

Isotherme und adiabatische Dehnungskurven an vulkanisiertem Kautschuk

Von

V. HAUK und W. NEUMANN

Mit 7 Figuren im Text

(Eingegangen am 28. 3. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 15. 6. 1938)

Einleitung.

Das Spannungsdehnungsdiagramm des Kautschuks ist in einer großen Anzahl von Arbeiten bereits oft untersucht worden, so z. B. schon im vorigen Jahrhundert von RÖNTGEN¹, GOUGH, JOULE und in neuerer Zeit besonders von MEYER, FERRI² und WIEGAND, SNYDER³ bei isothermen Vorgängen und ORNSTEIN mit Mitarbeitern⁴ bei adiabatischen Dehnungsvorgängen. Die Untersuchungen von MEYER und FERRI bezogen sich hauptsächlich auf die Abhängigkeit der Dehnungsvorgänge von der Temperatur und führten zur experimentellen Bestätigung der Annahme, daß die Spannung in höher vulkanisierten Proben innerhalb eines bestimmten Bereiches proportional der absoluten Temperatur ist ($S = aT + b$). Bei niederen Vulkanisationsgraden konnte diese Proportionalität nicht gefunden werden. Die in der Literatur besonders oft zitierte Arbeit ORNSTEINS und Mitarbeiter befaßt sich mit den Vorgängen der adiabatischen Dehnung von Rohkautschuk und schwachen Vulkanisaten, während WIEGAND und SNYDER aus den beobachteten Spannungsdehnungskurven heraus hauptsächlich thermodynamische Überlegungen anstellen. Obwohl also die Spannungsdehnungskurven von Kautschuk, insbesondere bei isothermen Dehnungsvorgängen schon oft gemessen wurden, war die Brauchbarkeit solcher Ergebnisse meist deswegen eine beschränkte, da die verwendeten Kautschuksorten chemisch zu wenig definiert waren. Auch der Unterschied zwischen adiabatischer und iso-

¹ W. C. RÖNTGEN, Ann. Physik **159** (1876) 601.

² K. H. MEYER u. C. FERRI, Helv. chim. Acta **18** (1935) 570.

³ W. B. WIEGAND u. J. W. SNYDER, Trans. Inst. Rubber Ind. **10** (1934) 234.

⁴ L. S. ORNSTEIN, J. G. EYMERS u. J. WONDA, Proc. Acad. Amsterdam **32** (1929) 1235.

thermer Dehnung wurde meist zu wenig berücksichtigt. Es schien daher wünschenswert, durch Aufnahme isothermer und adiabatischer Dehnungskurven an denselben gut definierten Materialien Klarheit zu schaffen. Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es nun: 1. wirklich isotherme Kurven in Abhängigkeit der verschiedenen Vulkanisationsgrade zu erhalten, ihre Temperaturabhängigkeit zu untersuchen und so den Gang der Spannung mit der Temperatur festzustellen; 2. wirklich adiabatische Vorgänge bei denselben Materialien aufzunehmen und 3. die isotherme und adiabatische Dehnung miteinander zu vergleichen.

Die isotherme Dehnung des Kautschuks.

Um eine wirklich isotherme Dehnungsspannungskurve zu erhalten, wurde so vorgegangen, daß gleichdimensionierte Proben von Kautschukstreifen mit verschiedenen Gewichten belastet wurden und die Längenänderung an zwei angebrachten Marken abgelesen wurde. Als Versuchsmaterial stand uns eine Serie von Kautschukproben, die von den ungarischen Gummiwerken eigens angefertigt wurde, sowie ebenfalls eigens angefertigte Proben der österreichischen Semperit-Werke zur Verfügung. Es sei uns gestattet, an dieser Stelle den genannten Firmen für die Bereitstellung der Proben unseren besten Dank auszusprechen. Die Zusammensetzung der Proben der ungarischen Gummiwerke ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 1.
Vulkanisate der ungarischen Gummiwerke.

