

Elastomer · Füllstoff · Volumenänderung · Dehnung · Dehnrates

Es wurde eine Messapparatur entwickelt, die es gestattet, die Volumenänderung von Elastomeren bei Deformationen im Millisekundenbereich durchzuführen. Erste Versuche an gefülltem Naturkautschuk hatten ergeben, dass bei einer Dehnrates von 1000%/s die Volumenaufweitung um zwei Größenordnungen größer ist als die bei üblichen Dehnrates gemessene. Zur experimentellen Sicherung des Effektes wurde ein zweites Dilatometer, das ebenfalls nach dem optischen Prinzip der Abschattung (Skotometer) arbeitet, in Betrieb genommen, mit dem die Dehnrates bei herkömmlichen Geschwindigkeiten variiert werden kann.

Es wurde gezeigt: Die Volumenerhöhung beim Dehnen von gefülltem NR ist unabhängig von der Dehngeschwindigkeit. Die Ersetzung der Dehnungsabhängigkeit der Hohlraumbildung an den Füllstoffen durch die Spannungsabhängigkeit führt zu einer quantitativen Beschreibung der gemessenen Volumenänderung als Funktion der Dehnung mit einer Qualität, die von den in der Literatur vorhandenen Theorien nicht erreicht wird.

## Measurement of Volume Changes of Elastomers at High Strain Rates

Elastomer · Filler · Volume change · Deformation · Strain rate · Void formation

A homemade device to measure volume changes of elastomers on extension within milliseconds is described. Measurements were carried out with strain rates varying up to 1000 % per second. The following results were achieved: The increase of volume of natural rubber filled with inactive fillers is independent of the strain rate. The high volume change does not relax at constant strain. Elastomers containing active fillers result in the same behavior. The onset of void formation at the filler surface is caused by the stress acting on the surface.

<sup>1</sup>Vorgestellt auf dem Forschungsprojekte-Präsentationstag der DKG, 2008 in Fulda

# Messung der Volumenänderung von Elastomeren bei hohen Dehnrates<sup>1</sup>

In der klassischen Theorie der Entropieelastizität zur Beschreibung der Deformation von Elastomeren und in nahezu allen weiterführenden Theorien wird eine Volumenkonstanz der Proben vorausgesetzt. Messungen an Naturkautschuk, ungefüllt und in der Regel durch Extraktion in Aceton von niedermolekularen Bestandteilen befreit, bestätigen denn auch in erster Näherung diese Annahme [1 – 4]. Die gemessenen Volumenänderungen bei einer Dehnung um 100% bewegen sich in dem Bereich von  $\Delta V/V_0 = 10^{-4}$  (Abb. 1).

Die Volumenänderung eines rußgefüllten Naturkautschuks ist schon etwa eine Größenordnung höher (4); inaktive Füllstoffe wie Glaskugeln oder Kugeln aus Polystyrol verursachen eine Volumenaufweitung, die bereits im Bereich von Prozent liegt, bedingt durch die Ablösung der Matrix von der Kugeloberfläche, wodurch Vakuolen gebildet werden [5 – 8].

Die beschriebenen Hohlräume konnte Reichert et.al. direkt nachweisen [7]. Abbildung 2 zeigt eine Aufnahme dieser Hohlräume, die in einem optischen Polarisationsmikroskop angefertigt wurden. Die Probe besteht aus Naturkautschuk, der mit 3,4% Vol. Glaskügelchen mit 50µm Durchmesser gefüllt und auf  $\lambda = 4$  gedehnt ist.

## Experimentelles

Zur Messung der relativen Volumenänderung einer Elastomerprobe wird ein Skotometer benutzt (aus dem Griechischen: „σκοτάδι“: Dunkelheit).

