

Über die Deformationseigenschaften gefüllter Elastomerer* 1

Von

F. R. Schwarzl

Centraal Laboratorium TNO, Delft (Niederlande)

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 15. März 1965)

Zusammenfassung

Die mechanischen Eigenschaften gefüllter Elastomerer haben in den letzten Jahren neuerdings große technische Bedeutung gewonnen, da diese Materialien als Treibstoffe für Feststoffraketen Anwendung finden. Theoretische Aussagen über die mechanischen Eigenschaften gefüllter Elastomerer sind bei den hohen Füllgraden jedoch kaum möglich.

Deshalb wurden Modellstoffe bereitet, deren Elastomer-Komponente aus Polyurethan-Kautschuk und deren Füllstoff-Komponente aus anorganischen Kristallen verschiedener Abmessungen besteht. Die Deformationseigenschaften dieser Modellsysteme werden in Abhängigkeit von Füllstoffgehalt und Größe der Füllstoffteilchen diskutiert.

Das Deformationsverhalten gefüllter Elastomerer läßt sich in weiten Grenzen voraussagen, wenn man die Eigenschaften des ungefüllten Kautschuks, den Füllgrad und die mechanischen Eigenschaften des Füllstoffes kennt. Dies wird an Hand des Verlaufes von Schubmodul und Kompressionsmodul gefüllter Systeme mit der Temperatur gezeigt. Ein einfaches Modell von Bruggeman ist zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens gefüllter Systeme weitgehend ausreichend.

1. Einleitung

Das mechanische Verhalten gefüllter Elastomerer hat in den letzten Jahren große technische Bedeutung gewonnen. Man verwendet nämlich gefüllte Elastomere als Treibstoffe in Feststoffraketen. Ein derartiger Treibstoff besteht gewöhnlich aus einem Elastomeren (Polyurethan-Kautschuk, Polyisobutylen, weichgemachtem Polyvinylchlorid), das mit einem kristallinen anorganischen Oxydationsmittel (z. B. Ammoniumperchlorat) gefüllt ist, wobei der Füllstoffgehalt im allgemeinen sehr hoch gewählt wird. Die Herstellung dieser Treibstoffe erfolgt durch Kneten oder im Spritzguß-Verfahren, wobei das Elastomere in ziemlich

* Herrn Prof. Dr. PAUL URBAN zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Der Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung entspricht ungefähr einem Vortrag, gehalten unter dem gleichen Titel am 8. April 1965 auf der Tagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung zu Bad Nauheim.

flüssigem Zustande mit dem Oxydator vermischt wird. Hiernach wird die Mischung ausgehärtet, wobei sie durch Kettenverlängerung und Vernetzung der Polymermoleküle ihre kautschukartige Konsistenz erhält.

Die mechanische Festigkeit dieser Treibstoffe ist von großem Einfluß auf den ordnungsmäßigen Ablauf der Verbrennungsphase. Entstehen vor oder während der Zündung der Feststoffrakete kleine Haarrisse auf der freien Oberfläche des Treibstoffes, so kann dies zu unregelmäßiger Verbrennung und sogar zur Explosion führen. Der Treibstoff muß daher stets genügende mechanische Festigkeit aufweisen, um dem Verbrennungsdruck stand zu halten, aber auch um die Folgen von Temperaturschwankungen und die Spannungen, die durch sein eigenes Gewicht auftreten, auszuhalten. Diese Probleme sind bei großen Feststoffraketen besonders kritisch.

Andererseits erfordert die Herstellung eines Treibstoffes mit hohem spezifischem Impuls sehr hohe Füllgrade. Um zu einer stöchiometrischen Verbrennung des Kautschukes zu kommen, müßte man Füllgrade von 80 und mehr Volumsprozenten erreichen können. In diesen Fällen ist der Kautschuk nicht viel mehr als eine ganz dünne Lage eines Bindemittels, das die Körner des Oxydators zusammenhält. Es ist deutlich, daß die Erhöhung des Füllgrades zu einer Verschlechterung der mechanischen Festigkeit führen muß. Daher sind die beiden Forderungen hochwertiger Verbrennung und guter Festigkeit miteinander im Widerspruch. Bei der Entwicklung eines Treibstoffes müssen diese beiden Gesichtspunkte stets sorgfältig gegeneinander abgewogen werden. Dies erfordert Einsicht in die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Füllstoffstruktur gefüllter Elastomerer. Dabei ist sowohl das Deformationsverhalten bei relativ kleinen Beanspruchungen als auch das Festigkeitsverhalten von Bedeutung.

In unserem Laboratorium wurden inerte Modellstoffe gefertigt, die aus mit Kochsalzkristallen gefülltem Polyurethan-Kautschuk bestehen. Dabei konnten die Abmessungen der Füllstoffteilchen zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $500\ \mu\text{m}$, die Füllgrade zwischen 0 und 70 Volumsprozenten variiert werden. Das mechanische Verhalten dieser Modellsysteme wurde bei kleinen und großen Beanspruchungen sorgfältig untersucht [1, 2]. Hier soll lediglich über das Deformationsverhalten bei kleinen Beanspruchungen berichtet werden, wobei die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den bestehenden Theorien disperser Systeme verglichen werden sollen.

2. Das Deformationsverhalten ungefüllter Elastomerer

Die mechanischen Eigenschaften ungefüllter Elastomerer lassen sich im Gebiete kleiner Verformungen einfach charakterisieren. Dies ist der Gültigkeit des Superpositionsprinzipes für Spannungen und Deformationen zu danken [3, 4]. Die Kenntnis zweier charakteristischer Funktionen ist ausreichend, um das Materialverhalten vollständig festzulegen. Diese Funktionen sind Verallgemeinerungen von zwei wohlbekanntem

Größen aus der Elastizitätstheorie, nämlich des Schubmoduls G und des Kompressionsmoduls K . Für Polymere hängen diese Größen jedoch nicht nur von der Temperatur T , sondern auch von der charakteristischen Zeit des Experimentes ab. Der Begriff „charakteristische Zeit“ bezieht sich dabei auf die Zeit zwischen Beginn und Ableseung der Deformation im Falle eines Kriechexperimentes, und auf die Schwingungsdauer im Falle eines Schwingungsexperimentes.

