# Absorption der Impakt-Energie durch

# Zwischenschichten aus Gummi

Bewertung von Materialeigenschaften und Entwicklung einer neuen Gummizusammensetzung



TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

# Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

#### Dissertation

von

Janis Alexander Karl

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn Zweitgutachter: Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Darmstadt 2022

Tag der Einreichung:23. November 2021

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 2022

Karl, Janis Alexander: Absorption der Impakt-Energie durch Zwischenschichten aus Gummi

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2022

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-203721

URI: https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/20372

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2022

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

https://creativecommons.org/licenses

Die vorliegende Arbeit wurde am Deutsch-Französischen Forschungsinstitut Saint-Louis und dem Fraunhofer LBF Darmstadt unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn im Zeitraum von April 2018 bis März 2021 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

#### Wissenschaftliche Veröffentlichungen als Erstautor

- J. Karl, F. Kirsch, N. Faderl, L. Perko, T. Fras "Optimizing viscoelastic properties of rubber compounds for ballistic applications" *Applied Sciences*. 2020, *10*, 7840, doi:10.3390/app10217840
- J. Karl, F. Kirsch, L. Perko, T. Fras "Development of a novel rubber as damping interlayer in light-weight armour applications" *Proceedings of the Light-Weight Armour Group for Defense and Security Conference*, Roubaix, Frankreich. 2019, ISBN: 978-2-955-79121-9

#### Vorträge

- J. Karl "Development of a novel rubber as damping interlayer in light-weight armor applications" *RubberCon 2020*. 11.-12. February **2021**, Virtuelle Konferenz.
- <u>J. Karl</u> "Absorption of Impact energy by rubber interlayers" *ISL Budding Science Colloquium 2020.* 25.-26. November **2020**, Virtuelle Konferenz.
- J. Karl "Absorption of Impact energy by rubber interlayers" *ISL Budding Science Colloquium 2019.* 25.-26. September 2019, Saint-Louis, Frankreich.

#### Poster

 J. Karl, F. Kirsch, L. Perko, T. Fras "Development of a novel rubber as damping interlayer in light-weight armour applications" *Light-Weight Armour Group for Defense and Security Conference*. 08.-09. Oktober 2019, Roubaix, Frankreich

## Danksagung

Mein erster Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn, der es mir ermöglichte, die Arbeit in dieser Konstellation am Deutsch-Französischen Forschungsinstitut Saint-Louis und dem Fraunhofer LBF durchzuführen.

Weiterer Dank geht an Dr. Teresa Fras und Dr. Norbert Faderl für die Betreuung seitens des ISL und ihre Unterstützung in jeglichen Situationen, angefangen bei wissenschaftlicher Betreuung des Themas, über Durchführung der ballistischen Versuche, bis hin zur Hilfe bei länderübergreifenden Problemstellungen, die das Leben als Pendler zwischen Deutschland und Frankreich mit sich bringen.

In gleicher Weise möchte ich Dr. Leonhard Perko danken, der dieses Projekt seitens LBF ins Leben gerufen und mich dort betreut hat. Neben vielen fachlichen Diskussionen und Hilfestellung möchte ich mich zudem für die vielen interessanten außerfachlichen Gespräche, gerade im Bereich des "Heavy Metal" bedanken. Mein weiterer Dank geht an Dr. Roland Klein für die Übernahme der Betreuung für das letzte Jahr und die vielen inhaltsvollen fachlichen Gespräche, um die Arbeit nach einem sehr von Corona geprägten und chaotischem letztem Jahr erfolgreich zu Ende zu führen. Zudem Danke an den neuen Gruppenleiter der Elastomertechnologie Dr. Ali Golriz, der mir auf dem Endspurt der Promotion jegliche denkbare Unterstützung zukommen ließ.

Generell gilt mein Dank auch allen Kollegen des ISL (vor allem der Gruppe PCE) und des LBF. Besonders hervorzuheben sind hier Meik Stoll, mit dem die gemeinsamen montagabendlichen Französisch-Kurse am ISL ertragen wurden, sowie Franziska Kirsch und Alexander Klumpp aus der Gruppe Elastomertechnologie für die immer sehr schöne Arbeitsatmosphäre, netten Unterhaltungen und gegenseitige Unterstützung bei der Durchführung unserer jeweiligen Arbeiten.

Ein besonderer Dank geht an die Firmen Arlanxeo, Hansen & Rosenthal, sowie Safic Alcan für die kostenfreie Bereitstellung der meisten, in dieser Arbeit verwendeten, Materialien.

Zu guter Letzt gilt mein spezieller Dank meine Eltern, die mir das Chemiestudium ermöglicht und mich in allen Lebenslagen immer unterstützt haben. Auch bei meiner Freundin Sabrina Wohlfart möchte ich mich für all die Unterstützung und Geduld bedanken, die mir geholfen haben, auch die schwierigen Situationen und Rückschläge während dieser Arbeit, erfolgreich zu meistern. "The most important thing is to try and inspire people so that they can be great in whatever they want to do."

– Kobe Bryant (1978 – 2020)

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitu	ng und Motivation	1
2	Theoret	ische Grundlagen	4
	2.1 2.1.1 2.1.1.1 2.1.1.2 2.1.1.3 2.1.1.4 2.1.2 2.1.2.1 2.1.2.2 2.1.3 2.1.4 2.1.4.1	Elastomere Formulierungen Füllstoffe Weichmacher Vernetzungssystem Herstellungsprozess Arten von Kautschuken Butylkautschuk Styrol-Butadien-Kautschuk Verformungsverhalten von Elastomeren Glasübergang Glasübergangstemperatur	4 5 7 7 11 12 12 13 13 13 17
	2.1.4.2 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.2.1 2.2.2.2 2.2.2.3 2.2.2.4 2.2.2.5 2.2.3	Zeit-Temperatur-Superposition Ballistik 23 Arten des Materialversagens Panzerungen Rüstungsstahl Leichtmetall-Legierungen Keramik Polymere Mehrschichtige Systeme Ballistische Analyseverfahren	20 23 24 25 27 28 28 30 34
3	Z.3 Zielsetzi	ung und Aufgabenstellung	37 41
4	Ergebnis	sse	43
E	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9 4.9.1 4.9.2 4.9.3 4.10 4.11	Vorversuche Materialauswahl Entwicklung eines reproduzierbareren Mischprozesses Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von IIR Einfluss der Formulierung auf Materialeigenschaften Validierung des impaktinduzierten Glasübergangs Bestimmung der Energieabsorption Einfluss von Härte und Dämpfung auf die ballistische Schutzwirkung Übertragung der Erkenntnisse zu IIR auf SBR Mischbarkeit der SBR-Typen Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von SBR Bestimmung der Energieabsorption Struktur-Eigenschafts-Beziehung Bestimmung der Durchschusswahrscheinlichkeit	43 44 47 51 59 66 70 74 77 79 82 85 90
5 6	Zusamm	ientassung und Ausblick entalteil	93
v	6.1 6.2 6.3.1 6.3.1.1 6.3.1.2 6.3.2 6.3.2 6.3.4 6.3.4.1	Übersicht der Versuchsreihen Materialien Geräte und Methoden Mischen von Gummiformulierungen Kleine Ansätze Große Ansätze Walzen von Gummimischungen Vulkametrie Pressen von Gummiplatten DMA-Prüfstäbe	96 96 98 98 98 100 101 102 102 103

-	6.3.4.2	Metall-Gummi-Verbundplatten	103
	6.3.5	Shore A-Härtemessung	104
	6.3.6	Dynamische Differenzkalorimetrie	104
	6.3.7	Dynamisch-mechanische Analyse	104
	6.3.8	Ballistik	105
	6.3.8.1	Bestimmung der Restenergie	105
	6.3.8.2	Beobachtung des Impaktverhaltens	106
•	7 Literati	urverzeichnis	107
8	8 Anhan	g	I
	8.1	Vulkametrie	I
	8.2	Ballistik II	

# I Abkürzungsverzeichnis

A	Energieabsorption
А, В, С	Parameter DoE
a, b, c	Normierter Wert der Stufe von Parameter <i>A, B, C</i> (DoE)
$A_{600}$	Auf 600 m/s normierte Energieabsorption
A <sub>600.ref</sub>	Auf 600 m/s normierte Energieabsorption der
Araf	Reterenzkontiguration
Λα	Volumenausdehnungskoeffizient von Glas und Schmelze
BR	Butadien-Kautschuk
β <sub>τ</sub>	Shift-Faktor
ρ, (	v-Achsenabschnitt
C1	Material- und Referenztemperaturabhängige WI F-Konstante
	Material- und Referenztemperaturabhängige WEI Konstante
CB	carbon black (Buß)
CV	Konventionelles Vulkanisation
d	Panzerungsdicke
	dual bardness armor
	Dynamisch-mechanische Analyse
	Dynamische Differenzkalorimetrie
F*	Komplever Elastizitätsmodul
E F'	Speichermodul
E F''	Verlustmodul
E F	Aktivierungsenergie
$E_A$ $E_B$ $E_C$	Einflussfaktoren für Parameter A. Bund C(DoE)
EAR. EAC. ERG. EARC	Einflussfaktoren für Wechselwirkung zwischen A. B und $C(DoE)$
E <sub>kin</sub>	Kinetische Energie
E <sub>kin,0</sub>	Kinetische Energie des Projektils vor Impakt
E <sub>kin, R</sub>	Kinetische Energie des Projektils nach Durchschlag
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EV	Effiziente Vulkanisation
ε	Dehnung
f	Frequenz
$f_g$	Glasübergangsfrequenz bei Raumtemperatur
<b>f</b> <sub>Impakt</sub>	Impaktfrequenz
F	Kraft
FSP	Fragmentsimulierendes Projektil
Н	Enthalpie
HHS	High hardness steel
η	Viskosität
i	Formulierungsparameter
IIR	Butylkautschuk
kfps	Kiloframes per second (1000 Bilder pro Sekunde)
/	Länge

М	Drehmoment (Mischen)
т	Geradensteigung
MBTS	Mercaptobenzothiazoldisulfid
MHS	Medium hardness steel
п	Anzahl Experimente DoE
Π <sub>P</sub>	Anzahl Parameter (DoE)
NR	Naturkautschuk
Ø	Druck
, phr	Parts per hunded rubber
0	Aktivierungsenergie eines Platzwechselvorangs
0*	Energie zur Überwindung des intramolekularen Potentials
RHA	Rolled homogenous armor (gewalzte homogene Panzerung)
rpm	<i>Revolutions per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
0 <sub>4</sub>	Flächendichte
рл Оа вна	Flächendichte von RHA-Stahl
<i>S</i> ′	Drehmoment (Vulkametrie)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SEV	Semi-effiziente Vulkanisation
STANAG	NATO standardization agreement
σ	Spannung
Т	Temperatur
t	Zeit
T <sub>0</sub>	Referenztemperatur bei WILLIAMS-LANDEL-FERRY
<i>T<sub>90</sub></i>	Vulkanisationszeit (bis 90 % Umsatz)
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$tan \delta$	Verlustfaktor
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
$TS_1$	Scorch-Zeit
TWIP-Stahl	<i>Twinning induced plasticiy</i> Stahl (= duktiler Stahl)
U	Innere Energie
UHS	Ultrahigh hardness steel
Vo	Projektilgeschwindigkeit vor Impakt
V50	Ballistisches Limit
V <sub>R</sub>	Restgeschwindigkeit des Projektils nach Durchschlag
V	Gesamtvolumen
$V_f$	Freies Volumen
$V_g$	Freies Volumen bei Glasübergangstemperatur
$V_m$	Eigenvolumen des Polymers
V*	Mindestvolumen für einen Platzwechselvorgang
VHN	<i>Vickers hardness number</i> (= Vickers-Härte)
VPAM	Vereinigung der Prüfstellen für angriffshemmende Materialien und Konstruktionen
W	Massenanteil
W	Arbeit
У	Materialeigenschaft (DoE)
$\overline{\mathcal{Y}}$	Mittelwert der Materialeigenschaft über alle Experimente (DoE)