Prinzipiell kann man eine Messung mit dem Skotometer wie folgt beschreiben: Das Licht einer beliebigen, homogen abstrahlenden Lichtquelle fällt auf eine Photodiode, wie in Abbildung 3 dargestellt ist. An dieser kann man eine Spannung abgreifen, die in eindeutigem Zusammenhang mit der Beleuchtungsstärke steht. Bringt man nun einen beliebigen, opaken Gegenstand in den Strahlengang ein, so dass sein Schatten auf die Photodiode fällt, so nimmt die Spannung an der Photodiode proportional zur

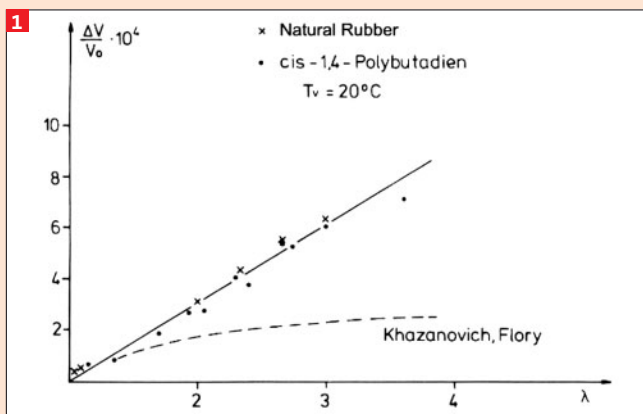
abgeschatteten Fläche ab. Wenn der Gegenstand immer die gesamte, konstante Breite der Photodiode abschattet, kann man durch geeignete Kalibration aus dem Signal an der Photodiode auf die Höhe des Gegenstandes schließen. Handelt es sich bei dem Gegenstand z.B. um eine Gummiprobe bekannter, aber veränderlicher Länge, so ist es möglich unter der Annahme homogener Deformation die relative Volumenänderung zu berechnen.

In Abbildung 4 ist der schematische Aufbau des Skotometers gezeigt. Als Lichtquelle wird eine Glühbirne verwendet. Es handelt sich hierbei um eine Spezialglühbirne mit gerader Glühwendel, die über eine äußerst gleichmäßige Abstrahlcharakteristik verfügt. Die Linse L1 parallelisiert das Lichtbündel. Der Lichtstrahl fällt jetzt durch einen Spalt mit 1 mm Breite und 5 mm Höhe. Dadurch wird verhindert, dass Umgebungslicht auf die Photodiode trifft und die Messung verfälscht. Direkt hinter dem Spalt befindet sich eine Linse L2, die das Lichtfokussiert und auf die Messphotodiode bündelt. Durch Einstellung der Irisblende, die zusätzlich am Fokus angebracht ist, kann restliches Störlicht abgeblockt werden. Direkt unterhalb der Glühbirne befindet sich ein Plexiglaszylinder, der das Licht zusätzlich auf eine Referenzphotodiode lenkt. Durch einen Brückenabgleich zwischen den beiden Photodioden kann die Empfindlichkeit der Messapparatur erhöht werden. Ausserdem werden so Schwankungen in der Helligkeit der Glühbirne aus dem Messsignal eliminiert.

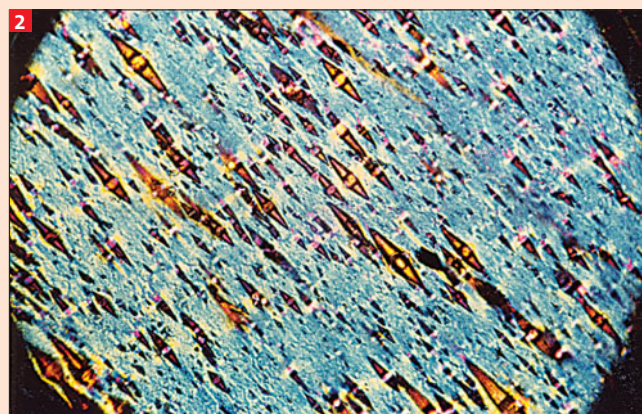
## Autoren

G. F. Schneider M. Kerscher, D. Göritz, Regensburg

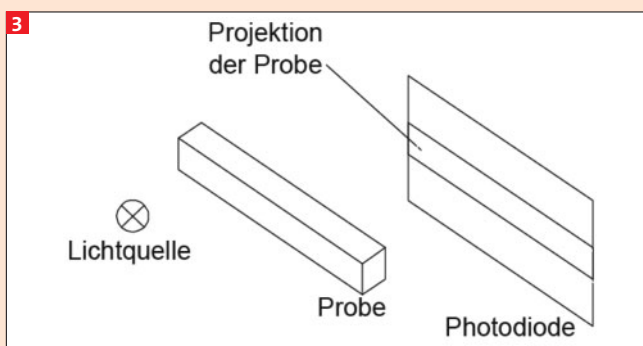
Korrespondenz:  
Herrn Prof. Dr. D. Göritz  
Universität Regensburg  
Fakultät für Physik  
Universitätsstraße 31  
93053 Regensburg