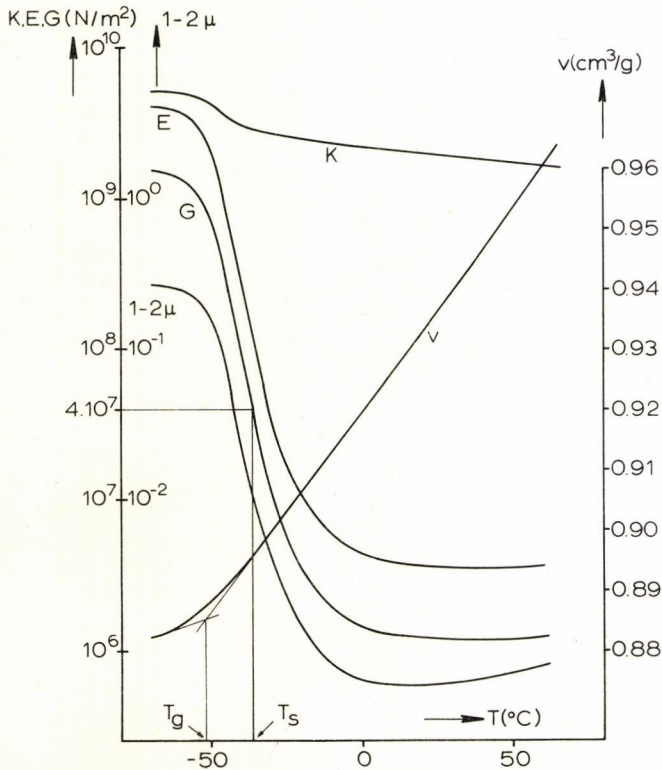


Abb. 1. Charakteristische Funktionen bei einer Frequenz von 1 Hz als Funktion der Temperatur für einen ungefüllten Polyurethan-Kautschuk: Schubmodul G , Kompressionsmodul K , Young's Modul E und $1 - 2\mu$, wobei μ das Poisson'sche Verhältnis darstellt. Ausserdem werden das spezifische Volumen, v , als Funktion der Temperatur gezeigt und die Definitionen der Glasatemperatur T_g und der Erweichungstemperatur T_s erläutert.

Das Deformationsverhalten eines ungefüllten Elastomeren soll an Hand von Abb. 1 erläutert werden. Diese Abbildung zeigt den Verlauf der charakteristischen Funktionen mit der Temperatur für eine charakteristische Zeit von $1/2\pi$ Sekunden (eine Schwingungsfrequenz von 1 Hz) und bezieht sich auf einen amorphen Polyurethan-Kautschuk.

Daten für den Schubmodul wurden direkt mit Hilfe des Torsionspendels bestimmt [1]. Daten für den Verlauf des Kompressionsmoduls

wurden aus der Volumenabnahme unter konstantem hydrostatischem Druck ermittelt und beziehen sich auf eine charakteristische Zeit von vier Minuten [2]. Aus diesen Daten wurde der Kompressionsmodul bei 1 Hz mit Hilfe des Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetzes von WILLIAMS, LANDEL und FERRY [5] abgeleitet. Schließlich wurden aus Schub- und Kompressionsmoduli die beiden Größen

$$E = \left\{ \frac{1}{3G} + \frac{1}{9K} \right\}^{-1} \quad (1)$$

und

$$1 - 2\mu = \frac{E}{3K} = \frac{3G}{G + 3K} \quad (2)$$

errechnet.

Auffallend ist ein sehr ausgeprägtes Dispersionsgebiet in der Kurve des Schubmoduls. Dieser fällt in einem Temperaturbereich von etwa 40° C von Werten der Größenordnung 10⁹ N/m² zu Werten der Größenordnung 10⁶ N/m² ab. Die Mitte dieses Dispersionsgebietes befindet sich bei Verwendung einer logarithmischen Modul-Skala bei etwa -38° C. Diese Temperatur nennt man gewöhnlich die Erweichungstemperatur, T_s , des Polymeren. Bei Temperaturen, die wesentlich unterhalb T_s liegen, befindet sich das Material im glasartigen Zustande. Bei Temperaturen, die wesentlich oberhalb T_s liegen, befindet sich das Polymere im kautschukelastischen Zustande. Dementsprechend nennt man das Dispersionsgebiet auch den Glas-Kautschuk-Übergang des Polymeren. Die Temperaturlage des Glas-Kautschuk-Überganges wird hauptsächlich von der molekularen Struktur des Polymeren bestimmt.

Der Kompressionsmodul zeigt ebenfalls ein Dispersionsgebiet, das dem Glas-Kautschuk-Übergang entspricht. Dieses Dispersionsgebiet führt jedoch zu einem Abfall des Kompressionsmoduls auf nur etwa die Hälfte des Wertes im Glaszustande. Die Dispersion des Kompressionsmoduls ist auch noch aus einem anderen Grunde weniger ausgeprägt, als die des Schubmoduls: Im kautschukelastischen Zustande ist der Schubmodul näherungsweise temperaturunabhängig, während der Kompressionsmodul weiterhin mit zunehmender Temperatur abfällt.

Der Verlauf des Elastizitätsmoduls, E , mit der Temperatur, ist dem Verlauf des Schubmoduls sehr ähnlich. Vom Anfang des Erweichungsgebietes an gilt mit guter Näherung die Gleichung

$$E \approx 3G. \quad (3)$$

Das Poissonsche Verhältnis, μ , wurde in Abb. 1 nicht gezeigt. Statt dessen wird der Verlauf der Größe $1 - 2\mu$ wiedergegeben. Der Wert dieser Größe bestimmt, ob man ein Material bei der Berechnung des Spannungszustandes als inkompressibel ansehen darf oder nicht.