# II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Cadillac One des amerikanischen Präsidenten. <sup>[1]</sup>	1
Abbildung 1.2:	Links: Mit Stahlplatten verstärktes Kettenhemd.[4] Rechts: Plattenpanzer	
	mit Beschussprobe (19. Jahrhundert). <sup>[5]</sup>	1
Abbildung 1.3:	Elastomere Schwingungsdämpfer als Erdbebenschutz unter dem Utah	
	State Capitol Gebäude. <sup>[17]</sup>	3
Abbildung 1.4:	Abbildung einer <i>blast mat</i> . <sup>[24]</sup>	3
Abbildung 2.1:	Chemische Struktur von Naturkautschuk (NR) und skizzenhafte	
	Darstellung des reversiblen Streckens von Elastomerketten unter	
	mechanischer Belastung.	4
Abbildung 2.2:	Strukturformel von MBTS (links) und TMTD (rechts).	8
Abbildung 2.3:	Strukturformel von Stearinsäure.	8
Abbildung 2.4:	Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation.	9
Abbildung 2.5:	Strukturformel von Butylkautschuk	12
Abbildung 2.6:	Strukturformel von Styrol-Butadien-Kautschuk.	13
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung des Hooke'schen (links) und Newton'schen	
	Verhaltens (rechts). Die Zeitpunkte $t_1$ und $t_2$ bezeichnen Beginn und Ende	
	der Belastung. <sup>[26]</sup>	15
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung des viskoelastischen Verhaltens nach Voigt. <sup>[26]</sup>	15
Abbildung 2.9:	Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten eines vollelastischen	
	Körpers. <sup>[34]</sup>	16
Abbildung 2.10:	Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten einer Newton'schen	
	Flüssigkeit. <sup>[34]</sup>	16
Abbildung 2.11:	Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten eines viskoelastischen	
	Materials. <sup>[34]</sup>	17
Abbildung 2.12:	Kurbelwellenbewegung von Kettensegmenten einer Polymerkette. <sup>[26]</sup>	18
Abbildung 2.13:	Einfluss des freien Volumens auf kooperative Platzwechselvorgänge. Links	:
	Ausgangszustand. Mitte: Umlagerung bei ausreichend freiem Volumen.	
	Rechts: Umlagerung bei reduziertem freien Volumen. <sup>[34]</sup>	19
Abbildung 2.14:	Schematische Darstellung des Sprödbruchs von Keramik – Typische	
	Risskonfigurationen für vier häufige Belastungsarten. <sup>[39]</sup>	23
Abbildung 2.15:	Schematische Darstellung des Mechanismus des Schubversagens. <sup>[40]</sup>	24
Abbildung 2.16:	Roll bonding Verfahren zur Verarbeitung von zwei Stahlplatten mit	
	unterschiedlichen Härtegraden zu einer <i>dual-hardness armor</i> (DHA).	27
Abbildung 2.17:	Skizzierung einiger Polymer(klassen) und deren mechanischen	
	Eigenschaften. <sup>[14]</sup>	29
Abbildung 2.18:	Skizze des Disruptor-Absorber-Konzepts.	30
Abbildung 2.19:	Röntgenblitzaufnahme des Impakts eines Projektils auf ein Laminat aus	
	B₄C und Aluminium. <sup>[38]</sup>	30
Abbildung 2.20:	Unterschiede zwischen Ein- und Mehrschicht-Systemen in Bezug auf die	
	Propagation der Schockwelle. <sup>[14]</sup>	31
Abbildung 2.21:	Verlauf des Impakts eines Projektils auf ein mehrschichtiges System unter	
	Auftreten von Delamination. <sup>[14]</sup>	31
Abbildung 2.22:	Zu berücksichtigende Faktoren bei mehrschichtigen	
	Panzerungssystemen. <sup>[14]</sup>	32
Abbildung 2.23:	Rontgenblitzaufnahmen des Beschusses von Stahl-Luft-Stahl (links) und	
	Stahl-Naturkautschuk-Stahl (rechts). <sup>[18]</sup>	33
Abbildung 2.24:	Schutzwahrscheinlichkeit in Abhangigkeit der Projektilgeschwindigkeit. <sup>[66]</sup>	34

Abbildung 2.25:	VPAM-Kneubühl-Methode zur Bestimmung der	
5	Durchschusswahrscheinlichkeit. <sup>[66]</sup>	35
Abbildung 2.26:	VPAM-Prüfnormen. <sup>[67]</sup>	36
Abbildung 2.27:	Graphische Darstellung eines vollfaktoriellen Versuchsplans mit drei	
	Parametern (links) und Effektberechnung (rechts).	39
Abbildung 3.1:	Schematische Darstellung einer Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerung (links).	
	Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerplatte nach Beschuss mit einem Projektil	
	(rechts).	41
Abbildung 3.2:	Stellschrauben der Formulierung zur Verbesserung der ballistischen Eigenschaften.	42
Abbildung 4.1:	Auftragung von Gleichung 4.3 für beide Grenzfälle $f_{lmpakt}$ = 0.50*10 <sup>5</sup> Hz	
	und $f_{impakt}$ = 1.67*10 <sup>5</sup> Hz mit $T_0$ = +10 °C	45
Abbildung 4.2:	Mischkurve der Butylkautschuk-Formulierung IIR 0-16.	47
Abbildung 4.3:	Mischkurven der Versuchsreihe zur Etablierung einer reproduzierbaren	
	Mischprozesses. Zu sehen ist ein Ausschnitt des Verlauf des Drehmoments	
	nach der Ölzugabe.	48
Abbildung 4.4:	Ergebnisse der Vulkametrie für Versuchsreihe IIR 0.	49
Abbildung 4.5:	Mischkurve der <i>upside-down</i> gemischten Butylkautschuk-Formulierung IIR 1.	49
Abbildung 4.6:	Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 1) zwischen -100 °C und 0 °C	
-	mit einer Heizrate von 1 K/min, gemessen bei 1 Hz.	51
Abbildung 4.7:	Frequenzsweeps von Butylkautschuk (IIR 1) von -60 °C bis -20 °C	52
Abbildung 4.8:	Zusammengesetzte Masterkurve des $tan \delta$ -Verlaufs nach Verschiebung de	r
	DMA-Kurven um die Shift-Faktoren $\beta_{T}$ .	53
Abbildung 4.9:	Auftragung der WLF-Gleichung mit $T_0$ = 25 °C, $C'_1$ = 3.39 und	
	<i>C</i> ′ <sub>2</sub> = 120.73 K.	55
Abbildung 4.10:	Auftragung der aus den DMA-Messungen ermittelten Shift-Faktoren mit	
	exponentiellem Fit.	55
Abbildung 4.11:	Verschiebung von Abbildung 4.10 zur Referenztemperatur $T_0$ = 25 °C.	56
Abbildung 4.12:	Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 1) gemessen bei $f = 1$ Hz:	
	Verlauf des tan $\delta$ . Den Impaktfrequenzen zugehorige Temperaturen sind	
	markiert.	57
Abbildung 4.13:	Konturpiots der Abhängigkeit der Snore A-Harte <i>ShA</i> von den	<b>C</b> 2
	Formulierungsparametern.	63
Abbildung 4.14.	Formuliorungsparametern	61
Abbildung / 15:	Konturnlots der Abhängigkeit des Verlustfaktors <i>tan</i> Svon den	04
Abbildung 4.15.	Formuliorungsparametern	65
Abbildung / 16:	Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der mit Projektil M352 beschossenen	05
Abbildurig 4.10.	mit Butylkautschuk beschichteten Aluminiumplatte. Die Aufnahmen	
	erfolgten 0, 32, 64, 128 und 404 us nach Messungsbeginn. Die schematisch	h
	eingefärbte Fläche der ersten Aufnahme markiert die Flastomer- und	•
	Aluminiumschicht.	67
Abbildung 4.17:	Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der mit Projektil 7.62 FSP beschossenen	
5	elastomerbeschichteten Aluminiumplatte (a: BR/NR, b: IIR, c: SBR). Die	
	Aufnahmen erfolgten 0, 32, 64, 128 und 404 µs nach Messungsbeginn. Die	e
	schematisch eingefärbte Fläche der ersten Aufnahme markiert die	
	Elastomer- und Aluminiumschicht.	68
Abbildung 4.18:	Röntgenblitzaufnahme des Beschusses einer Stahl-IIR-Aluminium-	
	Panzerung mit M352.	70

Abbildung 4.19:	Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung	
Abbildung 4.20:	verschiedener Elastomere. Energieabsorption $A$ in Abhängigkeit der Projektilgeschwindigkeit $v_0$ .	71 72
Abbildung 4.21:	Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung verschiedener Elastomere.	73
Abbildung 4.22:	Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Variation von Härte und Dämpfung.	74
Abbildung 4.23:	Temperatursweep von Butylkautschuk mit 20 und 80 phr Ruß. Verlauf de Speichermoduls <i>E'</i> . Der für die Ballistik relevante Temperaturbereich ist	s
Abbildung 4.24:	markiert. Temperatursweep von Butylkautschuk mit 20 und 80 phr Ruß. Verlauf de Speichermoduls E". Der für die Ballistik relevante Temperaturbereich ist	76 s 76
Abbildung 4 25:	Markiert. DSC-Kurven der SBB-Blends	70 78
Abbildung 4.25: Abbildung 4.26:	Verlauf des Speichermoduls <i>E'</i> der SBR-Formulierung mit je 50 % SBR 2382 und SL 4525-0. Links: Einzelmessungen. Rechts: Zusammengefügte	2
	Masterkurve	80
Abbildung 4.27:	Auftragung der aus der Masterkurve erhaltenen Shift-Faktoren mit exponentiellem Fit für $T_0$ = 25 °C.	81
Abbildung 4.28:	Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung von SBR-Blends mit variierter Zusammensetzung.	82
Abbildung 4.29:	Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 5-4) und Styrol-Butadien- Kautschuk (IIR 5-5) zwischen -100 °C und 0 °C bzw. 25 °C. mit einer Heizrate von 1 K/min	84
Abbilduna 4.30:	Strukturformeln der Wiederholungseinheiten von Butylkautschuk (links)	04
,	und Styrol-Butadien-Kautschuk (rechts).	85
Abbildung 4.31:	Abhängigkeit des Shift-Faktors $\beta_T$ von der Temperatur <i>T</i> für Butylkautschu und Styrol-Butadien-Kautschuk.	ık 86
Abbildung 4.32:	Newman-Projektion der Rotation von Butylkautschuk und Styrol-Butadier	ן- בס
Abbildung 4 33.	Vorschlag für potentiell geeignete verbesserte Strukturformeln	07 89
Abbildung 4.34:	Vorder- (links) und Rückseite (rechts) einer Panzerung bestehend aus Rigor IIR und Forta H500 nach dem Beschuss mit dem Projektil Dragunov	v
	7.62x54R (820 m/s).	90
Abbildung 4.35:	Panzerung nach Beschuss mit dem Projektil Dragunow B32 7.62x54R	
	Rechts: Rigor-Elastopal-Forta H500. Zu sehen ist jeweils die Frontplatte.	91
Abbildung 4.36:	Röntgenblitzaufnahme des Schussversuchs mit dem Projektil AP8 7.62x51 (920 m/s).	92
Abbildung 6.1:	Beispielhafte Vulkameterkurve der Butylkautschuk-Formulierung IIR 0- 15.	102
Abbildung 6.2:	Skizze des Versuchsaufbaus der ballistischen Experimente.	105
Abbildung 6.3:	Links: Projektil M352 7.62x51 AP. Mitte: Beschussbox mit Prüfkörper. Rechts: Stahl-Gummi-Aluminium-Platte nach Beschuss	105
Abbildung 6.4:	Links: Projektil 7.62 FSP. Rechts: Gummi-Aluminium-Platte nach Beschuss.	106

# III Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Löslichkeitsparameter einiger Kautschuke und Mineralöle.	7
Tabelle 2.2:	Klassifizierung der Schwefelvernetzungssysteme.	10
Tabelle 2.3:	Allgemeines Beispiel einer Kautschukformulierung.	10
Tabelle 2.4:	Beispiel der Zusammensetzung eines <i>high hardness steels</i> (HHS).[11]	26
Tabelle 2.5:	Vergleich der Eigenschaften verschiedener Metalle und Metalllegierungen mit	
	RHA-Stahl.	28
Tabelle 2.6:	Vollfaktorieller Versuchsplan mit drei Parametern.	38
Tabelle 2.7:	Vollfaktorieller Versuchsplan mit drei Parametern. Ergänzung um Spalten der	
	Wechselwirkungen.	39
Tabelle 4.1:	Durchschnittliche Vulkanisationsparameter der Versuchsreihe IIR 0.	48
Tabelle 4.2:	Vulkanisationsparameter der mittels upside-down Verfahren hergestellten	
	Butylkautschuk Formulierung IIR 1.	50
Tabelle 4.3:	Shift-Faktoren bei einer Referenztemperatur von $T_{\rho}$ = -50 °C.	53
Tabelle 4.4:	Den vorgegebenen Frequenzen nach Zeit-Temperatur-Superposition	
	zugeordnete Temperaturen.	57
Tabelle 4.5:	Minimal- und Maximalwerte der Formulierungen der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß	
	und Öl). Um alle Kombinationen abzudecken, sind 8 Formulierungen	
	notwendig.	60
Tabelle 4.6:	Formulierungen und Materialeigenschaften der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und	
	Öl).	60
Tabelle 4.7:	Minimal- und Maximalwerte der Formulierungen der Versuchsreihe IIR 4	
	(Schwefel und Beschleuniger). Um alle Kombinationen abzudecken, sind 4	
	Formulierungen notwendig.	61
Tabelle 4.8:	Formulierungen und Materialeigenschaften der Versuchsreihe IIR 4 (Schwefel	
	und Beschleuniger).	61
Tabelle 4.9:	Einflussfaktoren und Wechselwirkungen der Formulierungsparameter für die	
	drei untersuchten Messgrößen bei Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl). A: Öl, B:	
	Ruß gesamt, C: Anteil CB N550 am Gesamtrußanteil	61
Tabelle 4.10:	Einflussfaktoren und Wechselwirkungen der Formulierungsparameter für die	
	drei untersuchten Messgrößen bei Versuchsreihe IIR 3 (Schwefel und	
	Beschleuniger). A: Schwefel, B. Beschleuniger	62
Tabelle 4.11:	Geradensteigung und y-Achsenabschnitte zur Normierung der	
	Formulierungsparameter.	62
Tabelle 4.12:	Validierung des DoE-Modells der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl).	62
Tabelle 4.13:	Validierung des DoE-Modells der Versuchsreihe IIR 4 (Schwefel und	
	Beschleuniger).	63
Tabelle 4.14:	Für die Schussversuche zur Untersuchung des Impaktverhaltens verwendete	
	Elastomere.	66
Tabelle 4.15:	Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung	
	verschiedener Elastomere.	71
Tabelle 4.16:	Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter	
	Nutzung verschiedener Elastomere.	73
Tabelle 4.17:	Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter	
	Variation von Härte und Dämpfung.	75
Tabelle 4.18:	Zusammensetzung der SBR-Blends und deren über DSC ermittelten	
	Glasübergangstemperaturen.	78