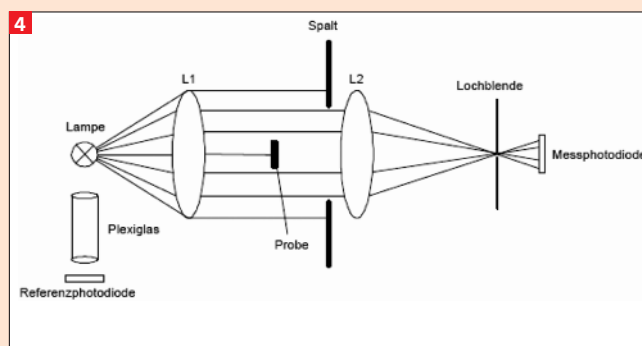
1 Messung der Volumenänderung bei geringen Dehnraten, D. Göritz, Colloid & Polymer Sci. 260, 193-197 (1982)



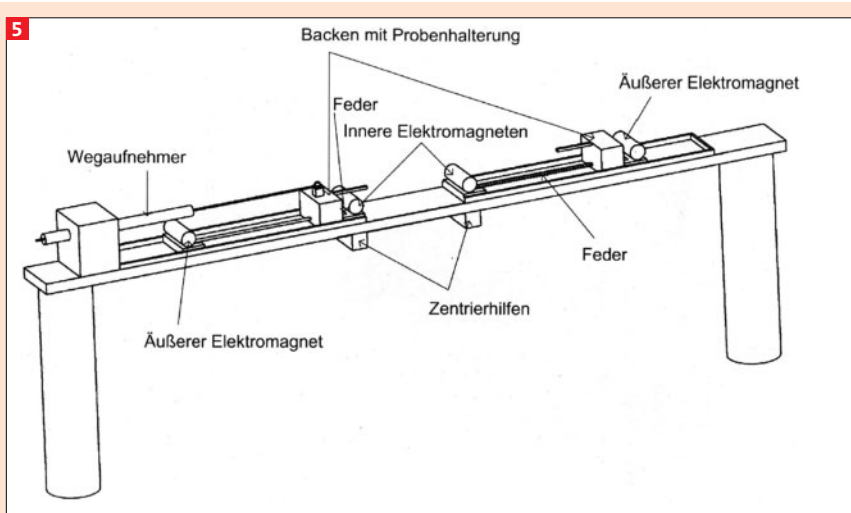
2 Naturkautschuk, gefüllt mit 3,4 Vol.% Glaskugeln, gedehnt um 300% aufgenommen im Polarisationsmikroskop Maßstab 1: 100



3 Schematisches Messprinzip des Skotometers



4 Optischer Messaufbau des Skotometers



5 Schematischer Aufbau der Verstrekeinrichtung

Backen ist der Messstab eines induktiven Wegaufnehmers befestigt. So kann während der Deformation kontinuierlich auf die Position der Backe und damit auf die Länge der Probe zurückgeschlossen werden.

### Test des Skotometers

#### Homogene Verstreckung

Eine eventuelle inhomogene Deformation mit Einschnürungen wie bei der Kaltverstreckung von Thermoplasten würde somit eine Volumenänderung vortäuschen. Deshalb wurde der Dehnvorgang mit einer Hochgeschwindigkeitskamera (PCO, Kelheim) aufgenommen. Bei allen Geschwindigkeiten und Füllgraden erwies sich die Deformation als homogen. Beim Anschlag der Einspannbacken wurden lediglich Schwingungen der Proben senkrecht zur Längsachse beobachtet.