Schließlich ist noch der Verlauf des spezifischen Volumens des Polymeren mit der Temperatur angegeben. Bei hohen und bei niederen Temperaturen kann der Verlauf dieser Kurve näherungsweise durch zwei

Gerade beschrieben werden. Der Schnittpunkt dieser Geraden bestimmt die Glastemperatur, T_g . Man sieht, daß die Glastemperatur ungefähr 15°C unterhalb der Erweichungstemperatur bei 1 Hz liegt. Selbstverständlich sind beide Erscheinungen Ausdruck ein und desselben

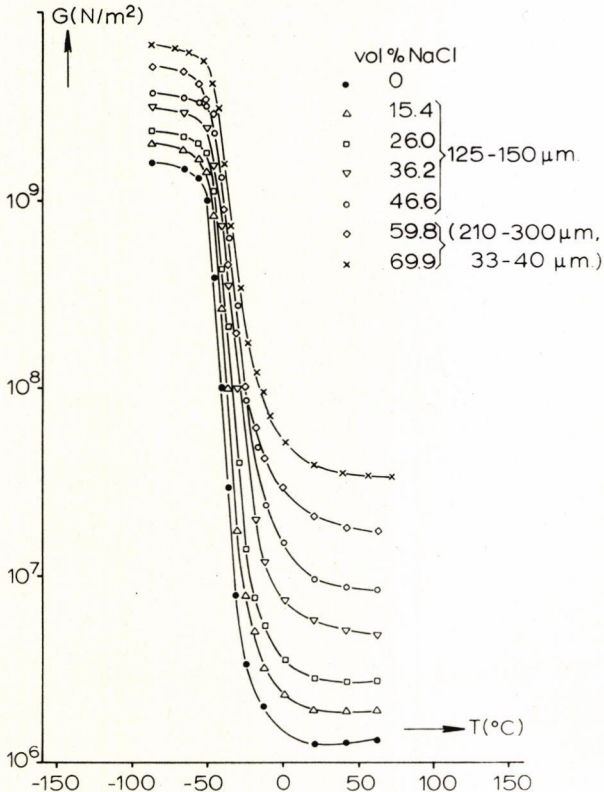


Abb. 2. Schubmoduli als Funktion der Temperatur bei 1 Hz für eine Reihe mit Kochsalz gefüllter Polyurethankautschuke.

molekularen Geschehens, nämlich des Auftauens der Konfigurationsbeweglichkeit der langen Fadenmoleküle. Im Glaszustande ist die Konfiguration der Fadenmoleküle eingefroren, während im kautschukelastischen Zustande die Konfiguration dem andauernden Wechsel der Wärmebewegung unterworfen ist.

Beide Temperaturen, die Erweichungstemperatur bei Schub (oder bei isotroper Kompression) und die Glastemperatur hängen von der charakteristischen Zeit des Experimentes ab. Die Erweichungstemperatur bei Schub, und mit ihr die gesamte Modul-Temperaturkurve, verschiebt sich beim Übergang zu höheren Frequenzen (kürzeren Zeiten) nach

höheren Temperaturen. Die Glastemperatur verschiebt sich nach höheren Temperaturen, wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit während der Messung höher gewählt wird.

Wir wollen an dieser Stelle nicht ausführlicher auf die Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit der Deformationseigenschaften der Polymeren eingehen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß sich aus der bekannten Temperaturabhängigkeit bei konstanter Frequenz auch weitgehend Schlüsse über die Frequenzabhängigkeit bei konstanter Temperatur ziehen lassen. Dies gilt sowohl für gefüllte wie für ungefüllte Polymere.

3. Das Schubverhalten gefüllter Elastomerer

Der Einfluß des Füllgrades auf das Schubverhalten gefüllter Elastomerer wird in Abb. 2 gezeigt, wo der Verlauf des Schubmoduls mit der

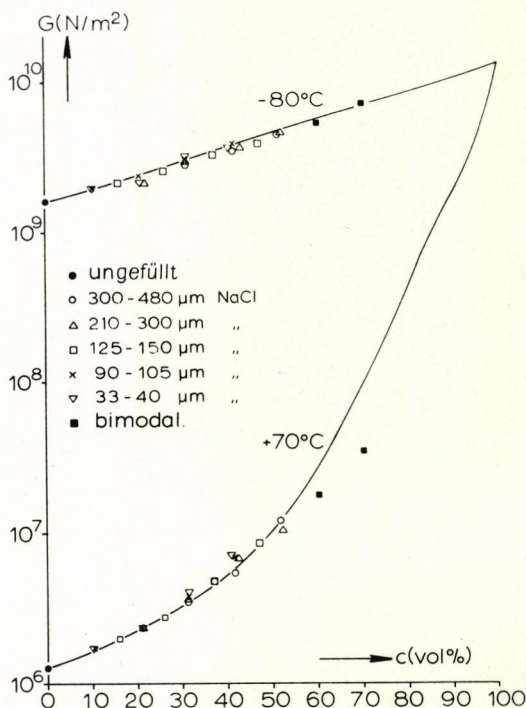


Abb. 3. Schubmoduli bei 1 Hz und -80°C (kennzeichnend für den Glaszustand) und Schubmoduli bei 1 Hz und $+70^\circ\text{C}$ (kennzeichnend für den kautschukelastischen Zustand) als Funktion des Füllgrades für Polyurethan-Kautschuk gefüllt mit Kochsalzfraktionen verschiedener Teilchengröße. Die ausgezogenen Linien entsprechen der Theorie von VAN DER POEL.

Temperatur für eine Reihe mit Kochsalzkristallen gefüllter Polyurethan-Kautschuke dargestellt ist. Die Größe der Füllstoffteilchen betrug für die Materialien mit Füllgraden kleiner als 50 Prozent zwischen 125 und 150 μm . Vollkommen analoge Resultate wurden jedoch auch für Füll-

stoffgrößen zwischen $30 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ erhalten. In diesem Gebiet hängt, wie auch in Abb. 3 gezeigt werden wird, der Verlauf des Schubmoduls mit der Temperatur nicht von der Füllstoffgröße ab. Für die

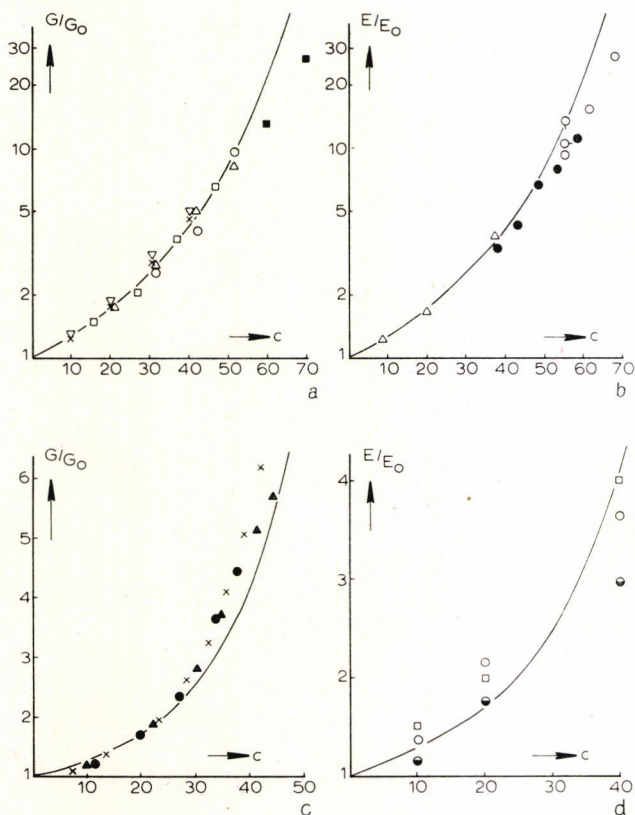


Abb. 4. Abhängigkeit des relativen Moduls vom Füllgrad für Polymere im kautschukelastischen Zustand:

a System Polyurethan Kautschuk - Kochsalz; diese Veröffentlichung.