Tabelle 4.19:	Aus der Masterkurve erhaltene Shift-Faktoren für Temperaturen oberhalb der	
	Glasübergangstemperatur Tg des Materials.	80
Tabelle 4.20:	Zusammensetzung der für ballistische Versuche zur Bestimmung der	
	Energieabsorption verwendete SBR-Blends.	83
Tabelle 4.21:	Energiebeiträge zur Wechselwirkung in Alkan-Konformeren. <sup>[78]</sup>	88
Tabelle 6.1:	Übersicht der Versuchsreihen	96
Tabelle 6.2:	Verwendete Metallplatten.	96
Tabelle 6.3:	Verwendete Kautschuktypen.	96
Tabelle 6.4:	Verwendete Chemikalien.	97
Tabelle 6.5:	Mischungszusammensetzung der SBR-Formulierungen im kleinen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS. Das verwendete Öl ist Vivatec 200. Der	
	verwendete Rußtyp ist N550.	98
Tabelle 6.6:	Mischungszusammensetzung der Butylkautschuk-Formulierungen im kleinen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid und 1 phr	00
Tabelle 6.7:	Mischungszusammensetzung der Butylkautschuk-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel, 1.0 phr TMTD und 0.5 phr MBTS. Das	99
Tabelle 6.8:	Mischungszusammensetzung der SBR-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS. Das verwendete Öl ist Vivatec 200. Der verwendete Rußtyp ist N550.	100
Tabelle 6.9:	Mischungszusammensetzung der BR/NR-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS, 2 phr TMQ, 2 phr 6-PPD und 2 phr Ozonwachs. Das verwendete Öl ist Vivatec 200. Der verwendete Rußtyp ist N550.	101
Tabelle 6.10:	Vulkanisationsparameter beim Pressen von Metall-Gummi-Verbundplatten.	103
Tabelle 8.1:	Ergebnisse der Vulkametrie.	I
Tabelle 8.2:	Messwerte der ballistischen Experimente zur Bestimmung der	
	Energieabsorption.	Ш

### 1 Einleitung und Motivation

Die Erforschung neuer Rüstungssysteme steht nicht erst durch den Anstieg der Terrorgefahr im Verlauf der letzten Jahre im Vordergrund. Hierbei geht es nicht ausschließlich um den Schutz des Militärs, auch die Entwicklung von Schutztechnologien für Zivilbevölkerung und Infrastruktur sind ein relevantes Kernthema. Ein wichtiges Forschungsgebiet ist hierbei die Entwicklung von Panzerungen zum Schutz von Gebäuden und Fahrzeugen gegen die Auswirkungen von Explosionen und den Beschuss mit Projektilen. Ein allseits bekanntes Beispiel hierfür ist der vom amerikanischen Präsidenten genutzte *Cadillac One*, eine gepanzerte Modifikation des Cadillac DTS (Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1: Cadillac One des amerikanischen Präsidenten.<sup>[1]</sup>

Die einfachste Version einer Panzerung stellt die Verwendung von Stahlplatten dar. Bereits im 14. Jahrhundert wurde die Kettenpanzerung von Rittern mit einzelnen Stahlplatten gezielt verstärkt (Abbildung 1.2 links). Im 15. Jahrhundert entwickelte sich diese zum Vollplattenpanzer weiter (Abbildung 1.2 rechts). Schon damals war bekannt, dass dickere Platten gleichzeitig besseren Schutz bedeuteten, weshalb einzelne Teile des Plattenpanzers, die wie die Brustplatte wichtige Körperregionen schützen, mit einer höheren Dicke hergestellt wurden.<sup>[2-3]</sup>



Abbildung 1.2: Links: Mit Stahlplatten verstärktes Kettenhemd.<sup>[4]</sup> Rechts: Plattenpanzer mit Beschussprobe (19. Jahrhundert).<sup>[5]</sup>

Durch das Aufkommen der ersten Handfeuerwaffen im 17. Jahrhundert änderte sich das Anforderungsprofil einer Panzerung. Statt Einwirkungen von Stich- und Hiebwaffen musste diese nun Beschuss standhalten und die Penetration von Projektilen verhindern. Als Folge daraus wurden die Plattenpanzer immer dicker und damit auch schwerer.<sup>[2-3]</sup>

Vor der gleichen Herausforderung steht auch die Forschung der Moderne. Durch die Entwicklung immer neuerer und besserer Waffensysteme steigen auch die Voraussetzungen, damit eine Panzerung ausreichenden Schutz gewährleisten kann. Bereits in den 50er Jahren gab es Entwicklungen in Bezug auf fortgeschrittenere Arten von Panzerungen, wie beispielsweise Reaktivpanzerungen (*explosive reactive armor* – ERA) oder Kompositpanzerungen, doch keine dieser Ideen kam zu diesem Zeitpunkt, aufgrund der hohen Kosten, über den experimentellen Einsatz hinaus. Die einzige Alternative damals blieb daher, die Dicke der Panzerungen weiter zu erhöhen.<sup>[6-7]</sup>

Die Panzerungsdicke kann hierbei jedoch nicht beliebig erhöht werden, da Materialkosten und Gewicht stark ansteigen, sodass ein Einsatz aus verschiedenen Gründen keinen Sinn mehr ergibt. Die Wände von Gebäuden besitzen nur eine beschränkte Traglast und gepanzerte Fahrzeuge benötigen bei steigendem Gewicht immer leistungsstärkere Motoren und der Treibstoffverbrauch steigt immens an. Der deutsche Panzer "Maus", ein während des zweiten Weltkriegs entwickelter Prototyp, war durch 240 mm dicke Stahlplatten geschützt und dadurch nahezu unzerstörbar.

Es könnte also angenommen werden, dass ein solches Konstrukt die ideale Schutzmaßnahme für Fahrzeuge darstellen würde. Auf der anderen Seite geht mit den Stahlplatten ein Gewicht von 190 t einher, sodass der Panzer lediglich eine maximale Geschwindigkeit von 20 km/h erreicht, dabei einen Treibstoffverbrauch von 1400 L/100 km an den Tag legt und die maximale Reichweite somit auf 180 km beschränkt ist. Zusätzlich ist es aufgrund der Breite und des Gewichts des Panzers an vielen Stellen unmöglich, Brücken oder Tunnel zu passieren.<sup>[7-11]</sup>

Auch der Blick auf die VPAM-Prüfnormen, die Schutzlevel für Zivilfahrzeuge beschreiben, zeigt, dass reine Stahlpanzerungen mit viel Gewicht einhergehen. Zum Erreichen der Klassifizierung VPAM 10 ist eine Mindestdicke von 18 mm *rolled homogenous armor* (RHA) Stahl notwendig. Bei einer Dichte von Stahl von 7.8 g/cm<sup>3</sup> und der durchschnittlichen Oberfläche eines PKWs von etwa 8-12 m<sup>2</sup> würde allein die ballistische Panzerung etwa 1100-1700 kg wiegen.<sup>[12-13]</sup>

Das Hauptaugenmerk der heutigen Forschung liegt daher darin, konventionelle Stahlpanzerungen durch Materialien zu ersetzen, die die gleiche oder bessere Leistungsfähigkeit wie Stahl bei geringerem Gewicht liefern und zudem günstig produziert werden können. Außerdem sorgt die Entwicklung einer großen Bandbreite an unterschiedlichen Bedrohungen dafür, dass ebenso viele unterschiedliche Arten der Panzerung entwickelt werden müssen. Kaum ein Material ist gegen ein breites Bedrohungsspektrum wirksam. Hierbei finden zahlreiche Materialien Einsatz, die ganz klassisch von Stahl über Leichtmetalle, wie Titan, bis hin zu Polymeren, wie Polyaramid (Kevlar) oder ultrahochmolekukarem Polyethylen (Dyneema) reichen.<sup>[7-8, 14-15]</sup>

Elastomere stellen ein interessantes Material dar, da sie aufgrund ihrer besonderen viskoelastischen Eigenschaften ein hohes Energiedissipationspotential bei geringem Gewicht aufweisen. Aus vielen Bereichen sind Elastomere als Dämpfungselemente bereits nicht mehr wegzudenken. So finden diese beispielsweise Anwendung als Schwingungsdämpfer in Gebäudefundamenten zum Schutz gegen Erdbeben. Eine Abbildung solcher Schwingungsdämpfer ist in Abbildung 1.3 zu sehen.<sup>[16-17]</sup>



Abbildung 1.3: Elastomere Schwingungsdämpfer als Erdbebenschutz unter dem Utah State Capitol Gebäude.<sup>[17]</sup>

In Bezug auf Panzerungen werden Elastomere bereits vor allem als Explosionsschutz eingesetzt. Ein Beispiel sind sogenannte *blast mats* (Abbildung 1.4). Der Einsatz in Form von Elastomer-Stahl-Verbundstoffen ist für den ballistischen Schutz vor kleinkalibrigen Projektilen ein vielversprechendes Konzept. Wie bereits 1993 am Deutsch-Französischen Forschungsinstitut entdeckt, verbessert der Einsatz von Naturkautschuk als Zwischenschicht in einer Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerung deren ballistische Eigenschaften gegenüber einer Panzerung, die eine Luftspalte aufweist. Auch später wurden weitere Bemühungen unternommen, um den Effekt von Elastomeren in Stahl-Elastomer-Verbundstoffen zu untersuchen.<sup>[18-23]</sup>



Abbildung 1.4: Abbildung einer blast mat.[24]

Weiteres Potential ist hier gegeben, da die genaue Funktion und Wirkweise des Elastomers in einer ballistischen Panzerung noch nicht vollständig aufgeklärt ist und damit die Einflüsse der Elastomerformulierung und Materialeigenschaften für weitere Optimierungen unbekannt sind.

## 2 Theoretische Grundlagen

#### 2.1 Elastomere

Um verständlich zu machen, welche Parameter in den komplexen Elastomerformulierungen ein Optimierungspotential hinsichtlich der ballistischen Schutzwirkung einer Elastomerschicht bieten, werden im Folgenden deren Grundlagen näher erläutert.

Elastomere werden durch Vernetzung von Kautschuk gebildet. Anders als bei den beiden anderen großen Polymerklassen, den Thermoplasten und Duroplasten, zeichnen sich Elastomere durch eine weitmaschige Vernetzung der Polymerketten aus, die ihnen ihre charakteristischen Eigenschaften verleihen. Unvernetzte Elastomere werden als Kautschuke bezeichnet. Sie sind thermoplastische Polymere, die sich einerseits durch Vernetzbarkeit und andererseits durch eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  unter 0 °C hervorheben.<sup>[25-27]</sup>

Während Thermoplaste und Duroplaste hohe E-Moduln und nur geringe Dehnbarkeit aufweisen, sind die E-Moduln von Elastomeren sehr gering (< 102 MPa). Unter Belastung ist es möglich, Elastomere sehr weit (ca. 1000 %) zu dehnen. Dies ist ein Resultat der Vernetzung des Elastomers. Die Polymerketten liegen im Gleichgewichtszustand als Knäuel vor. Wird eine Kraft auf die Ketten ausgeübt, so findet, zumindest partiell, eine Entknäulung statt und die Ketten strecken sich. Während die Polymerketten in unvernetzten Polymeren nun auseinandergleiten, verhindern die Vernetzungspunkte dies bei Elastomeren weitestgehend. Durch die Entropieelastizität, das heißt das Rückkehren der Ketten in den geknäulten Zustand, der den Zustand der höchsten Entropie darstellt, ist so eine reversible Deformation von Elastomeren möglich (Abbildung 2.1). Unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  verliert ein Elastomer seine charakteristischen Eigenschaften und verhält sich spröde.<sup>[25-27]</sup>



Abbildung 2.1: Chemische Struktur von Naturkautschuk (NR) und skizzenhafte Darstellung des reversiblen Streckens von Elastomerketten unter mechanischer Belastung.

Elastomere finden heute in vielen Branchen Einsatz, wobei die Hauptanwendung immer noch die Herstellung von Reifen ist. Andere Einsatzgebiete sind Dichtungen, technische Erzeugnisse für die Automobilindustrie, Schläuche, medizinische Produkte, Schwingungsdämpfer oder Handschuhe. 2019 wurden weltweit etwa 29 Millionen Tonnen Kautschuk verarbeitet, wobei Naturkautschuk (NR) etwa 47 % davon ausmachte.<sup>[28-29]</sup>

#### 2.1.1 Formulierungen

In der Regel besteht eine Elastomerformulierung, abgesehen vom Kautschuk, aus vielen weiteren Bestandteilen. Diese lassen sich, je nach Aufgabe, in verschiedene Gruppen einteilen. Üblicherweise enthält jede Formulierung Füllstoffe, Vernetzungschemikalien und Weichmacher. Weiterhin können je nach Kautschuktyp und Anwendung auch Alterungs-, UV-oder Ozonschutzmittel, Haftvermittler, Flammschutzmittel oder Farbpigmente enthalten sein.<sup>[25]</sup>

#### 2.1.1.1 Füllstoffe

Historisch betrachtet wurden Füllstoffe anfangs vor allem dazu eingesetzt, um die Klebrigkeit von Naturkautschukbeschichtungen zu reduzieren. Dies kann durch Zugabe von Talk oder Kreide erreicht werden.<sup>[25]</sup>

Heutzutage sind vor allem zwei Füllstoffklassen, Ruße und Silikate, relevant für die Kautschukindustrie. Diese zeichnen sich durch ihre verstärkenden Eigenschaften aus und verbessern durch Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix deren mechanische Eigenschaften.