	P r o b e N r.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Crepe	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Beschleuniger	10	10	10	10	10	10	10	10
Schwefel	1	2	3	4	5	6	7	8
	117	118	119	120	121	122	123	124

Die Proben der Semperit-Werke bestanden aus Vulkanisaten, die bei gleichem Schwefelgehalt (8 %) ohne weitere Zusätze bei 180°C

verschieden lang vulkanisiert wurden (60 und 90 Min.), so daß Probe I 2% und Probe II 6% gebundenen Schwefel enthielt.

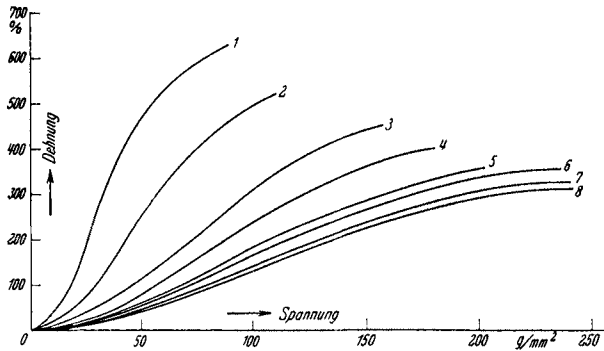


Fig. 1. Isotherme Spannungsdehnungskurven an Vulkanisaten 1-8 bei Zimmertemperatur (21°) (s. Tabelle 1).

Wenn man nun eine so erhaltene Dehnungsspannungskurve für die verschiedenen Vulkanisationsgrade aufnimmt, so erhält man

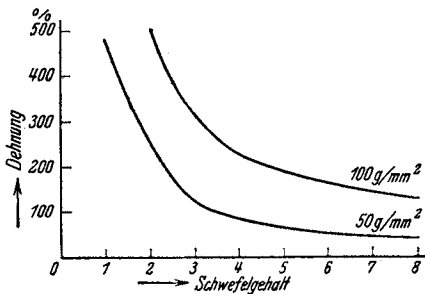


Fig. 2. Abhängigkeit der Dehnung vom Schwefelgehalt bei konstanter Spannung.

eine Kurvenschar, wie sie in Fig. 1 ersichtlich ist. Es zeigt sich die bekannte geringere Dehnbarkeit bei höherem Schwefelgehalt. Wenn man bei bestimmten Spannungen einen Schnitt durch diese Kurvenschar führt, so erhält man eine Kurve für die Abhängigkeit der Dehnung vom Vulkanisationsgrad (Fig. 2). Man bemerkt deutlich die starke Abhängigkeit der Dehnbarkeit vom Schwefelgehalt unterhalb 4% und die verhältnismäßig geringe oberhalb 4% Schwefelgehalt. Bei größerer Belastung ist dieser Umkehrpunkt nicht mehr so ausgeprägt, die Kurve nimmt eine flachere Form an.

Die zeitliche Veränderung der belasteten Proben.

W. KIRSCH⁵, der in einer sehr interessanten und eingehenden Arbeit isotherme Dehnungsversuche an schwach vulkanisiertem Kautschuk durchführte, berichtet, daß ein Satz gleichdimensio-

⁵ W. KIRSCH, Diss. Berlin 1937.

nierter und verschieden belasteter Proben nach 50 Stunden Belastungszeit gegenüber der anfänglichen Dehnung eine Längenveränderung aufweist und daß man, wenn die prozentuelle Längenzunahme nach 50 Stunden in Abhängigkeit von der Belastung aufgetragen wird, eine Kurve mit zwei Maxima bei zwei verschiedenen Spannungen erhält. Die

Längenänderung führt KIRSCH auf eine langsame Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Schmelze im Kautschuk zurück. Wir haben nun unsere Vulkanisate 1 bis 5 einer 24stündigen Belastung bei Zimmertemperatur (21° C) ausgesetzt und dann ebenfalls die prozentuelle Längenzunahme in 24 Stunden gegen die angelegte