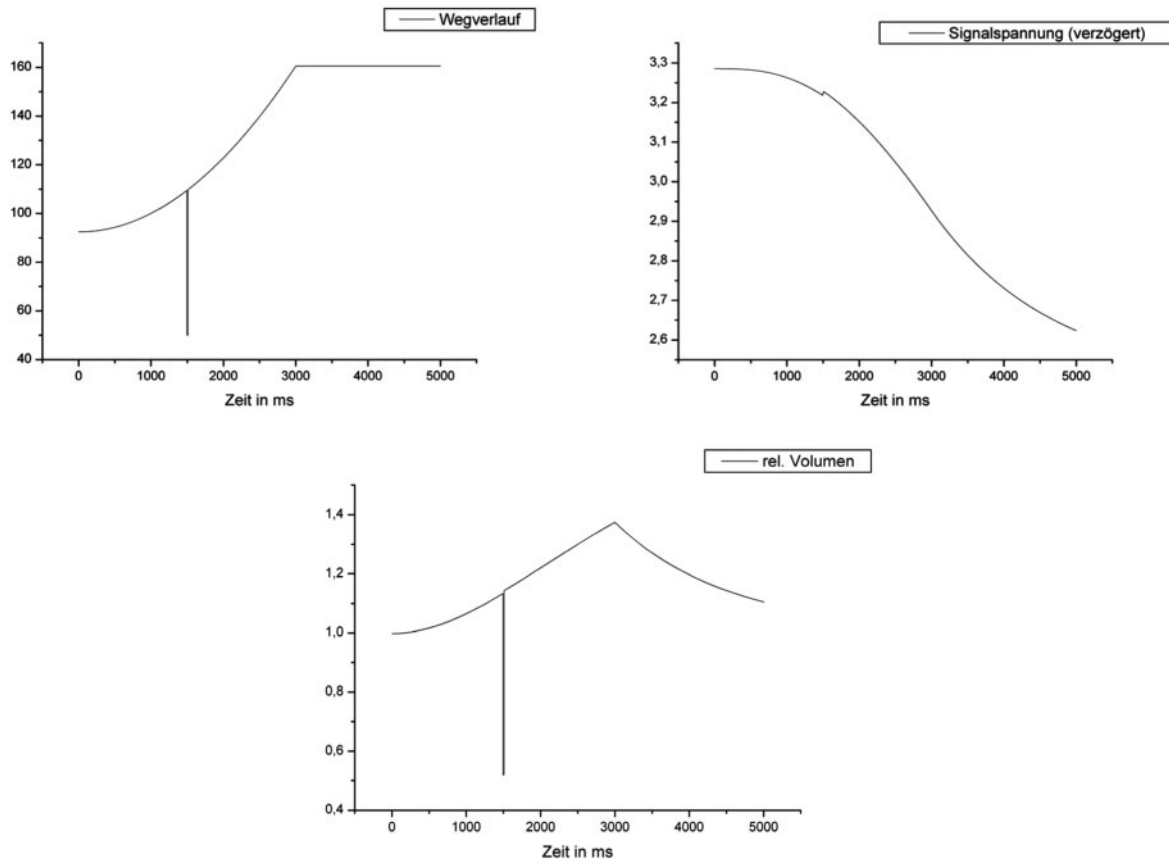
#### Gleichzeitigkeit von Weg- und Photospannung

Die Messung des Weges und des Photostromes geschieht unabhängig voneinander. Um eine Gleichzeitigkeit der beiden Messsignale zu erhalten, wurden Simulationen des Wegverlaufes und einer verzögerten Photosignalspannung vorgenommen. Abbildung 6 zeigt, wie bei einer nicht

In Abbildung 5 ist der schematische Aufbau der Verstrekeinrichtung gezeigt. Die Probe wird über Schraubklemmen auf den beiden Backen fixiert. Diese sind über sogenannte „Schneeberger-Führungen“ reibungsarm verschiebbar gelagert. Dadurch ist es möglich, die Länge der Probe zu variieren. Zwischen den Backen mit den Probenhalterungen und den inneren Anschlägen befindet sich je eine Schraubenfeder. Werden die

Backen nach innen geschoben und so die Probenlänge verkürzt, so werden die Federn gespannt. Sobald die Backen Kontakt mit dem inneren Anschlag haben, werden sie dort mittels Elektromagneten festgehalten. Eine externe Schaltung versorgt die Elektromagneten mit Spannung. Wird ein Auslöseknopf betätigt, bricht diese zusammen und die Backen werden durch die Federn nach aussen beschleunigt. An einer der beiden