Als Beispiel sind hier Reißfestigkeit, Abrieb oder die viskoelastischen Eigenschaften zu nennen. Umgekehrt erhöhen diese aber auch die Viskosität des Kautschuks, was für dessen Verarbeitung ein nicht zu vernachlässigender Faktor ist.<sup>[25, 30]</sup>

Wichtige Kenngröße bei Füllstoffen ist deren Partikelgröße. Im Falle von Ruß können durch verschiedene Herstellverfahren Partikeldurchmesser zwischen 18 nm (Ruß N110) und 285 nm (Ruß N990) erreicht werden. Je kleiner die Partikelgröße, desto größer ist die mögliche Kontaktoberfläche zwischen Füllstoff und Kautschukmatrix und desto größer folglich die verstärkende Wirkung.<sup>[25]</sup>

Die Struktur von Rußen lässt sich in Primärteilchen (das heißt einzelne Partikel), Aggregate (Primärstruktur) und Agglomerate (Sekundärstruktur) einteilen. Aggregate stellen die kleinste Einheit dar, in der Ruß vorliegt. Hierbei sind mehrere Rußpartikel in kettenförmigen oder verzweigten Strukturen angeordnet. Die genaue Form ist abhängig vom Rußtyp, beziehungsweise der Oberfläche der Rußpartikel. Ruße mit geringer Oberfläche liegen eher linear angeordnet vor, Ruße mit größerer Oberfläche eher verzweigt.<sup>[25]</sup>

Mehrere Aggregate bilden über Van-der-Waals-Kräfte verbundene Agglomerate aus, die in der Größenordnung von etwa 1  $\mu$ m bis 100  $\mu$ m liegen. Da, wie bereits erwähnt, die Kontaktfläche zwischen Kautschukmatrix und Füllstoffpartikeln essenziell für deren verstärkende Wirkung ist, ist es wichtig, die Agglomerate während des Mischprozesses aufzutrennen, um eine möglichst ideale Dispersion der Füllstoffe zu erreichen. Die Dispersion des Füllstoffs lässt sich anhand der Mischkurve verfolgen und erfolgt in zwei grundlegenden Schritten. Zunächst findet die sogenannte Inkorporation statt, bei der der Kautschuk in die Leerräume der Agglomerate eindringt. Es kommt zum ersten Kontakt zwischen Kautschuk und Füllstoff, wodurch ein Maximum in der Mischkurve im Verlauf des Drehmoments *M* sichtbar wird. Im folgenden Schritt, der Dispersionsphase, werden die Agglomerate teilweise abgebaut und Agglomerate und Aggregate in der Matrix verteilt. Da hier die Kontaktoberfläche erhöht wird, ist ein zweites Maximum im Verlauf des Drehmoments zu sehen. Sobald dieses Maximum abgeflacht ist, kann der Prozessschritt der Einarbeitung des Rußes als abgeschlossen betrachtet werden.<sup>[25, 30]</sup>

Bei der Einarbeitung von Ruß ist es wichtig zu beachten, dass dessen Oberfläche polare Gruppen aufweist. Die meisten Kautschuke hingegen sind unpolar. Hierdurch tendieren Ruße zur Agglomeratbildung. Geringe bis mittlere Mengen an Ruß können meist ohne Probleme eingearbeitet werden. Zu hohe Mengen an Ruß sorgen dafür, dass der Ruß nicht mehr eingearbeitet werden kann.<sup>[25, 30]</sup>

Die wichtigsten funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche stellen polare Kohlenstoff-Sauerstoff-Gruppen dar. Hier treten vor allem Carboxyl- und Carbonylgruppen, aber auch Lacton- oder Phenol-Strukturen auf. Sie entstehen, wenn der Ruß während des Herstellungsprozesses mit Luftsauerstoff in Kontakt kommt. In geringerem Maße können ebenfalls polare funktionelle Gruppen, bestehend aus Stickstoff (Amine) oder Schwefel (Thiocarbonyle, Thiolactone), beobachtet werden.<sup>[31]</sup>

Abhilfe schafft hier die Zugabe eines Öls, das eine hohe Verträglichkeit mit der Kautschukmatrix aufweist. Anders als die langkettigen Polymermoleküle besitzen die niedermolekularen Moleküle des Öls eine hohe Mobilität und können daher sehr gut von der Rußoberfläche adsorbiert werden. Da hierdurch die Kontaktflächen zwischen unpolarem Polymer und polarer Rußoberfläche verringert und durch Kontaktflächen zu unpolaren Ölmolekülen ersetzt wird, wird so die Verträglichkeit zwischen Ruß und Kautschukmatrix verbessert und es können auch höhere Rußmengen eingearbeitet werden.<sup>[25, 30]</sup>

#### 2.1.1.2 Weichmacher

Weichmacher sind meist schwerflüchtige Lösungsmittel, die eine gute Verträglichkeit mit dem Polymer zeigen. Durch ihre Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix wird die Kettenbeweglichkeit erhöht und dadurch einerseits die Viskosität des Kautschuks verringert und andererseits die Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Elastomers zu niedrigeren Temperaturen hin verschoben.<sup>[25]</sup>

Bei den gängigsten Weichmachern handelt es sich um Mineralöle, die gemäß ihrer Zusammensetzung in paraffinische, naphtenische oder aromatische Mineralöle eingeteilt werden. Die Eignung eines Weichmachers für einen bestimmten Kautschuk kann anhand der literaturbekannten Löslichkeitsparameter überprüft werden. Sind diese möglichst ähnlich, bedeutet dies, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen Polymersegmenten und den Weichmachermolekülen ähnlichen die in einer Größenordnung liegt wie Wecshselwirkungsenergie der Polymersegmente untereinander. Für einen Butylkautschuk ist so beispielsweise ein paraffinisches Öl am besten geeignet, während einem Styrol-Butadien-Kautschuk eher naphtenisches oder aromatisches Öl zugegeben werden sollte. Die Löslichkeitsparameter einiger Kautschuke und der drei Mineralölklassen ist in Tabelle 2.1 gelistet.<sup>[25]</sup>

Kautschuk	Löslichkeitsparameter [MPa <sup>0.5</sup> ]	Öl	Löslichkeitsparameter [MPa <sup>0.5</sup> ]
Butylkautschuk	16.0	Paraffinisches Öl	16.0
Naturkautschuk	16.5	Naphtenisches Öl	17.5
Butadien-Kautschuk	17.1	Aromatisches Öl	18.5
Styrol-Butadien- Kautschuk	17.6		

Tabelle 2.1: Löslichkeitsparameter einiger Kautschuke und Mineralöle.

Neben der Verringerung der Viskosität und somit der Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung ist durch den Einsatz von Weichmachern einerseits eine Verringerung der Härte und Erhöhung der Elastizität des vulkanisierten Elastomers und andererseits ein Absenken der Glasübergangstemperatur möglich.<sup>[25]</sup>

#### 2.1.1.3 Vernetzungssystem

Die Vulkanisation von Naturkautschuk mit Hilfe von Schwefel wurde bereits Anfang des 19. Jahrhunderts von Charles Goodyear und Thomas Hancock entdeckt. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden dann erstmals organische Chemikalien als Beschleuniger eingesetzt, um die Reaktionszeit deutlich zu verringern. Heutzutage sind neben der Schwefelvulkanisation zahlreiche Verfahren etabliert, wobei ersterer weiterhin die größte Bedeutung zukommt. Zweitwichtigstes Verfahren ist die Vernetzung mit Peroxiden.<sup>[25]</sup>

Die Schwefelvulkanisation ohne Einsatz von Beschleunigern hat heute keinerlei industrielle Relevanz mehr. Die Vulkanisationszeit würde hier in den meisten Fällen mehr als eine Stunde betragen, wohingegen diese durch Einsatz von Beschleunigern deutlich reduziert werden kann, sodass Vulkanisationszeiten von einigen Sekunden bis wenigen Minuten möglich sind.

Wichtige Stoffklassen, die Verwendung als Beschleuniger finden, sind Guanidine, Dithiocarbamate, Thiurame, Thiazole und Sulfenamide. Je nach Wahl des Beschleunigers lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Vulkanisation von langsam (Guanidine) über mittelschnell (Thiazole, Sulfenamide) bis hin zu sehr schnell (Thiurame, Dithiocarbamate) steuern. Durch Kombination von verschiedenen Beschleunigern lassen sich einerseits Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Beschleuniger im Kautschuk umgehen, andererseits ist die Vulkanisationsgeschwindigkeit noch feiner einstellbar. Die Strukturformeln der zwei häufig eingesetzten Beschleuniger Mercaptobenzothiazoldisulfid (MBTS), einem Beschleuniger aus der Klasse der Thiazole und Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), einem Thiuram, sind in Abbildung 2.2 zu sehen.<sup>[25, 32-33]</sup>



Abbildung 2.2: Strukturformel von MBTS (links) und TMTD (rechts).

Zusätzlich zu Schwefel und Beschleunigern finden Zinkoxid und Stearinsäure (Abbildung 2.3) Einsatz in Schwefel-Beschleunigersystemen, da sie als Aktivatoren für die Reaktion fungieren.<sup>[25, 32-33]</sup>



Abbildung 2.3: Strukturformel von Stearinsäure.

Der genaue Reaktionsmechanismus der Schwefelvulkanisation ist bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt, es existieren allerdings verschiedene Theorien, wie dieser vermutlich aussieht. Grundsätzlich sind hier sowohl ionische als auch radikalische Reaktionswege denkbar. Ein möglicher Reaktionsweg ist in Abbildung 2.4 gezeigt.



Abbildung 2.4: Mechanismus der beschleunigten Schwefelvulkanisation.

Hierbei bildet sich in einem vorgelagerten Reaktionsschritt ein aktiver Zink-Beschleuniger-Komplex unter Anlagerung von Stearinsäure als Ligand. Dieser aktive Komplex kann mit Schwefel reagieren und so Polysulfid zwischen das Zinkatom und den Beschleuniger anlagern. Unter Abspaltung eines solchen Polysulfid-Beschleuniger-Liganden kann der Komplex eine Bindung zum Kautschuk eingehen. Der Komplex wird anschließend unter Übertragung eines Polysulfid-Beschleuniger-Liganden an den Kautschuk abgespalten. Unter Abstraktion eines Allyl-Wasserstoffatoms einer weiteren Polymerkette wird die Polysulfidbindung gespalten und ein Verknüpfungspunkt zwischen zwei Polymerketten entsteht.<sup>[25, 32-33]</sup>

Das Verhältnis und die Gesamtmenge an Schwefel und Beschleuniger hat Einfluss sowohl auf die Dichte des Netzwerks als auch auf die Art der Vernetzung und die Länge der Schwefelbrücken. Je mehr Vernetzungschemikalien enthalten sind, desto größer wird die Netzwerkdichte. Je größer das Verhältnis zwischen Schwefel und Beschleuniger, desto länger sind die Schwefelbrücken. Verschiedene mechanischen Eigenschaften zeigen Abhängigkeit hiervon. Mit steigender Vernetzungsdichte nimmt so beispielsweise der E-Modul oder die Härte zu, während die Hysterese und Dämpfung abnehmen.<sup>[25, 27, 33]</sup>

Je nach Zusammensetzung des Vernetzungssystems lässt sich dieses in drei Klassen einordnen: konventionelle (CV), semi-effiziente (SEV) und effiziente Vulkanisationssysteme (EV). Eine Auflistung über die Klassifizierung des Vernetzungssystems ist in Tabelle 2.2 zu sehen.<sup>[25, 27, 33]</sup>

Klasse	Schwefel [phr]	Beschleuniger [phr]	Verhältnis Schwefel/Beschl. [-]
CV	2.0 – 3.5	0.5 – 1.0	2.0 – 7.0
SEV	1.0 – 2.0	1.0 – 2.0	0.5 – 2.0
EV	0.3 – 1.0	2.0 – 6.0	0.1 – 0.5

Tabelle 2.2: Klassifizierung der Schwefelvernetzungssysteme.

Konventionelle Systeme zeichnen sich durch lange Vulkanisationszeiten und eine geringe Netzwerkdichte aus, wobei hauptsächlich polysulfidische Schwefelbrücken gebildet werden. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit in effizienten Systemen geht mit hohen Kosten für viel Beschleuniger einher, hier wird eine hohe Netzwerkdichte mit hauptsächlich monosulfidischen Vernetzungspunkten erreicht. Die in der Industrie am häufigsten verwendete Vernetzungsart ist die semi-effiziente Vulkanisation. Diese stellt einen Kompromiss aus konventionellen und effizienten Systemen dar und liefert mittlere Reaktionszeiten und eine Mischung aus monound disulfidischer Vernetzung. Außerdem kommt es, anders als bei der effizienten Vulkanisation, selten zu einem Ausblühen der Vernetzungschemikalien, da diese unterhalb der Löslichkeitsgrenze des Kautschuks liegen.<sup>[25, 27, 33]</sup>

Eine allgemeines Beispiel einer Kautschukformulierung ist in Tabelle 2.3 zu sehen.

Komponente	Funktion	Menge [phr]
Kautschuk	-	100
Zinkoxid	Aktivator	5
Stearinsäure	Aktivator	1
Paraffinöl	Weichmacher	10
Ruß	Verstärkender Füllstoff	50
Schwefel	Vernetzungsreagenz	1.5
MBTS	Beschleuniger	1.5

Taballa 2 2	Allgomoinos Poispiel aiper Kautschukformulierung
Tabelle 2.5.	Alluer nei nei beispiel einer Kautschuktor mulier und.