b Daten nach LANDEL und SMITH [6] an

Δ Polyisobutylen - Glaskugeln } $40 \mu\text{m}$

\circ Polyurethan (TMP) - Glaskugeln }

\circ Polyurethan (TDA) - Glaskugeln }

\bullet Treibstoffe.

c Daten nach PAYNE [7] an vulkanisiertem Naturkautschuk mit

\times Glaskugeln, $100 \mu\text{m}$

\blacktriangle Kreide

\bullet nicht verstärkendem Ruß.

d Daten nach SABIA und ERICH [8] an

Polyvinylchlorid - Kreide; $0,5 - 10 \mu\text{m}$.

Verschiedene Symbole beziehen sich auf verschiedene Weichmacher.

Herstellung von Materialien mit höheren Füllgraden (60 und 70%) war es nötig, Mischungen von zwei Teilchengrößen zu verwenden.

Es ist bemerkenswert, daß das Schubverhalten gefüllter Elastomerer auch bei hohen Füllgraden noch stark vom viskoelastischen Verhalten

des Bindemittels beeinflusst wird. Alle Materialien weisen eine Erweichungstemperatur, T_s , auf, bei der der Schubmodul um mindestens zwei Größenordnungen abfällt. Wesentlich unterhalb T_s befinden sich die Materialien im Glaszustand und zeigen Schubmoduli zwischen

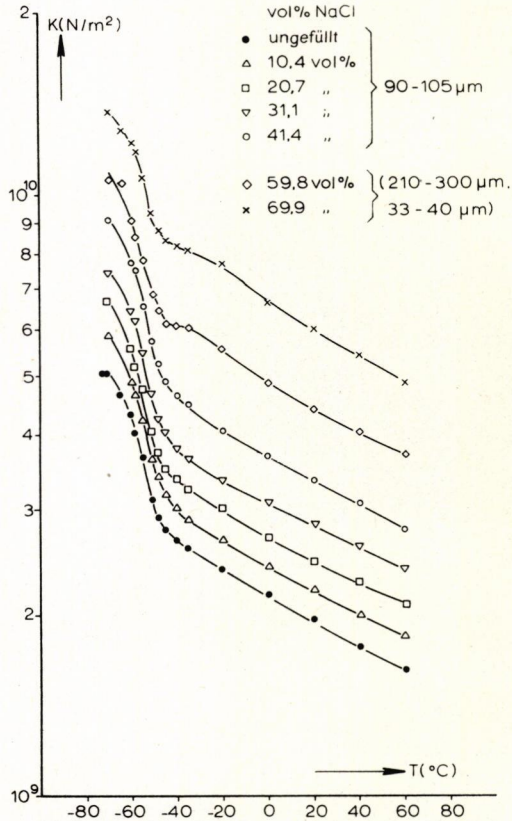


Abb. 5. Kompressionsmodul, K , als Funktion der Temperatur bei einer charakteristischen Zeit von 4 Minuten für eine Reihe mit Kochsalz gefüllter Polyurethan-Kautschuke.

10^9 und 10^{10} N/m²; wesentlich überhalb T_s zeigen die Materialien einen kautschuk-elastischen Zustand mit Schubmoduli zwischen 10^6 und 10^8 N/m². Die Lage des Erweichungsgebietes hängt nur sehr wenig vom Füllstoffgehalt oder von der Größe der Füllstoffteilchen ab. Eine Vergrößerung des Füllgrades von 0 nach 70% erhöht die Erweichungstemperatur um weniger als 6° C; eine Verkleinerung der Abmessungen der Füllstoffteilchen von 500 μm nach 30 μm erhöht die Erweichungstemperatur ebenfalls um nicht mehr als 6° C.

Die Werte des Schubmoduls des gefüllten Elastomeren im Glaszustand und im kautschukelastischen Zustand werden jedoch stark vom Füllgrad beeinflusst. Dies wird in Abb. 3 gezeigt, wo Schubmoduli

bei 1 Hz und -80°C (Glaszustand) und bei 1 Hz und $+70^{\circ}\text{C}$ (kautschukelastischer Zustand) als Funktion des Füllgrades wiedergegeben sind. Man sieht, daß der Schubmodul eine eindeutige Funktion des Füllgrades ist, ohne von der Füllstoffgröße abzuhängen. Die Meßpunkte,

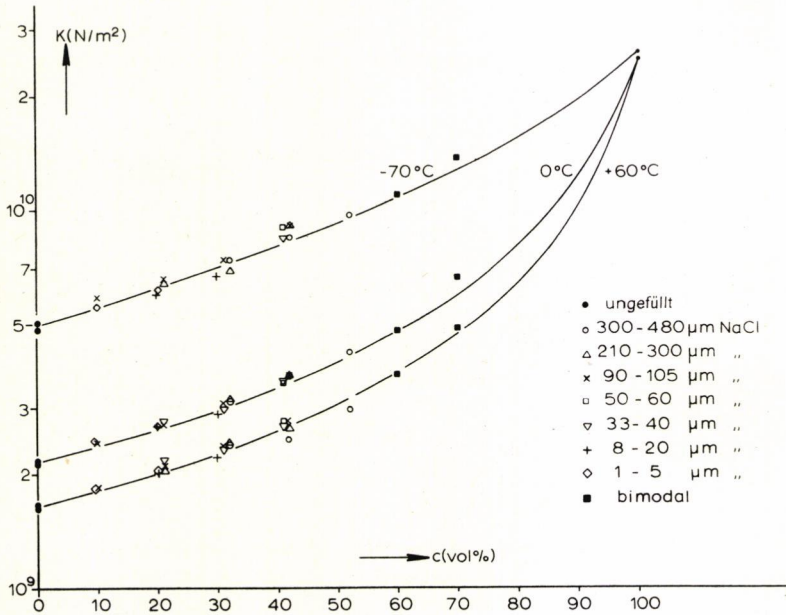


Abb. 6. Kompressionsmoduli bei -70°C , bei 0°C und bei $+60^{\circ}\text{C}$ als Funktion des Füllgrades für Polyurethan-Kautschuk gefüllt mit Kochsalzfraktionen verschiedener Teilchengröße. Die ausgezogenen Linien entsprechen der Theorie von VAN DER POEL (Gl. (6)).