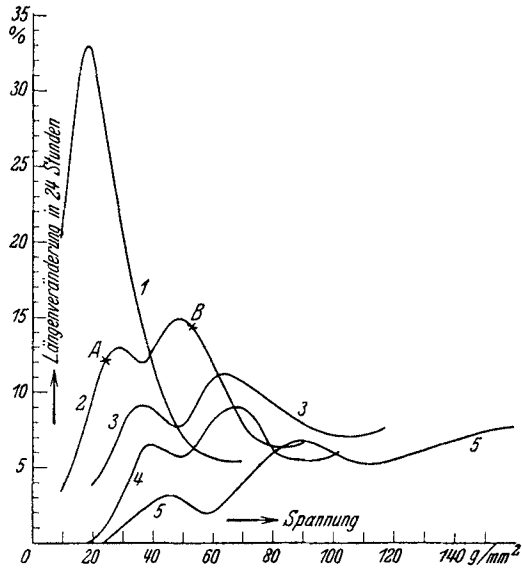


Fig. 3. Längenveränderung in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

Belastung aufgetragen. Die Kurvenschar, die sich für die verschiedenen Vulkanisationsgrade ergibt, zeigt Fig. 3. Man erkennt einmal ein Absinken der Maxima und ein Rücken der Maxima gegen höhere Spannungen bei stärkeren Vulkanisationsgraden, ferner ein Zusammenrücken der Maxima bei niedrigen Vulkanisationsstufen, so daß bei dem 1%igen Vulkanisat schließlich beide Maxima in einem hohen Maximum zusammenfallen. Da die Annahme bestand, daß das Zustandekommen der Maxima eine ähnliche Ursache hat wie das Auftreten der Maxima in der isothermen Spannungsdehnungskurve des Latex⁶, nämlich durch das Einsetzen der Kristallisation und die dadurch hervorgerufene Verfestigung bedingt ist, wurden von den Punkten A und B in Fig. 3 Röntgenaufnahmen gemacht. Sie zeigten das erwartete Ergebnis, nämlich keine Kristallisation im Punkt A vor dem Maximum und ein Faserdiagramm im Punkt B nach dem Maximum.

⁶ H. HINTENBERGER u. W. NEUMANN, Naturwiss. 26 (1938) 13.

Die Temperaturabhängigkeit der Spannungsdehnungskurve.

Für diese Untersuchungen wurden als Typen für ein schwächeres und ein stärkeres Vulkanisat die zwei Vulkanisationsproben

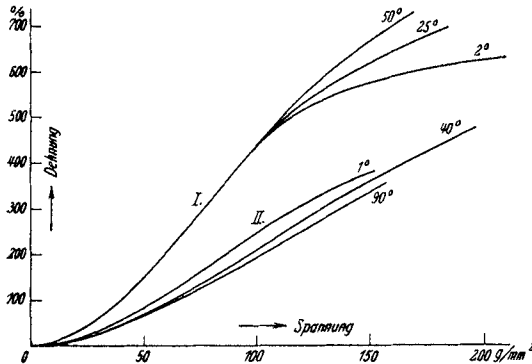


Fig. 4. Isothermen der Vulkanisate I und II der Semperit-Werke bei verschiedenen Temperaturen.