#### 2.1.1.4 Herstellungsprozess

Der Herstellungsprozess, beginnend bei den Rohmaterialien bis hin zum fertigen Bauteil, kann prinzipiell in drei verschiedene Schritte gegliedert werden: der Mischprozess, die Charakterisierung der Rohkautschukmischung und der Fertigungsprozess des Bauteils.<sup>[25]</sup>

Der Mischprozess wiederum wird in vielen Fällen in zwei weitere Teilschritte aufgeteilt. Zunächst werden beim sogenannten Grundmischen die Hauptbestandteile der Mischung in die Kautschukmatrix eingearbeitet. Dies sorgt einerseits für eine gleichmäßige Dispersion aller Bestandteile und andererseits, vor allem bei verstärkenden Füllstoffen, für die gewünschte Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung. Das Grundmischen wird heutzutage üblicherweise an einem Innenmischer durchgeführt.<sup>[25]</sup>

Aufgrund der beim Grundmischen auftretenden Reibung der einzelnen Mischungsbestandteile Mischelementen des Innenmischers untereinander und den erwärmt sich die Kautschukmischung und es können Temperaturen deutlich über 100 °C erreicht werden. In vielen Fällen wird das Vernetzungssystem daher in einem separaten Schritt, dem Fertigmischen, zugegeben. Hierdurch kann ein ungewolltes vorzeitiges Eintreten der Vulkanisationsreaktion vermieden werden. Das Fertigmischen wird auf einem Walzwerk durchgeführt. Hierbei ist die mechanische Belastung, die auf die Kautschukmischung wirkt, deutlich geringer, sodass die Temperaturen nicht in den kritischen Bereich steigen. Um auch hier eine ausreichende Dispersion des Vernetzungssystems zu erreichen, muss die gewalzte Kautschukmischung, das sogenannte Walzfell, mehrfach während des Prozesses umgeschlagen werden. Das Walzfell wird dazu von der Walze genommen, in Walzrichtung aufgerollt und anschließend erneut auf die Walze gegeben. <sup>[25]</sup>

Im Anschluss an den Mischprozess findet die Charakterisierung der Rohkautschukmischung mittels Vulkametrie statt. Hierbei wird die Mischung bei konstanter Temperatur vulkanisiert und dabei dynamisch bei geringer Amplitude geschert. Durch den zeitlichen Verlauf des Drehmoments S', der Vernetzungsisotherme, können Rückschlüsse auf das Vulkanisationsverhalten der Mischung gezogen werden. Wichtige Kenngrößen sind hierbei die Scorchzeit  $TS_1$ , die Vulkanisationszeit  $T_{90}$  und das maximales Drehmoment  $S'_{max}$ . Sie können zum Vergleich zwischen verschiedenen Formulierungen herangezogen werden. Die Scorchzeit TS<sub>1</sub> gibt die Zeit an, bis zu der die Kautschukmischung formbar bleibt. Ab diesem Zeitpunkt ist diese ausreichend vernetzt, sodass eine Formgebung nicht mehr möglich ist. Die Vulkanisationszeit T<sub>90</sub> stellt die Zeit dar, bei der 90 % Vernetzung vorliegt. Industriell wird der Herstellprozess selten bis zur vollständigen Vernetzung durchgeführt, da die mechanischen Eigenschaften im Verhältnis zur nötigen Vulkanisationszeit nur noch marginal ansteigen und ein Ende bei 90 % so kosteneffizienter ist. <sup>[25]</sup>

Im letzten Schritt wird das gewünschte Bauteil aus der Rohkautschukmischung hergestellt. Hierbei sind nahezu alle in der Polymerherstellung denkbaren Verfahren auch auf Elastomere anwendbar. Industriell relevant sind vor allem das Kalandrieren, die Extrusion und das Pressverfahren. Mit den aus der Vulkametrie erhaltenen Informationen können die idealen Vulkanisationsparameter für den Fertigungsprozess gewählt werden.<sup>[25]</sup>

#### 2.1.2 Arten von Kautschuken

Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend verwendeten Kautschuktypen und deren relevanten Eigenschaften vorgestellt.

#### 2.1.2.1 Butylkautschuk

Butylkautschuk oder auch Isobutyl-Isopren-Kautschuk (IIR) ist der Trivialname für Poly(isobutylen-*co*-isopren), ein statistisches Copolymer, das über kationische Polymerisation von Isobuten und Isopren gewonnen wird. Der Isoprenanteil ist üblicherweise sehr gering und beträgt zwischen 0.5 Mol% und 2.5 Mol%. Die Struktur von Butylkautschuk ist in Abbildung 2.5 dargestellt.<sup>[25]</sup>



Abbildung 2.5: Strukturformel von Butylkautschuk

Elastomere aus Butylkautschuk zeichnen sich vor allem durch eine geringe Gasdurchlässigkeit, hohe Dämpfung und eine gute Beständigkeit gegenüber Wärme, Ozon und Witterung aus. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  liegt bei etwa 70 °C.<sup>[25]</sup>

Butylkautschuk kann klassisch über Schwefelvulkanisation, aber auch über ausgefallenere Systeme, wie Chinondioxim oder Phenolharze vernetzt werden. Peroxid- sowie UV-Vernetzung sind nicht möglich, da diese einen Abbau des Polymers bewirken. Aufgrund des geringen Isoprenanteils und damit einhergehend des geringen Doppelbindungsanteils sind für die Vernetzung hohe Mengen an Beschleunigern notwendig. Üblicherweise werden Kombinationen aus Thiazolen und Thiuramen oder Dithiocarbamaten, wie zum Beispiel MTBS und TMTD, verwendet. Außerdem ist die Covulkanisation mit anderen Dien-Kautschuken nicht möglich. Dies liegt einerseits an der Unverträglichkeit von Butylkautschuk und anderen Kautschuken und andererseits am deutlich geringeren Doppelbindungsanteil, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzung deutlich geringer ist als die anderer Kautschuke.<sup>[25, 30]</sup>

Butylkautschuk wird vor allem zur Herstellung von Luftschläuchen für Fahrräder und

Kraftfahrzeuge eingesetzt, andere gängige Produkte sind unter anderem auch Kaugummi oder Schutzhandschuhe. Ein großer Teil des produzierten Butylkautschuks wird allerdings zur Herstellung von halogeniertem Butylkautschuk verwendet, bei dem die Reaktivität durch das Einbringen eines Halogenatoms erhöht und somit die Covulkanisation mit anderen Dien-Kautschuken ermöglicht wird. Weiterhin wird durch die Halogenierung sowohl die Hitzeund Alterungsbeständigkeit weiter erhöht, als auch die Gasdurchlässigkeit stark verringert, weshalb halogenierter Butylkautschuk häufig für Luftschläuche und Reifen verwendet wird.<sup>[25]</sup>

#### 2.1.2.2 Styrol-Butadien-Kautschuk

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist der Trivialname für das Copolymer Poly(styrol-*co*butadien) und ist mengenmäßig der bedeutendste Synthesekautschuk. Styrol-Butadien-Kautschuk wird entweder über Emulsionspolymerisation (E-SBR) oder anionische Lösungspolymerisation (S-SBR) hergestellt. Je nach Art der Herstellung und Versuchsbedingungen sind statistische Copolymere, aber auch Blockcopolymere, möglich. Die Strukturformel von Styrol-Butadien-Kautschuk ist in Abbildung 2.6 zu sehen.<sup>[25]</sup>



Abbildung 2.6: Strukturformel von Styrol-Butadien-Kautschuk.

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist abhängig von der Zusammensetzung des Polymers und bewegt sich üblicherweise zwischen -65 °C (15 % Styrolanteil) und -20 °C (50 % Styrolanteil). Polymere mit Styrolanteilen, die deutlich über 50 % liegen, weisen Glasübergangstemperaturen über 0 °C auf und zeigen thermoplastisches Verhalten. Die größte Bedeutung hat Styrol-Butadien-Kautschuk mit einem Styrolanteil von 23.5 % (Tg = -50 °C). Die Vernetzung von Styrol-Butadien-Kautschuk ist vergleichbar mit Naturkautschuk, wobei die Reaktivität etwas verringert ist. Schwefel- oder Peroxidsysteme werden hier weitestgehend eingesetzt.<sup>[25]</sup>

Elastomere aus Styrol-Butadien-Kautschuk zeichnen sich durch einen guten Kompromiss aus Abrieb und Nassrutschfestigkeit, eine im Vergleich zu Naturkautschuk erhöhte Dämpfung und eine gute Hitze- und Alterungsbeständigkeit aus. Sie finden daher vor allem Einsatz in Reifen, Förderbändern oder Schläuchen.<sup>[25]</sup>

#### 2.1.3 Verformungsverhalten von Elastomeren

Wie der Name schon vermuten lässt, ist die Entropieelastizität ein entropiegesteuertes Phänomen. Thermodynamisch betrachtet lässt sich der Vorgang des Dehnens eines Elastomers mithilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (Gleichung 2.1) beschreiben. Dieser gibt den Zusammenhang zwischen einer Änderung der Inneren Energie dU und der aufgenommenen Wärme  $\delta Q$  sowie der geleisteten Arbeit  $\delta W$  an.<sup>[26]</sup>

$$dU = \delta Q + \delta W \tag{2.1}$$

Wird ein Probenkörper mit einer Kraft *F* um eine Länge d*l* gedehnt, so wird dadurch, unter Annahme eines nahezu konstanten Volumens, eine Arbeit  $\delta W$  am System verrichtet (Gleichung 2.2).<sup>[26]</sup>

$$\delta W = f \cdot dl \tag{2.2}$$

Da die Deformation reversibel ist, gilt nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Gleichung 2.3 für den Zusammenhang zwischen aufgenommener Wärme  $\delta Q$ , Temperatur *T* und einer Entropieänderung d*S*.<sup>[26]</sup>

$$\delta Q = T \cdot dS \tag{2.3}$$

Aus Kombination der drei Gleichungen folgt Gleichung 2.4.

$$f \cdot dl = dU - T \cdot dS \tag{2.4}$$

Da sich die innere Energie *U* während der Verformung nahezu nicht ändert, ist diese demnach fast ausschließlich auf eine Änderung der Entropie d*S* zurückzuführen. Die Polymerketten kehren in den entropisch günstigsten Zustand zurück, sobald die Kraft entfernt wird, weil die Entropie für gestreckte Ketten aufgrund der verringerten Anzahl an möglichen Kettenkonformationen abnimmt.<sup>[26, 34]</sup>

Neben der Entropieelastizität ist die sogenannte Viskoelastizität ein weiteres wichtiges Merkmal bei Elastomeren. Sie beschreibt die Kombination aus viskosem und elastischem Verhalten des Materials unter Spannung. Ein vollelastischer Körper, wie es beispielsweise Metalle oder Keramiken sind, folgen vollständig dem Hooke'schen Gesetz (Gleichung 2.5). Die angelegte Spannung  $\sigma$  ist direkt proportional zur resultierenden Dehnung  $\varepsilon$ . *E* ist der E-Modul des Materials.<sup>[26]</sup>

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$
 2.5

Im Gegenteil dazu zeigen viskose Flüssigkeiten Newton'sches Verhalten, das heißt die Spannung  $\sigma$  ist proportional zur Dehngeschwindigkeit (Gleichung 2.6).  $\eta$  steht für die Viskosität des Materials.<sup>[26]</sup>

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$
 2.6

Diese beiden Grenzfälle können modellhaft durch ein Feder-, beziehungsweise Kolbenelement beschrieben werden (Abbildung 2.7).<sup>[26]</sup>



Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Hooke'schen (links) und Newton'schen Verhaltens (rechts). Die Zeitpunkte  $t_7$  und  $t_2$  bezeichnen Beginn und Ende der Belastung.<sup>[26]</sup>

Wird ein Elastomer untersucht, beispielsweise durch eine Spannungsrelaxationsmessung, so fällt auf, dass dieses weder dem einen noch dem anderen Verhalten folgt. Bei konstanter Dehnung  $\varepsilon$  nimmt die Spannung  $\sigma$  mit der Zeit ab. Wird andererseits eine konstante Spannung angelegt, so verringert sich die Dehngeschwindigkeit über die Zeit. Ein Versuch, viskoses und elastisches Verhalten in Einklang zu bringen, stellt das Voigt-Modell dar. Hier befinden sich ein Federelement und ein Kolbenelement in paralleler Anordnung. (Abbildung 2.8).<sup>[26-27]</sup>



Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des viskoelastischen Verhaltens nach Voigt.<sup>[26]</sup>

Die Spannung  $\sigma$  berechnet sich für das Voigt-Modell nach Gleichung 2.7.<sup>[26]</sup>

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$
 2.7

Ursache für das viskoelastische Verhalten von Elastomeren ist das Verknäueln der Polymerketten. Für kurze Belastungsdauern oder geringe Spannungen zeigen diese Hooke'sches Verhalten. Bei längeren Belastungsdauern oder höheren Spannungen kommt es zum Lösen der Knäuel und die Polymerketten können aneinander abgleiten.<sup>[27, 34]</sup> Die Viskoelastizität von Elastomeren kann im Rahmen der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) ausgenutzt werden, um Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften, das heißt über die Zusammensetzung des viskosen und elastischen Anteils, zu erhalten. Hierbei wird der Probenkörper einer periodischen Beanspruchung unterworfen. Vollelastische Materialien zeigen eine instantane Reaktion auf eine sinusförmige Beanspruchung. Die Deformation findet sofort statt. Bei Entlastung des Materials wird die elastisch gespeicherte Energie wieder vollständig freigegeben (Abbildung 2.9).<sup>[27, 34]</sup>



Abbildung 2.9: Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten eines vollelastischen Körpers.<sup>[34]</sup>

Hierbei liegt keine Phasendifferenz ( $\delta$ ) zwischen Spannung  $\varepsilon$  und Dehnung  $\sigma$  vor. Der Elastizitätsmodul *E* ergibt sich aus dem Verhältnis der Amplituden von Spannung  $\varepsilon$  und Dehnung  $\sigma$  (siehe Gleichung 2.5) und wird als Speichermodul *E*<sup>c</sup> bezeichnet.<sup>[27, 34]</sup>

Im Falle einer Newton'schen Flüssigkeit liegt eine Phasendifferenz  $\delta$  von 90° zwischen Spannung  $\epsilon$  und Dehnung  $\sigma$  vor (Abbildung 2.10).<sup>[27, 34]</sup>



Abbildung 2.10: Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten einer Newton'schen Flüssigkeit.[34]

Bei einem viskoelastisches Material ist, wie bereits erwähnt, eine Kombination aus elastischem und viskosem Verhalten zu beobachten (Abbildung 2.11). Teile der eingebrachten Energie werden elastisch gespeichert und wieder an das System abgegeben, Teile der Energie gehen als Wärme verloren.<sup>[27, 34]</sup>



Abbildung 2.11: Sinusförmige Anregung und Hystereseverhalten eines viskoelastischen Materials.<sup>[34]</sup>

Der Phasenwinkel  $\delta$  kann in diesem Fall alle Werte zwischen 0° und 90° annehmen. Der komplexe Elastizitätsmodul *E*\* setzt sich aus dem Speichermodul *E*' und dem Verlustmodul *E*" zusammen (Gleichung 2.8).<sup>[27, 34]</sup>

$$E^* = E' + i \cdot E'' \tag{2.8}$$

Der Verlustfaktor *tan*  $\delta$ , der das Verhältnis zwischen elastisch gespeicherter Energie und dissipierter Energie angibt, berechnet sich nach Gleichung 2.9. Je höher der Verlustfaktor, desto größer ist der viskose Anteil des Materials und desto mehr mechanische Energie wird in thermische Energie umgewandelt.<sup>[27, 34]</sup>

$$\tan \delta = \frac{E^{\prime\prime}}{E^{\prime}}$$
 2.9

#### 2.1.4 Glasübergang

Ein wichtiges Phänomen in Bezug auf die Eigenschaften von Elastomeren ist der Glasübergang. Polymere liegen in der Schmelze in ungeordneten Knäueln vor. Während niedermolekulare Verbindungen beim Abkühlen die Neigung zur Kristallisation zeigen, ist dies bei Polymeren nur eingeschränkt der Fall. Mit der Kristallisation geht eine geordnete Struktur der Moleküle einher und dies ist aufgrund der Uneinheitlichkeit der Polymerketten, das heißt aufgrund von Molmassenverteilung, Verzweigungen, Endgruppen, Vernetzungspunkten oder Comonomeren nicht gänzlich möglich. Polymere können maximal in Abschnitten kristallisieren, während der restliche Teil des Polymers glasartig erstarrt. Polymere sind also teilkristallin oder gänzlich amorph.