6



6 Simulation des Wegverlaufs (oben links) und einer verzögerten Photosignalspannung (oben rechts), aus denen sich die Volumenänderung bestimmt (unten)

synchronen Registrierung der Spannungen für die Längen- und Dickenänderung der Probe (Abb. 6 oben links und rechts) eine Volumenerhöhung vorgetäuscht werden kann (Abb. 6 unten). Die Simulationen führten zu einer Veränderung eines Dämpfungsgliedes im elektronischen Regenkreis.

Um die Gleichzeitigkeit der Signale von Wegaufnehmer und Photodiode zu überprüfen, wurde ein dreieckiges Kalibrierstück aus Blech angefertigt. Es ist auf Abbildung 7 zu sehen.

Dieses wurde so auf dem Schlitten befestigt, dass sich der spitz zulaufende Teil im Strahlengang befand. Das Ergebnis der nun ausgelösten Messung ist in Abbildung 8 zu sehen. Man erkennt, dass die Änderungen in der Spannung des Wegaufnehmers und der Spannung an der Photodiode simultan beginnen. Ein fester Versatz der Messsignale ist damit auszuschließen.

Als nächstes wurde der Einfluss der Geschwindigkeit der Änderung des Messsignals untersucht. Dazu wurde das Kalibrierstück langsam in den Strahlengang eingeschoben und dann schnell durch die Feder wieder aus diesem entfernt. In Abbildung 9 ist für beide Messungen die Spannung an der Photodiode gegen die Spannung am Wegaufnehmer angetragen. Die beiden Graphen sind bis auf statistische Schwankungen deckungsgleich. Daraus lässt sich schließen, dass die Geschwindigkeit der Dickenänderung in dem relevanten Bereich zu keiner Veränderung des Messsignals führt.

### Ergebnisse

#### Messung mit geringer Dehnrates

Der Calciumcarbonatgefüllte Naturkautschuk wurde mit Hilfe der langsamen Appa-

ratur bis  $\lambda = 2,65$  verstreckt. Die Verstreckgeschwindigkeit betrug hierbei 2,76/min. Hierbei wurden vier Proben je fünfmal verstreckt und die Ergebnisse gemittelt. Abbildung 10 zeigt die gemessene Volumenänderung. Die Volumenaufweitung steigt monoton mit dem Dehngrad an und erreicht einen Maximalwert von etwa 25%.

#### Geschwindigkeitsabhängige Messungen

Als nächstes wurde die Verstreckrate variiert. In Abbildung 11 sind vier Messungen derselben Probe aufgetragen. Die Dehnrates wurde hierbei von 124%/min bis 110000%/min variiert, die schnellste Verstreckrate wurde mit der schnellen Verstreckapparatur realisiert. Eine systematische Abhängigkeit der Volumenaufweitung von der Verstreckrate ist nicht erkennbar.

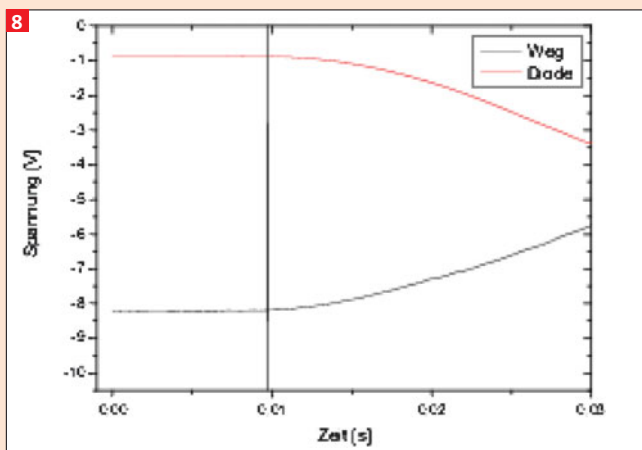
#### Volumenrelaxation

Es ist von hohem Interesse, ob die hohe gemessene Volumenaufweitung über lange Zeiten konstant bleibt oder schnell wieder relaxiert. Um dies herauszufinden, wurde eine Probe des beschriebenen Materials mit