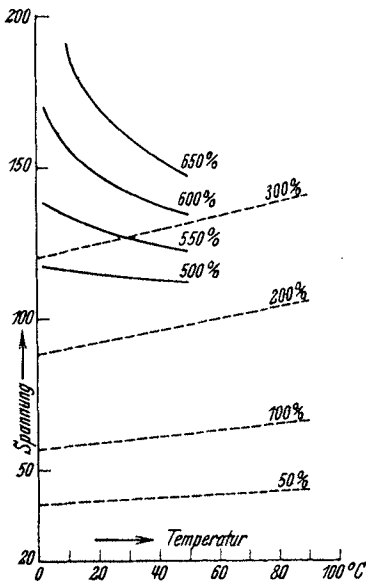


Fig. 5. Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur bei konstanter Dehnung. (Die gestrichelten Geraden beziehen sich auf das Vulkanisat II, die ausgezogenen Kurven auf das Vulkanisat I der Semperit-Werke.)

der Semperit-Werke verwendet. Von den Temperaturen, die angewandt wurden, wurden der Übersichtlichkeit halber bei dem schwächeren Vulkanisat Untersuchungen bei 2°, 25° und 50° C, am stärkeren bei 1°, 40° und 90° C, herausge-

griffen. Die Spannungsdehnungskurven wurden wie bei allen anderen isothermen Dehnungsversuchen durch verschiedene Belastung gleichdimensionierter Kautschukstreifen aufgenommen. Zur Temperaturkonstanthaltung wurde ein Luftthermostat verwendet.

Die Versuchsergebnisse zeigt Fig. 4. Während bei dem stärkeren Vulkanisat die Kurven bei höherer Temperatur tiefer liegen, d. h. die Spannung mit der Temperatur zunimmt, so zeigt sich beim schwächeren Vulkanisat, daß innerhalb eines weiten Dehnungsbereiches überhaupt kein nennenswerter Temperaturgang festzustellen ist und erst bei höheren Dehnungsgraden ein Aufspalten der einzelnen Isothermen

in zum stärkeren Vulkanisat gerade in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Besonders anschaulich werden die Verhältnisse,

wenn man die Temperatur gegen die Spannung aufträgt (Fig. 5), wobei sich bei dem stärkeren Vulkanisat die von der Theorie geforderte Proportionalität der Spannung mit der Temperatur ergibt. Beim schwächeren Vulkanisat zeigt sich, bei stärkeren Dehnungen, die umgekehrte Abhängigkeit, und zwar wird diese um so stärker, zu je höheren Dehnungsgraden man übergeht, eine Erscheinung, die sich unschwer durch die beim schwachen Vulkanisat einsetzende Kristallisation und die dadurch hervorgerufene Verfestigung erklären läßt. Weitere Untersuchungen an schwächeren Vulkanisaten sind noch im Gange.

Die adiabatische Dehnung des Kautschuks.

Um eine wirklich adiabatische Dehnung durchzuführen, muß man Dehnungsgeschwindigkeiten wählen, bei denen eine Registrierung nur mehr auf kinematographischem Wege möglich ist. Die von uns verwendete Dehnungsapparatur beruhte, wie die ORNSTEINS, darauf, daß ein Kautschukband mittels einer Feder gezogen wird. Wenn auf der Feder und dem Kautschuk zwei Marken angebracht sind, so kann man, nach vorheriger

Eichung der Feder, aus dem Abstand der Federmarken die auf den Kautschuk wirkende Kraft und aus dem Abstand der Kautschukmarken die Dehnung bestimmen. Die Registrierung des Dehnungsvorganges erfolgte durch Filmen mit einer 16 mm-Schmalfilmkamera. Der Film wurde dann projiziert und an der Projektions-

