\vec{B}_0$ steht, tritt eine Wechselwirkung des magnetischen Anteils der Welle mit den Spins auf, wobei Übergänge auf das jeweils andere Energieniveau stattfinden können. Ein Übergang vom unteren ins obere, und vom oberen ins untere Energieniveau ist gleichwahrscheinlich. Da im thermischen Gleichgewicht die Anzahl der energieärmeren Zustände überwiegt, wird insgesamt Energie der eingestrahnten elektromagnetischen Welle absorbiert und die Anzahl der Spins im energieärmeren Zustand wird reduziert. Dies hat eine Abnahme der longitudinalen Magnetisierung zur Folge, d.h. $\vec{M}$ wird kleiner. Durch das Einstrahlen eines definierten Energiebetrages lässt sich zudem der Zustand $\vec{M} = 0$ einstellen. Ein weiterer Effekt des hochfrequenten Impulses ist, dass die Bewegung der außer Phase um die z-Achse rotierenden Spins synchronisiert wird [BLÜ90]. Hieraus resultiert nun ein mit der Larmorfrequenz in der x-, y- Ebene rotierender Kraftvektor, eine Transversalmagnetisierung entsteht. Für einen außen stehenden Betrachter scheint es, als ob der longitudinale Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ aus der z-Richtung um 90° in die x-, y- Ebene „umgeklappt“ wird, und dieser mit ω_L rotiert, siehe hierzu auch Bild 66. Ein Impuls, der eine solche Wirkung hervorruft, wird im folgenden „ 90° -Puls“ genannt.

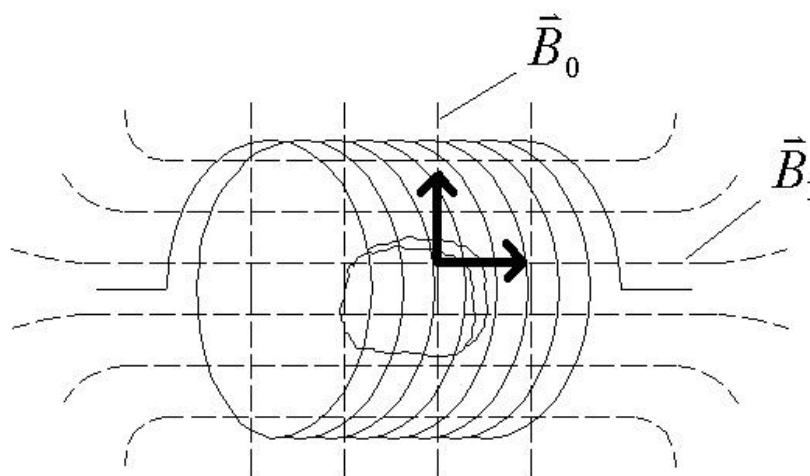


Bild 65: Ausbildung eines Hochfrequenzfeldes $\vec{B}_1$ mittels Spule und Darstellung der Orthogonalitätsbedingung von $\vec{B}_0$ zu $\vec{B}_1$ in der Probe

Nun ist dieser Zustand nach dem Abschalten des Hochfrequenzimpulses ein Nichtgleichgewichtszustand. Um wieder in den energetisch günstigeren Zustand zurückzukehren, nehmen genau so viele Spins wieder die Position ein, um Gl.(45) zu genügen, d.h. die Longitudinalmagnetisierung baut sich wieder auf („Spin-Gitter-Relaxation“). Die Zeitkonstante bis zum Erreichen dieses thermischen Gleichgewichtes wird mit T_1 bezeichnet. Aufgrund der lokal unterschiedlichen Magnetfelder und der damit unterschiedlichen Larmorfrequenzen geraten die Spins überdies wieder außer Phase. Somit verringert sich betragsmäßig der in der x -, y - Ebene rotierende Magnetisierungsvektor und strebt gegen Null („Spin-Spin-Relaxation“). Dies wird auch als „freier Induktionszerfall“ („free induction decay, FID“) bezeichnet. Das Erreichen dieses Zustandes erfolgt mit der Zeitkonstanten T_2 . Beide Vorgänge werden durch die Blochschen Gleichungen beschrieben:

Für die Longitudinalmagnetisierung $\vec{M}_z$ gilt:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1}, \quad (46)$$

wobei $\vec{M}_0$ den longitudinalen Magnetisierungsvektor im Gleichgewichtszustand darstellt. Für die Transversalmagnetisierung $\vec{M}_{x,y}$ gilt:

$$\frac{d\vec{M}_{x,y}}{dt} = -\frac{\vec{M}_{x,y}}{T_2}. \quad (47)$$

Die longitudinale Zeitkonstante T_1 ist bei Elastomeren stets größer als T_2 . Typische Größenordnungen für Elastomere liegen bei etwa $T_1 \approx 10 - 1000$ ms, $T_2 \approx 0,1 - 1$ ms.

Die lokale Inhomogenität des Feldes $\vec{B}_0$ resultiert zum einen aus zeitkonstanten Inhomogenitäten des Magneten, andererseits durch die Fluktuation der magnetischen Momente der Kerne durch thermische Molekülbewegung. Letztere ist zeitabhängig und liefert den materialspezifischen Anteil des Induktionszerfalls. Diese beiden Effekte können nun durch spezielle Messtechniken, durch Echoverfahren, die unter 5.2.2 erläutert werden sollen, voneinander getrennt werden.

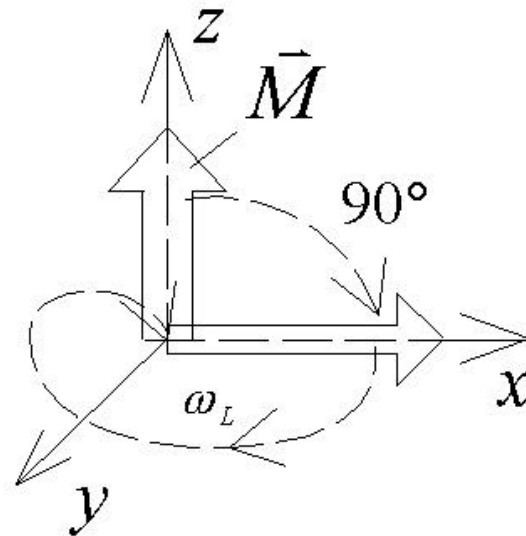


Bild 66: Wirkung des 90° - Pulses : Der Magnetisierungsvektor $\vec{M}$ „klappt um“ in die x -, y - Ebene. Man beachte, dass der Transversalvektor aus der Synchronisation der Spins resultiert, und somit betraglich nicht mit $\vec{M}$ vor dem Puls übereinstimmen muss.

5.2 Die NMR-MOUSE[®]

5.2.1 Aufbau der Messsonde

Die NMR-Messungen im nachfolgenden Kapitel werden mit der NMR-MOUSE[®] durchgeführt. Der Begriff „MOUSE“ steht für „Mobile Universal Surface Explorer“. Es handelt sich hierbei um eine transportable Messsonde, die auf das zu messende Objekt aufgebracht werden kann, um NMR-Signale aus der Oberfläche einer Probe zu detektieren [EID96, GUT98a, BLÜ98a]. Dadurch sind prinzipiell auch willkürlich große Objekte der Messung zugänglich. Durch den Umstand, dass es sich um eine oberflächensensitive Methode handelt, können die Messungen als zerstörungsfrei bezeichnet werden, da keine kleinen Probekörper präpariert werden müssen, um sie in eine Spule einzuführen. Eine Skizze der Messsonde ist in Bild 67 dargestellt.

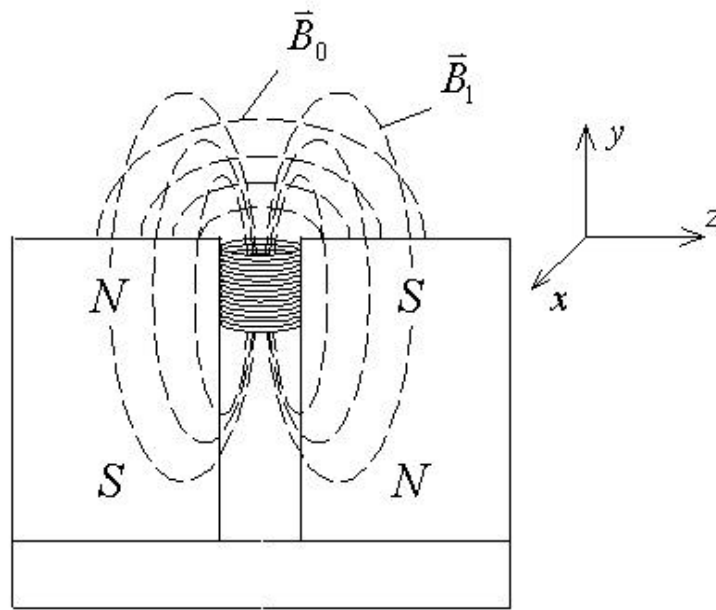


Bild 67: Schematische Darstellung der NMR-MOUSE® und Feldlinien von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$

Mittels zweier gegensinnig polarisierter Permanentmagnete, welche an der Unterseite über eine Eisenplatte zum magnetischen Kurzschluss miteinander verbunden sind, wird das statische $\vec{B}_0$ -Feld erzeugt. Innerhalb der beiden Magnete befindet sich die Spule (bei der hier verwendeten MOUSE mit einem Spulendurchmesser von etwa 20 mm) zur Erzeugung des Hochfrequenzfeldes. Die Spulenachse steht senkrecht zur z-Achse und fällt mit der y-Achse zusammen. Zum Senden der Hochfrequenzpulse, bzw. Empfangen der Signale wird ein handelsübliches Spektrometer verwendet. Bei einem $\vec{B}_0$ -Feld von etwa 0,482 Tesla auf der unmittelbaren Oberfläche des Sensors ergibt sich nach Gl.(44) eine Messfrequenz von 20,5 MHz für den ^1H -Kern. Die Stärke des $\vec{B}_0$ -Feldes nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab. Durch die Geometrie der Magneten ist vor allem in y- und z-Richtung eine starke Ortsabhängigkeit von $\vec{B}_0$ im Messbereich oberhalb der Spule zu berücksichtigen [BLÜ98a]. Bei der hier verwendeten MOUSE fällt die Larmorfrequenz bei einem Abstand von 5 mm über der Spule bis auf 17,5 MHz ab. Durch Variation der Messfrequenz zwischen 20,5 bis 17,5 MHz ist somit eine Tiefenselektion über einige Millimeter in der Probe möglich. Das sensitive Volumen der Probe ergibt sich auch hier wie bereits in Bild 65 dargestellt, aus der Orthogonalitätsbedingung von $\vec{B}_0$ und $\vec{B}_1$. Da nicht das $\vec{B}_1$ -Feld im Inneren der Spule (wie in Bild 65 dargestellt), sondern außerhalb der Spule verwendet wird, handelt es sich beim $\vec{B}_1$ -Feld

ebenfalls um ein inhomogenes Feld. Mit zunehmendem Abstand von der Spule nimmt die Feldstärke von $\vec{B}_1$ stark ab [GUT98a]. Für die Anregung der Spins bedeutet dies, dass es sich bei den Flipwinkeln immer um eine Winkelverteilung handelt. Daher sind die Angaben bei Erläuterung der Pulssequenzen als „nominelle Pulse“ zu verstehen, die sich durch eine maximale Signalintensität auszeichnen.

Wegen der einfachen Handhabung der Messsonde bieten sich Untersuchungen an industriellen Proben an. Bezüglich Elastomere wurden bereits eine Vielzahl an grundlegenden Untersuchungen durchgeführt und der praktikable Einsatz demonstriert. Hier sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [EID96, BLÜ98a, GUT98b, ZIM98, GUT00].

5.2.2 Pulssequenzen

Aufgrund der starken Inhomogenität des $\vec{B}_0$ -Feldes bei der NMR-MOUSE[®] erfolgt der freie Induktionszerfall bei Elastomeren innerhalb kurzer Zeit von wenigen Mikrosekunden. Dies liegt darüber hinaus innerhalb der Totzeit des Empfängers. Der materialspezifische Anteil des Induktionszerfalles kann jedoch durch Pulssequenzen abgetrennt werden. Da im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich Messungen der transversalen Relaxationszeit T_2 durchgeführt werden, sollen im folgenden hierfür geeignete Pulssequenzen vorgestellt werden.

Die transversale Relaxationszeit T_2 stellt die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls dar, mit welcher der Betrag des in der x -, y - Ebene mit der Larmorfrequenz rotierenden Vektors abnimmt. Zur Messung dieser sind u.a. die folgenden Pulssequenzen geeignet:

Hahn-Echo-Sequenz

Die nach ihrem Begründer benannte Pulssequenz [HAH50] stellt eine Echopulsfolge von einem 90° -Puls und einem 180° -Puls dar, siehe Bild 68. Der 90° -Präparationspuls kippt den Magnetisierungsvektor in die x -, y - Ebene, die Dipole beginnen zu dephasieren. Nach einer Wartezeit $t_E/2$ erfolgt ein Refokussierungspuls um 180° . Dieser wird im Falle der NMR-MOUSE[®] durch einen Puls mit der gleichen Pulslänge und doppelter Intensität realisiert, wie in den Bildern 68 und 69 angedeutet. Hierdurch wird der Effekt, dass die Spins in der x -, y - Ebene außer Phase geraten sind, invertiert. Nach einer weiteren Zeitdauer von $t_E/2$ herrscht somit

wieder für einen kurzen Augenblick Phasengleichheit (für den Großteil) der rotierenden Spins. Dies äußert sich durch ein Maximum in der Transversalmagnetisierung. Die Amplitude des Signals stellt die Messgröße für die Echozeit t_E dar, und ist ein Maß für die Wechselwirkung der magnetischen Dipole untereinander. Durch Wiederholung des Experiments für unterschiedliche t_E ist der Zerfall der Transversalmagnetisierung über der Zeit messbar. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass sich das Spinsystem jeweils vor dem 90° -Puls im thermischen Gleichgewichtszustand befinden muss. Dies erfordert eine zusätzliche Wartezeit von etwa $5T_1$, wodurch sich lange Messzeiten ergeben.

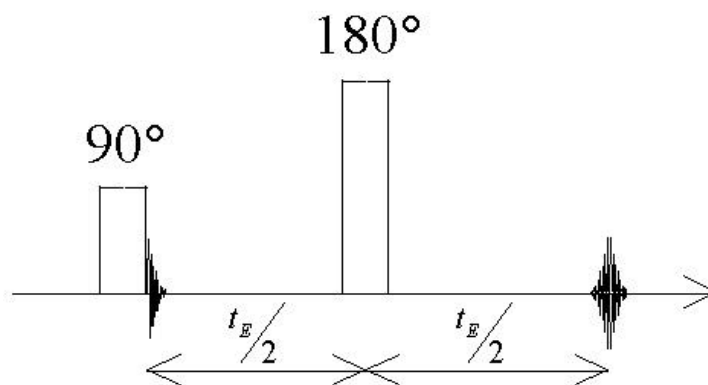


Bild 68: Pulsfolge und Signale bei der Hahn-Echo-Sequenz

CPMG-Sequenz

Die CPMG-Sequenz [CAR54, MEI58] ist eine Multiechosequenz der Hahn-Echo Pulsfolge. Bild 69 zeigt die Pulsfolge und die daraus resultierenden Messsignale. Analog zur Hahn-Echo-Sequenz erfolgt zunächst ein 90° -Präparationspuls. Nach $t_E/2$ erfolgt ebenfalls ein 180° -Refokussierungspuls und wiederum nach $t_E/2$ kann ein Signalmaximum detektiert werden. Anschließend folgt eine Reihe von 180° -Refokussierungspulsen mit wiederkehrenden Signalmaxima. Aus der Einhüllenden der Signalmaxima kann die transversale Relaxationszeit T_2 bestimmt werden. Da hier in einem Messvorgang mehrere Echozeiten auf einmal abgefragt werden können, benötigt diese Pulssequenz wesentlich kürzere Messzeiten als die Hahn-Echo-Sequenz. Jedoch aufgrund der wiederholten Pulsfolgen kann es durch den größeren Energieeintrag in die Probe lokal zu leichten Erwärmungen kommen. Dies wiederum kann sich

auf die T_2 -Werte auswirken, da mit steigender Temperatur eine erhöhte Beweglichkeit der Molekülketten vorliegt (siehe auch Abschnitt 3.3.3).

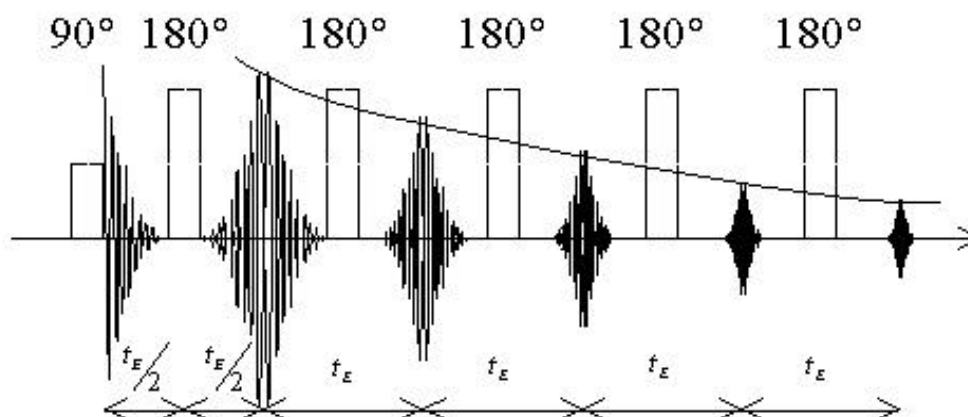


Bild 69: Pulsfolge und Signale bei der CPMG-Sequenz

Als weitere Pulsfolgen, welche mittels NMR-MOUSE realisiert werden können, sollen das Festkörperecho und die OW4-Sequenz [OST66] genannt werden, welche sich gegenüber Hahn-Echo, bzw. CPMG-Sequenz lediglich in der Länge der Refokussierungspulse unterscheiden (jeweils 90° statt 180°) [GUT98a]. Zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 eignen sich die „Saturation Recovery Methode“ und die „Inversion Recovery Methode“ [HAI98, GUT00], auf welche hier nicht näher eingegangen werden soll.