Der Glasübergang kann als Phasenübergang zweiter Ordnung bezeichnet werden. Im Unterschied zu einem Phasenübergang erster Ordnung, wie beispielsweise dem Schmelzvorgang, zeigt die Enthalpie *H* am Phasenübergang einen stetigen Verlauf. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung hingegen ist ein Sprung der Enthalpie zu beobachten. Dies bedeutet, dass bei einem Phasenübergang erster Ordnung Energie in Form von Wärme aufgenommen oder freigegeben wird. Der Glasübergang hingegen verbraucht keine Energie.

#### 2.1.4.1 Glasübergangstemperatur

Oberhalb dieser Erstarrungstemperatur, die als Glasübergangstemperatur  $T_g$  bezeichnet wird, sind die Polymerketten beweglich, das heißt sie zeigen eine Art viskoses Fließen und können durch Platzwechselvorgänge bewegt werden.<sup>[34]</sup>

Die Lage der Glasübergangstemperatur ist essenziell für die Materialeigenschaften. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die Polymerketten glasartig erstarrt. Das glasartige Erstarren der Polymerketten wird in vielen Eigenschaften des Polymers sichtbar und hat beispielsweise Einfluss auf dessen Modul, das spezifische Volumen oder den Brechungsindex. In Bezug auf Elastomere bedeutet dies: Oberhalb der Glasübergangstemperatur zeigen sie elastisches Verhalten, während sie unterhalb der Glasübergangstemperatur spröde sind.<sup>[34]</sup>

Wichtig bei der Betrachtung von Glasübergangstemperaturen ist, dass diese keine feste Materialgröße darstellen, sondern deren Wert abhängig von zur Bestimmung verwendeten Methode und Versuchsparameter ist. Der Glasübergang ist deshalb auch kein echter Phasenübergang zweiter Ordnung. Wird die Glasübergangstemperatur beispielsweise mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt, so ist die Heizrate essenziell für die Lage der Glasübergangstemperatur. Je höher die Heizrate, desto höher ist die auf diese Weise ermittelte Glasübergangstemperatur.<sup>[34]</sup>

Der Glasübergang kann als kinetisches Phänomen beschrieben werden. Bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur nimmt die Beweglichkeit der Kettensegmente soweit ab, dass bestimmte Bewegungen, wie die Kurbelwellenbewegung (Abbildung 2.12), im beobachteten Zeitraum nicht mehr ablaufen können und die Polymerketten in einem Nicht-Gleichgewichtszustand eingefroren werden.<sup>[26, 34]</sup>



Abbildung 2.12: Kurbelwellenbewegung von Kettensegmenten einer Polymerkette.<sup>[26]</sup>

Eine wichtige Größe zur Beschreibung des Glasübergangs ist das freie Volumen  $V_f$ . Dieses kann aus der Differenz des Gesamtvolumens eines Polymers V und dem Eigenvolumen der Polymerketten  $V_m$  berechnet werden. Damit Platzwechselprozesse ablaufen können, muss genügend freies Volumen zur Verfügung stehen. Das freie Volumen ist abhängig von der Temperatur und wird für niedrige Temperaturen sehr klein. Neben der Vorgabe, dass genügend freies Volumen vorhanden sein muss, ist für einen Platzwechselvorgang ebenso eine Überwindung der Energiebarriere des intramolekularen Potentials notwendig. Die Aktivierungsenergie für einen Platzwechselprozess Q und damit für die Beschreibung der Kettenbeweglichkeit setzt sich also aus einem Term zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit, dass genügend freies Volumen vorhanden ist und einem Term zur Beschreibung der zur Überwindung des intramolekularen Potentials erforderlichen Energie  $Q^*$  zusammen (Gleichung 2.10).  $V^*$  ist hierbei das Mindestvolumen, das für einen Platzwechselvorgang vorhanden sein muss.<sup>[34]</sup>

$$Q(T) = Q^* + R \cdot T \cdot \frac{V^*}{V_f(T)}$$
2.10

Da das freie Volumen  $V_f$  für hohe Temperaturen sehr groß wird, ist der Platzwechselprozess demnach nur noch von der Energiebarriere  $Q^*$  abhängig.<sup>[34]</sup>

Grundsätzlich lässt sich die Kettenbeweglichkeit und damit die Kettenumlagerung als Umwandlung eines energetisch günstigen Zustands in einen anderen beschreiben. Bei einer Vielzahl von Kettensegmenten ist es also notwendig, dass mehrere kooperative Platzwechselvorgänge erfolgen. Für hohe Temperaturen und damit einhergehend ein hohes freies Volumen  $V_f$  ist dies vernachlässigbar, bei geringen Temperaturen spielt dies aber durchaus eine Rolle. In Abbildung 2.13 ist ein solcher Platzwechselprozess schematisch dargestellt.



Abbildung 2.13: Einfluss des freien Volumens auf kooperative Platzwechselvorgänge. Links: Ausgangszustand. Mitte: Umlagerung bei ausreichend freiem Volumen. Rechts: Umlagerung bei reduziertem freien Volumen.<sup>[34]</sup>

Der gesamte Prozess ist dann beendet, wenn jedes nummerierte Kettensegment an seinem Endpunkt angelangt ist. Weiße Quadrate stellen vorhandenes freies Volumen dar, rote Quadrate sind durch ein verringertes freies Volumen bei einer geringeren Temperatur blockiert. In diesem Fall sind mehr Schritte notwendig, um die Endposition zu erreichen. Dies bedeutet, dass bei tiefen Temperaturen der Platzwechselvorgang erschwert wird. Wird die Glasübergangstemperatur erreicht, so steht nicht mehr genügend freies Volumen zur Verfügung, dass kooperativen Platzwechselprozesse ablaufen können und die Ketten wirken erstarrt.<sup>[34]</sup> Die Glasübergangstemperatur wird vor allem über zwei Methoden ermittelt. Hierbei handelt es sich um die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und die dynamisch-mechanische Analyse (DMA). In Bezug auf Elastomere ist häufig die DMA das Mittel der Wahl. Aus den DMA-Kurven lassen sich aus dem Verlauf der Speicher- und Verlustmoduln E' und E'', sowie dem Verlauf des  $tan \delta$  an verschiedenen charakteristischen Punkten Glasübergangstemperaturen entnehmen. Diese können sich teils drastisch unterscheiden, weshalb es von hoher Wichtigkeit ist, bei der Diskussion von Glasübergangstemperaturen zu erwähnen, aus welcher Messgröße diese ermittelt werden.<sup>[26, 34]</sup>

Die niedrigste Glasübergangstemperatur wird aus dem Verlauf des Speichermoduls E' erhalten. Diese entspricht dem Wendepunkt der Glasstufe und beschreibt die Temperatur, ab dem ein Material eine starke Änderung der mechanischen Festigkeit erfährt. Die über den Verlauf des Verlustmoduls E" ermittelte Glasübergangstemperatur befindet sich am Maximum der Kurve. Bei dieser Temperatur frieren die kooperativen Umlagerungen der Polymerkette ein, wobei einerseits deren Dämpfung zunimmt, aber andererseits auch eine Verformung stark erschwert wird. Die letzte und gleichzeitig höchste Glasübergangstemperatur kann aus dem Maximum des tan  $\delta$  Peaks bestimmt werden. Sie gibt die Temperatur an, bei der das Material im Verhältnis Verhalten zeigt und zur Verformbarkeit das viskoseste demnach die höchste Dämpfungskapazitäten besitzt.<sup>[35]</sup>

Abschließend kann die Aussage getroffen werden, dass die Lage des Glasübergangs ein Maß für die Steifigkeit der Polymerketten ist. Je beweglicher die Ketten, desto unbehinderter können Platzwechselprozesse auch noch bei geringen Temperaturen ablaufen und desto geringer fällt die Glasübergangstemperatur aus.<sup>[34]</sup>

#### 2.1.4.2 Zeit-Temperatur-Superposition

Die gängige Beschreibung des Glasübergangs erfolgt über die Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Oberhalb dieser Temperatur ist die thermische Energie der Kettensegmente ausreichend, um Platzwechselprozesse durchzuführen. Eine weitere Möglichkeit ist die Beschreibung des Glasübergangs über die Glasübergangsfrequenz  $f_g$ . Ist die Frequenz einer mechanischen Beanspruchung zu hoch, können die Polymerketten dieser Beanspruchung nicht mehr folgen und wirken ebenfalls erstarrt. Die Glasübergangsfrequenz  $f_g$  ist hierbei die Frequenz, unterhalb der Platzwechselprozesse ablaufen. Beide Beschreibungen des Glasübergangs können äquivalent zueinander eingesetzt werden. Jeder Glasübergangstemperatur  $T_g$  kann eine zugehörige Glasübergangsfrequenz  $f_g$  zugeordnet werden. Dieses wird als Zeit-Temperatur-Superposition bezeichnet.<sup>[25-26, 36]</sup> Eine Folge der Zeit-Temperatur-Superposition ist, dass dynamisch-mechanische Eigenschaften eines Polymers nicht nur von der Temperatur, bei der eine Messung durchgeführt wird, abhängen, sondern ebenfalls von der Messfrequenz, wie z.B. bei der DMA. Im selben Maße, wie der Verlustmodul  $E^{"}$  und der Verlustfaktor  $tan \delta$  im Bereich der Glasübergangstemperatur  $T_g$ ein Maximum durchlaufen, ist dies im Bereich der Glasübergangsfrequenz  $f_g$  der Fall. Durch Betrachtung der Abhängigkeit zwischen Messtemperatur und Lage der Glasübergangsfrequenz oder äquivalent im umgekehrten Fall der Betrachtung der Abhängigkeit zwischen Messfrequenz und Lage der Glasübergangstemperatur ist es möglich, ein Modell aufzustellen, um die Lage des Glasübergangs zu Bedingungen zu extrapolieren, die durch eine DMA-Messung nicht abgedeckt werden können. Herkömmliche DMA-Experimente können bis etwa  $10^3$  Hz durchgeführt werden. Durch die Zeit-Temperatur-Superposition ist es möglich, Informationen über das Frequenzverhalten eines Polymers bei Frequenzen, die weit darüber hinaus gehen, zu erhalten.<sup>[26, 34]</sup>

Die WILLIAMS-LANDELL-FERRY- (WLF-)Gleichung (Gleichung 2.11) stellt einen Zusammenhang zwischen Relaxationsverhalten eines Polymers bei zwei verschiedenen Temperaturen her.<sup>[37]</sup>

$$log(\frac{1}{\beta_T}) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$
 2.11

Bei Kenntnis der beiden WLF-Parametern  $C_1$  und  $C_2$ , die materialabhängige Konstanten bei einer Referenztemperatur  $T_0$  darstellen, ist es möglich den Shift-Faktor  $\beta_T$  zu berechnen. Mit diesem und den bei der Referenztemperatur  $T_0$  gemessenen Frequenzen können die Frequenzen zu einer anderen Temperatur T extrapoliert werden können. Der Shift-Faktor  $\beta_T$  ist das Verhältnis aus der Frequenz  $f_T$  bei Temperatur T und Frequenz  $f_0$  bei Referenztemperatur  $T_0$ .<sup>[34, 37]</sup>

$$\beta_T = \frac{f_T}{f_0}$$
 2.12

Die beiden WLF-Parameter  $C_1$  und  $C_2$  haben eine molekulare Bedeutung:  $C_1$  (Gleichung 2.13) beschreibt den kooperativen Platzwechselprozess in Form des benötigten freien Volumens  $V^*$ und des bei der Glasübergangstemperatur vorhandenen freien Volumens  $V_g$ .<sup>[34, 37]</sup>

$$C_1 = \frac{V^*}{V_g}$$
 2.13

 $C_2$  (Gleichung 2.14) bringt das freie Volumen bei der Glasübergangstemperatur  $V_g$  in Zusammenhang mit dem Volumenausdehnungskoeffizienten von Glas und Schmelze  $\Delta \alpha$  und dem Eigenvolumen des Polymers  $V_m$ .<sup>[34, 37]</sup>

$$C_2 = \frac{V_g}{V_m \cdot \Delta \alpha}$$
 2.14

Diese Bedeutung trifft allerdings lediglich zu, wenn als Referenztemperatur  $T_0$  die Glasübergangstemperatur  $T_g$  gewählt wird. In der praktischen Umsetzung weicht die Referenztemperatur, bei der Messungen durchgeführt werden, häufig hiervon ab. In diesem Fall kommt den beiden WLF-Parametern  $C_1$  und  $C_2$  lediglich noch empirische Bedeutung zu.<sup>[34, 37]</sup>

Es muss außerdem angemerkt werden, dass die WLF-Gleichung lediglich in einem Temperaturbereich zwischen der Glasübergangstemperatur und 100 °C darüber gültig ist.<sup>[37]</sup>

Bei der sogenannten Masterkurventechnik wird das Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition angewendet, um durch Messungen der Frequenzabhängigkeit der dynamisch-mechanischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen eine Masterkurve aufzustellen, die das Frequenz- beziehungsweise Temperaturverhalten des Polymers über einen größeren Bereich abbildet, als durch die Messung erfasst wurde..<sup>[34]</sup>
# 2.2 Ballistik

Da der Einsatz eines Elastomers in einer ballistischen Schutzpanzerung ein essenzielles Kernthema dieser Arbeit darstellt, soll in den folgenden Kapiteln ein grober Überblick über verschiedene, für die Ballistik relevanten Themengebiete, hergestellt werden. Dieser reicht allgemein von auftretenden Arten des Materialversagens, über angewandte Panzerungskonzepte und verwendete Materialien bis hin zu Analysemethoden.