die bei dem Füllgrad von 100% angedeutet wurden, entsprechen den Schubmoduli reiner Kochsalzkristalle. Die ausgezogenen Linien entsprechen den Aussagen einer unten zu besprechenden Theorie von VAN DER POEL.

Der Zusammenhang zwischen Schubmodul im kautschukelastischen Zustande und Füllgrad wurde auch für mehrere andere Systeme untersucht. LANDEL und SMITH [6] untersuchten die Systeme Polyisobutylen-Glaskugeln, Polyurethan-Glaskugeln und verschiedene Treibstoffe. Ihre Resultate werden in Abb. 4 b gezeigt. Ergebnisse von PAYNE [7] an Naturkautschuk gefüllt mit Glaskugeln, Kreide und einem nicht verstärkenden Ruß sind in Abb. 4 c wiedergegeben. Schließlich zeigen wir in Abb. 4 d Ergebnisse von SABIA und EIRICH [8] an mit Kreide gefülltem Polyvinylchlorid. Alle Daten werden mit der theoretischen Aussage nach VAN DER POEL verglichen, wobei gute Übereinstimmung gefunden wird.

4. Das Kompressionsverhalten gefüllter Elastomerer

In Abb. 5 wird das Kompressionsverhalten gefüllter Elastomerer an Hand von Polyurethan-Kochsalzsystemen gezeigt. Alle gefüllten und ungefüllten Materialien zeigen ein Dispersionsgebiet im Kompressionsmodul, dessen Lage von Füllgrad und Größe der Füllstoffteilchen unabhängig ist. Dies sieht man auch aus Abb. 5, in der die Werte des Kompressionsmoduls bei drei Temperaturen als Funktion des Füllgrades aufgetragen sind. Wiederum sieht man, daß der Schubmodul unabhängig von der Füllstoffgröße ist (diesmal sogar im Bereich zwischen $1 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$).

Ebenfalls wie im Falle des Schubmoduls ist es möglich, aus dem Verlauf des Kompressionsmoduls für das ungefüllte Elastomere und aus dem Füllgrad den Verlauf des Kompressionsmoduls eines beliebigen gefüllten Elastomerer vorauszusagen. Aus Schub- und Kompressionsmoduli läßt sich das vollständige Deformationsverhalten bei kleinen Deformationen berechnen. Daher ist mit Hilfe der Daten aus Abb. 3 und Abb. 5 unter Einbeziehung des Verhaltens des ungefüllten Kautschuks, das Deformationsverhalten der gefüllten Elastomerer weitgehend bestimmt.

Unseres Wissens sind Untersuchungen über das Kompressionsverhalten gefüllter Elastomerer noch nicht veröffentlicht worden, so daß sich keine Möglichkeit ergibt, die Resultate aus Abb. 5 und 6 mit Daten aus der Literatur zu vergleichen.

5. Theoretische Beschreibung des Deformationsverhaltens disperser Systeme

Das Problem, das Deformationsverhalten zusammengesetzter Media aus dem Verhalten der Komponenten und den Füllgraden theoretisch vorauszusagen, ist heutzutage in seiner Allgemeinheit noch stets ungelöst. Streng genommen ist nur der allereinfachste Fall der verdünnten Dispersion einer Lösung zugänglich, die bereits von EINSTEIN [9] angegeben wurde. Leider ist das Anwendungsgebiet dieser Lösung auf sehr kleine Füllgrade beschränkt und kommt daher für das Verständnis unserer Problemstellung nicht in Anmerkung.

Der Grund für die Schwierigkeit, die Behandlung in das Gebiet mäßiger und hochkonzentrierter Dispersionen auszudehnen, liegt in der statistischen Natur der Problemstellung begründet [10]. Die Angabe des Füllgrades allein ist noch nicht ausreichend, das Problem vollständig zu umschreiben; dazu wäre die genaue Kenntnis der räumlichen Verteilung der dispergierten Phase in der Matrix erforderlich. Diese Information steht im allgemeinen für die Materialien, deren Verhalten wir berechnen wollen, nicht zur Verfügung.

Man kann daher zwei Wege einschlagen. Man bereitet Modell-Systeme und untersucht deren mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit vom erzielten Füllgrad. Dabei bleiben die Einzelheiten der statistischen Verteilung der dispergierten Phase in der Matrix unbekannt,

werden jedoch durch den verwendeten Knetprozeß größtenteils auf reproduzierbare Weise festgelegt. Dafür spricht die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Materialeigenschaften. Schließlich kann man für diese Systeme empirische Gleichungen für den Zusammenhang zwischen