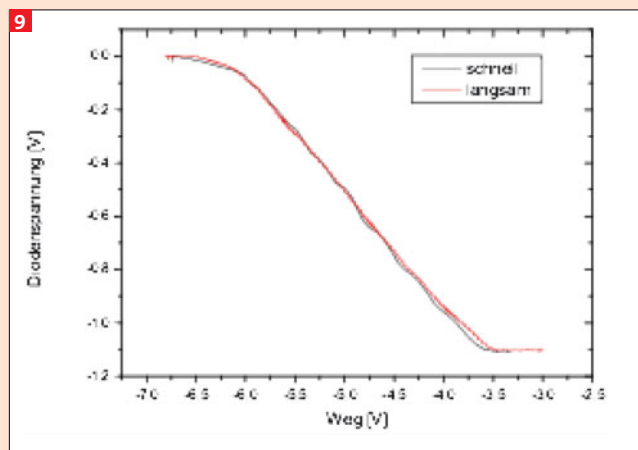
7



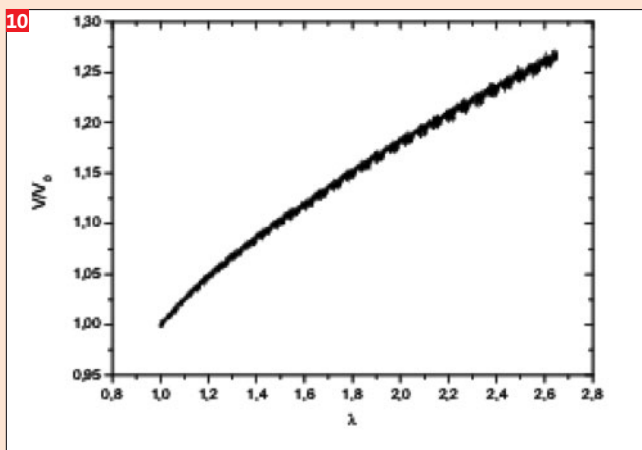
7 Dreieckiges Kalibrierstück



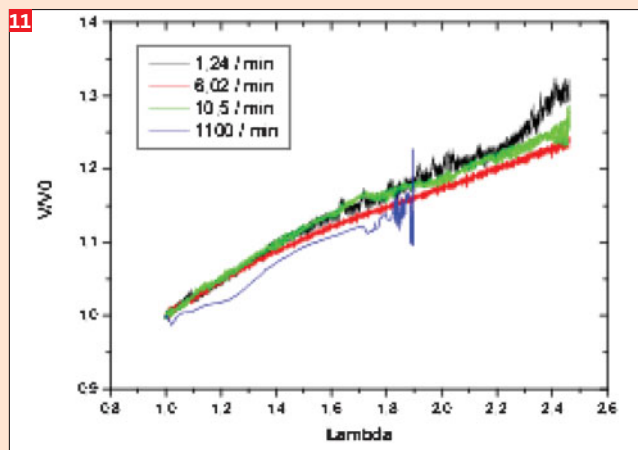
8 Testmessung zur Gleichzeitigkeit: Aufgetragen sind die Spannungen am Wegaufnehmer und an der Photodiode. Die Markierung zeigt den Beginn der Änderung der Spannungen



9 Vergleich zwischen schneller und langsamer Änderung der Signale. Aufgetragen sind die Spannungen am Messgerät gegen die am Wegnehmer für zwei Fälle: Das langsame Einbringen des Kalibrierstücks in den Strahlengang und das schnelle Entfernen desselben durch die Feder



10 Langsame Verstreckung des CaCO<sub>3</sub>-gefüllten NR (2,76/min)



11 Verstreckung des CaCO<sub>3</sub>-gefüllten NR bei verschiedenen Geschwindigkeiten in  $\lambda^{-1/\text{min}}$

hoher Geschwindigkeit (950/min) deformiert. Nach der Deformation wurde die Messfrequenz herabgesetzt und fünf Minuten lang weiterhin Messwerte aufgezeichnet. In Abbildung 12 ist das relative Volumen gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen. Man kann leicht erkennen, dass das Volumen während der Deformation zunimmt und seinen Wert von ca. 113% des Ursprungsvolumens über die gesamte Zeit der Messung beibehält. Die starken Schwingungen im Bereich von 0,05 s lassen sich durch den Anschlag der Probenhalterungen gegen die Prellböcke und die damit einhergehenden Schwingungen erklären.