## 2.2.1 Arten des Materialversagens

Durchschlägt ein Projektil eine Panzerung, so wird dabei eine mechanische Belastung auf die Panzerung ausgeübt. Die Ursache, die zu einem Materialversagen führt, kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen. Übersteigt die Amplitude von Spannungswellen durch deren Reflektion die Zugfestigkeit eines Materials, wird dieses zerstört.<sup>[7, 38]</sup>

Bei Materialien mit geringer Bruchhärte beziehungsweise hoher Sprödheit kommt es unter mechanischer Belastung zum Sprödbruch. In diesem Fall tritt keine merkliche plastische Verformung auf, bevor das Materialversagen eintritt. Es wird nur wenig kinetische Energie eines Projektils verbraucht. Beispiele für solche Materialien sind Glas oder Keramik. Eine schematische Darstellung des Sprödbruchs von Keramik ist in Abbildung 2.14 zu sehen.<sup>[7, 38]</sup>



Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Sprödbruchs von Keramik – Typische Risskonfigurationen für vier häufige Belastungsarten.<sup>[39]</sup>

Vor allem in Metallen mit hoher Festigkeit tritt Rissbildung auf. Die Risse propagieren dabei mit einer sehr hohen Geschwindigkeit, die nahe der Schallgeschwindigkeit des Materials liegt. Solange die Platte nicht vollständig auseinanderbricht, wird die Schutzwirkung jedoch kaum beeinträchtigt.<sup>[7, 38]</sup>

Eine weitere Möglichkeit des Materialversagens ist Schubversagen. Dies tritt auf, wenn stumpfe Projektile auf Materialien treffen, die anfällig für Scherprozesse sind. Metalle benötigen nur eine geringe Menge an Energie, um Scherfugen auszubilden, was daran liegt, dass diese eine Neigung zum thermischen Erweichen zeigen. Daher kann die beim ballistischen Impakt auftretende Wärme in der kurzen Zeitspanne nicht zerstreut werden und sorgt zum Ausbilden von Scherfugen, die letztendlich zum Schubversagen (Abbildung 2.15) führen. <sup>[7, 38]</sup>



Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Mechanismus des Schubversagens.<sup>[40]</sup>

Eine Panzerung kann ebenfalls durchdrungen werden, wenn in kleinen Bereichen ein lokales Schmelzen des Materials, verursacht durch den Impakt, auftritt. Dies wird als viskose Fließfähigkeit eines Materials bezeichnet.<sup>[7, 38]</sup>

In den meisten Fällen sorgt nicht nur einer dieser Mechanismen, sondern eine Kombination aus mehreren zum Materialversagen.

## 2.2.2 Panzerungen

Grundsätzlich existieren zwei verschieden Konzepte, wie eine Panzerung die Bedrohung durch ein Projektil neutralisieren kann. Passive Systeme weisen allein durch ihre Materialeigenschaften die Fähigkeit auf, ein Projektil vollständig zu stoppen, bevor es die Panzerung durchschlägt. Es sorgt dafür, dass das Projektil Arbeit an der Panzerung verrichtet und somit seine kinetische Energie verliert. Ein aktives System erreicht diesen Effekt durch eine Reaktion der Panzerung auf den Impakt, die in einem Stören oder Ablenken des Projektils resultieren soll (bulging armor, explosive reactive armor). Auf letztere wird in diesem Rahmen nicht weiter eingegangen, da sich deren Konzept grundsätzlich von den in der durchgeführten Forschungsarbeit untersuchten Panzerungen unterscheidet. Das ultimative Ziel ist immer, dass eine Panzerung größtmöglichen Schutz bei geringstmöglichem Gewicht erreicht.<sup>[7-8, 14]</sup>

In passiven Systemen verwendete Materialien werden entweder den Disruptoren oder den Absorbern zugeordnet. Absorber sind duktile Materialen und können eine große Menge an Energie aufnehmen, bevor sie zerstört werden. Die kinetische Energie eines Projektils wird hierbei in Deformationsenergie und Wärme umgewandelt. Disruptoren hingegen wirken energiezerstreuend. Hierbei handelt es sich um Materialien mit sehr hoher Festigkeit (z.B. hochfester Stahl, Keramik), deren Aufgabe es ist, das Projektil beim Aufprall zu zerstören, sodass die kinetische Energie auf viele kleine Fragmente verteilt wird.<sup>[7, 14]</sup>

Grundsätzlich finden zahlreiche Materialien Anwendung. Die Bandbreite reicht hier von Rüstungsstählen verschiedenster Härten, über Leichtmetalle wie Titan und Keramiken bis hin zu Polymeren wie Polyaramiden (Kevlar) oder ultrahochmolekularem Polyethylen (Dyneema). Vergleichswerte liefern die Flächendichte  $\rho_A$  (Gleichung 2.15), die Dickeneffektivität  $M_d$ (Gleichung 2.16) und die Masseneffektivität  $M_E$  (Gleichung 2.17). Die Flächendichte  $\rho_A$  ist ein Maß für das Gewicht der Panzerung bezogen auf ihre Fläche. Die Dickeneffektivität  $M_d$  und die Masseneffektivität  $M_E$  setzen die Dicke und Flächendichte eines Materials in Relation zur Dicke  $d_{RHA}$  und Flächendichte  $\rho_{A,RHA}$  von RHA (rolled homogenous armor)-Stahl. Sie werden jeweils auf die zur Verhinderung des Durchschlags notwendigen Werte bezogen, wobei das ballistische gibt Kenngröße herangezogen wird. Dieses Limit als an, bei welcher  $v_{50}$ Projektilgeschwindigkeit eine Panzerung mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % durchschlagen wird.<sup>[7-8, 14-15]</sup>

$$\rho_A = \frac{m}{A} = \rho \cdot d \tag{2.15}$$

$$M_d = \frac{d_{RHA}}{d_A}$$
 2.16

$$M_E = \frac{\rho_{A,RHA}}{\rho_A}$$
 2.17

#### 2.2.2.1 Rüstungsstahl

Sogenannter RHA-Stahl stellte im zweiten Weltkrieg die Standardpanzerung von Fahrzeugen dar. Die Stahlplatten werden hierbei mehrfach gewalzt, bis die gewünschte Dicke erreicht ist und anschließend durch Anwendung von Hitze weiter gefestigt. Durch das Walzen werden Unvollkommenheiten entfernt, die die Festigkeit des Stahls verringern würden. So wird eine sehr homogene Mikrostruktur erreicht. Diese wird dabei außerdem gestreckt, sodass langgezogene Anordnungen entstehen, über die sich eine mechanische Belastung über die Stahlplatte hinweg verteilen kann. Um die Härte von verschiedenen Materialien miteinander zu vergleichen, wird die Härte (Bsp: Vickers-Härte, *vickers hardness number* – VHN) zur Rate gezogen. Als Referenz dient die Härte des RHA-Stahls, welche bei ungefähr 350 VHN liegt.<sup>[6-8, 14, 38, 41]</sup>

Eine Verbesserung der ballistischen Eigenschaften von Stahl und somit eine Verbesserung der Schutzwirkung bei gleichbleibender Dicke kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Der einfachste Weg ist die Verbesserung der ballistischen Eigenschaften von Stahl, sodass ein Erhöhen der Dicke nicht notwendig ist, um eine bessere Schutzwirkung zu erzielen. Hierzu werden einerseits neuartige Legierungen und andererseits Verfahren der Wärmebehandlung entwickelt. Das Resultat dieser Bemühungen sind sogenannte *medium hardness steels* (MHS), *high hardness steels* (HHS) und *ultrahigh hardness steels* (UHS), die eine Härte von circa 550 VHN bzw. 600 VHN aufweisen. HHS zeigen eine Masseneffektivität  $E_M$  von etwa 1.16. Die Zusammensetzung eines solchen HHS mit einer Härte von 548 VHN ist in Tabelle 2.4 aufgelistet.<sup>[6-8, 11, 14, 38]</sup>

Element	Anteil	Element	Anteil
Nickel	1.5 – 2.0 %	Kohlenstoff	0.3 – 0.35 %
Chrom	1.4 – 1.7 %	Magnesium	0.2 – 0.3 %
Mangan	0.5 – 0.7 %	Vanadium	0.1 – 0.2 %
Molybdän	0.3 – 0.5 %	Aluminium	0.02 %

Tabelle 2.4: Beispiel der Zusammensetzung eines high hardness steels (HHS).<sup>[11]</sup>

Je größer die Härte eines Stahls, desto größer sind seine disruptiven Eigenschaften. Mit steigender Härte des Stahls sinkt allerdings auch die Zähigkeit des Materials und somit dessen Anfälligkeit gegenüber der in Kapitel 2.2.1 erwähnten Rissbildung. Der Stahl ist spröde und zerbricht bei einem Impakt. Um eine Kombination aus absorbierenden und disruptiven Eigenschaften zu erreichen, kann ein Verfahren der Oberflächenhärtung eingesetzt werden, das sogenannte Carburieren. Hierbei wird die Oberfläche eines Stahls in Gegenwart von kohlenstoffreichen Stoffen (Holz, Holzkohle, Methan, Propan) bis hin zu Temperaturen von etwa 900 °C erhitzt. Hierbei können Kohlenstoffatome in den Stahl migrieren. Mit diesem nach innen abnehmenden Kohlenstoff-Gradienten nimmt die Härte ebenfalls ab.<sup>[7, 14, 38]</sup>

Eine simplere Variante, um unterschiedliche Härtegrade bei einem Rüstungsstahl zu erreichen, ist, zwei Stahlplatten mit unterschiedlichen Härten durch Walzen zu einer einzigen Platte zusammenzufügen. Dieses Verfahren wird *roll-bonding* genannt. Die dabei enstehende Art der

Panzerung wird auch *dual-hardness armor* (DHA) genannt (Abbildung 2.16). Sie weist eine Masseneffektivität von etwa 1.78 auf und zeigt damit deutlich bessere Eigenschaften als RHA-Stahl.<sup>[7-8, 14]</sup>



Abbildung 2.16: *Roll bonding* Verfahren zur Verarbeitung von zwei Stahlplatten mit unterschiedlichen Härtegraden zu einer *dual-hardness armor* (DHA).

Beispiele für heutzutage eingesetzte Stähle sind der RHA-Stahl Armox 370T, mit einer Härte von 380 VHN, Mars 300, ein UHS mit einer Härte von 650 VHN und Forta H500, ein sehr duktiler sogenannter *twinning induced plasticity* (TWIP-)Stahl mit einer Härte von 300 VHN.<sup>[42-44]</sup>

## 2.2.2.2 Leichtmetall-Legierungen

Im Gegensatz zu klassischen Stahlpanzerungen weisen Leichtmetall-Legierungen, wie Aluminium- oder Titan-Legierungen, eine relativ geringe Dichte bei guten mechanischen Eigenschaften auf und eignen sich somit ebenfalls für den Einsatz in Panzerungen.<sup>[6-7, 14]</sup>

Aluminium hat sich dabei gegenüber Titan durchgesetzt, da es vor allem in Bezug auf Verfügbarkeit, Verarbeitbarkeit und Kosten Vorteile aufweist und zudem korrosionsbeständig ist. Aluminium-Legierungen sind deutlich duktiler als Stahlpanzerungen. Einsatz in der Rüstungsindustrie finden vor allem Aluminiumlegierungen der Serie Al-5xxx und Al-7xxx, Legierungen mit Magnesium beziehungsweise Zink als Hauptbestandteil. Aluminium besitzt eine geringere Dickeneffektivität als die RHA (Al-5xxx: ca. 0.7). Um dieselbe Schutzwirkung wie eine RHA zu erreichen, ist also eine größere Dicke notwendig. Durch die höhere Dicke der Panzerung ergibt sich gleichzeitig eine höhere Steifigkeit.<sup>[6-7, 14]</sup>

Titan-Legierungen haben dennoch eine gewisse Bedeutung. Sie weisen mit 4.43 g/cm<sup>3</sup> zwar eine höhere Dichte auf als Aluminium-Legierungen, sind aber mechanisch deutlich beanspruchbarer als diese und zeigen ähnliche Eigenschaften wie RHA-Stahl. Ein Nachteil neben der höheren Dichte ist vor allem der Kostenfaktor. Titan ist zwar eines der am häufigsten vorkommenden Elemente in der Erdkruste, allerdings gestaltet sich eine Gewinnung aus Erzen als äußerst aufwändig. Daraus resultieren Kosten, die etwa 10-20-mal so hoch sind wie die von Stahl. Aufgrund ihrer besser geeigneten mechanischen Eigenschaften und einer damit einhergehenden Masseneffektivität von 1.5 kommen diese dennoch zum Einsatz. <sup>[6-8, 14]</sup> In Tabelle 2.5 sind die Materialeigenschaften verschiedener Metalle und Metalllegierungen gelistet.

Material	ρ [g/cm³]	Härte [VHN]	Fließgrenze [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [-]
RHA-Stahl <sup>[6-7]</sup>	7.83	350	1225	900 - 1200	8 % - 10 %
Armox 370T <sup>[42]</sup>	-	380	-	1150 - 1350	8 %
Mars 300 <sup>[7, 43]</sup>	7.84	650	1300	2000	6 %
Forta H500 <sup>[44]</sup>	7.8	300	530	900	51 %
AL 5083 <sup>[14, 45]</sup>	2.65	80	255	275 - 350	10 %
Ti-6Al-4V <sup>[7, 46]</sup>	4.45	305	950	1020	14 %

Tabelle 2.5: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Metalle und Metalllegierungen mit RHA-Stahl.