5.3 Messungen an Elastomeren und Vergleiche zur DMTA

Wie in den letzten Jahren durch zahlreiche NMR-Untersuchungen an Elastomeren bereits nachgewiesen werden konnte, korreliert die Relaxationszeit T_2 mit der Vernetzungsdichte der Vulkanisate [FÜL96a,b, EID96, HEU96, MEN97, KEL98, LEI99, BLÜ00]. Da die Vernetzungsdichte von (ungefüllten) Elastomeren nach der statistischen Theorie der Gummielastizität mit dem Elastizitätsmodul korreliert [EIS90], besteht hier ein erster Zusammenhang zwischen NMR-Daten und mechanischen Kennwerten von Elastomeren. Durch den Einfluss der Vernetzungsdichte auf den Glasübergang T_g besteht auch eine Korrelation zwischen T_g und T_2 . Dies wurde anhand von SBR-Vulkanisaten unterschiedlicher Vernetzungsdichten bereits gezeigt [ZIM98, BLÜ99]. Ein erster Zusammenhang zwischen

NMR-Ergebnissen und Gummieigenschaften, welche durch die dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA) [DIN83] zugänglich sind, konnte bereits hergestellt werden. So konnten Zeitskalen der molekularen Beweglichkeit unterschiedlichen NMR-Pulssequenzen zugeordnet werden [FÜL95, FÜL96a, HAI98, BLÜ98b, GUT00]. Im vorliegenden Abschnitt soll ein Vergleich zwischen der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse und der transversalen Relaxationszeit T_2 von Elastomeren hergestellt werden. Im Mittelpunkt der Interpretation der Daten steht die molekulare Beweglichkeit [HER01d].

5.3.1 Interpretation der molekularen Beweglichkeit

Die molekulare Beweglichkeit wird mit Hilfe der Theorie des freien Volumens nach Doolittle interpretiert [DOO51]. Aufgrund der thermischen Energie einer Polymerkette ist es einem Kettensegment möglich, seine Position von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen zu ändern. Die Bedingungen für die Durchführung eines solchen Sprungs lauten [BUE62]:

- Es ist genügend freies Volumen für das „springende“ Segment vorhanden
- Das Segment besitzt genug Energie, um aus seiner Umgebung „ausbrechen“ zu können
- Die Bewegung wird im richtigen Moment in die richtige Richtung durchgeführt

Die molekulare Beweglichkeit resultiert in einer Viskosität h des Gesamtsystems, welche durch Gl.(48) beschrieben wird („Doolittle-Gleichung“):

$$h = K_1 \cdot e^{K_2 \frac{v^*}{v_f}} \quad (48)$$

Hierbei sind v_f das vorhandene freie Volumen, v^* das zur Realisierung eines Sprunges benötigte freie Volumen, K_1 und K_2 sind Konstanten. Demnach beschreibt die „Doolittle-Gleichung“ die Viskosität eines Systems mit Hilfe der Begriffe „freies“ und „benötigtes Volumen“ zur Ausübung eines Sprunges eines Kettensegmentes ohne die Betrachtung eines Temperatureinflusses. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird erst durch die Abhängigkeit des freien Volumens von der Temperatur eingeführt:

$$v_f = v_g + v_m \Delta \alpha (T - T_g) \quad (49)$$

wobei v_g das freie Volumen an der Glasübergangstemperatur T_g darstellt. v_m stellt ein fiktives Volumen des Moleküls am absoluten Nullpunkt ohne freies Volumen dar und $\Delta \alpha$ ist die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten vor und nach dem Glasübergang. Mit der

Annahme, dass v_m temperaturunabhängig ist, folgt für zwei unterschiedliche Temperaturen aus den Gl.(48) und (49) durch Umstellen:

$$\log \frac{h_g}{h} = \frac{\overbrace{(v^* / v_g)}^{C_1} (T - T_g)}{\underbrace{(v_g / v_m \Delta a)}_{C_2} + (T - T_g)} \quad (50)$$

Anhand Ergebnissen unterschiedlicher Autoren konnten Williams, Landel und Ferry zeigen, dass $C_1 \approx 17,44$ und $C_2 \approx 51,6$, heute als WLF-Konstanten bekannt [WIL55]. Allerdings wird aus der vorausgegangenen Betrachtung vielmehr ersichtlich, dass diese Werte keine Konstanten im eigentlichen Sinne darstellen, sondern eine physikalische Bedeutung haben. Wie von Ferry erwähnt, können diese „universellen Werte“ als eine erste Näherung betrachtet werden, welche als Mittelwert für eine große Anzahl an Polymeren steht [FER70]. In der vorliegenden Arbeit wurden die für jedes System spezifischen C_1 - und C_2 -Werte nach der 2. Methode nach Ferry ausgewertet [FER70, S.305]. Die Interpretation der molekularen Beweglichkeit nach Doolittle schließlich führt von Gl.(50) auf die „molekulare Sprungfrequenz f “ wie sie bereits in Abschnitt 3.3.3 in Gl.(27) angegeben wurde. Dort wurde die molekulare Sprungfrequenz unterhalb des Glasübergangs mit f_g bezeichnet. Aus dielektrischen Untersuchungen erhält man $f_g \approx 0,1$ Hz [BUE62], wodurch eine physikalische Untergrenze für f gegeben ist. Die Obergrenze von f ist durch die Eigenschwingfrequenzen der Moleküle gegeben bei etwa $f = 10^{12} - 10^{14}$ Hz [BUE62, EIS90]. Frequenzen bei 10^{13} Hz sind z.B. typische Frequenzen für Resonanzschwingungen einzelner Molekülgruppen bei der IR-Spektroskopie.

5.3.2 Untersuchungen an Elastomeren unterschiedlicher Vernetzungsdichte und Mikrostruktur

Um die molekulare Beweglichkeit über einen möglichst weiten Bereich zu variieren, wurden Polymere unterschiedlicher Mikrostruktur untersucht, deren Mengen an Vernetzungsmitteln zusätzlich variiert wurden [HER01d]. Es handelt sich hierbei um Polymere mit unterschiedlichen Seitenketten, wie bereits bei den Untersuchungen zur dynamischen Indentation in Abschnitt 3.2.2. Hierbei entstehen beträchtliche Unterschiede in den Glasübergangstemperaturen von bis zu 100° C, siehe Tabelle A6.2 im Anhang A6. Die

Strukturformeln der Polymere sind im Anhang A3 dargestellt. Die genauen Rezepturen befinden sich im Anhang A2.1.1, die Probenherstellung ist in A2.2 beschrieben. Alle Polymere sind ohne Ölzusätze, was bei NMR-Untersuchungen wie eine niedermolekulare Verunreinigung zu zusätzlichen Beiträgen in T_2 führen würde.

Die dynamisch-mechanisch-thermischen Messungen wurden mit einem viskoelastischen Spektrometer „VES-F3“ (Iwamoto) an Streifenproben der Dimension $20 \times 4 \times 2$ mm durchgeführt. Sämtliche Messungen fanden im Zugmodus statt, unter 10 % statischer Vordehnung bei einer dynamischen Amplitude von $\pm 0,15$ %. Diese Bedingung gewährleistet die Einhaltung der dynamischen Amplitude über dem gesamten Temperaturmessbereich bei gleichzeitiger ausreichender Kraftauflösung und Einhaltung des Messbereiches der Kraftmessdose. Die gemessenen Temperaturbereiche erstrecken sich bei allen Proben ab etwa 20°C unterhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur bis zu 100°C . Messungen wurden bei den Frequenzen 1, 10 und 50 Hz durchgeführt.

Sämtliche NMR-Messungen wurden bei Raumtemperatur ($23 \pm 2^\circ \text{C}$) mittels Raumtemperierung durchgeführt. Bei den Proben handelt es sich um zylinderförmige Scheiben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Probendicke von ebenfalls 2 mm. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, stammten die Proben für die DMTA- und die NMR-Untersuchungen aus der selben Probenvorbereitung und wurden jeweils aus der selben Probenplatte mittels Stanzmesser ausgestanzt. Um das Signal / Rausch – Verhältnis bei der NMR-Messung zu verbessern, wurden zwei Proben, übereinander gelegt zusammen gemessen. Mittels Hahn Echo Sequenz wurde die ^1H Spin-Spin Relaxationszeit T_2 ermittelt. Die Kurve für den magnetischen Zerfall wird durch einen monoexponentiellen Abfall angepasst. Das verwendete Programm hierbei ist „Table Curve 2D v5.00“. Unabhängig von der Glasübergangstemperatur wurde für alle Proben der gleiche Bereich an Echozeiten gemessen. Für jedes Polymersystem wurde die Pulslänge für die optimale Signalintensität bestimmt und innerhalb dieses Polymertyps bei der Messung konstant gehalten. Die verwendeten Pulslängen und die speziellen Messparameter sind der Tabelle A6.1 im Anhang A6 zu entnehmen.

Die Tabelle A6.2 in Anhang A6 zeigt die Glasübergangstemperaturen T_g für die drei Prüffrequenzen und die Relaxationszeit T_2 . Die für jedes System ermittelten WLF-Konstanten C_1 und C_2 und die nach Gl.(27) berechnete molekulare Sprungfrequenz f für eine Referenztemperatur $T = 23^\circ \text{C}$ sind ebenso in dieser Tabelle enthalten. Weiterhin ist, analog zur Betrachtung in Abschnitt 3.3.3, für jedes System die mechanische Hauptrelaxationszeit t_0

(= Relaxationszeit für das Maximum des Relaxationszeitspektrums gemäß Gl.(29)) für das Spektrum bei $T = 23^\circ \text{C}$ eingetragen.

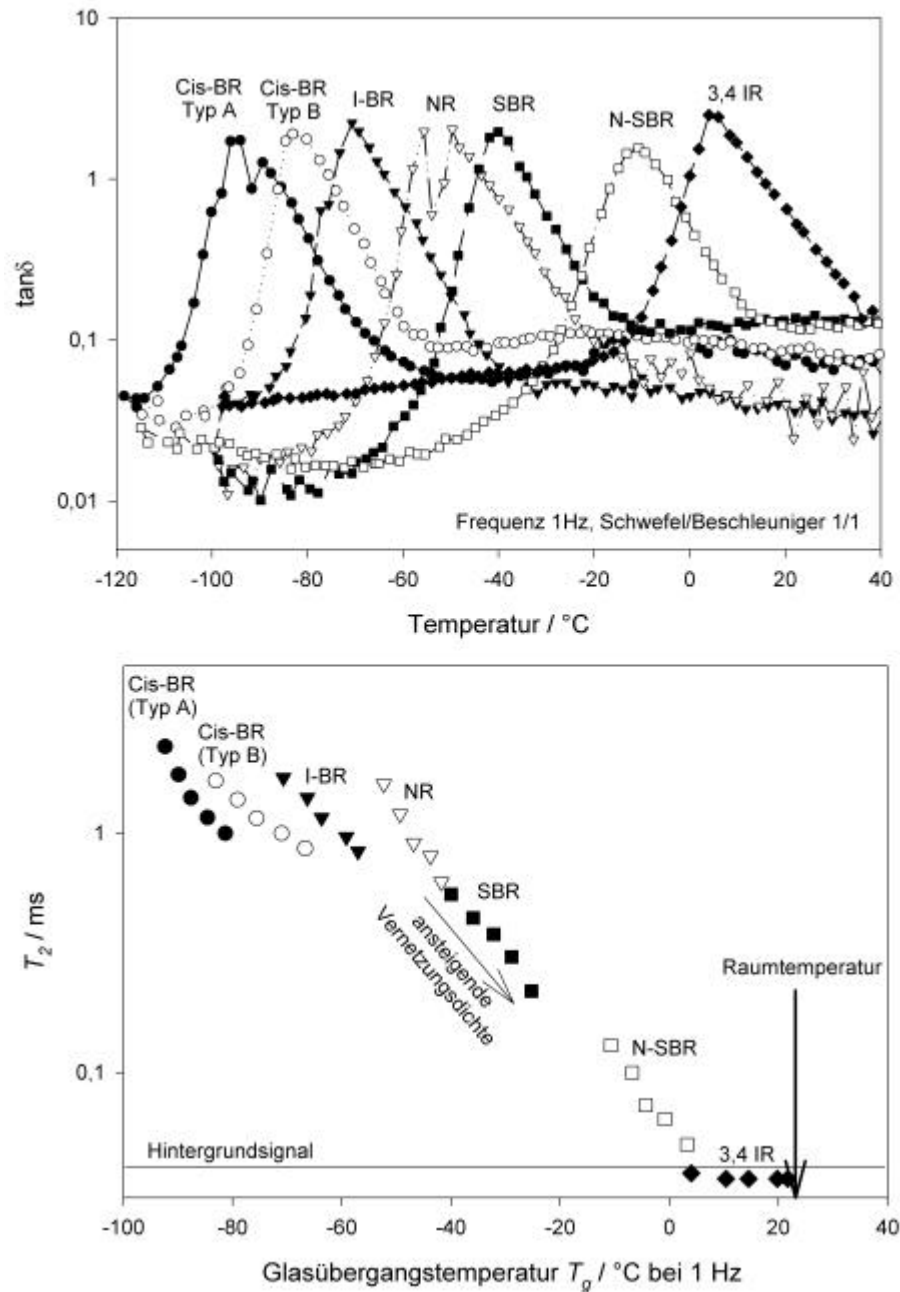


Bild 70: Dämpfungskurven mittels DMTA der jeweils mit 1/1 Schwefel / Beschleuniger vulkanisierten Proben über der Temperatur (oben) und T_2 über dem Glasübergang T_g für die Polymer- und Vernetzungsreihe. Bei $T_2 = 0,039 \text{ ms}$ ist das Hintergrundsignal der verwendeten NMR-MOUSE[®] bei Raumtemperatur eingezeichnet.

Bild 70, oben, zeigt die Dämpfungskurven der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse für alle 1/1 vernetzten Proben über der Temperatur. In Bild 70, unten, sind die jeweiligen T_2 -Werte über der Glasübergangstemperatur T_g der Systeme aufgetragen. Mit ansteigendem T_g fällt die transversale Relaxationszeit T_2 , was durch die eingeschränkte Mobilität der Kettensegmente durch sowohl ansteigende Vernetzung als auch sterische Hinderung erklärt werden kann. Das Hintergrundsignal der verwendeten NMR-MOUSE® bei 0,039 ms ist im Bild durch eine horizontale Linie gekennzeichnet. Durch die niedrige molekulare Beweglichkeit der 3,4 IR-Proben konnten mit der hier verwendeten NMR-MOUSE® für diese Vulkanisate keine repräsentativen T_2 -Werte gemessen werden. Die hier erhaltenen Werte liegen in der Größenordnung des Hintergrundsignals von 0,039 ms (siehe Tabelle A6.1).

Bild 71 zeigt den Zusammenhang zwischen mechanischer Hauptrelaxationszeit t_0 und transversaler Relaxationszeit T_2 . „Harte“ Proben liefern kurze NMR-Relaxationszeiten, aber lange mechanische Relaxationszeiten. Nachdem die mechanische Relaxationszeit und die molekulare Sprungfrequenz gemäß Gl.(28) reziprok miteinander verknüpft sind, steigt letztere mit ansteigendem T_2 , siehe Bild 72. Aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten für das 3,4 IR-System sind dessen Daten nicht in den Bildern 71 und 72 enthalten.

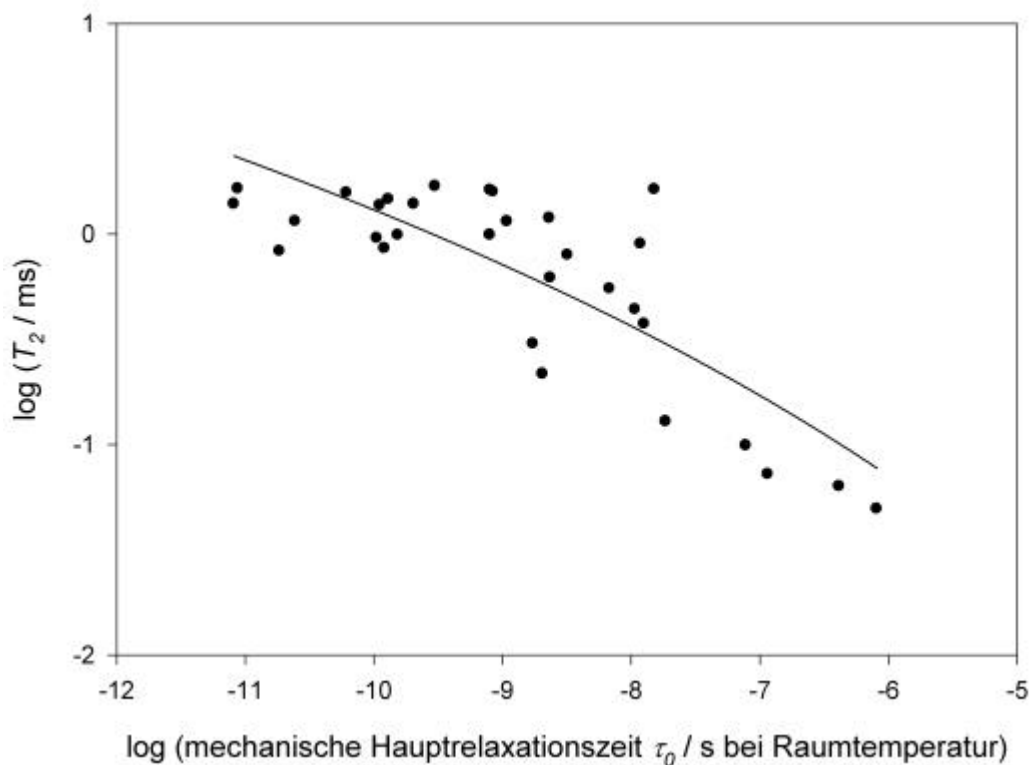


Bild 71: Zusammenhang zwischen T_2 und der mechanischen Hauptrelaxationszeit t_0 , ermittelt durch DMTA.