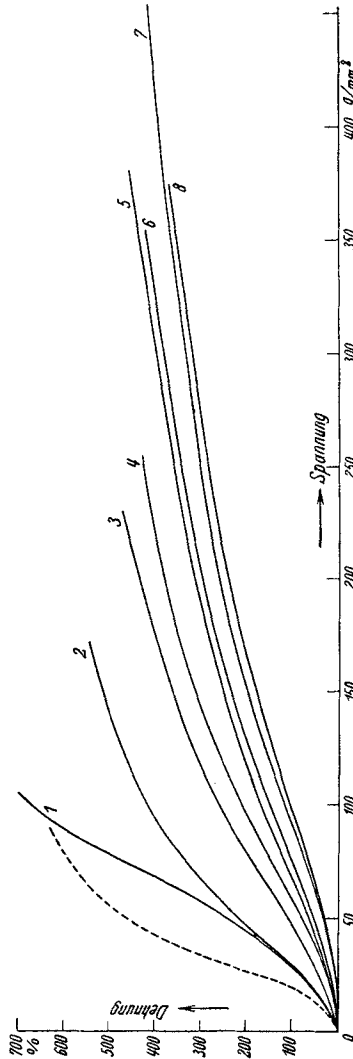


Fig. 6. Adiabatische Spannungsdehnungskurven der Vulkanisate 1 bis 8 der ungarischen Gummiwerke bei Zimmertemperatur. (Die gestrichelte Kurve gibt zum Vergleich den Verlauf der Isotherme des Vulkanisats 1.)

fläche durch Abmessen des Markenabstandes ausgewertet. Es wurde selbstverständlich immer die gleiche Dehnungsgeschwindigkeit angewandt. Die Dehnungsdauer war kleiner als 1 Sekunde. Die nach dieser Methode aufgenommenen Adiabaten ergeben für die einzelnen Vulkanisationsgrade eine Kurvenschar laut Fig. 6. Auffallend ist vor allem der wesentlich flachere Verlauf gegenüber dem der Isothermen und der wenig gekrümmte, fast lineare Anstieg. Von einer Knickstelle der Kurve, wie sie ORNSTEIN⁷ beschreibt und die er auf die einsetzende Kristallisation zurückführt, konnten wir nichts bemerken, vielleicht handelt es sich bei ORNSTEIN um eine durch Federschwingungen hervorgerufene Täuschung.

Vergleich der Adiabaten mit den Isothermen.

Vergleicht man die Adiabaten und die Isothermen des Kautschuks miteinander, so sieht man, daß sie sich bei höheren Vulkanisationsgraden immer weiter voneinander entfernen, während bei den schwächeren Vulkanisaten nach anfänglicher Entfernung in höheren Dehnungsbereichen wieder Annäherung und sogar Überschneidung eintritt. Dies ist besonders deutlich beim Vulkanisat 1 in Fig. 6 und beim 2% igen Vulkanisat in Fig. 7

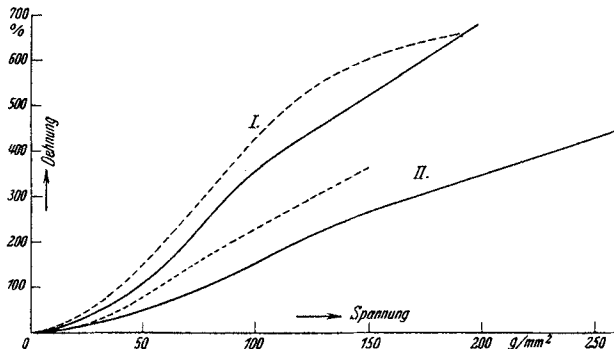


Fig. 7. Isothermen und Adiabaten der Vulkanisate I und II bei Zimmertemperatur. (Die gestrichelten Kurven sind die Isothermen.)

zu sehen. Die Lage der adiabatischen Kurven kann man auf rein thermodynamischem Wege nicht erklären. Obwohl die Adiabate, wenn man die Kautschukelastizität als statistischen Effekt auffaßt, analog den Verhältnissen bei einem Gas, in der beobachteten Weise unterhalb der Isotherme liegen muß, so ist der wirklich beobachtete Effekt doch viel zu groß, als daß man ihn

⁷ l. c.