### Ruß als Füllstoff

Weitere geschwindigkeitsabhängige Messungen wurden an den rußgefüllten Naturkautschuksystem durchgeführt. Die Ergebnisse für 7 verschiedene Geschwindigkeiten

sind in Abbildung 13 gezeigt. Eine systematische Geschwindigkeitsabhängigkeit ist wiederum nicht zu erkennen.

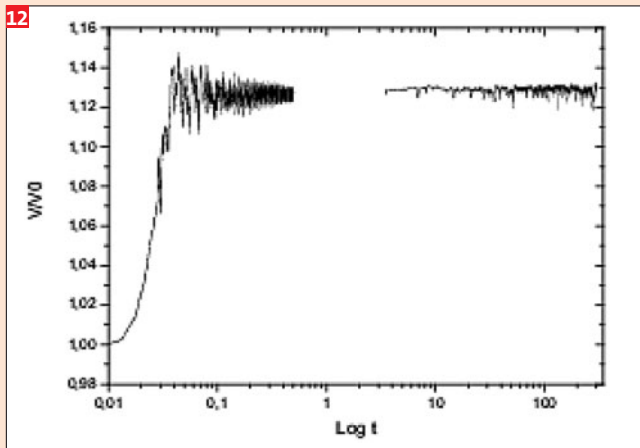
### Hohlraumbildung durch Spannung an den Füllstoffteilchen

Die Theorie der Hohlraumbildung durch Spannung an den Füllstoffteilchen stellt eine Modifikation der Theorie von Hopfenmüller [9] dar. Die Annahme seiner Theorie war, dass die Größe der Hohlräume direkt mit dem makroskopischen Dehngang korreliert. In dieser Arbeit wird dagegen angenommen, dass die Größe der Hohlräume nur von der lokalen Spannung abhängt, die die Kautschukmatrix vom Füllstoffteilchen abzieht. Sie muss daher direkt proportional zu der im Neo-Hookeschen Gesetz der Entropieelastizität angegebenen Spannung sein. Damit ergibt sich eine Volumenausweitung von

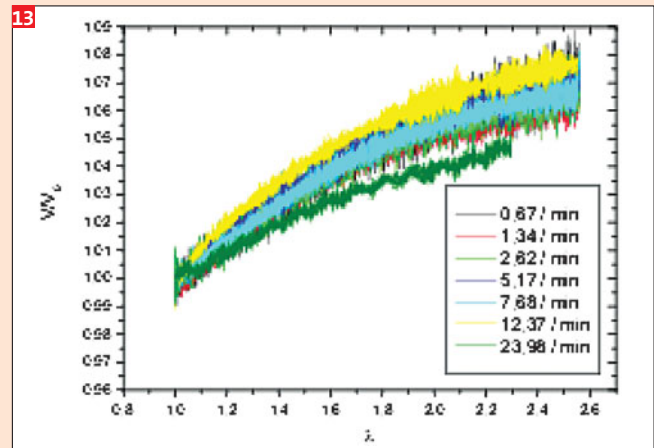
$$\frac{\Delta V}{V_0} = C \cdot \frac{\Phi}{2} \cdot \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$\Phi$  ist der Volumenanteil des Füllstoffs in der Probe, C stellt eine Proportionalitätskonstante dar, die das Verhältnis der Volumenausweitung zur Spannung beschreibt. In sie fließt sowohl die Netzbogendichte und die Temperatur ein als auch die Haftung der Füllstoffteilchen in der Kautschukmatrix und die Form der Hohlräume,  $\lambda$  ist das Verhältnis der Länge der gedehnten zu der ungedehnten Probe. Die Messergebnisse für den kreidegefüllten Naturkautschuk können von der Theorie gut wiedergegeben werden: Abbildung 14 zeigt die Anpassung der Gleichung an die gemittelten Ergebnisse aus Abbildung 11.