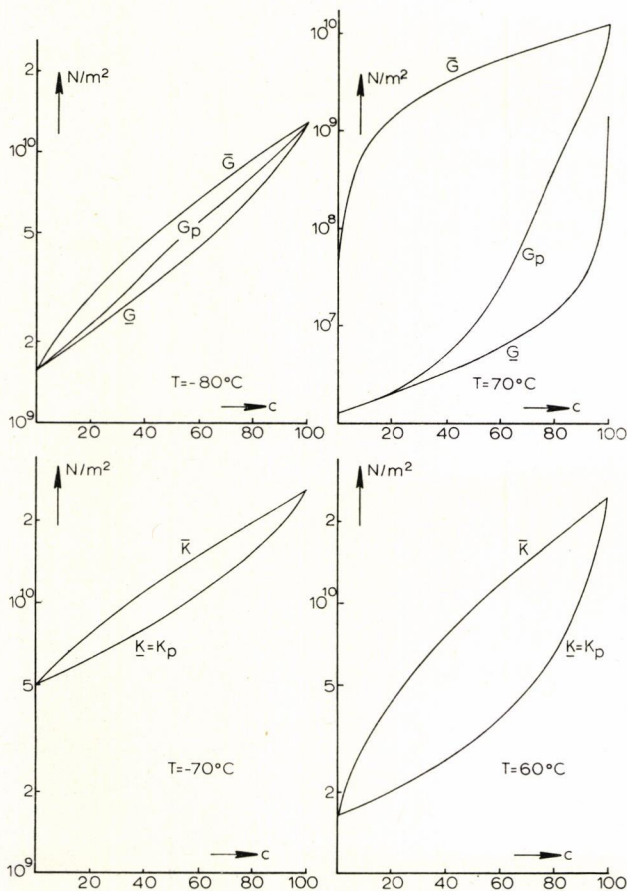


Abb. 7. Obere und untere Grenzen für Schubmoduli und Kompressionsmoduli für das System Polyurethan Kautschuk-Kochsalz nach HASHIN [10]. Die Kurven G_p und K_p entsprechen der Theorie von VAN DER POEL.

mechanischen Eigenschaften und Füllgrad aufstellen. Diese können natürlich vom Herstellungsprozeß der Materialien abhängen.

Ein anderer Weg wurde durch HASHIN [10] eingeschlagen. Wenn man die mechanischen Eigenschaften der Komponenten und die Füllgrade kennt, aber nichts über die Einzelheiten der Verteilung der Dispersion weiß, ist es doch noch möglich, Aussagen über das mechanische Verhalten der Dispersion zu machen. Diese Aussagen bleiben jedoch beschränkt auf Ungleichungen und erhalten so den Charakter von oberen

und unteren Grenzen. HASHIN hat aus Energiebetrachtungen die folgenden Grenzen für Schub- und Kompressionsmoduli eines Zwei-Phasen-Mediums ableiten können [10]:

$$\underline{G} \leq G \leq \bar{G} \quad (4)$$

$$\underline{K} \leq K \leq \bar{K} \quad (5)$$

wobei

$$\frac{G}{G_0} = 1 + \frac{\left(\frac{G_1}{G_0} - 1\right) c}{1 + \frac{6}{5} \frac{\left(\frac{G_1}{G_0} - 1\right) \left(\frac{K_0}{G_0} + 2\right)}{3 \frac{K_0}{G_0} + 4} (1 - c)} \quad (4 a)$$

$$\frac{\bar{G}}{G_0} = \frac{G_1}{G_0} - \frac{\left(\frac{G_1}{G_0} - 1\right) (1 - c)}{1 - \frac{6}{5} \left(1 - \frac{G_0}{G_1}\right) \frac{\frac{K_1}{G_1} + 2}{3 \frac{K_1}{G_1} + 4} c} \quad (4 b)$$

$$\frac{K}{K_0} = 1 + \frac{\left(\frac{K_1}{K_0} - 1\right) c}{1 + \frac{3 \left(\frac{K_1}{K_0} - 1\right)}{3 + 4 \frac{G_0}{K_0}} (1 - c)} \quad (5 a)$$

$$\frac{\bar{K}}{K_0} = \frac{K_1}{K_0} - \frac{\left(\frac{K_1}{K_0} - 1\right) (1 - c)}{1 - \frac{3 \left(1 - \frac{K_0}{K_1}\right) c}{3 + 4 \frac{G_1}{K_1}}} \quad (5 b)$$

In diesen Gleichungen bezieht sich der Index 0 auf das Matrix-Material, der Index 1 auf den Füllstoff und es wird angenommen, daß $G_1 > G_0$ und $K_1 > K_0$ ist; c bezeichnet den Füllgrad.

Diese Grenzen sind eng und daher nützlich in Fällen, in denen die beiden Komponenten nicht stark unterschiedene mechanische Eigenschaften aufweisen. Sie sind jedoch ziemlich wertlos, wenn wir es mit einem harten Füllstoff in einem weichen Bindemittel zu tun haben, wo $G_1/G_0 \sim 10^4$ ist.

Die Grenzen nach HASHIN sind in Abb. 7 für das System Polyurethan Kautschuk-Kochsalz dargestellt. Der obere Teil der Figur zeigt die Grenzen für den Schubmodul, der untere Teil zeigt die Grenzen für den Kompressionsmodul. Die linke Hälfte der Figur bezieht sich auf den Glaszustand, die rechte Hälfte auf den kautschukelastischen Zustand. Außer den oberen und unteren Grenzen sind auch noch die theoretischen Größen G_p und K_p nach VAN DER POEL eingetragen. Für die Schubmoduli fallen die Voraussagen der Theorie von VAN DER POEL zwischen die Grenzen, für die Kompressionsmoduli sind sie identisch mit den unteren Grenzen.

Die in den Abschnitten 3 und 4 erörterten Gesetzmäßigkeiten der Abhängigkeit der Schub- und Kompressionsmoduli vom Füllgrad lassen sich mit Hilfe einer einfachen Theorie beschreiben. In dieser Theorie wird das disperse System durch ein makroskopisches Modell ersetzt, das in dieser Form zuerst von BRUGGEMAN [11] angegeben wurde. Die Berechnung des Schubmoduls einer Dispersion harter Teilchen in einer elastischen Matrix wurde auf Grund dieses Modelles erst von VAN DER POEL [12] durchgeführt. Das einfachere Problem der Berechnung des Kompressionsmoduls des gleichen Modells war bereits durch KERNER veröffentlicht worden [13].

Es seien G der Schubmodul und K der Kompressionsmodul des zu berechnenden dispersen Systemes, G_1 , der Schubmodul, K_1 , der Kompressionsmodul und μ_1 das Poissonsche Verhältnis der Füllstoffphase, G_0 , K_0 und μ_0 die entsprechenden Größen der Matrix. Alle Berechnungen werden im Rahmen der Hookeschen Elastizitätstheorie isotroper Materialien ausgeführt.