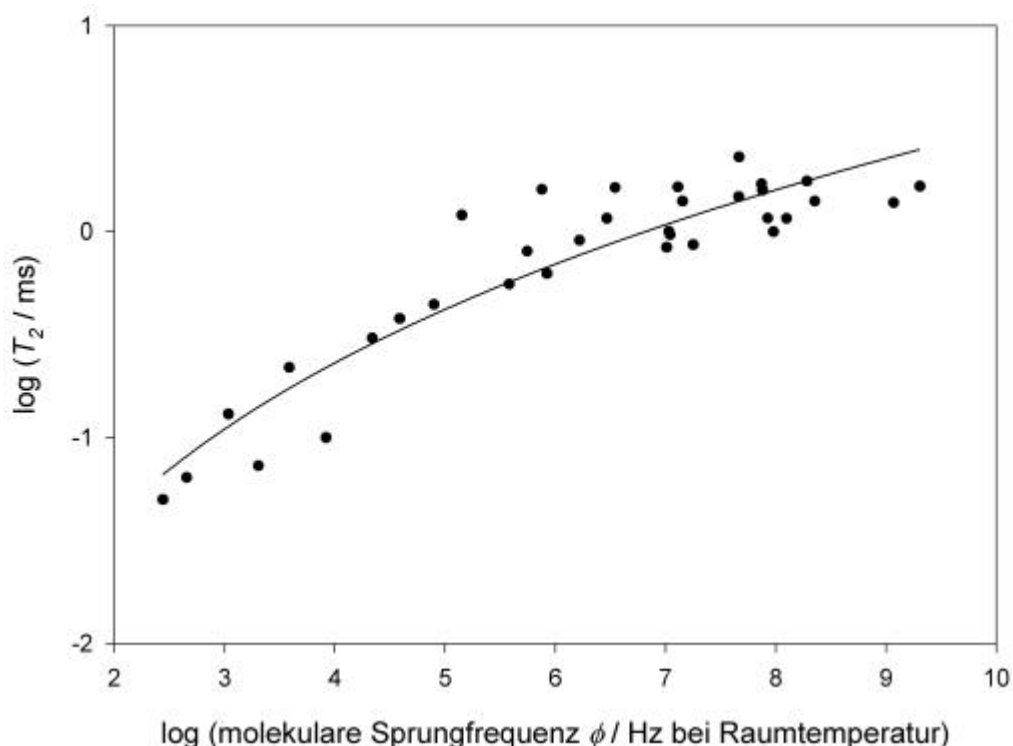


Bild 72: Zusammenhang zwischen T_2 und der molekularen Sprungfrequenz f , ermittelt durch DMTA.

Um den experimentellen Fehler abzuschätzen, wurden mit der Cis-BR (B) 1/1-Probe vier Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A6.2 angegeben. Der prozentuale Fehler von $\log T_2$ liegt in der Größenordnung von 2 %, während dieser für $\log t_0$, bzw. $\log f$ bei etwa 13 % liegt. Die Abweichungen in den Bildern 71 und 72 rühren daher aus den jeweiligen Größen die auf der Abszisse aufgetragen sind, was offenbar in der Konstruktion der Masterkurven begründet liegt.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Über die Variation der Mikrostruktur der Polymere wird ein weiterer Bereich der molekularen Beweglichkeit von über 8 Dekaden in der Zeitskala durchschritten, siehe Tabelle A6.2. Die in dieser Arbeit untersuchten Polymere variieren in Anzahl und Größe der Seitengruppen, wodurch die Glasübergangstemperatur beeinflusst wird [NOR86]. Eine weitere Variation ist durch die Vernetzungsdichte gegeben, die ebenfalls die Glasübergangstemperatur beeinflusst. Allerdings wirkt sich die Variation der Vernetzungsdichte auf den Glasübergang auf andere

Weise aus, als es durch die sterische Hinderung durch die Seitengruppen erfolgt. Dies wird ersichtlich aus der Darstellung in Bild 70, unten. Während innerhalb eines Polymeren die Dämpfungsmaxima für unterschiedliche Vernetzungsdichten auf einer Linie liegen, besteht kein offensichtlicher Zusammenhang für die unterschiedlichen Polymere. Mit ansteigender Glasübergangstemperatur erscheint das Material härter und die transversale Relaxationszeit T_2 wird kleiner. Man beachte die technische Grenze der hier eingesetzten NMR-MOUSE®: Die Messung von T_2 ist durch die Bedingung $T_{\text{Messung}} \geq T_g + 20^\circ \text{ C}$ begrenzt. Die in Bild 70, unten, eingezeichnete horizontale Linie stellt eine Messung ohne Probe dar, wobei das hier ermittelte NMR-Signal aus dem Einbettmedium für die Spule (Harz) innerhalb des Probenkopfes resultiert.

Anhand von Masterkurven und Relaxationszeitspektren gemäß Gl.(29), wie in Bild 34 dargestellt, ist es möglich, das gesamte Spektrum an molekularer Beweglichkeit innerhalb eines Materials zu interpretieren. Der Zusammenhang zwischen der Hauptrelaxationszeit t_0 und der transversen Relaxationszeit T_2 ist in Bild 71 dargestellt. Aufgrund von Einschränkungen der molekularen Beweglichkeit der Polymerkette reagiert ein mechanisch angeregtes Material mit hoher Glasübergangstemperatur langsam. Demnach erscheint ein Material mit hohen mechanischen Relaxationszeiten „hart“, und dieses äußert sich in niedrigen T_2 -Werten. Andererseits ist für Systeme mit hoher molekularer Beweglichkeit die transversale Relaxationszeit aufgrund der Ausmittlung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung groß, und T_2 korreliert mit f , siehe Bild 72.

Offenbar können mittels DMTA reduzierte Variable wie t_0 und f abgeleitet werden, die mit der NMR-Relaxationszeit T_2 korrelieren, da beide Methoden selektiv auf die molekulare Beweglichkeit von Polymeren sind. Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass in den Bildern 71 und 72 die Größen t_0 und f durch eine Änderung sowohl der Mikrostruktur als auch der Vernetzungsdichte variiert wurde. Während man in Bild 70, unten, die unterschiedlichen Einflüsse noch erkennen kann, können diese in den Bildern 71 und 72 nicht mehr ausgemacht werden. Dies resultiert aus dem Einsatz der spezifischen WLF-Konstanten der einzelnen Systeme. Nachdem Williams, Landel und Ferry das Verschiebeprinzip vorstellten, wurden auch bald NMR- und dynamisch-mechanische Messungen miteinander verglichen, und es konnte in Einzelfällen gezeigt werden, dass auch NMR-Ergebnisse gemäß WLF-Gleichung auf gemeinsame Kurven verschoben werden können [NOL59, SLI63]. Nachdem die WLF-Konstanten C_1 und C_2 , wie im vorigen Abschnitt

dargestellt, eine physikalische Bedeutung haben, scheint es berechtigt, jedes einzelne System mit seinen spezifischen WLF-Konstanten zu behandeln.

Die in den Bildern 71 und 72 erkennbaren Abweichungen vom Kurvenverlauf können durch niedermolekulare Anteile verursacht werden, wie z.B. freie Kettenenden oder einzelne Moleküle, welche nicht im Netzwerk gebunden, und wie chemische Verunreinigungen aufzufassen sind. Diese liefern zusätzlich Beiträge zu T_2 [SIM91, SIM92, HEU96, BLÜ97]. Derartige Verunreinigungen würden die Lage der Hauptrelaxationszeit nicht signifikant beeinflussen, vielmehr die linke Seite des Relaxationszeitspektrums, welche die hochbeweglichen, niedermolekularen Strukturen repräsentiert. Das gleiche dürfte für die Naturkautschukproben gelten, welche häufig in geringem Maße durch Eiweiße verunreinigt sind [ROB88]. Weitere Abweichungen können zusätzlich von Kristallinitäten herrühren. Dies trifft vor allem auf die NR- und cis-BR Vulkanisate zu [CAS74, BRU79]. In letzterem Fall konnten für einige der hier untersuchten Proben abschnittsweise keine Relaxationszeitspektren konstruiert werden, daher können in diesen Fällen auch keine Hauptrelaxationszeiten angegeben werden (siehe Tabelle A6.2).

Eine Auswertung des Zusammenhanges in Bild 72 führt auf die empirische Gleichung:

$$\log T_2 = a + b \cdot (\log f)^c \quad (51)$$

mit $a = -7,58$, $b = 5,53$ und $c = 0,165$. Der Regressionskoeffizient ist $r = 0,93$ %. Anhand der Steigungen des Kurvenverlaufs in Bild 72 ist zudem erkennbar, dass T_2 sensitiver auf langsame Bewegung reagiert, als im hochbeweglichen Bereich. Dies konnte bereits in früheren Untersuchungen gezeigt werden [FÜL95, BLÜ97, BLÜ98b, BLÜ00]. Eine interessante Frage scheint daher, ob für die Parameter a , b und c aus Gl.(51) für unterschiedliche Pulsfolgen zur Messung von T_2 , wie z.B. CPMG oder OW4 [GUT00], bzw. andere NMR-Parameter (T_{2e} , T_1 , $T_{1\rho}$...) signifikant andere Werte erhalten werden und somit größere Sensitivitäten in Teilbereichen molekularer Beweglichkeit erreicht werden können. In jedem Falle ist durch einen Zusammenhang wie in Gl.(51) dargestellt, die Temperaturabhängigkeit der NMR-Daten (hier T_2) mit Hilfe der WLF-Gleichung berechenbar. Als eine weitere Größe, welche T_2 beeinflusst, soll hier die Einschränkung der molekularen Beweglichkeit durch eine von außen an das Material angelegte Dehnung genannt werden. Wie bereits gezeigt werden konnte, fällt mit ansteigender Dehnung aufgrund der reduzierten Bewegungsfreiheit der Kettensegmente T_2 ab [EID96, BLÜ97]. Im Rahmen der hier angestellten Diskussion stellt sich die Frage, ob die Glasübergangstemperatur T_g , gemessen mittels DMTA unter großer Vordehnung, zu höheren Temperaturen verschoben ist.

6 Fehlerbetrachtung und Artefakte bei der Indentationsmethode

Im folgenden Abschnitt sollen Fehlerquellen diskutiert werden, welche auf die Indentationswerte Einfluss nehmen. Weiterhin werden Beobachtungen aufgeführt, die bei der mechanischen Bildgebung angestellt wurden, und die wesentlichen Einfluss auf ein mechanisches Bild nehmen.

6.1 Einflüsse auf die Krafteindringkurven

Die Ermittlung der quasistatischen Steifigkeit S_0 erfolgt durch eine Anpassung über ein Polynom 2. Ordnung gemäß Gl.(14). Der Term vor dem linearen Glied beschreibt hierbei S_0 . Die Genauigkeit der Anpassung hängt einerseits davon ab, inwieweit eine Beschreibung des Eindringvorganges durch eine solche Gleichung gerechtfertigt ist, da keine theoretische Beschreibung des vollständigen physikalischen Vorgangs der Eindringung vorliegt. Andererseits können sich weitere Störeinflüsse prinzipiell auf die Form der Krafteindringkurven auswirken, wie beispielsweise:

- Mechanische Schwingungen die auf die gesamte Messanordnung wirken (Gebäudeschwingungen, Schall, Luftzirkulationen, sonstige Erschütterungen)
- Temperaturschwankungen, die einerseits die mechanischen Eigenschaften der Proben, andererseits die Elektronik des Messverstärkers beeinflussen
- Instabile Elektronik des Piezotranslators und Messverstärkers während des Eindringvorganges, bzw. während des automatisierten Abrasterns des Messfeldes

Derartige statistische Störeinflüsse sind generell der Krafteindringkurve überlagert, wodurch die Qualität der Anpassung verringert und die Genauigkeit in der Bestimmung von S_0

beeinträchtigt wird. Hinweise darauf liefern die Untersuchungen der Homogenität an russgefüllten Proben in Abschnitt 4.2.2 (Tabelle 4). Während hier die Streuung der normierten Verteilungskurven s_{norm} für die quasistatische Steifigkeit S_0 mit zunehmendem Russgehalt von 31,6 % auf 13,1 % stetig abnimmt, zeigt sich bei den dynamischen Steifigkeiten S' und S'' keine Abhängigkeit der Streuung vom Russgehalt. Die vorstehend genannten und in erster Näherung als konstant zu betrachtenden Einflüsse auf die Krafteindringkurve wirken sich für niedrig gefüllte Proben aufgrund deren niedrigeren E -Moduli stärker aus, als für Proben mit höherem Füllgrad. Die dynamischen Indentationswerte hingegen werden bei Frequenzen von 1 - 30 Hz ermittelt. Offensichtlich sind die oben genannten Einflüsse auf die Hysteresekurve bei dynamischer Indentation geringer, als auf die Krafteindringkurve. Darüber hinaus wird für die Bestimmung der dynamischen Werte S' und S'' die Bedingung

$$X^2 = \sum_i |F_i - f_i|^2 < 0,03 \quad (52)$$

für eine erfolgreiche Anpassung eingehalten, wobei F_i den Wert des i -ten Datenpunktes und f_i den jeweils dazugehörigen Wert der Anpassung darstellen. Obwohl die Werte für X^2 bei den Anpassungen der Krafteindringkurven in der gleichen Größenordnung liegen, wird zur Bestimmung von S_0 obige Bedingung nicht zwingend vorgeschrieben, um einen automatisierten Messablauf nicht zu beeinträchtigen.

6.2 Beschädigungen und Verunreinigungen der Spitze

Vorraussetzung zur Ermittlung korrekter und vergleichbarer Indentationswerte sind eine unbeschädigte, intakte und saubere Spitze, die die in Abschnitt 2.3 erwähnte Geometrie aufweist (konusförmig, 14° halber Spitzenöffnungswinkel). Sollte die Geometrie der Spitze aufgrund von Beschädigung, bzw. Verschmutzung hiervon abweichen, können gute Anpassungen nach der Bedingung (52) trotzdem erreicht werden. Die ermittelten Indentationswerte können in einem solchen Fall dennoch von den „echten“ Werten beträchtlich abweichen. Bild 73 zeigt das typische Beispiel einer Messung mit beschädigter Spitze. Im oberen Teil des Bildes ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Spitze mit 1000-facher Vergrößerung dargestellt. Im vorderen Bereich der Spitze von etwa $50 \mu\text{m}$ weicht diese stark von der idealen Geometrie ab. Zum Vergleich wurden an einer russgefüllten Probe (SBR, 20

phr N220, 1/1 Schwefel/Beschleuniger, Rezeptur siehe Anhang A2.1.2) Indentationsmessungen mit dieser und einer unbeschädigten Spitze durchgeführt. Die Messparameter waren hierbei wie unter Abschnitt 4.2.2 (Bild 42) gewählt. Deutlich ist eine Abweichung der Daten durch die deformierte Spitze zu erkennen. Da es sich bei der Eindringtiefe h im vorliegenden Fall um $h = 50 \mu\text{m}$ handelt, werden aufgrund der offensichtlich größeren Kontaktfläche durch die Deformation der Spitze größere Steifigkeitswerte erhalten, siehe Tabelle 6.

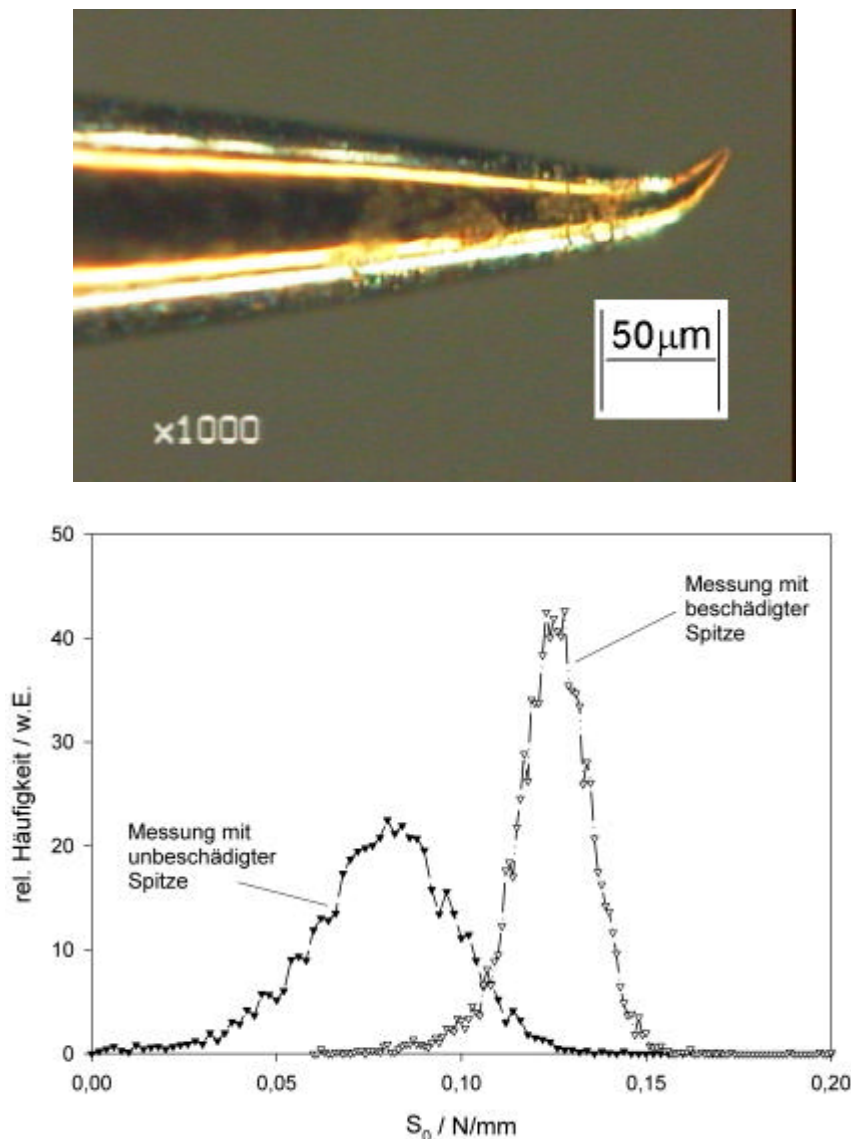


Bild 73: Oben: Lichtmikroskopische Aufnahme der beschädigten Spitze; unten: Vergleich der Verteilungskurven für die quasistatische Steifigkeit S_0 mit beschädigter und unbeschädigter Spitze. Die Eindringtiefe beim Indentationstest betrug $h = 50 \mu\text{m}$.