auf diese Weise erklären könnte. Der Kautschuk müßte bei der adiabatischen Dehnung Temperaturen annehmen (über 100°C), die schlechthin unmöglich sind. Außerdem müßte bei den schwachen Vulkanisaten, bei denen, wie aus den Spannungstemperaturkurven ersichtlich ist, der statistische Effekt hinter den Erscheinungen der Kristallisation und der intermolekularen Kräfte stark zurücktritt, auch der Unterschied zwischen Adiabaten und Isothermen verschwinden oder sich nur bei größeren Dehnungen und dann im entgegengesetzten Sinne äußern. Der starke Unterschied zwischen Adiabate und Isotherme kann also nur darin begründet sein, daß die Dehnungsgeschwindigkeit eine maßgebende Rolle auf die Streckung der Molekülketten ausübt. Es scheint direkt, als ob bei rascher Dehnung noch Ketten im verknäulten Zustand mitgerissen würden, die dann durch gegenseitige Behinderung dasselbe wie eine höhere Vulkanisation bewirken, eine Vorstellung, die sich in die Überlegungen DOSTALS⁸ über die quasi Vernetzung durch Viscosität gut einfügt. Wenn man in der Kurvenschar der verschiedenen Vulkanisationsgrade Adiabaten und Isothermen betrachtet, so erkennt man auch, daß sich eine Adiabate des niederen Vulkanisationsgrades meistens der Isotherme des höheren nähert. Im oberen Teil der Kurve kommt es dann bei den schwächeren Vulkanisaten zu Überschneidungen, weil die einsetzende Kristallisation ein Abbiegen der Isothermen bewirkt, während bei der adiabatischen Dehnung die Kristallisation wohl nach höheren Dehnungsgraden hin verschoben wird. Auch der fast lineare Verlauf der Adiabaten kann durch das so bedingte lange Nachwirken der intermolekularen Kräfte eine Erklärung finden. Zur genauen Aufklärung werden noch weitere Versuche mit verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten durchgeführt. Es ist auch durchaus möglich, daß die bei den isothermen Kurven beobachtete zeitliche Längenveränderung eine ähnliche Erklärung findet. Durch das Aufgehen der einzelnen verknäulten Ketten können dann noch im Laufe der Zeit Längenveränderungen vorkommen, die durch eine vorher einsetzende Kristallisation und die dadurch bedingte Verfestigung des ganzen Systems verhindert werden können. Dadurch läßt sich das Zustandekommen von Maxima zwanglos erklären. Auf keinen Fall dürfte es sich dabei um wirkliche Fließerscheinungen handeln, da die verbliebene irreversible Dehnung in keinem Verhältnis zur Längenveränderung

⁸ H. DOSTAL, Öst. Chem.-Ztg. im Druck.

steht. Bei höheren Vulkanisationsgraden rücken die Maxima infolge der später einsetzenden Kristallisation zu höheren Spannungen, während gleichzeitig die ganze Erscheinung infolge der kürzeren zur Verfügung stehenden Ketten weniger ausgeprägt ist.

Zusammenfassung.

I. Isotherme Dehnungsspannungskurven an Vulkanisaten bekannter Zusammensetzung wurden aufgenommen und die Abhängigkeit der Dehnbarkeit vom Schwefelgehalt gezeigt.

II. Die zeitliche Längenveränderung verschieden belasteter gleichdimensionierter Kautschukproben wurde bei verschiedenen Vulkanisationsgraden bestimmt.

III. Die Temperaturabhängigkeit der Spannung wurde an einem chemisch genau definierten starken und schwachen Vulkanisat gemessen.

IV. Mittels einer Dehnungsvorrichtung wurden adiabatische Dehnungsspannungskurven von Vulkanisaten bekannter Zusammensetzung aufgenommen.

V. Die isothermen und adiabatischen Messungen werden miteinander verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

Herrn Prof. MARK danken wir bestens für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und für manche wertvolle Ratschläge.

Ebenso gilt unser Dank Herrn Generaldirektor MESSNER von den Semperit-Werken, der uns bei Beschaffung der Kautschukproben in weitgehendster Weise entgegenkam.