Das disperse System wird durch eine zusammengesetzte Kugel dargestellt, die aus drei konzentrischen Kugelschalen besteht. Die innerste elastische Kugel habe die elastischen Größen G_1 , K_1 , μ_1 und den Radius $c^{1/3}$; diese Kugel sei umgeben von und starr verbunden an eine Kugelschale mit den elastischen Größen G_0 , K_0 , μ_0 und dem äußeren Radius 1. Die letztere ist schließlich umgeben von und starr verbunden mit einer Kugelschale mit den elastischen Größen G , K und dem äußeren Radius $R \gg 1$. In diesem Bild entspricht die innerste Kugel einem Füllstoffteilchen, dessen nähere Umgebung die Materialeigenschaften der Matrix aufweist, dessen weitere Umgebung jedoch die Materialeigenschaften des dispersen Systemes besitzt. Das Verhalten der zusammengesetzten Kugel wird nun verglichen mit dem einer homogenen Kugel mit den elastischen Eigenschaften G , K und mit einem Radius R . Man berechnet das Deformationsverhalten beider Kugeln, einmal unter hydrostatischem Druck, und einmal unter Schubspannung und fordert, daß diese identisch sind. Das ergibt zwei Gleichungen, die G und K als Funktionen des Füllgrades c und der elastischen Eigenschaften von Matrix und Füllstoff ausdrücken.

Lediglich die Gleichung für den Kompressionsmodul läßt sich in expliziter Form schreiben [13]:

$$K/K_0 = \frac{1 + 2 \frac{1 - 2\mu_0}{1 + \mu_0} \left[\frac{K_0}{K_1} (1 - c) + c \right]}{1 - c + c \frac{K_0}{K_1} + 2 \frac{K_0}{K_1} \frac{1 - 2\mu_0}{1 + \mu_0}} \quad (6)$$

Die Gleichung für G erhält man nur implizit. Sie wurde für den Spezialfall $\mu_1 = 0,25$; $\mu_0 = 0,5$ numerisch durch VAN DER POEL [12] gelöst. Einige Ergebnisse dieser Berechnung sind in Abb. 8 gezeigt, wo G/G_0 als Funktion des Füllgrades c für verschiedene Werte des Parameters G_1/G_0 dargestellt ist.

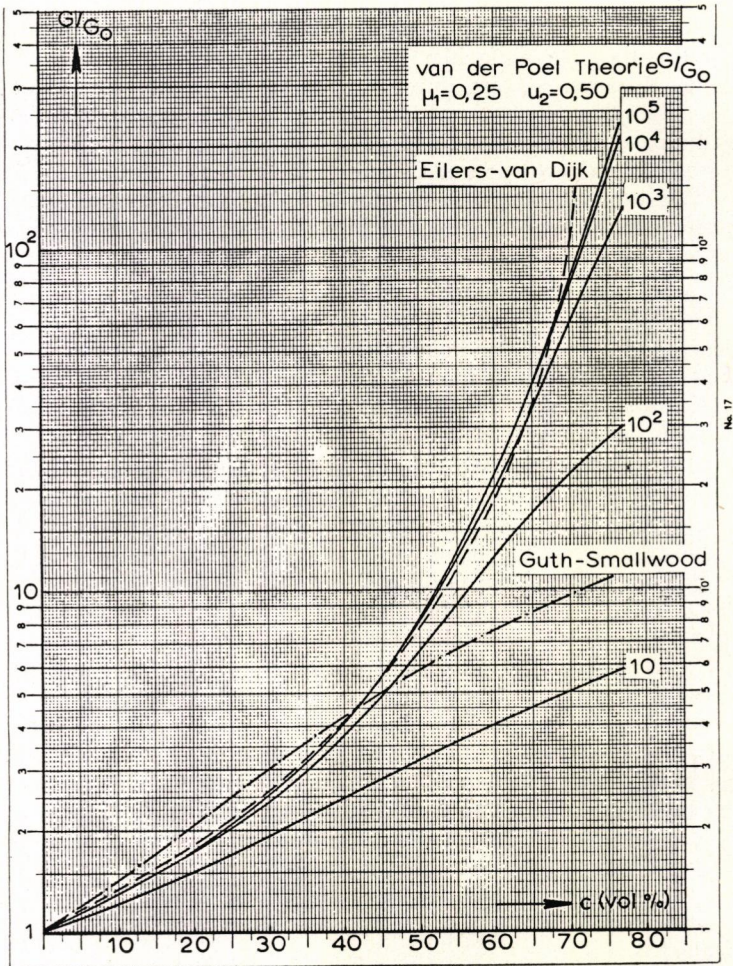


Abb. 8. Schubmoduli von dispersen Systemen als Funktion des Füllgrades nach der Theorie von VAN DER POEL [12]. Außerdem wurden die empirischen Gleichungen nach EILERS [14] und VAN DIJK, sowie nach GUTH [15] und SMALLWOOD [16] wiedergegeben.

Man sieht, daß theoretische Kurven mit den Parameterwerten G_1/G_0 gleich oder größer als 10^4 im Konzentrationsgebiet $c < 70\%$ ununterscheidbar sind. Deshalb ist es möglich, den Schubmodul gefüllter Elastomerer im kautschukelastischen Zustande (für den $G_1/G_0 > 10^4$ gilt) durch eine Formel darzustellen, die zwar von der Konzentration des Füllstoffes, aber nicht von seinen elastischen Eigenschaften abhängt. Solche empirische Gleichungen sind mehrfach vorgeschlagen worden:

$$\text{EILERS [14] und VAN DIJK } G/G_0 = \left[1 + \frac{1,25 c}{1 - 1,28 c} \right]^2 \quad (7)$$

$$\text{GUTH [15] und SMALLWOOD [16] } G/G_0 = 1 + 2,5 c + 14,1 c^2. \quad (8)$$

Beide Gleichungen wurden ebenfalls in Abb. 8 wiedergegeben. Man sieht, daß die Eilers-Van Dijk-Gleichung ziemlich gut mit der Theorie

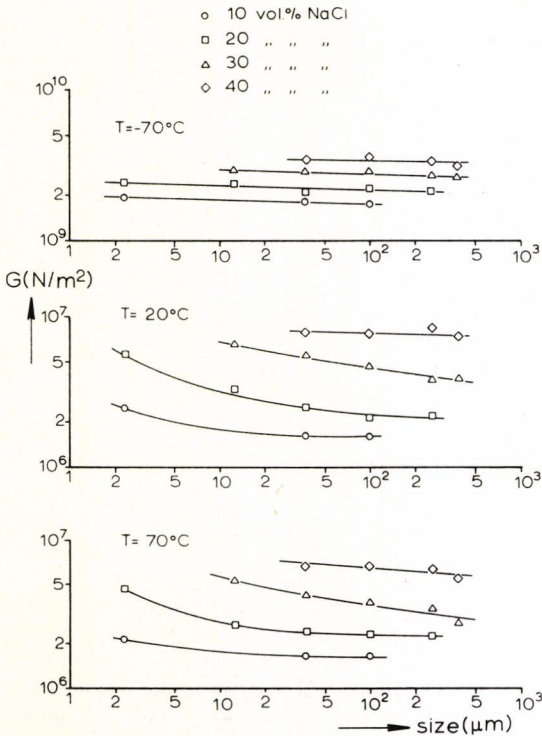


Abb. 9. Einfluß der Teilchengröße des Füllstoffes auf Schubmoduli bei 1 Hz und drei Temperaturen für das System Polyurethan-Kautschuk-Kochsalz.