Tabelle 6: Mittelwerte m und Standardabweichungen s für Indentationswerte mit unbeschädigter und in Bild 73 dargestellter, beschädigter Spitze

	<i>absolut</i> (Gl. (36))	
S_0	m / N/mm	s / N/mm
unbeschädigte Spitze	0,07991	0,01840
beschädigte Spitze	0,1254	0,009508
S'	m / N/mm	s / N/mm
unbeschädigte Spitze	0,2140	0,01537
beschädigte Spitze	0,2910	0,01506
S''	m / N/mm	s / N/mm
unbeschädigte Spitze	0,04535	0,003159
beschädigte Spitze	0,05853	0,003143

Einen ähnlichen Effekt bewirkt eine permanente Verunreinigung der Spitze. Bild 74 zeigt den Versuch einer mechanischen Bildgebung an einem ungefüllten, hochvernetzten SBR-Vulkanisat (SBR 4/4, Rezeptur siehe Anhang A2.1.1). Unten im Bild ist auf einer Rasterfläche von 4×4 mm die dynamische Speichersteifigkeit S^* dargestellt. Es wurden die gleichen Prüfparameter wie bei der Bildgebung des russgefüllten SBR-Vulkanisates unter 4.3.2 eingehalten. An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die „schnelle Scanrichtung“ die y -Richtung, die „langsame Scanrichtung“ die x -Richtung darstellt. Beim Abrastern der Fläche wird demnach zunächst für $x = 1$ die y -Richtung zeilenförmig abgerastert, anschließend für $x = 2$, usw. Wie aus Bild 74 zu erkennen, erscheinen ab $x \approx 2,5$ mm alle Werte dunkel, was erhöhten Steifigkeitswerten entspricht. Eine anschließende lichtmikroskopische Untersuchung der Spitze mit 1000-facher Vergrößerung zeigt, dass diese starke Verunreinigungen aufweist. Offensichtlich wurden an der im Bild mit Pfeil markierten Stelle Gummipartikel aus der Probe herausgerissen, welche bis zum Ende der Messung an der Spitze anhafteten. Durch die weiteren nachfolgenden Eindringungen mit den Eindringtiefen von stets $h = 50 \mu\text{m}$ wurde die Verunreinigung auf der konusförmigen Spitze regelrecht „fixiert“. Derartige Erscheinungen

konnten allerdings ausschließlich an dieser hochvernetzten Probe beobachtet werden. Durch die hohe Vernetzungsdichte ist hier die Widerstandsfähigkeit gegen Riss erheblich herabgesetzt. So konnte bei einem Zugversuch an dieser Probe eine Reißdehnung von nur 74 % festgestellt werden.

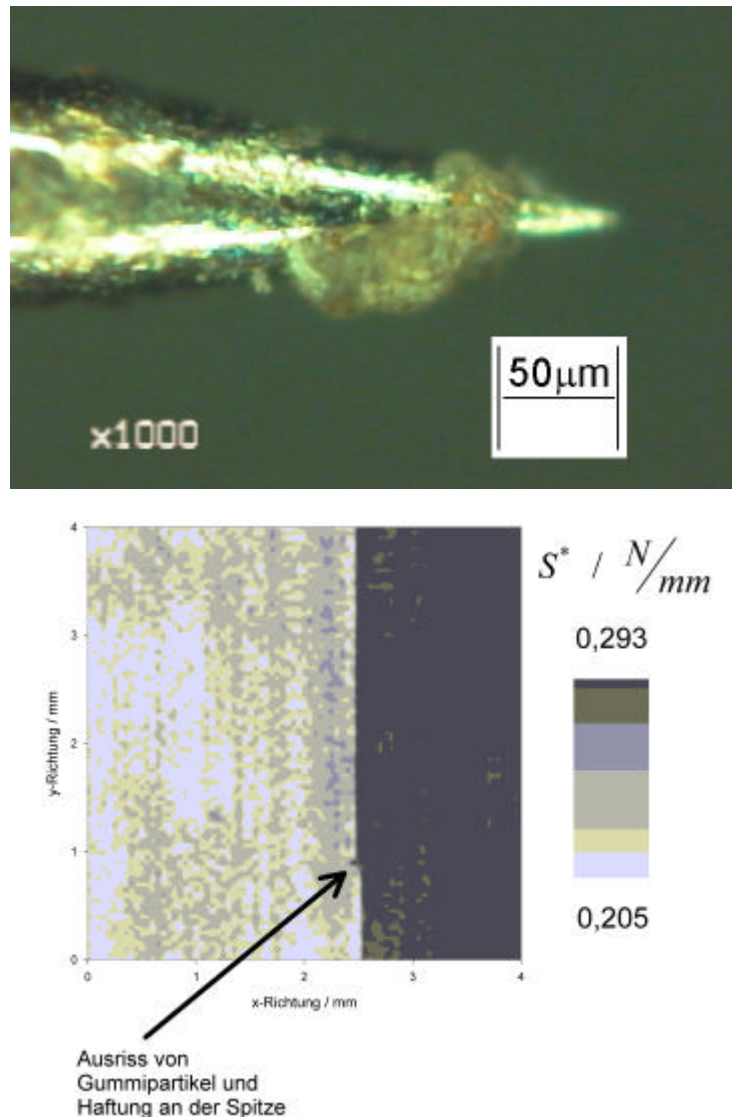


Bild 74: Mechanische Bildgebung an einem ungefüllten, hochvernetzten (4/4 Vernetzung) SBR (unten). An der mit Pfeil gekennzeichneten Stelle erfolgt ein Ausriss eines Partikels mit anschließender Kontamination der Spitze gemäß lichtmikroskopischer Darstellung (oben). Aufgrund der Haftung der Verunreinigung an der Spitze werden nachfolgend höhere Kräfte, und somit höhere Steifigkeiten gemessen.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde vor jedem Versuch die Spitze mittels Druckluft gereinigt. Darüber hinaus wurde stichprobenartig mittels lichtmikroskopischer Untersuchungen die Beschaffenheit der Messspitze inspiziert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit handelt über den Einsatz einer neuentwickelten Prüfmethode zur dynamisch-mechanischen Charakterisierung von elastomeren Oberflächen. Es wurden Möglichkeiten und Grenzen der Methode ermittelt und ein Bezug zu bekannten Prüfmethoden hergestellt.

Ein Vergleich der erhaltenen Eindringkurven mit der klassischen Theorie des Eindringvorgangs zeigt, dass diese nicht in der Lage ist, den Eindringvorgang einer Spitze auf Elastomeroberflächen zu beschreiben. Die erhaltenen Krafteindringkurven lassen sich in jedem Falle durch ein Polynom 2. Ordnung anpassen. Der Grund hierfür liegt offenbar in den Randbedingungen der Theorie, die sowohl keine Wechselwirkung zwischen Eindringkörper und Elastomerprobe (Adhäsion, Reibung) berücksichtigt, als auch kein viskoelastisches Verhalten der Probe vorsieht. Anhand von Hysteresekurven konnte jedoch gezeigt werden, dass mit Adhäsion zwischen Spitze und Probe zu rechnen ist. Eine Modifikation der Theorie, welche zumindest eine adhäsive Wechselwirkung berücksichtigt und einen weiteren Anpassungsparameter einführt, vermag das Verhalten auf Elastomeren ebenfalls nicht zu beschreiben. Hier sollte vielleicht ein neuer Ansatz, der nicht auf der Elastizitätstheorie basiert und dem Verhalten von Elastomeren in vollem Umfang Rechnung trägt (Viskoelastizität, Volumenkonstanz) zum Erfolg führen. Ein solcher Ansatz konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgestellt werden.

Mikroskopische Untersuchungen der Messstellen führten zu dem Ergebnis, dass es sich bei den hier verwendeten Proben und herkömmlichen Eindringtiefen um reversible und zerstörungsfreie Messungen handelt. Lediglich für höhere Russfüllgrade und Eindringtiefen $h > 100 \text{ nm}$ konnten ringförmige Strukturen um die Eindringstelle erkannt werden. Es wurden Messreihen an Elastomeren durchgeführt, wobei Mikrostruktur der Polymere, Vernetzungsdichte, Füllgrad und Füllstofftyp definiert variiert wurden. Die Steifigkeitswerte sind sensitiv auf die Vernetzungsdichte von Elastomeren, sowie auf Russmenge und die

Verstärkungseigenschaften der Füllstoffe. Es konnte gezeigt werden, dass die Steifigkeitswerte mittels Indentationsmethode mit den Modulwerten korrelieren, welche an makroskopischen Prüfkörpern mit herkömmlichen Methoden (Zugversuch, dynamisch-mechanische Analyse) ermittelt wurden. Hierbei wurde stets für $E = 0$ ein positiver Achsenabschnitt festgestellt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass bei dynamischer Indentation eine konstante Phasenverschiebung von einigen Grad auftritt, die in erster Näherung als unabhängig von der Probe zu betrachten ist. Diese Beobachtungen bekräftigen die Annahme einer Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Für Elastomere typische Eigenschaften, wie sie an makroskopischen Proben auftreten, sind mit der hier vorgestellten Methode ebenfalls detektierbar. So konnten qualitativ der „Payne-Effekt“, das Frequenz-Temperatur Äquivalenzprinzip nach Williams, Landel und Ferry und das Struktur-Mengen Äquivalenzprinzip nach Kraus mittels dynamischer Indentation beobachtet werden.

Untersuchungen in der Nähe der Glasübergangstemperatur von Vulkanisaten zeigen, dass für herkömmliche Indentationsmessungen der Glasübergang eine Messgrenze darstellt. So können dynamische Indentationen ausschließlich bei Temperatur-Frequenz-Kombinationen durchgeführt werden, die oberhalb des Glasüberganges liegen. D.h. für erfolgreiche dynamische Indentation muss die Bedingung $f^{-1} > t_0$ eingehalten werden (f = Prüffrequenz, t_0 = Hauptrelaxationszeit). Für höhere Prüffrequenzen findet ein Kontaktverlust zwischen Spitze und Probe statt und die Hysterese ist im herkömmlichen Sinne nicht mehr auswertbar. Die Probe kann der Bewegung der Spitze nicht mehr folgen. Eindringexperimente an diesem Punkt zeigen, dass die Krafteindringkurven ihre Form verändern. So sind die Krafteindringkurven nicht mehr durch ein Polynom 2. Ordnung beschreibbar. Vielmehr treten reguläre Schwingungsmuster mit definierten Frequenzen auf. Die Form dieser Schwingungsmuster bleibt innerhalb eines gewissen Bereiches an Eindringgeschwindigkeit gleich, um ab einer definierten Geschwindigkeit die Form wiederum zu ändern. Fourieranalysen dieser Schwingungsmuster zeigen, dass es sich um definierte Frequenzen handelt, die innerhalb dieser Geschwindigkeitsbereiche konstant bleiben und deren Ausprägung mit fallender Temperatur ansteigt. Es wird vermutet, dass diese Muster mit Reibungseigenschaften der Elastomere zusammenhängen und Informationen über die molekulare Beschaffenheit der Probe enthalten. Weiterführende Untersuchungen konnten an dieser Stelle nicht durchgeführt werden.

Durch die Möglichkeit der automatischen Rasterung von Oberflächen ist der orts aufgelöste Einsatz der Indentationsmethode über Bereiche von einigen Millimetern einfach

durchzuführen. Aufgrund der geometrischen Beschaffenheit der Spitze sind lokal sehr hohe Auflösungen von etwa 50 - 100 nm möglich. Somit können mittels Indentationsmethode lokale Veränderungen an Proben detektiert werden. Anhand von Profillinien an NR / SBR-Kompositen konnte gezeigt werden, dass bei der Covulkanisation eine Diffusion von Vernetzungsmitteln über einige wenige Millimeter stattfindet. Dies führt je nach Vulkanisationsbedingung zu Irregularitäten in Form von höheren lokalen Steifigkeiten in der Grenzschicht zwischen beiden Phasen.

Mittels Abrastern eines definierten Bereiches der Oberfläche sind Homogenitätsanalysen von Elastomeren durchführbar. Die hierbei erhaltenen Verteilungskurven der Indentationswerte zeigen in erster Näherung Gaußsches Verhalten und liefern Mittelwert und Standardabweichung. Normiert man die Kurven auf ihren jeweiligen Mittelwert, so kann der dadurch erhaltene Parameter s_{norm} Aussagen über die Homogenität des Materials liefern. Bei den hier untersuchten Proben konnte gezeigt werden, dass auf einer Fläche von 4×4 mm im Falle der dynamischen Steifigkeiten eine Streuung von etwa 7 – 9 % auftrat. Einen eindeutigen Rückschluss auf die Ursache der lokalen Inhomogenitäten alleine durch die Indentationsmethode ist nicht möglich. So können sowohl Fluktuationen in der Vernetzungsdichte, als auch lokale Unterschiede in der Füllstoffverteilung Ursache für die Breite der Verteilungskurven sein. Zusätzliche rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Füllstoffstrukturen unterstreichen jedoch die Annahme, dass die dynamischen Steifigkeitswerte an russgefüllten Elastomeren die Dichteverteilung von Russaggregaten, bzw. –agglomeraten abbilden.

Eine detailliertere Betrachtung der Verteilungskurven zeigt eine leichte Abweichung vom Gaußschen Verhalten. So sind die Verteilungskurven insbesondere der Verluststeifigkeit asymmetrisch. Diese Asymmetrie nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt, bzw. mit ansteigender Verstärkerwirkung zu. Dies zeigt eine leichte Tendenz zu erhöhter Inhomogenität für höherverstärkte Elastomere bezüglich der Verlusteigenschaften.

Untersuchungen an russgefüllten Proben unterschiedlicher Russeinmischzeit führen zu dem Ergebnis, dass durch den Einmischvorgang zunächst der Mittelwert der dynamischen Speichersteifigkeit fällt, und anschließend die Streuung derselben tendenziell verringert wird. Dies könnte eine Änderung der Vorgänge beim Einmischvorgang der Füllstoffe anzeigen. Es wird vermutet, dass ab dieser Stelle der Aufbruchvorgang der Agglomerate größtenteils

abgeschlossen ist und durch weiteres Mischen der Prozess der Verteilung von Aggregaten stattfindet.

Durch geeignete Wahl der Rasterfläche und Abstände, bzw. Anzahl der Rasterpunkte ist eine mechanische Bildgebung der Indentationswerte möglich. An einem ungefüllten Naturkautschukvulkanisat konnten Vernetzungsinhomogenitäten auf der Millimeterskala beobachtet werden. Diese Beobachtung wurde durch begleitende NMR-Bildgebung bestätigt. An einem russgefüllten Vulkanisat konnten Strukturen von einigen hundert Mikrometern festgestellt werden. Diese zeigten teilweise Ausrichtungen in eine Richtung, was aus Fließvorgängen beim Vulkanisationsvorgang resultieren könnte.

Auf unterschiedlichen Skalen eines russgefüllten Vulkanisates wurden Steifigkeitsuntersuchungen durchgeführt. So wurde die Skala der Russaggregate mittels Rasterkraftmikroskopie, die darüberliegende Skala mittels dynamischer Indentation untersucht. Die Ergebnisse der Auswertung der fraktalen Dimension der detektierten Strukturen stimmt in guter Näherung mit den in der Literatur gefundenen Werten für die Russaggregate überein. Weiterhin kann im Rahmen der Genauigkeit die gleiche fraktale Dimension über einige Dekaden festgestellt werden. Die Häufigkeitsverteilungen der Strukturgrößen zeigen vergleichbare Formen von der Nanometer- bis zur Mikrometerskala. Dies deutet auf ein einheitliches Prinzip in der Ausbildung unterschiedlicher Füllstoff-Überstrukturen hin. Darüber hinaus wird ein weiteres mal die Selektivität der dynamischen Indentationswerte auf die Füllstoffstrukturen deutlich.

Es wurden NMR-Untersuchungen mittels der oberflächensensitiven NMR-MOUSE[®] und DMTA-Untersuchungen an Elastomeren unterschiedlicher Mikrostruktur und Vernetzungsdichte durchgeführt. Diese zeigen, dass eine Korrelation besteht zwischen Kennwerten aus der dynamisch-mechanischen Analyse und NMR-Parametern, welche sich ebenso zur Bildgebung eignen (hier T_2). Mittels der dynamisch-mechanisch-thermischen Analyse (DMTA) und dem WLF-Verschiebeprinzip konnten molekulare Parameter, insbesondere die molekulare Sprungfrequenz f ermittelt werden. Diese stellt eine von der Mikrostruktur des Polymeren und der Vernetzungsdichte unabhängige Größe dar, welche die molekulare Beweglichkeit des Elastomeren repräsentiert und mit T_2 korreliert. Somit ist prinzipiell eine Verbindung der dynamisch-mechanischen Analyse mit der NMR-Methode gegeben, welche sich schließlich beide zur bildhaften Charakterisierung von Elastomeren eignen.