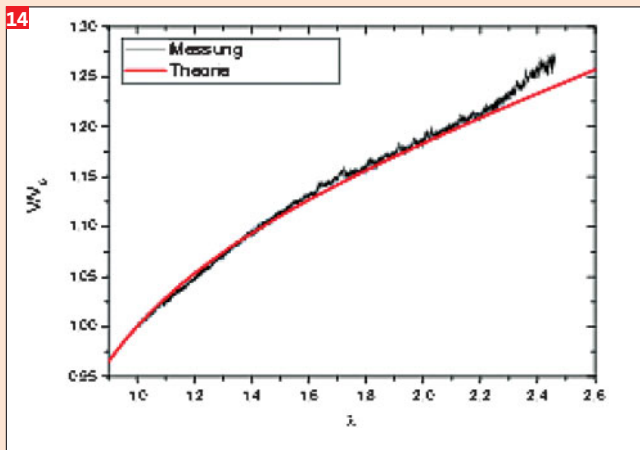
Für die Proportionalitätskonstante ergibt sich ein Wert von  $C = 1$ . Die Messungen am rußgefüllten System sind in Abbildung 15 angepasst.



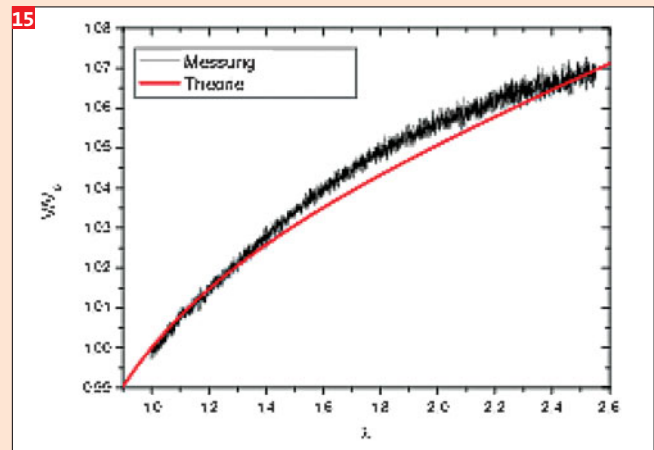
12 Verstreckung des  $\text{CaCO}_3$ -gefüllten NR mit hoher Geschwindigkeit mit Augenmerk auf die Relaxation



13 Verstreckung des rußgefüllten Naturkautschuks bei verschiedenen Geschwindigkeiten in  $\lambda^{-1/\text{min}}$



14 Mittelung der Messungen aus Abb.11. Die rote Linie gibt den theoretischen Verlauf wieder



15 Mittelung der Messungen aus Abb.13. Die rote Linie gibt den theoretischen Verlauf wieder

Auch sie passen sehr gut zur theoretischen Vorhersage, jedoch musste hier  $C = 0,3$  gesetzt werden, um eine ideale Deckung zu erreichen. Dies ist dadurch zu erklären, dass der hochaktive Ruß N121 sehr viel besser an den Kautschukketten haftet als die inaktive Kreide. Deshalb reißen bei gleicher lokaler Spannung weniger Hohlräume auf.

### Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft für die Unterstützung des Forschungsprojektes DKG 11/06.

### Literatur

- [1] G. Gee, J. Stern, L.R.G. Treloar, *Trans Faraday Soc.* **46** (1950) 1101.
- [2] F.G. Hewitt, R.L. Anthony, *J. Appl. Phys.* **29** (1958) 1411.
- [3] R.G. Christensen, C.A. Hoeve, *J. Polym. Sci. A*, **8** (1970) 1503.

- [4] D. Göritz, *Colloid & Polym. Sci.* **260** (1982) 193.
- [5] R.J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.* **8** (1964) 25.
- [6] M. Morton, R.J. Murphy, T.C. Cheng, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, Nr. 231 (1973).
- [7] W.F. Reichert, M.K. Hopfenmüller, D. Göritz, *J. Material Sci.* **22** (1987) 3470.
- [8] H.P. Kugler, R.G. Stacer, C. Steimle, *Rubber Chem. Technol.* **63** (1990) 473
- [9] M.K. Hopfenmüller, D. Göritz, *Colloid & Polymer Science* **262** (1984) 177.