von VAN DER POEL im Gebiete $G_1/G_0 > 10^3$, $c < 70\%$ übereinstimmt. Die kleinen noch auftretenden Unterschiede werden sicherlich im Rahmen der beschränkten Meßgenauigkeit nicht mehr nachweisbar sein. Andererseits sieht man, daß die Gleichung von GUTH und SMALLWOOD

bereits bei mäßigen Konzentrationen wesentlich von dem Ergebnis der Theorie von VAN DER POEL abweicht.

Ein Vergleich der Theorie von VAN DER POEL mit experimentellen Ergebnissen wurde bereits in Abb. 3, 4 und 6 gezogen. Innerhalb der hier erzielten Meßgenauigkeit findet man gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Kompressionsmoduli lassen sich bei Füllgraden zwischen 0 und 70% und bei Abmessungen der Füllstoffteilchen zwischen 1 μm und 500 μm gut durch Gl. (6) beschreiben. Schubmoduli der gefüllten Polymeren im Glaszustande können ebenfalls im selben Bereiche von Teilchengröße und Füllstoffgehalt mit Erfolg durch die Theorie von VAN DER POEL beschrieben werden. Für Schubmoduli der gefüllten Polymeren im kautschukelastischen Zustande scheint der Gültigkeitsbereich der Theorie von VAN DER POEL jedoch kleiner zu sein. Wohl werden die experimentellen Ergebnisse bei Füllgraden zwischen 0 und 50% und bei Abmessungen der Füllstoffteilchen zwischen 30 μm und 500 μm gut durch die Theorie von VAN DER POEL beschrieben. Für höhere Füllstoffkonzentrationen liegen die experimentell gefundenen Schubmoduli jedoch unter den theoretischen Werten. Für Abmessungen der Füllstoffteilchen, die unterhalb 10 μm liegen, werden die Schubmoduli von der Größe der Füllstoffteilchen abhängig.

Ein Beispiel für den Einfluß der Teilchengröße des Füllstoffes auf den Schubmodul wird in Abb. 9 gezeigt. In dieser Abbildung sind die Schubmoduli für drei verschiedene Temperaturen (im Glaszustande, am unteren Rande des Hauptdispersionsgebietes und im kautschukelastischen Zustand) für vier verschiedene Füllgrade als Funktion der mittleren Größe der Füllstoffteilchen dargestellt.

Schlußbemerkung

Abschließend möchten wir betonen, daß die hier erzielten Resultate sich nur auf ein sehr beschränktes Gebiet der Größe der Füllstoffteilchen und des Füllstoffgrades beziehen. Es ist zu erwarten, daß bei kleinen Füllstoffteilchen die Teilchengröße der Füllstoffkomponente von wesentlichem Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften sein wird. Ebenso muß bei hohen Füllgraden, die überhaupt nur realisiert werden können, wenn mindestens zwei Füllstofffraktionen verschiedener Teilchengröße verwendet werden, die genaue Größenverteilung der Füllstoffteilchen eine Rolle spielen. Es ist dann auch nicht möglich, eine einfache Theorie, die als einzigen Parameter den Füllgrad enthält, zur Beschreibung der Deformationseigenschaften heranzuziehen. Es werden noch viele systematische Untersuchungen nötig sein, bevor man in diesen extremen Gebieten volle Klarheit erhalten wird.

Literatur

1. F. R. SCHWARZL, H. W. BREE and C. J. NEDERVEEN, Mechanical Properties of Highly Filled Elastomers I, Proc. 4th Int. Congr. Rheology, Providence R.I., 1963, Part 3, p. 241, John Wiley, 1965.

2. F. R. SCHWARZL, H. W. BREE and C. W. VAN DER WAL, Mechanical Properties of Highly Filled Elastomers II. Relationship between Filler Characteristics, Thermal Expansion and Bulk Moduli, *J. Appl. Polymer Sci.* in press.
3. A. J. STAVERMAN and F. SCHWARZL, Linear Deformation Behaviour of High Polymers, Chapter in *Physik der Hochpolymeren*, Vol. IV, Editor H. A. Stuart, Springer, Berlin 1956.
4. F. R. SCHWARZL, Das mechanische und thermische Verhalten von Polymeren, in Houwink, Staverman (ed.) „Chemie und Technologie der Kunststoffe“, Bd. I, 4. Aufl. Akad. Verlagsges. Leipzig 1963.
5. M. L. WILLIAMS, R. F. LANDEL, J. D. FERRY, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
6. R. F. LANDEL and T. L. SMITH, Viscoelastic properties of rubberlike composite propellants and filled elastomers, *ARS Journal* (1961), Vol. **31**, 599.
7. A. R. PAYNE, *J. Appl. Polymer Sci.* **6**, 368 (1962).
8. R. SABIA and F. R. EIRICH, *J. Polymer Sci. A* vol. **2**, 1909 (1964).
9. A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
10. Z. HASHIN, Theory of mechanical behaviour of heterogeneous media, *Applied Mechanics Rev.* **17**, 1 (1964).
11. D. A. G. BRUGGEMAN, *Ann. Phys. Lpz.* **24**, 635 (1935); *Ibid* **29**, 160 (1937).
12. C. VAN DER POEL, *Rheologica Acta* **1**, 198 (1958), On the Rheology of concentrated dispersions.
13. E. H. KERNER, The Elastic and Thermoelastic Properties of Composite Media, *Proc. Phys. Soc. B* **69**, 808 (1956).
14. H. EILERS, *Kolloid-Z.* **97**, 313 (1941).
15. E. GUTH, *J. Appl. Phys.* **16**, 20 (1945).
16. H. M. SMALLWOOD, Limiting Law of the Reinforcement of Rubber, *J. Appl. Phys.* **15**, 758 (1944).