7.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden lediglich Steifigkeitswerte zur Bildgebung genutzt. Grundsätzlich sind allerdings noch weitere Kontrastparameter zur Bildgebung denkbar. So konnte gezeigt werden, dass mittels Hysteresekurve lokal adhäsive Eigenschaften der Oberfläche detektiert werden können. Eine entsprechende Modifikation des Messmodus und der Auswertung sollte auch für sinusförmige Indentation eine Bildgebung der adhäsiven Wechselwirkung mit der Spitze, ähnlich zum Pulsed Force Mode in der Rasterkraftmikroskopie, ermöglichen. Hierfür wäre eventuell eine andere Auswertung der Hysteresekurve, etwa durch Integration der Flächen, nötig. Ein weiterer Kontrastparameter wäre durch elektrische Größen (elektr. Widerstand, Leitfähigkeit, Kapazität...) denkbar, wenn ein definiertes Spannungspotenzial zwischen Probe und Spitze angelegt wäre. Dies könnte vor allem zur weiteren Charakterisierung rissgefüllter Elastomere beitragen. Darüber hinaus könnte durch diese Maßnahme eventuell die Bestimmung der Oberfläche genauer erfolgen.

Durch das Anbringen einer Temperierkammer um die Probe und Messspitze herum mit der Möglichkeit zur Bildung einer Stickstoffatmosphäre sind weitere Messungen an Elastomeren in der Nähe der Glasübergangstemperatur möglich. Die Stickstoffatmosphäre soll Eisbeschlag auf der Probenoberfläche verhindern, so dass generell auch bei Temperaturen unterhalb 0° C gemessen werden kann. Somit kann überprüft werden, ob charakteristische Schwingungsmuster auf den Krafteindringkurven am Glasübergangspunkt auch bei anderen Elastomeren auftreten, und ob diese etwa Aufschlüsse über die molekulare Struktur der Polymere zulassen.

Durch eine Kombination der Indentationsmessanordnung mit einem Messkopf für die Rasterkraftmikroskopie sind mikroskopische Aufnahmen der exakten Messstellen möglich. Dadurch sollte man in der Lage sein, eine Stelle, von der mittels dynamischer Indentation Steifigkeitswerte ermittelt werden sollen, vorher und nachher rasterkraftmikroskopisch zu untersuchen, um beispielsweise die Reversibilität der dynamischen Eindringung zu bestätigen. Dadurch bestünde grundsätzlich auch die Möglichkeit, die Beiträge von Vernetzungsdichte und Füllstoff zu den Steifigkeitswerten eventuell quantitativ abzuschätzen.

8 Literaturangaben

- [ALB98] Albohr, O., Kirchner, F., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Ortsaufgelöste mechanische Charakterisierung elastomerer Verbundsysteme“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Bayreuth, 9.-13.3.1998
- [ALS94] Alshuth, T., Schuster, R.H., Kämmer, S., „Raster-Kraft-Mikroskopie an Elastomerwerkstoffen Teil 1. Charakterisierung von Rußmorphologie und Rußdispersion im „non-contact mode““, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 702-708
- [ARD40] v. Ardenne, M., Beischer, D., „Untersuchung des Feinbaus hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop“, *Kautschuk* **16** (1940) 55-60
- [AST89] ASTM D 1415-88, „Standard Test Method for Rubber Property-International Hardness“, Jahresbuch ASTM Standards, 1989, 223-226
- [AND68] Andrews, E.H., „Fracture in Polymers“, University Press, Aberdeen, 1968
- [AND73a] Andrews, E.H., Kinloch, A.J., „Mechanics of adhesive failure. I“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **332** (1973) 385-399
- [AND73b] Andrews, E.H., Kinloch, A.J., „Mechanics of adhesive failure. II“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **332** (1973) 401-414
- [BAR74] Barquins, M., Maugis, D., Courtel, R., „Notes des Membres et Correspondants et notes Présentées ou Transmises par leurs soins“, *C.R.Acad.Sci., Ser.B* **279** (1974) 565-568
- [BAR75] Barquins, M., Courtel, R., „Rubber Friction and the Rheology of Viscoelastic Contact“, *Wear* **32** (1975) 133-150
- [BAR82] Barquins, M., Maugis, D., „Adhesive contact of axisymmetric punches on an elastic half-space: the modified Hertz-Huber's stress tensor for contacting spheres“, *J. Mec. Theor. Appl.* **1** (1982) 331-357
- [BEL91] Bell, T.J., Bendeli, A., Field, J.S., Swain, M.V., Thwaite, E.G., „The Determination of Surface Plastic and Elastic Properties by Ultra Micro-Indentation“, *Metrologia* **28** (1991/92) 463-469
- [BEL94] Bell, T.J., „Hardness and elastic modulus from dynamic hardness data“, *Proc. of XIII. IMEKO World Congress* **3** (1994) 2389-2394
- [BEN93] Bendeli, A., Bell, T.J., Field, J.S., Swain, M.V., „Data Acquisition, Analysis and Simulation of Micro-Indentations“, *Computer Aided Innovation of New Materials II Part 2* (1993) 1651-1654
- [BHU94] Bhushan, B., Koinkar, V.N., „Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy“, *Appl. Phys. Lett. (USA)* **64** (1994) 1653-1655
- [BIN86] Binnig, G., Quate, G.F., Gerber, C.H., „Atomic Force Microscope“, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930-933
- [BLU87] Blumenauer, H., „Werkstoffprüfung“, 4. Auflage, 1987, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S.113-131
- [BLÜ90] Blümich, B., „Echos in der Spektroskopie“, *Chemie in unserer Zeit* **24** (1990) 13-22

- [BLÜ92] Blümmler, P., Blümich, B., Dümmler, H., „Localization of Elastomer Deterioration by NMR Imaging“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **45** (1992) 699-702
- [BLÜ97] Blümmler, P., Blümich, B., „NMR Imaging of Elastomers: A Review“, *Rubb. Chem. & Technol.* **70** (1997) 468-518
- [BLÜ98a] Blümich, B., Blümmler, P., Eidmann, G., Guthausen, A., Haken, R., Schmitz, U., Saito, K., Zimmer, G., „The NMR MOUSE: Construction, Excitation, and Applications“, *Magn. Reson. Imag.* **16** (1998) 479-484
- [BLÜ98b] Blümich, B., „Contrast in Solid-State NMR Imaging Part I: Principles“, *Conc. Magn. Reson.* **10** (1998) 19-31
- [BLÜ99] Blümich, B., Blümmler, P., Gasper, L., Guthausen, A., Göbbels, V., Laukemper-Ostendorf, S., Unseld, K., Zimmer, G., „Spatially Resolved NMR in Polymer Science“, *Macromol. Symp.* **141** (1999) 83-93
- [BLÜ00] Blümich, B., „NMR Imaging of Materials“, Clarendon Press, Oxford, 2000
- [BOD95] Bode, M., „Einfluß von Mischparametern auf die physikalischen Eigenschaften von gefüllten Vulkanisaten“, Diplomarbeit, Fachhochschule Frankfurt/Main, 1995
- [BOO63a] Boonstra, B.B., Medalia, A.I., „Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates“, *Rubb. Chem. & Technol.* **36** (1963) 115-142
- [BOO63b] Boonstra, B.B., Medalia, A.I., „Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates“, *Rubber Age* **92** (1963) 892-902, Teil I und II
- [BOO63b] Boonstra, B.B., Medalia, A.I., „Effect of Carbon Black Dispersion on the Mechanical Properties of Rubber Vulcanizates“, *Rubber Age* **93** (1963) 82-88, Teil III
- [BOU85] Boussinesq, J., „Applications des Potentiels à l' Étude de l' Équilibre et du Mouvement des Solides Élastiques“, Gauthier-Villars, (1885), Paris
- [BRI93] Briscoe, B.J., Sebastian, K.S., „An Analysis of the „Durometer” Indentation“, *Rubb. Chem. & Technol.* **66** (1993) 827-836
- [BRO99] Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A., Musiol, G., Mühlig, H., „Taschenbuch der Mathematik“, 4. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, S.755
- [BRU79] Bruzzzone, M., Sorta, E., „Elastomer Structures and „Cold Crystallization““, *Rubb. Chem. & Technol.* **52** (1979) 207-212
- [BUE62] Bueche, F., „Physical Properties of Polymers“, John Wiley & Sons, New York, 1962
- [BUS99] Busfield, J.J.C., Thomas, A.G., „Indentation Tests on Elastomer Blocks“, *Rubb. Chem. & Technol.* **72** (1999) 876-894
- [CAR54] Carr, H.Y., Purcell, E.M., „Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments“, *Phys. Rev.* **98** (1954) 630-638
- [CAS94] Caspary, R., „Kristallisation von Vulkanisaten aus trans-Polypentenamer und seinen Verschnitten mit NR, SBR und EPDM“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **27** (1974) 318-323
- [DAN52] Dannenberg, E.M., „Carbon Black Dispersion and Reinforcement“, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 813-818
- [DIN72] DIN53519, „Bestimmung der Kugeldruckhärte von Weichgummi Internationaler Gummihärtegrad (IRHD)“, Beuth-Verlag, Berlin, 1972
- [DIN83] DIN53513, „Bestimmung der visko-elastischen Eigenschaften von Elastomeren bei erzwungenen Schwingungen außerhalb der Resonanz“, Beuth-Verlag, Berlin, 1983
- [DIN87] DIN53505, „Härteprüfung nach Shore A und Shore D“, Beuth-Verlag, Berlin, 1987
- [DON76] Donnet, J.-B., Voet, A., „Carbon Black“, Marcel Dekker, New York, 1976

- [DON92] Donnet, J.-B., Custodero, E., „Ordered structures observed by scanning tunneling microscopy at atomic scale on carbon black surfaces”, *Carbon* **30** (1992) 813-817
- [DOO51] Doolittle, A.K., „Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space”, *J. Appl. Phys.* **22** (1951) 1471-1475
- [DRU69] Drutowski, R.C., „Hertzian Contact and Adhesion of Elastomers”, *Trans. ASME J. Lubr. Technol.* **91F** (1969) 732-737
- [EID96] Eidmann, G., Savelsberg, R., Blümmler, P., Blümich, B., „The NMR MOUSE, a Mobile Universal Surface Explorer“, *J. Magn. Res.* **A122** (1996) 104-109
- [EIS90] Eisele, U., „Introduction to Polymer Physics“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1990
- [ENG00] Engelbert van Bevervoode-Meilof, E.W., van Haeringen-Trifonova, D., Vancso, G.J., v. d. Does, L., Bantjes, A., Noordermeer, J.W.M., „Cross-link Clusters: reality or fiction?”, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 426-432
- [FED88] Feder, J., „Fractals”, Plenum Press, New York, 1988, S.201
- [FER70] Ferry, J.D., „Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., 1970
- [FIE93] Field, J.S., Swain, M.V., „A simple predictive model for spherical indentation“, *Journal of Materials Research* **8** (1993) 297-306
- [FLO78] Flook, A.G., „The Use of Dilation Logic on the Quantimet to Achieve Fractal Dimension Characterisation of Textured and Structured Profiles”, *Powder Technol.* **21** (1978) 295-298
- [FÜL95] Fülber, C., Blümich, B., Unseld, K., Herrmann, V., „NMR Imaging of Thermal-Oxidative Aging in SBR“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **48** (1995) 254-259
- [FÜL96a] Fülber, C., „NMR-Relaxation und Bildgebung an Kautschuknetzwerken“, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, 1996
- [FÜL96b] Fülber, C., Unseld, K., Herrmann, V., Jakob, K.H., Blümich, B., „In situ investigation of SBR vulcanization: A combined study of ¹H-NMR and vulcametry“, *Coll. Polym. Sci.* **274** (1996) 191-196
- [FRI91] Friedl-Haarde, S., „Die Homogenität der elektrischen Leitfähigkeit von Ruß-Polymer-Mischungen“, Dissertation, Universität Hannover, 1991
- [GAS00] Gasper, L., „NMR Relaxation, Spectroscopy and Imaging of Elastomeric Networks“, Dissertation, RWTH Aachen, 2000
- [GEN58] Gent, A.N., „On the Relation between Indentation Hardness and Young's Modulus”, *Rubb. Chem. & Technol.* **31** (1958) 896-906
- [GEN69] Gent, A.N., Petrich, R.P., „Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **310** (1969) 433-448
- [GEN71a] Gent, A.N., „Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates.II. Tensile Strength of Adhesive Joints”, *J. Polym. Sci. A2* **9** (1971) 283-294
- [GEN71b] Gent, A.N., Kinloch, A.J., „Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates.III. Energy Criterion for Failure”, *J. Polym. Sci. A2* **9** (1971) 659-668
- [GER91] Gerspacher, M., O'Farrell, C.P., „Carbon black is a fractal object: an advanced look at an important filler”, *Elastomerics* **123** (1991) 35-39
- [GER92] Gerspacher, M., O'Farrell, C.P., „Advanced Carbon Black Characterization and Reinforcement Modeling“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **45** (1992) 97-102

- [GER94] Gerspacher, M., O'Farrell, C.P., Yang, H.H., „A Proposed Mechanism for the Reinforcement of Elastomers in the Rubbery Plateau by Carbon Black”, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 349-353
- [GIA99] Giannakopoulos, A.E., Venkatesh, T.A., Lindley, T.C., Suresh, S., „The role of adhesion in contact fatigue”, *Acta mater.* **47** (1999) 4653-4664
- [GIL01] Gillen, K.T., Terrill, E. R., Winter, R.M., „Modulus Mapping of Rubbers using Micro- and Nano-Indentation Techniques”, *Rubb. Chem. & Technol.* **74** (2001) 428-450
- [GÖL89] Göldner, H., Holzweißig, F., „Leitfaden der technischen Mechanik“, VEB Fachbuchverlag Leipzig 1989, 11. Auflage, S.396-399
- [GÖR99] Göritz, D., Raab, H., Fröhlich, J., Maier, P.G., „Surface Structure of Carbon Black and Reinforcement“, *Rubb. Chem. & Technol.* **72** (1999) 929-945
- [GRA65] Graham, G.A.C., „The Contact Problem in the Linear Theory of Viscoelasticity”, *Int. J. Engng. Sci.* **3** (1965) 27-46
- [GRE55] Greensmith, H.W., Thomas, A.G., „Rupture of Rubber. III. Determination of Tear Properties”, *J. Polym. Sci.* **18** (1955) 189-200
- [GRI20] Griffith, A.A., „The phenomena of rupture and flow in solids“, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **221** (1920) 163-198
- [GRO63] Grosch, K.A., „The Relation between the Friction and Visco-Elastic Properties of Rubber”, *Proc. R. Soc. Lond. A* **274** (1963) 21-39
- [GRO76] Grosch, K.A., Schallamach, A., „Tire Friction on wet roads”, *Rubb. Chem. & Technol.* **49** (1976) 862-908
- [GÜN98] Güntner, M., „Untersuchungen an neuartigen Elastomersystemen, insbesondere deren Covulkanisation“, Diplomarbeit, Fachhochschule Frankfurt/Main, 1998
- [GUT98a] Guthausen, A., „Die NMR-MOUSE Methoden und Anwendung zur Charakterisierung von Polymeren“, Dissertation, RWTH Aachen, 1998
- [GUT98b] Guthausen, A., Zimmer, G., Blümmler, P., Blümich, P., „Analysis of Polymer Materials by Surface NMR via the MOUSE“, *J. Magn. Res.* **130** (1998) 1-7
- [GUT00] Guthausen, G., Guthausen, A., Balibanu, F., Eymael, R., Hailu, K., Schmitz, U., Blümich, B., „Soft-matter analysis by the NMR-MOUSE“, *Macromol. Mater. Eng.* **276/277** (2000) 25-37
- [HAH50] Hahn, E.L., „Spin Echoes“, *Phys. Rev.* **80** (1950) 580-594
- [HAI98] Hailu, K., „Korrelation von NMR-Parametern mit dynamisch-mechanischer Relaxation“, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1998
- [HAR65] Harwood, J.A.C., Mullins, L., Payne, A.R., „Stress Softening in Rubber Vulcanizates. Part II. Stress Softening Effects in Pure Gum and Filler Loaded Rubbers”, *J. Appl. Polym. Sci.* **9** (1965) 3011-3021
- [HER81] Hertz, H., „Über die Berührung fester elastischer Körper“, *J. f. reine und Angewandte Mathematik* **92** (1881) 156-171
- [HER92] Herd, C.R., McDonald, G.C., Hess, W.M., „Morphology of Carbon-Black Aggregates: Fractal Versus Euclidean Geometry”, *Rubb. Chem. & Technol.* **65** (1992) 107-129
- [HER98] Herrmann, V., „Mikromechanische Charakterisierung von Verbundwerkstoffen mittels des AFM“, Diplomarbeit, TU Dresden, 1998
- [HER01a] Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Kraftmikroskopische Untersuchungen inhomogener Elastomersysteme“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 453-457

- [HER01b] Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Homogeneity of Filler Loaded Rubbers Investigated by the Dynamic Indentation Method“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 592-598 und Erratum **55** (2002) 47
- [HER01c] Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „The scale behavior of fillers in elastomers by means of indentation tests“, *Coll. Polym. Sci.* **280** (2002) 267-273
- [HER01d] Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Blümich, B., „Molecular Dynamics of Elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE[®]“, *Coll. Polym. Sci.*, im Druck
- [HER01e] Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Möhler, H., Fürtsch, T., Blümich, B., Kühn, H., „Anwendung der dynamischen Eindringmethode (Dynamic Indentation Method) und Zuhilfenahme ergänzender Methoden“, 77. Zusammenkunft der Süd-/Südwestgruppe der DKG, Würzburg, 17.-18.5.2001
- [HES73a] Hess, W.M., Chirico, V.E., Burgess, K.A., „Carbon Black Morphology in Rubber“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **26** (1973) 344-351
- [HES73b] Hess, W.M., McDonald, G.C., Urban, E., „Specific Shape Characterization of Carbon Black Primary Units“, *Rubb. Chem. & Technol.* **46** (1973) 204-231
- [HES94] Hess, W.M., Herd, C.R., Sebok, E.B., „Microscopy of Carbon Black“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 328-341
- [HEU96] Heuert, U., Knörger, M., Menge, H., Scheler, G., Schneider, H., „New aspects of ¹H-NMR relaxation in natural rubber vulcanizates“, *Polym. Bull.* **37** (1996) 489-496
- [HOD00] Hodzic, A., Stachurski, Z.H., Kim, J.K., „Nano-indentation of polymer-glass interfaces Part I. Experimental and mechanical analysis“, *Polymer* **41** (2000) 6895-6905
- [HUN60] Hunter, S.C., „The Hertz Problem for a Rigid Spherical Indenter and a Viscoelastic Half-Space“, *J. Mech. Phys. Solids* **8** (1960) 219-234
- [IRW57] Irwin, G.R., „Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate“, *J. Appl. Mech.* **24** (1957) 361-364
- [JOB94] Jobe, R., Green, M., Marchese-Ragona, S., Collins, G., Christie, B., „Layered ImagingTM Applications in Scanning Probe Microscopy“, Technical Note der Firma Topometrix, Darmstadt, 1994 (jetzt ATOS GmbH, Pfungstadt)
- [JOH58] Johnson, K.L., „A note on the adhesion of elastic solids“, *Brit. J. Appl. Phys.* **9** (1958) 199-200
- [JOH71] Johnson, K.L., Kendall, K., Roberts, A.D., „Surface energy and the contact of elastic solids“, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **324** (1971) 301-313
- [KAE64] Kaelble, D.H., „Theory and Analysis of Peel Adhesion : Rate-Temperature Dependence of Viscoelastic Interlayers“, *Coll. Polym. Sci.* **19** (1964) 413-424
- [KAE67] Kaelble, D.H., „Educational Prerequisites for Adhesion Research“, *ACS Polymer Preprints* **8** No.2 (1967) 1423-1438
- [KAE69a] Kaelble, D.H., „Peel Adhesion : Influence of Surface Energies and Adhesive Rheology“, *J. Adhesion* **1** (1969) 102-123
- [KAE69b] Kaelble, D.H., Reylek, R.S., „Peel Adhesion : Rate Dependence of Micro Fracture Processes“, *J. Adhesion* **1** (1969) 124-135
- [KAE72] Kaelble, D.H., „Rheology of Adhesion“, *Rubb. Chem. & Technol.* **45** (1972) 1604-1622
- [KAY78] Kaye, B.H., „Specification of the Ruggedness and/or Texture of a Fine Particle Profile by its Fractal Dimension“, *Powder Technol.* **21** (1978) 1-16

- [KEL98] Kelm, J., Tobisch, K., Leisen, J., „Vergleichende Untersuchungen zur Netzstellendichte an Elastomeren“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **51** (1998) 364-369
- [KEN71] Kendall, K., „The adhesion and surface energy of elastic solids“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4** (1971) 1186-1195
- [KIL97] Kilian, H.G., Metzler, R., Zink, B., „Aggregate model of liquids“, *J. Chem. Phys.* **107** (1997) 8697-8705
- [KIR98] Kirchner, F., „Grenzflächeneigenschaften elastomerer Systeme“, Diplomarbeit, Fachhochschule Frankfurt/Main, 1998
- [KLÜ97] Klüppel, M., „Struktur und Eigenschaften fraktaler Füllstoffnetzwerke in Elastomeren“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **50** (1997) 282-291
- [KNA65] Knauss, W.G., „The time dependent Fracture of Viscoelastic Materials“, *Proc. 1st Int. Conf. Fract.* **2** (1965) 1139-1166
- [KNA69] Knauss, W.G., „Stable and Unstable Crack Growth in Viscoelastic Media“, *Trans. Soc. Rheology* **13** (1969) 291-313
- [KNA70] Knauss, W.G., „Delayed Fracture – the Griffith Problem for Linearly Viscoelastic Materials“, *Intern. J. Fract. Mech.* **6** (1970) 7-20
- [KOL86] Kolb, M., „Reversible diffusion-limited cluster aggregation“, *J. Phys. A: Math. Gen.* **19** (1986) L263-L268
- [KRA65] Kraus, G., „Reinforcement of Elastomers“, John Wiley & Sons, New York, 1965
- [KRA70] Kraus, G., „A Structure-Concentration Equivalence Principle in Carbon Black Reinforcement of Elastomers“, *Polymer Letters* **8** (1970) 601-606
- [KRA71] Kraus, G., „A Carbon Black Structure-Concentration Equivalence Principle. Application to Stress-Strain Relationships of Filled Rubbers“, *Rubb. Chem. & Technol.* **44** (1971) 199-213
- [KRA84] Kraus, G., „Mechanical Losses in Carbon-Black-Filled Rubbers“, *J. Appl. Polym. Symp.* **39** (1984) 75-92
- [KUH94] Kuhn, W., Barth, P., Hafner, S., Simon, G., Schneider, H., „Material Properties Imaging of Cross-Linked Polymers by NMR“, *Macromolecules* **27** (1994) 5773-5779
- [KUM66] Kummer, H.W., „Unified Theory of Rubber and Tire Friction“, *Pennsylvania State University, Engineering Research Bulletin B-94* (1966)
- [LEE60] Lee, E.H., Radock, J.R.M., „The Contact Problem for Viscoelastic Bodies“, *J. Appl. Mech.* **8** (1960) 438-444
- [LEB95] Leblanc, J.L., „From Peculiar Flow Properties to Reinforcement in Carbon Black Filled Rubber Compounds“, *Plastics, Rubber & Composites Processing & Application* **24** (1995) 241-248
- [LEB01] Leblanc, J.L., „Some Considerations on Optimum Mixing with Respect to the Full Development of Rubber – Carbon Black Morphology“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 327-333
- [LEI99] Leisen, J., Breidt, J., Kelm, J., „¹H NMR Relaxation Studies of Cured Natural Rubbers with Different Carbon Black Fillers“, *Rubb. Chem. & Technol.* **72** (1999) 1-14
- [LOV26] Love, A.E.H., „A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity“, New York Dover Publications, 4th. Edition, 1926, S.200
- [LOV39] Love, A.E.H., „Boussinesq's problem for a rigid cone“, *Quart. J. Math.* **70** (1939) 161-175

- [MAA94] Maas, S., Gronski, W., „Study of the Microdispersion of Carbon Black in Rubber by Atomic Force Microscopy and Digital Image Analysis“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **45** (1994) 409-415
- [MAN67] Mandelbrot, B.B., „How Long Is the Coast of Britain? Statistical Self-Similarity and Fractional Dimension“, *Science* **156** (1967) 636-638
- [MAR87] Marshall, D.B., Oliver, W.C., „Measurement of Interfacial Mechanical Properties in Fiber-Reinforced Ceramic Composites“, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 542-548
- [MAR90] Marshall, D.B., Oliver, W.C., „An Indentation Method for Measuring Residual Stresses in Fiber-reinforced Ceramics“, *Materials Science and Engineering A* **126** (1990) 95-103
- [MAR92] Marti, O., Colchero, J., „Reibungsmikroskopie“, *Phys. Bl.* **48** (1992) 1007-1009
- [MAR97] Mareanukroh, M., Hamed, G.R., Eby, R.K., „Fine scale characterization of crosslinking with the atomic force microscope“, *Rubb. Chem. & Technol.* **70** (1997) 801-806
- [MAR00] Mareanukroh, M., Eby, R.K., Scavuzzo, R.J., Hamed, G.R., Preuschen, J., „Use of Atomic Force Microscope as a Nanoindenter to Characterize Elastomers“, *Rubb. Chem. & Technol.* **73** (2000) 912-925
- [MAT87] Mate, C.M., McClelland, G.M., Erlandsson, R., Chiang, S., „Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface“, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1942-1945
- [MAU78] Maugis, D., Barquins, M., „Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11** (1978) 1989-2023
- [MAU80] Maugis, D., Barquins, M., „Contact adhésif d'un cône de révolution sur un massif élastique“, *C.R. Acad. Sc. Paris ser.B* **T219** (1980) 161-164
- [MAU81] Maugis, D., Barquins, M., „Adhesive contact of a conical punch on an elastic half-space“, *J. Physique Lettres* **42** (1981) L95-L97
- [MAU83] Maugis, D., Barquins, M., „Adhesive contact of sectionally smooth-ended punches on elastic half-spaces: theory and experiment“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16** (1983) 1843-1874
- [McF50] McFarlane, J.S., Tabor, D., „Relation between Friction and Adhesion“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **202** (1950) 244-253
- [MED72] Medalia, A.I., „Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates“, *Rubb. Chem. & Technol.* **45** (1972) 1171-1194
- [MEI58] Meiboom, S., Gill, D., „Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times“, *Rev. Sci. Instrum.* **29** (1958) 688-691
- [MEN94] Mencik, J., Swain, M.V., „Micro-Indentation Tests with Pointed Indenters“, *Materials Forum* **18** (1994) 277-288
- [MEN97] Menge, H., Hotopf S., Schneider, H., „Characterization of Elastomeric Polymer Networks by Transversal NMR Relaxation“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **50** (1997) 268-273
- [MÖH98] Möhler, H., Rühl, M., Albohr, O., Kirchner, F., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Blümich, B., „FTIR-Mikroskopie elastomerer Verbundsysteme“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Bayreuth, 9.-13.3.1998
- [MUL48] Mullins, L., „Effect of Stretching on the Properties of Rubber“, *Rubb. Chem. & Technol.* **21** (1948) 281-300
- [MUL50] Mullins, L., „Thixotropic Behaviour of Carbon Black in Rubber“, *J. Phys. Colloid Chem.* **54** (1950) 239-251

- [MUL65] Mullins, L., Tobin, N.R., „Stress Softening in Rubber Vulcanizates. Part I. Use of a Strain Amplification Factor to Describe the Elastic Behaviour of Filler-Reinforced Vulcanized Rubber“, *J. Appl. Polym. Sci.* **9** (1965) 2993-3009
- [NIE94] Niedermeier, W., Raab, H., Stiersdorfer, J., Kreitmeier, S., Göritz, D., „The Microstructure of Carbon Black Investigated by Atomic Force Microscopy“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 799-805
- [NIE95] Niedermeier, W., Raab, H., Maier, P., Kreitmeier, S., Göritz, D., „Using Lateral Force and Force Modulation to Image Filled Elastomers“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **48** (1995) 611-616
- [NOL59] Nolle, A.W., Billings, J.J., „Proton Magnetic Resonance in Polyisobutylene at Various Temperatures, Pressures, and Frequencies“, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 84-90
- [NOR86] Nordsiek, K.H., „Die T_g -Beziehung – Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **39** (1986) 599-611
- [NOR90] Nordsiek, K.H., Wolpers, J., „High T_g Polyisoprenes for Superior Wet Grip of Tire Treads“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **43** (1990) 755-760
- [OCO93] O'Connor, K.M., Pamela, A., „Indentation Creep Studies of Cross-Linked Glassy Polymer Films“, Reprint vom Materials Research Society Spring Meeting (1993)
- [OFA00] O'Farrell, C.P., Gerspacher, M., Nikiel, L., „Carbon Black Dispersion by Electrical Measurements“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 701-710
- [OLI92] Oliver, W.C., Pharr, G.M., „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, *Journal of Materials Research* **7** No. 6 (1992) 1564-1583
- [OST66] Ostroff, E.D., Waugh, J.S., „Multiple Spin Echoes and Spin Locking in Solids“, *Phys. Rev. Lett.* **16** (1966) 1097-1098
- [PAT90] Patel, A.C., Lee, K., „Characterizing carbon black aggregate via dynamic and performance properties“, *Elastomerics* **122** (1990) 14-18
- [PAY61] Payne, A.R., „Dynamic Mechanical Properties of Filler Loaded Vulcanisates“, *Rubb. Plast. Age* **42** (1961) 963-967
- [PAY62] Payne, A.R., „The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates“, *J. Appl. Polym. Sci.* **6** (1962) 57-63 I und 368-372 II
- [PAY63a] Payne, A.R., „Dynamic Properties of Heat-Treated Butyl Vulcanizates“, *J. Appl. Polym. Sci.* **7** (1963) 873-885
- [PAY63b] Payne, A.R., „Carbon Black Structure in Rubber“, *Rubb. Chem. & Technol.* **36** (1963) 147-155
- [PAY71] Payne, A.R., Whittaker, R.E., „Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers“, *Rubb. Chem. & Technol.* **44** (1971) 440-478
- [POL84] Pollock, H.M., Maugis, D., Barquins, M., „Characterization of Submicrometre Surface Layers by Indentation“, *IMS/ASTM Microindentation Hardness Testing Symp.* (1984) 47-71
- [PRA00a] Prado, P.J., Gasper, L., Fink, G., Blümich, B., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Möhler, H., Rühl, M., „The interface between covulcanized rubber sheets by NMR imaging, scanning FTIR spectroscopy, and mechanical indentation mapping“, *Macromol. Mat. Eng.* **274** (2000) 13-19
- [PRA00b] Prado, P.J., Gasper, L., Fink, G., Blümich, B., „Single-Point Imaging of Vulcanized Boundary in Rubber“, *Appl. Magn. Reson.* **18** (2000) 177-185

- [RAD92] Radmacher, M., Tillmann, R.W., Fritz, M., Gaub, H.E., „From Molecules to Cells: Imaging Soft Samples with the Atomic Force Microscope“, *Science* **257** (1992) 1900-1905
- [RAH89] Rahalkar, R.R., „Dependence of Wet Skid Resistance upon the Entanglement Density and Chain Mobility According to the Rouse Theory of Viscoelasticity“, *Rubb. Chem. & Technol.* **62** (1989) 246-271
- [RAN00] Randall, N., „Imaging indents - characterising materials on the nano scale“, *Materials World* (2000) 20-22
- [REY93] Reynolds, P.J., „On Clusters and Clustering – From Atoms to Fractals“, Elsevier, Amsterdam, 1993
- [RIV53] Rivlin, R.S., Thomas, A.G., „Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing“, *J. Polym. Sci.* **10** (1953) 291-318
- [ROB75a] Roberts, A.D., Jackson, S.A., „Sliding Friction of Rubber“, *Nature* **257** (1975) 118-120
- [ROB75b] Roberts, A.D., Thomas, A.G., „The Adhesion and Friction of Smooth Rubber Surfaces“, *Wear* **33** (1975) 45-64
- [ROB79] Roberts, A.D., „Looking at Rubber Adhesion“, *Rubb. Chem. & Technol.* **52** (1979) 23-42
- [ROB88] Roberts, A.D., „Natural Rubber Science and Technology“, Oxford University Press, Oxford, 1988
- [ROS96] Rosa, A., Hild, S., Marti, O., „Deformation Induced Changes in Surface Properties of Natural Rubber“, *Polymer Preprints* **37** (1996) 616-617
- [ROS97a] Rosa-Zeiser, A., Weilandt, E., Hild, S., Marti, O., „The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation“, *Meas. Sci. Technol.* **8** (1997) 1333-1338
- [ROS97b] Rosa-Zeiser, A., „Der Pulsed Force Mode als kraftmikroskopische Untersuchungsmethode für unterschiedlich gefüllten Naturkautschuk bei linearer Deformation“, Dissertation, Universität Ulm, 1997
- [ROU53] Rouse, P.E. Jr., „A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers“, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1272-1280
- [SAB58] Sabey, B.E., „Pressure Distributions beneath Spherical and Conical Shapes pressed into a Rubber Plane, and their Bearing on Coefficients of Friction under Wet Conditions“, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **71B** (1958) 979-988
- [SAB60] Sabey, B.E., „Friction between Conical and Spherical Shaped Sliders and Wet Rubber“, *Rubb. Chem. & Technol.* **33** (1960) 119-128
- [SAV77] Savkoor, A.R., Briggs, G.A.D., „The effect of tangential force on the contact of elastic solids in adhesion“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **356** (1977) 103-114
- [SCH52] Schallamach, A., „Abrasion of Rubber by a Needle“, *J. Polym. Sci.* **9** (1952) 385-404
- [SCH66] Schallamach, A., „A Theory of Dynamic Rubber Friction“, *Rubb. Chem. & Technol.* **39** (1966) 320-327
- [SCH71] Schallamach, A., „How does Rubber slide ?“, *Wear* **17** (1971) 301-312
- [SCH92] Schuster, R.H., Interner Bericht des W.d.K., Grünes Buch Nr. 42, 1992
- [SCH96] Scheck, H., „Untersuchungen zur Vulkanisation von Elastomermischungen“, Diplomarbeit, Fachhochschule Würzburg-Schweinfurt-Aschaffenburg, 1996

- [SCH01] Schneider, K., Herrmann, V., „Semi-quantitative mechanical characterization of fibre composites in the sub-micron-range by SFM“, *Composites A* **32** (2001) 1679-1687
- [SCO65] Scott, J.R., „Physical Testing of Rubbers“, MacLaren & Sons Ltd., London 1965
- [SIM91] Simon, G., Schneider, H., „ M_c -Determination in Elastomers by ^1H -NMR Relaxation and ^2H -NMR Spectroscopy“, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **52** (1991) 233-246
- [SIM92] Simon, G., Baumann, K., Gronski, W., „ M_c Determination and Molecular Dynamics in Cross-Linked 1,4-*cis*-Polybutadiene: A Comparison of Transversal ^1H - and ^2H -NMR Relaxation“, *Macromolecules* **25** (1992) 3624-3628
- [SLI63] Slichter, W.P., Davis, D.D., „Nuclear Magnetic Resonance Studies of Molecular Motion in Natural Rubber“, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 98-101
- [SNE48] Sneddon, I.N., „Boussinesq's problem for a rigid cone“, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **44** (1948) 492-507
- [SNE65] Sneddon, I.N., „The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile“, *Int. J. Engng. Sci.* **3** (1965) 47-57
- [SPE75] Spence, D.A., „The Hertz contact problem with finite friction“, *J. Elasticity* **5** (1975) 297-319
- [STI79] Stiehler, R.D., Decker, G.E., Bullman, G.W., „Determination of Hardness and Modulus of Rubber with Spherical Indentors“, *Rubb. Chem. & Technol.* **52** (1979) 255-262
- [SWA96] Swain, M.V., Field, J.S., „Investigation of the mechanical properties of two glassy carbon materials using pointed indenters“, *Philosophical Magazine A* **74** (1996) 1085-1096
- [SWE58a] Sweitzer, C.W., Hess, W.M., Callan, J.E., „The Dispersion of Carbon Black in Rubber And Its Role in Vulcanizate Properties-I“, *Rubber World* **138** (1958) 869-876
- [SWE58b] Sweitzer, C.W., Hess, W.M., Callan, J.E., „The Dispersion of Carbon Black in Rubber And Its Role in Vulcanizate Properties-II“, *Rubber World* **139** (1958) 74-81
- [TAB77] Tabor, D., „Surface Forces and Surface Interactions“, *J. Colloid Interface Sci.* **58** (1977) 2-13
- [TAN66] Tangorra, G., „Hardness, Modulus, and Thickness“, *Rubb. Chem. & Technol.* **39** (1966) 1520-1525
- [THO55] Thomas, A.G., „Rupture of Rubber. II. The Strain Concentration at an Incision“, *J. Polym. Sci.* **18** (1955) 177-188
- [TOB60] Tobolsky, A.V., „Properties and Structure of Polymers“, John Wiley & Sons, New York, 1960, S.120
- [TOB71] Tobolsky, A.V., Mark, H.F., „Polymer Science and Materials“, John Wiley & Sons, New York, 1971, S.291
- [TOB81a] Tobisch, K., „Über den Zusammenhang zwischen Härte und Elastizitätsmodul bei Elastomeren“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **34** (1981) 105-109
- [TOB81b] Tobisch, K., „Über den Zusammenhang zwischen Shore-A- und Shore-D-Härte (Theorie)“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **34** (1981) 347-349
- [TRE75] Treloar, L.R.G., „The Physics of Rubber Elasticity“ 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, England, 1975, S.81

- [TRI99] Trifonova-van Haeringen, D., Schönherr, H., Vansco, G.J., van der Does, L., Noordermeer, J.W.M., Janssen, P.J.P., „Atomic Force Microscopy of Elastomers: Morphology, Distribution of Filler Particles, and Adhesion Using Chemically Modified Tips”, *Rubb. Chem. & Technol.* **72** (1999) 862-875
- [UNS00a] Unseld, K., Albohr, O., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „New Indentation Methods for the Characterisation of Elastomer Composites“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 52-58
- [UNS00b] Unseld, K., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Investigation of Inhomogeneous Elastomers“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 518-527
- [UNS00c] Unseld, K., Herrmann, V., Klug, A., Fuchs, H.B., „Characterization of Carbon-Black Loaded Rubbers by the Use of the Dynamic Indentation Method“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 644-650
- [UNS01] Unseld, K., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Dynamisch-mechanische Eindringversuche an inhomogenen Elastomersystemen“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 397-402
- [VAL99] Vallat, M.F., Giami, S., Coupard, A., „Elastomer-Elastomer Autohesion-Interphase Gradient of Elastic Modulus“, *Rubb. Chem. & Technol.* **72** (1999) 701-711
- [VAN01] VanLandingham, M.R., Villarrubia, J.S., Guthrie, W.F., Meyers, G.F., „Nanoindentation of Polymers: An Overview“, *Macromol. Symp.* **167** (2001) 15-43
- [WAN93] Wang, M.-J., Wolff, S., Tan, E.-H., „Filler-Elastomer Interactions. Part VIII. The Role of the Distance between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates“, *Rubb. Chem. & Technol.* **66** (1993) 178-195
- [WHO92] Whorlow, R.W., „Rheological Techniques“, 2nd ed., Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1992
- [WIL55] Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., „The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids“, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** (1955) 3701-3707
- [WOL81] Wolff, S., „Reinforcing and Vulcanization Effects of Silane Si 69 in Silica-Filled Compounds“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **34** (1981) 280-284
- [WOL82] Wolff, S., „Optimization of Silane-Silica OTR Compounds. Part 1: Variations of Mixing Temperature and Time During the Modification of Silica with Bis-(3-Triethoxisilylpropyl)-Tetrasulfide“, *Rubb. Chem. & Technol.* **55** (1982) 967-989
- [WOL87] Wolff, S., „Renforcement des elastomeres et facteurs de structure des des charges (noir de carbone et silice)“, Dissertation, Universite de Haute Alsace, 1987
- [WOL94a] Wolff, S., Wang, M.-J., „Physical Properties of Vulcanizates and Shift Factors“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 17-25
- [WOL94b] Wolff, S., Wang, M.-J., Tan, E.-H., „Filler-Elastomer Interactions Part X.“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 102-107
- [WOL94c] Wolff, S., Wang, M.-J., Tan, E.-H., „Surface Energy of Fillers and Its Effect on Rubber Reinforcement Part 2“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **47** (1994) 873-884
- [WOL95] Wolff, S., Wang, M.-J., Tan, E.-H., „Dynamic Properties of Carbon-Black-Filled Vulcanizates and Shift Factors“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **48** (1995) 82-87
- [YAN87] Yanagisawa, M., Motomura, Y., „An Ultramicro Indentation Hardness Tester and Its Application to Thin Films“, *J. ASLE Lubrication Engineers* **43** (1987) 52-56
- [ZER92] Zerda, T.W., Yang, H., Gerspacher, M., „Fractal Dimension of Carbon-Black Particles“, *Rubb. Chem. & Technol.* **65** (1992) 130-136
- [ZIM98] Zimmer, G., Guthausen, A., Blümich, B., „Characterization of cross-link density in technical elastomers by the NMR-MOUSE“, *Solid State Nucl. Magn. Res.* **12** (1998) 183-190

Anhang

Anhang A1: Herleitung von Gl.(26)

Formt man Gl.(12) um, so folgt mit der Substitution $\frac{p \tan b}{2} =: z$:

$$\begin{aligned} (h - az)^2 &= \frac{2wap(1-n^2)}{E} \\ \Leftrightarrow h^2 - 2haz + a^2 z^2 - \frac{2wap(1-n^2)}{E} &= 0 \\ \Leftrightarrow a^2 - a \left[\frac{2h}{z} + \frac{2wp(1-n^2)}{Ez^2} \right] + \frac{h^2}{z^2} &= 0 \Rightarrow a^2 = 2a \left[\frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2)}{Ez^2} \right] - \frac{h^2}{z^2} \end{aligned} \quad (A1)$$

Die Lösungen der quadratischen Gleichung lauten:

$$\begin{aligned} a_{1/2} &= \frac{\frac{2h}{z} + \frac{2wp(1-n^2)}{Ez^2} \pm \sqrt{\frac{4h^2}{z^2} + \frac{8hwp(1-n^2)}{Ez^3} + \frac{4w^2p^2(1-n^2)^2}{E^2z^4} - \frac{4h^2}{z^2}}}{2} \\ \Leftrightarrow a_{1/2} &= \frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2)}{Ez^2} \pm \sqrt{\frac{2hwp(1-n^2)}{Ez^3} + \frac{w^2p^2(1-n^2)^2}{E^2z^4}} \\ \Leftrightarrow a_{1/2} &= \frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2)}{Ez^2} \pm \sqrt{\frac{2Ezhwp(1-n^2) + w^2p^2(1-n^2)^2}{E^2z^4}} \\ \Leftrightarrow a_{1/2} &= \frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2) \pm \sqrt{2Ezhwp(1-n^2) + w^2p^2(1-n^2)^2}}{Ez^2} \end{aligned} \quad (A2)$$

Schreibt man Gl.(13) um zu:

$$F = \frac{2E}{1-n^2} \left(ha - \frac{1}{2} za^2 \right) \quad \text{und setzt für } a^2 \text{ den obigen Ausdruck ein (A1), so folgt:}$$

$$F = \frac{2E}{1-n^2} \left(ha - za \left[\frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2)}{Ez^2} \right] + \frac{h^2}{2z} \right) = \frac{2E}{1-n^2} \left(\underbrace{ha - ah}_{=0} - \frac{zawp(1-n^2)}{Ez^2} + \frac{h^2}{2z} \right)$$

Durch den Ausdruck (A2) besteht nun die Möglichkeit, den Kontaktradius a aus vorstehendem Ausdruck zu eliminieren:

$$F = \frac{2E}{1-n^2} \left[-\frac{zwp(1-n^2)}{Ez^2} \left(\frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2) \pm \sqrt{2Ezhwp(1-n^2) + w^2p^2(1-n^2)^2}}{Ez^2} \right) + \frac{h^2}{2z} \right]$$

$$\Leftrightarrow F = \frac{2E}{1-n^2} \left[\frac{h^2}{2z} - \frac{wp(1-n^2)}{Ez} \left(\frac{h}{z} + \frac{wp(1-n^2) \pm \sqrt{2Ezhwp(1-n^2) + w^2p^2(1-n^2)^2}}{Ez^2} \right) \right]$$

Durch Rücksubstitution von z erhält man:

$$F = \frac{2E}{1-n^2} \left[\frac{h^2}{p \tan b} - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(\frac{2h}{p \tan b} + \frac{wp(1-n^2) \pm \sqrt{Ehwp^2 \tan b(1-n^2) + w^2p^2(1-n^2)^2}}{\frac{1}{4}Ep^2 \tan^2 b} \right) \right]$$

$$\Leftrightarrow$$

$$F = \frac{2E}{1-n^2} \left[\frac{h^2}{p \tan b} - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(\frac{2h}{p \tan b} + \frac{w(1-n^2) \pm \sqrt{Ehw \tan b(1-n^2) + w^2(1-n^2)^2}}{\frac{1}{4}Ep \tan^2 b} \right) \right]$$

$$\Leftrightarrow F = \frac{2E \cot b}{p(1-n^2)} \left[h^2 - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(2h + \frac{w(1-n^2) \pm \sqrt{Ehw \tan b(1-n^2) + w^2(1-n^2)^2}}{\frac{1}{4}E \tan b} \right) \right]$$

$$\Leftrightarrow F = \frac{2E \cot b}{p(1-n^2)} \left[h^2 - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(2h + \frac{w(1-n^2) \pm \sqrt{w(1-n^2)(Eh \tan b + w(1-n^2))}}{\frac{1}{4}E \tan b} \right) \right]$$

Nur eine der beiden möglichen Lösungen der quadratischen Gleichung ergibt auch physikalisch Sinn. Da mit ansteigender Eindringtiefe die Kraft ebenfalls ansteigen muss, beschreibt folgende Gleichung die Krafteindringkurve unter Berücksichtigung der Adhäsionsenergie w gemäß Maugis / Barquins:

$$F = \frac{2E \cot b}{p(1-n^2)} \left[h^2 - \frac{2w(1-n^2)}{E \tan b} \left(2h + \frac{w(1-n^2) - \sqrt{w(1-n^2)(Eh \tan b + w(1-n^2))}}{\frac{1}{4}E \tan b} \right) \right]$$

Anhang A2: Rezepturen und Herstellungsverfahren der untersuchten Mischungen

A2.1 Rezepturen

A2.1.1 Ungefüllte Proben

Polymer- und Vernetzungsstudie

Material	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr
Cis-BR, Typ A	100	0	0	0	0	0	0
Cis-BR, Typ B	0	100	0	0	0	0	0
I-BR	0	0	100	0	0	0	0
NR	0	0	0	100	0	0	0
SBR1500	0	0	0	0	100	0	0
N-SBR	0	0	0	0	0	100	0
3,4IR	0	0	0	0	0	0	100
ZnO3000	3	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2	2
TBBS	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5
Schwefel	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5	1,2...5

NR / SBR-Komposit

Material	Anteil / phr	Anteil / phr
SBR1500	100	0
NR	0	100
ZnO3000	3	3
Stearinsäure	2	2
TBBS	1	1
Schwefel	1	1

A2.1.2 Füllstoffhaltige Proben

a) Russgefüllte Proben

Variation des Füllgrades

Material	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr
SBR1500	100	100	100	100	100	100
ZnO3000	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2
N220, bzw. N660	0	10	20	30	40	50
TBBS	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1	1	1	1	1	1

Variation des Russtypes

Material	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr
SBR1500	100	100	100	100	100	100	100
ZnO3000	3	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2	2
N134	50	0	0	0	0	0	0
N220	0	50	0	0	0	0	0
N234	0	0	50	0	0	0	0
N335	0	0	0	50	0	0	0
N539	0	0	0	0	50	0	0
N660	0	0	0	0	0	50	0
N765	0	0	0	0	0	0	50
TBBS	1	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1	1	1	1	1	1	1

Variation der Russeinmischzeit (Abschnitt 4.2.2)

Material	Anteil / phr
SBR1500	100
ZnO3000	3
Stearinsäure	2
N220	50
TBBS	1,5
Schwefel	1,5

b) Kieselsäuregefüllte Proben

Variation des Füllgrades

Material	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr
SBR1500	100	100	100	100	100	100
ZnO3000	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2
BV3370	0	10	20	30	40	50
Si69	0	0,8	1,6	2,4	3,2	4
TBBS	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1	1	1	1	1	1

Variation der Kieselsäure-Anbindung

Material	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr	Anteil / phr
SBR1500	100	100	100	100	100	100
ZnO3000	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2
BV3370	50	50	50	50	50	50
Si69	0	1,5	3	4,5	6	7,5
TBBS	1	1	1	1	1	1
Schwefel	1	1	1	1	1	1

A2.2 Herstellungsverfahren:

Sämtliche Mischungen wurden in einem Brabender Mischaggregat gemischt mit einem Kammervolumen von 65 ml und einem Füllgrad von 100 %. Die Anfangstemperatur betrug 50° C. Gemischt wurde bei einer Umdrehungszahl von 40 U/min gemäß nachstehender Mischfolgen (zur Herstellung der NR / SBR-Komposite siehe weiter unten):

Ungefüllte Proben:

0' Polymer
8' ZnO + Stearinsäure + Schwefel + TBBS
18' entleeren

Füllstoffhaltige Proben:

0' Polymer
2' ZnO + Stearinsäure + Russ (bzw. Kieselsäure + SI 69)
14' Schwefel + TBBS
18' entleeren

Sämtliche Batche wurden anschließend auf einem Walzwerk nach folgendem Schema gewalzt (Umdrehung 25 U/min, keine Friktion, Temperatur 50° C):

6× Puppe bei einem Walzenspalt von 1,8 mm
3× dünn ausgezogen bei einem Walzenspalt von 1 mm

Dieser Vorgang dauerte jeweils etwa 2 Minuten.

Anschließend wurden bei einer Vulkanisationstemperatur von 160° C Platten auf die jeweilige maximale Vernetzungsdichte (t_{100}) gemäß Vulkanisationsverlauf an einem Monsanto MDR2000E Vulkameter vulkanisiert.

NR / SBR-Komposite:

Die hohen Anforderungen an eine definierte, möglichst „glatte“ Grenzschicht erfordern bei den Kompositen eine besondere Probenherstellung:

Mischfolge:

0´ Polymer

10´ ZnO + Stearinsäure + Schwefel + TBBS

25´ entleeren

Die Batche wurden anschließend auf einem Walzwerk nach folgendem Schema gewalzt (Umdrehungen 21 U/min und 25 U/min, d.h. Friktion 1,19:1, Temperatur 50° C):

5 × Puppe bei einem Walzenspalt von 0,5 mm

1 × dünn ausgezogen bei einem Walzenspalt von 0,5 mm

Tempervorgang:

Um im Vulkanisat eine möglichst glatte Grenzfläche zwischen den beiden Phasen zu erhalten, wurden die einzelnen Komponenten zuerst bei 100° C für 30 min bei den jeweiligen Probendicken 1, bzw. 4 mm vorgetempert und anschließend für 24 h bei 23° C gelagert. Anschließend erfolgte die Covulkanisation jeweils zweier Komponenten in 2, bzw. 8 mm dicken Formen gemäß nachstehender Tabelle. Nach dem Vulkanisationsvorgang wurden die Proben in kaltem Wasser (etwa 20° C) abgeschreckt, um ein undefiniertes Nachvulkanisieren zu vermeiden. Mittels Glanzschnitt (Rasierklinge) wurden die Proben für die optischen Aufnahmen und die Indentationsmessungen senkrecht zur Grenzschicht aufgeschnitten.

Probendicke / mm	Temperatur / °C	Zeit / min
2	130	200
2	140	100
2	150	50
2	160	30
8	130	200
8	140	100
8	150	50
8	160	30

Russeinmischzeit-Variation:

Mischfolge:

0' Polymer
 2' ZnO + Stearinsäure + Russ
 t' Schwefel + TBBS
 t+1' entleeren

Die Zeit t stellt die Einmischzeit des Russes, des Zinkoxids und der Stearinsäure dar und wird variiert gemäß:

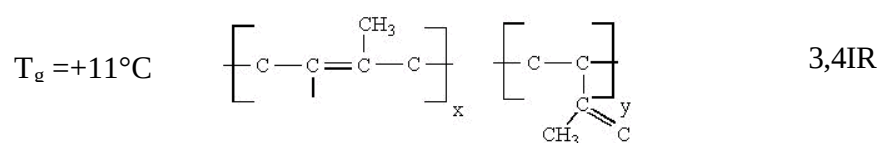
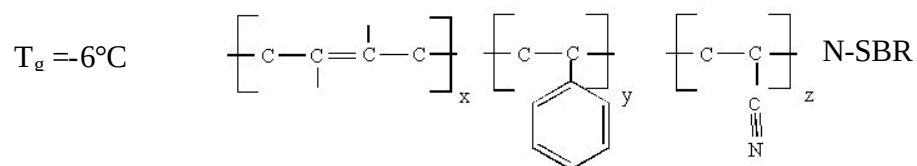
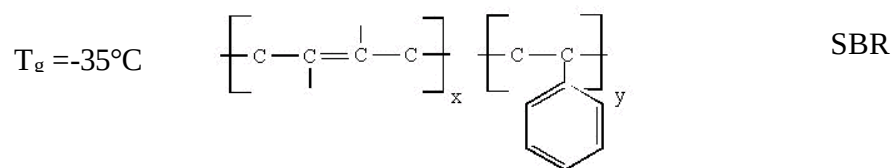
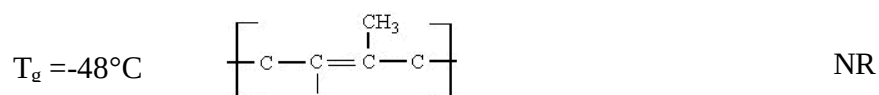
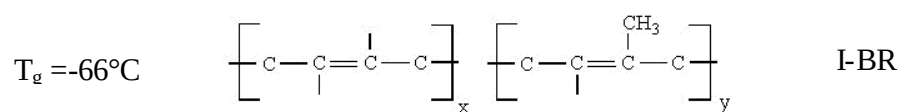
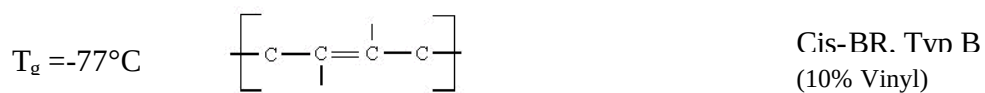
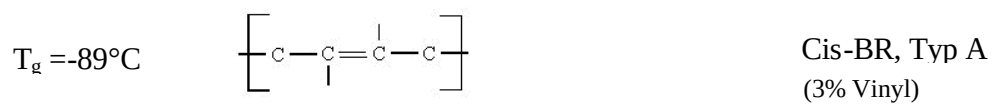
t / min
2
3
5
8
12

Ein Teil der Proben wurde anschließend zur weiteren Homogenisierung auf ein Walzwerk gegeben, wobei folgender Walzvorgang eingehalten wurde:
 (Umdrehung 25 U/min, keine Friktion, Temperatur 50° C):

6 × Puppe bei einem Walzenspalt von 1,8 mm
 3 × dünn ausgezogen bei einem Walzenspalt von 1 mm

Anschließend wurden bei einer Vulkanisationstemperatur von 160° C Platten auf die jeweilige maximale Vernetzungsdichte (t_{100}) gemäß Vulkanisationsverlauf an einem Monsanto MDR2000E Vulkameter vulkanisiert.

Anhang A3: Strukturformeln der untersuchten Polymere und die jeweiligen Glasübergangstemperaturen für die 1/1-vernetzten Systeme bei $f = 10$ Hz



Anhang A4: Bestimmung der Füllervolumina

A4.1 Bestimmung des Füllervolumens f_f der Proben mit unterschiedlichen Russmengen

Gemäß Gl.(A3) werden die Russ-Volumenanteile f_f berechnet:

$$f_f = \frac{\frac{m_{Ru\beta}}{r_{Ru\beta}}}{\frac{m_{Ru\beta}}{r_{Ru\beta}} + \frac{m_{poly}}{r_{poly}}} \quad (A3)$$

mit : $m_{Ru\beta}$ = Russanteil in phr
 $r_{Ru\beta}$ = Dichte des Russes (1,8 g/dm³)
 m_{poly} = Polymeranteil (100 phr)
 r_{poly} = Dichte des Polymers (0,94 g/dm³)

Somit ergeben sich folgende Volumenanteile:

	0 phr	10 phr	20 phr	30 phr	40 phr	50 phr
f_f / %	0	4,96	9,46	13,54	17,28	20,70

A4.2 Bestimmung des fiktiven Füllervolumens $f_{f, fikt.}$

Der Kurvenverlauf in Bild 43, links für S' wurde durch folgende Gleichung angepasst:

$$\frac{S'_{gefüllt}}{S'_{ungefüllt}} - 1 = c_1 \cdot f_f^{c_2} \quad (A4)$$

Anschließend wurde für jeden Messwert S' in den abgerasterten Bereichen für 10 - 50 phr N220 ein fiktiver Volumenanteil an Russ durch folgende Gleichung berechnet (als Bedingung gilt hier $S' > 0,1308$ N/mm):

$$f_{f, fikt} = \left(\frac{\frac{S'}{S'_{ungefüllt}} - 1}{c_1} \right)^{\frac{1}{c_2}} \quad (A5)$$

mit $S'_{ungefüllt} = 0,1308$ N/mm (Mittelwert für die ungefüllte Probe).

Der Korrelationskoeffizient der Anpassung gemäß Gl.(A4) war $r^2 = 0,997$ und die Parameter ergaben sich zu: $c_1 = 0,00373$; $c_2 = 2,368$

Anhang A5: Gaußparameter für die Vulkanisate mit unterschiedlicher Mischdauer

	<i>absolut</i> (Gl. (36))			<i>normiert</i> (Gl.(39))	
S_0	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
ohne Walzen					
120 s	0,2549	0,03037	0,970	0,1191	0,966
180 s	0,2297	0,02799	0,970	0,1219	0,961
300 s	0,2307	0,02675	0,969	0,1159	0,965
480 s	0,2167	0,02503	0,967	0,1155	0,960
720 s	0,2318	0,02546	0,966	0,1097	0,965
mit Walzen					
120 s	0,2120	0,02560	0,984	0,1206	0,978
180 s	0,2078	0,02291	0,973	0,1102	0,963
300 s	0,2090	0,02663	0,990	0,1274	0,981
480 s	0,2146	0,02514	0,963	0,1171	0,957
720 s	0,2067	0,02458	0,967	0,1188	0,960
S'	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
ohne Walzen					
120 s	1,1890	0,09371	0,968	0,07880	0,986
180 s	1,0500	0,08314	0,975	0,07916	0,986
300 s	0,9720	0,07886	0,976	0,08114	0,984
480 s	0,9671	0,07277	0,952	0,07514	0,976
720 s	0,9869	0,06438	0,971	0,06514	0,985
mit Walzen					
120 s	0,8894	0,06587	0,971	0,07397	0,984
180 s	0,9102	0,05762	0,975	0,06332	0,987
300 s	0,8730	0,07079	0,975	0,07311	0,984
480 s	0,9067	0,06156	0,979	0,06784	0,986
720 s	0,8808	0,06410	0,981	0,07291	0,991
S''	m / N/mm	s / N/mm	r^2	s_{norm}	r^2
ohne Walzen					
120 s	0,2955	0,02904	0,962	0,09828	0,963
180 s	0,2758	0,0251	0,964	0,09085	0,957
300 s	0,2507	0,02163	0,979	0,08627	0,967
480 s	0,2542	0,02295	0,946	0,09020	0,957
720 s	0,2434	0,02146	0,956	0,08820	0,947
mit Walzen					
120 s	0,2210	0,02094	0,968	0,09470	0,975
180 s	0,2250	0,01971	0,948	0,08768	0,951
300 s	0,2158	0,02222	0,965	0,1030	0,966
480 s	0,2233	0,01917	0,947	0,08583	0,955
720 s	0,2267	0,02170	0,963	0,09555	0,966

Anhang A6: NMR- und DMTA-Untersuchungen

Tabelle A6.1: Messparameter bei den NMR-Untersuchungen

Messparameter	
Pulswiederholzeit / s	0,25
Anzahl der Scans	1250
Frequenz / MHz	19,5
Empfängereinstellung	95
Pulsabschwächung	10
Min. Echozeit / ms	0,075
Inkrement	1,15
Max. Echozeit / ms	20
Pulslängen / ms:	
<i>Cis-BR (Typ A)</i>	5,2
<i>Cis-BR (Typ B)</i>	5,0
<i>I-BR</i>	4,8
<i>NR</i>	5,0
<i>SBR</i>	4,4
<i>N-SBR</i>	4,2
<i>3,4 IR</i>	2,4

Tabelle A6.2: Ergebnisse der NMR- und DMTA-Untersuchungen

Probe	C_1	$C_2 / ^\circ \text{C}$	T_2 / ms	$\log(t_0 / \text{s})$	f / Hz	$T_g / ^\circ \text{C}$ 1 Hz	$T_g / ^\circ \text{C}$ 10 Hz	$T_g / ^\circ \text{C}$ 50 Hz
Cis-BR (A)1/1	12,32	50,3	2,306	<i>n. mögl.</i>	4,6E+07	-92,4	-89,2	-85,7
Cis-BR (A)2/2	12,90	45,7	1,760	<i>n. mögl.</i>	1,9E+08	-89,9	-85,0	-81,8
Cis-BR (A)3/3	13,41	50,2	1,406	-11,095	2,3E+08	-87,7	-82,5	-78,6
Cis-BR (A)4/4	13,04	51,9	1,163	-10,619	8,4E+07	-84,6	-78,8	-75,1
Cis-BR (A)5/5	12,92	48,3	0,999	-9,822	9,5E+07	-81,3	-74,5	-70,1
Cis-BR (B)1/1	13,86	38,3	1,660	-11,064	2E+09	-83,1	-76,6	-73,4
Cis-BR (B)2/2	14,83	50,6	1,383	-9,960	1,2E+09	-79,1	-73,9	-70,2
Cis-BR (B)3/3	13,32	48,2	1,157	<i>n. mögl.</i>	1,3E+08	-75,6	-71,2	-66,5
Cis-BR (B)4/4	12,84	59,4	1,000	-9,106	1,1E+07	-71,0	-65,8	-61,6
Cis-BR (B)5/5	13,12	56,0	0,865	-9,925	1,8E+07	-66,7	-61,3	-57,2
I-BR 1/1	13,03	46,2	1,706	-9,531	7,4E+07	-70,7	-65,9	-62,2
I-BR 2/2	12,50	50,0	1,406	-9,696	1,4E+07	-66,3	-62,2	-58,3
I-BR 3/3	12,65	63,5	1,160	-8,973	2942701	-63,7	-58,1	-54,8
I-BR 4/4	12,38	46,6	0,965	-9,983	1,1E+07	-59,2	-54,3	-51,3
I-BR 5/5	12,69	50,1	0,840	-10,740	1E+07	-57,0	-51,6	-46,6
NR 1/1	11,80	57,3	1,604	-9,081	754693	-52,3	-47,6	-43,8
NR 2/2	11,08	61,5	1,202	-8,644	141961	-49,3	-44,4	-41,1
NR 3/3	12,38	53,5	0,909	-7,935	1659847	-46,9	-41,9	-37,9
NR 4/4	12,05	56,3	0,803	-8,503	555039	-43,8	-39,2	-35,0
NR 5/5	12,07	51,9	0,625	-8,637	838453	-41,8	-37,0	-32,9
SBR 1/1	11,47	50,6	0,555	-8,175	381010	-39,9	-34,8	-30,7
SBR 2/2	11,74	63,6	0,443	-7,977	79054,3	-35,9	-30,3	-26,2
SBR 3/3	11,01	59,0	0,378	-7,907	38751,5	-32,2	-26,3	-21,9
SBR 4/4	8,88	37,6	0,304	-8,770	21778,8	-28,9	-24,1	-20,2
SBR 5/5	8,54	46,0	0,219	-8,696	3856,85	-25,2	-19,7	-15,8
N-SBR 1/1	8,53	43,5	0,130	-7,740	1083,26	-10,7	-5,8	-1,3
N-SBR 2/2	12,67	55,2	0,100	-7,116	8336,35	-6,8	-1,7	2,5
N-SBR 3/3	11,01	51,8	0,073	-6,945	2023,46	-4,3	2,1	6,6
N-SBR 4/4	11,21	59,3	0,064	-6,391	452,279	-0,8	4,4	8,2
N-SBR 5/5	11,60	59,4	0,050	-6,099	275,574	3,3	8,5	12,8
3,4 IR 1/1	12,94	48,8	0,038	-5,408	2599,31	4,0	10,9	15,5
3,4 IR 2/2	11,51	51,3	0,036	-4,967	87,3312	10,4	15,0	19,2
3,4 IR 3/3	11,23	64,1	0,036	-4,205	9,49479	14,5	18,4	23,4
3,4 IR 4/4	12,05	66,1	0,036	-3,360	2,30567	19,8	25,4	29,2
3,4 IR 5/5	12,69	62,5	0,036	-2,692	2,70715	21,7	27,8	33,6
Test hinsichtlich								
Reproduzierbarkeit:								
Cis-BR (B)1/1 (I)	11,76	47,8	1,648	-7,826	12897250	-79,1	-76,7	-72,4
Cis-BR (B)1/1 (II)	12,90	49,1	1,587	-10,22	75820517	-80,9	-76,2	-72,5
Cis-BR (B)1/1 (III)	11,16	50,9	1,636	-9,104	3486204,4	-79,7	-77,8	-74,1
Cis-BR (B)1/1 (IV)	12,65	50,7	1,479	-9,894	46115993	-81,9	-76,4	-72,3

Entstandene Beiträge

1 Veröffentlichungen

Prado, P.J., Gasper, L., Fink, G., Blümich, B., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Möhler, H., Rühl, M., „The interface between covulcanized rubber sheets by NMR imaging, scanning FTIR spectroscopy, and mechanical indentation mapping“, *Macromol. Mat. Eng.* **274** (2000) 13-19

Unseld, K., Albohr, O., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „New Indentation Methods for the Characterisation of Elastomer Composites“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 52-58

Unseld, K., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Investigation of Inhomogeneous Elastomers“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 518-527

Unseld, K., Herrmann, V., Klug, A., Fuchs, H.B., „Characterization of Carbon-Black Loaded Rubbers by the Use of the Dynamic Indentation Method“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **53** (2000) 644-650

Unseld, K., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Dynamisch-mechanische Eindringversuche an inhomogenen Elastomersystemen“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 397-402

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Homogeneity of Filler Loaded Rubbers Investigated by the Dynamic Indentation Method“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **54** (2001) 592-598 und Erratum **55** (2002) 47

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „The scale behavior of fillers in elastomers by means of indentation tests“, *Coll. Polym. Sci.* **280** (2002) 267-273

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Blümich, B., „Molecular Dynamics of Elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE[®]“, *Coll. Polym. Sci.*, im Druck

2 Tagungsbeiträge

Möhler, H., Rühl, M., Albohr, O., Kirchner, F., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Blümich, B., „FTIR-Mikroskopie elastomerer Verbundsysteme“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Bayreuth, 9.-13.3.1998

Albohr, O., Kirchner, F., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Ortsaufgelöste mechanische Charakterisierung elastomerer Verbundsysteme“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Bayreuth, 9.-13.3.1998

Blümich, B., Gasper, L., Prado, P.J., Albohr, O., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Möhler, H., Rühl, M., „NMR-Untersuchungen an Grenzflächen in elastomeren Verbundmaterialien“, Kautschuk-Herbst-Kolloquium am DIK, Hannover, 15.-17.10.1998

Albohr, O., Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Indentation Experimente an elastomeren Modellsystemen“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Leipzig, 1.-3.3.1999

Unseld, K., Albohr, O., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Ortsaufgelöste Viskoelastizität inhomogener Elastomersysteme“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft DPG, Leipzig, 1.-3.3.1999

Unseld, K., Herrmann, V., Fuchs, H.B., „Dynamisch-mechanische Eindringversuche an inhomogenen Elastomersystemen“, Deutsche Kautschuk-Tagung, Nürnberg, 4.-7.9.2000

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Möhler, H., Fürtsch, T., Blümich, B., Kühn, H., „Anwendung der dynamischen Eindringmethode (Dynamic Indentation Method) und Zuhilfenahme ergänzender Methoden“, 77. Zusammenkunft der Süd-/Südwestgruppe der DKG, Würzburg, 17.-18.5.2001

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., „Neue dynamische Eindringmethoden zur Charakterisierung inhomogener Elastomersysteme“, Fortbildungsseminar „Innovative Elastomercharakterisierung“, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., DIK, Hannover, 19.-20.6.2001

Herrmann, V., Unseld, K., Fuchs, H.B., Blümich, B., „Molecular Dynamics of Elastomers investigated by DMTA and the NMR-MOUSE“, 101. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Potsdam, 9.-11.5.2002

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit auf unterschiedlichste Arten beigetragen haben:

- Prof. Dr. B. Blümich für die Stellung des Themas, für seine stets aufgeschlossene Art und ständige Diskussionsbereitschaft
- Dr. H.B. Fuchs für die Unterstützung, die Motivation und das Schaffen angenehmer Rahmenbedingungen
- Dr. K. Unseld für die teils hart geführten Diskussionen und die vielen Ideen, die sich im Laufe der letzten Jahre auf unterschiedlichste Weise nicht zuletzt auch für mich ausgezahlt haben
- den Mitarbeitern des Bereiches Chemische Technologie, Dunlop GmbH, Hanau für ihr kollegiales Entgegenkommen jeglicher Art
- den Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Blümich an der RWTH Aachen für ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft
- Prof. Dr. H. Schnecko für die Bereitschaft, die zur Veröffentlichung eingereichten Manuskripte stets sorgfältig zu lesen und inhaltlich kritisch zu beurteilen
- Prof. Dr. H. Möhler für jahrelange Kooperation seit meinem Abschluss an der Fachhochschule Würzburg
- Prof. Dr. H.G. Kilian für die Beiträge und Diskussionen um die Füllstoffverteilungen
- Dipl. Ing. O. Albohr für die technische Realisierung des Indentationsgerätes
- nicht zuletzt meinen Eltern und meiner Frau für das Verständnis bei wechselnden Gemütsverfassungen und den ständigen ermutigenden Zuspruch

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Volker Günter Herbert Herrmann
Geburtsdatum: 20.5.1967
Geburtsort: Ochsenfurt / Main
Familienstand: verheiratet

Schulbildung:

9/1973 – 7/1977 Grundschule Ochsenfurt
9/1977 – 7/1978 Hauptschule Ochsenfurt
9/1978 – 6/1987 Gymnasium Marktbreit
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

7/1987 – 9/1988 3./SanBtl. 12, Veitshöchheim

Akademische Ausbildung:

10/1988 – 2/1993 Studium Kunststofftechnik, Schwerpunkt Kautschuktechnologie
an der Fachhochschule Würzburg;
Abschluss: Diplomingenieur (FH)
11/1994 – 8/1998 Fernstudium (Aufbaustudium) Allgemeiner Maschinenbau
an der TU Dresden;
Abschluss: Diplomingenieur (TU)
10/1998 – 5/2002 Externe Promotion am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie
der RWTH Aachen zum Dr. rer. nat.

Berufliche Laufbahn:

Seit 3/1993 Dunlop GmbH, Hanau

3/1993 – 9/1996 Technischer Angestellter in der Materialentwicklung /
Physikalisches Labor
10/1996 – 12/1999 Leitung des Physikalischen Labors
seit 1/2000 Leitung der Abteilung „Laboratory Problem Solving“