### 2.2.2.3 Keramik

Eine weitere Methode, um das Gewicht von Panzerungen deutlich zu reduzieren, ist die Verwendung von Keramik-Materialien, wie zum Beispiel Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Siliciumcarbid (SiC) oder Glas. Diese zeichnen sich durch deutlich höhere Festigkeiten (> 9 GPa) als Stahl, bei gleichzeitig geringerer Dichte (< 4 g/cm<sup>3</sup>) aus. Keramiken besitzen eine sehr geringe Bruchzähigkeit, wodurch bei mechanischen Belastungen schnell Risse entstehen. Der Vorteil liegt darin, dass die kinetische Energie eines Projektils beim Impakt durch ihre Festigkeit und Sprödheit auf viele kleine Fragmente und somit auf eine größere Fläche verteilt wird. Dies wird sowohl durch Zerstören des Projektils als auch durch Zerbrechen der Keramik verursacht. Die in Bezug auf die Schutzwirkung von Keramiken positiven Effekte der mechanischen Eigenschaften bringen allerdings auch negative Auswirkungen mit sich. Der Einsatz als tragendes Strukturelement ist nicht möglich. Sie müssen daher immer in Kombination mit anderen Materialien, wie zum Beispiel Stahl, eingesetzt werden. Außerdem sind die Kosten der Keramiken, die sich für einen ballistischen Einsatz eignen, relativ hoch. Weiterhin eignen sich Keramik-Panzerungen nur bedingt bei mehrfachem Beschuss, da die Schutzwirkung nach dem ersten Treffer rapide abnimmt.<sup>[6-8, 14, 38]</sup>

### 2.2.2.4 Polymere

Der Begriff Polymere beinhaltet eine Vielzahl an Stoffklassen, mit teils sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Daher spiegelt sich bei diesen auch ein großes Anwendungspotential wider. Es können sowohl absorbierend wirkende als auch disruptiv wirkende Kunststoffe maßgeschneidert werden, je nachdem, welche Aufgaben diese zu erfüllen haben. Die Bandbreite reicht Hochleistungspolymerem, hierbei von sogenannten wie dem Ultrahochmolekularem Polyethylen Dyneema, über Polyaramidfasern (Kevlar), welche meist in Form von Verbundstoffen, in Kombination mit Harzen eingesetzt, werden, bis hin zu PMMA, das keramikähnliche Eigenschaften aufweist. Gemeinsam haben Polymere im Allgemeinen, dass sie deutlich geringere Dichten als Metalle aufweisen und sich somit ideal für die Anwendung in Leichtbau-Panzerungen eignen. Die meisten Polymere weisen Dichten im Bereich von ca. 1 g/cm<sup>3</sup> – 1.5 g/cm<sup>3</sup> auf und sind damit fast achtmal leichter als Stahl. In Abbildung 2.17 ist eine Skizzierung einiger Polymerklassen und deren Einordnung in ein allgemeines Eigenschaftsprofildiagramm zu sehen.<sup>[6-8, 14, 47]</sup>



Abbildung 2.17: Skizzierung einiger Polymer(klassen) und deren mechanische Eigenschaften.<sup>[14]</sup>

Auch Elastomere finden aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften, wie die Fähigkeit zur Energiedissipation oder ihrer Elastizität, Einsatz in Panzerungssystemen. Diese kommen meist als Beschichtung oder Zwischenschicht in Kombination mit anderen Materialien zum Einsatz. Beispiele hierfür sind Naturkautschuk als Zwischenschicht in Flüssigkeittanks<sup>[48]</sup>, mit Naturkautschuk beschichtete Polyaramidgewebe<sup>[49]</sup> oder faserverstärkte Elastomerplatten als zusätzliche Schicht hinter einer Stahlplatte<sup>[50]</sup>.

Elastomere finden generell überall dort Einsatz, wo es um Schwingungsdämpfung geht. Dies kann ganz herkömmlich in Anwendungsfällen der Schallabsorption und Schallisolation sein, wie zum Beispiel im Fall von Unterwassertanks<sup>[51]</sup>. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Isolation von Gebäudefassaden gegenüber Vibrationsschwingungen, wie sie durch Maschinen oder Erdbeben verursacht werden.<sup>[16-17, 52-53]</sup> Generell ist es bei der Wahl eines Elastomers wichtig, dass dessen Dämpfungseigenschaft im Bereich der zu dämpfenden Schwingung besonders ausgeprägt ist.<sup>[54-55]</sup>

#### 2.2.2.5 Mehrschichtige Systeme

Wie aus Kapitel 2.2.2 hervorgeht, sind die eingesetzten Materialien entweder hart und spröde und wirken somit disruptiv oder sie sind zäh und duktil und können einen großen Teil der kinetischen Energie eines Projektils absorbieren. Die besten Ergebnisse werden erreicht, wenn in einer Panzerung eine Kombination aus beiden Varianten eingesetzt wird. Eine Disruptorschicht soll zunächst ein Projektil zerstören und die Impaktenergie auf eine größere Fläche verteilen, bevor eine zweite Absorberschicht die verbleibende, pro Flächeneinheit geringere Energie, absorbiert und in andere Formen der Energie umwandelt (Abbildung 2.18).<sup>[7]</sup>



Abbildung 2.18: Skizze des Disruptor-Absorber-Konzepts.

Anders als im Falle von Stahl, bei dem es durch Verarbeitungs- und Nachbehandlungsprozesse möglich ist, in einem einzigen Werkstoff beide Eigenschaften zu vereinen, ist dies in anderen Fällen nicht möglich. Die meisten heutigen Panzerungen bauen auf ein Konzept, bei dem zwei oder sogar mehr Schichten von Materialien mit sich unterscheidenden mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden. Es ist damit möglich, Systeme zu entwerfen, in denen sich die disruptiven und die absorbierenden Eigenschaften der einzelnen Komponenten ergänzen und somit deren Nachteile ausgemerzt werden können. In Abbildung 2.19 ist ein solches Beispiel zu sehen: Eine sehr harte Borcarbid- (B<sub>4</sub>C-)Keramik als Frontplatte zerstört ein aufschlagendes Projektil und vergrößert dessen Wirkungsbereich, eine duktile Aluminium-Rückplatte fängt die verbleibenden Fragmente unter leichter Deformation ab und verhindert so ein Durchschlagen der Panzerung.<sup>[6-7, 14, 38]</sup>





Neben dem Vorteil, dass unterschiedliche mechanische Eigenschaften kombiniert werden können, bieten mehrschichtige Panzerungen auch andere Vorteile. Es können über die gängigen Mechanismen des Materialversagens (Kapitel 2.2.1) hinaus neue Effekte erzielt werden, die auf die Panzerung wirken und die durchaus beabsichtigt sein können. Besonders zu nennen ist hier das sogenannte *impedance mismatching*. Durch Unterschiede in der akustischen Impedanz der einzelnen Bestandteile, sprich deren "Leitfähigkeit" der Schockwelle, wird niemals die komplette Intensität der Schockwelle von einer Schicht in die nächste übertragen. Teile der Schockwelle werden reflektiert. Die mechanische Belastung auf die einzelnen Bestandteile nimmt ab (Abbildung 2.20). In einigen Fällen ist *impedance mismatching* allerdings ungewollt. UHS sind oftmals darauf ausgelegt, einer Druckbelastung standzuhalten, wohingegen sie sehr anfällig für nach Reflektion auftretende Zugwellen sind.<sup>[6-7, 14, 56]</sup>



Abbildung 2.20: Unterschiede zwischen Ein- und Mehrschicht-Systemen in Bezug auf die Propagation der Schockwelle.<sup>[14]</sup>

Außerdem wirken im Bereich der Grenzflächen zweier Schichten Scherkräfte. Es kommt zur sogenannten Delamination, das heißt einem Ablösen der Schichten voneinander. Hierbei wird ein Teil, der beim Impakt übertragenen kinetischen Energie verbraucht (Abbildung 2.21).<sup>[6-7, 14, 56]</sup>



Abbildung 2.21: Verlauf des Impakts eines Projektils auf ein mehrschichtiges System unter Auftreten von Delamination.<sup>[14]</sup>

Auch wenn die Idee zu mehrschichtigen Systemen bereits früh aufkam, ist die Entwicklung dieser auch weiterhin noch ein wichtiger Gegenstand der heutigen Forschung. Durch die große Anzahl an bekannten Materialien, die sich für ballistische Anwendungen eignen, gibt es ebenso zahlreiche Kombinationsmöglichkeiten dieser Materialien in mehrschichtigen Panzerungen. Da Panzerungen nicht auf zwei Schichten beschränkt sind, sondern ebenso drei- oder mehrschichtige Systeme Wirkung zeigen, sind den Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt. Die Leistungsfähigkeit einer Panzerung ist darüber hinaus nicht ausschließlich von der Art des Materials abhängig. Es ist ebenso wichtig, in welcher Dicke die einzelnen Schichten und die gesamte Panzerung vorliegen und in welcher Reihenfolge die Schichten angeordnet sind. Außerdem müssen die einzelnen Schichten aneinander befestigt werden, weshalb auch die Fügetechnik ein wichtiger Faktor ist. Somit ist offensichtlich, dass bei steigender Zahl der Schichten unzählige Faktoren hinzukommen, die bei der Forschung berücksichtigt werden müssen (Abbildung 2.22).<sup>[7, 14]</sup>

Schichten	Schema	Faktoren
Zwei	Material #1	• Material#1 • Material#2 • Dicke, d1 • Dicke, d2 • (Haftvermittler)
Drei	Material #1	<ul> <li>Material#1</li> <li>Material#2</li> <li>Dicke, d1</li> <li>Dicke, d2</li> <li>Material Zwischenschicht</li> <li>Dicke Zwischenschicht, x</li> <li>(Haftvermittler)</li> </ul>
Viele	Material #1 Material #2 Material #2 Material #2 Material #2 Material #2 d1 L D	<ul> <li>Anzahl Materialien</li> <li>Material#1, #2, etc.</li> <li>Dicke, d1, d2, etc.</li> <li>Anzahl Schichten pro Material</li> <li>Ausrichtung Schichten</li> <li>Reihenfolge Schichten</li> <li>Gesamtdicke D</li> <li>(Haftvermittler)</li> </ul>

Abbildung 2.22: Zu berücksichtigende Faktoren bei mehrschichtigen Panzerungssystemen.<sup>[14]</sup>

Ein Beschichten einer Panzerung stellt vor allem bei Keramik-Panzerungen eine gängige Methode dar, um deren Eigenschaften zu verändern, da in vielen Fällen eine äußere Verkleidung notwendig ist, um der Panzerung eine gewisse Stabilität zu verleihen. CROUCH *et al.*<sup>[57]</sup> haben hierfür eine B<sub>4</sub>C-Keramik mit einem durch Aramidfaser verstärkten Epoxidharz beschichtet und dabei festgestellt, dass dies einen positiven Effekt auf die Schutzwirkung ausübt, sofern die Schichtdicke des Epoxidharzes mindestens 3 mm beträgt. Die Beschichtung von HHS haben DYATKIN und GAMACHE<sup>[58]</sup> untersucht, indem sie eine PTFE-Schicht (Teflon) auf monolithische Stähle und solche in Laminat-Struktur aufgebracht haben, wodurch sich eine Verbesserung der ballistischen Eigenschaften ergibt.

Die einfachste Form einer dreischichtigen Laminatstruktur ist die Verwendung von zwei verschiedenen Stählen, die wie bereits angesprochen als Disruptor und Absorber wirken, mit einer Schicht aus Luft zwischen beiden Platten. Dies hat den Vorteil, dass der Disruptor seine Wirkung vollständig entfalten kann, ohne schon eine Belastung an den Absorber weiterzugeben. Dabei kann das Projektil zudem seine Richtung ändern und in einem schrägen Winkel auf den Absorber treffen, was einen positiven Effekt auf die Schutzwirkung hat.<sup>[14]</sup>

Anstelle von Luft eignen sich auch zahlreiche andere Materialien als Zwischenschicht. TASDEMIRCI *et al.*<sup>[59]</sup> haben Panzerungen bestehend aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik und einem glasfaserverstärkten Polyesterharz untersucht, in die sie verschiedene Zwischenschichten aus aufgeschäumtem Aluminium, Teflon oder EPDM-Kautschuk eingefügt haben, wobei durch Verwendung von Aluminium und Teflon der Bereich, auf den der Impakt Auswirkungen zeigt, deutlich vergrößert und zudem die Größenordnung der auf die Rückenplatte wirkenden Kraft verringert werden konnte.

PANDYA *et al.*<sup>[59-60]</sup> untersuchten eine gänzlich andere Art von mehrschichtiger Panzerung. Anstelle eines Laminats, bestehend aus mehreren Platten, untersuchten sie einen Kompositwerkstoff bestehend aus Glas- und Carbonfasern, die in unterschiedlichen Zusammensetzungen in einer Matrix aus Epoxidharz eingebettet sind. Sie fanden dabei heraus, dass einerseits die Art der Faser und andererseits die Reihenfolge, in der unterschiedliche Fasertypen eingebettet werden, für das ballistische Verhalten des Werkstoffs entscheidend sind. Auch SORRENTINO *et al.*<sup>[61]</sup> widmeten sich faserverstärkten Harzen und untersuchten, inwiefern die Anzahl der Schichten des Kevlargewebes in einer Harzmatrix einen Einfluss nimmt. Wie zu erwarten, nimmt die Schutzwirkung mit steigender Anzahl an Gewebeschichten zu.

Es ist schon lange bekannt, dass der Einsatz von Elastomeren als Zwischenschicht einer Panzerung einen positiven Effekt auf die Schutzwirkung hat. HUNKLER<sup>[18]</sup> weist in einem Bericht des ISL aus dem Jahr 1993 darauf hin, dass eine Panzerung mit einer Zwischenschicht aus vulkanisiertem Naturkautschuk zwar Panzerungen, die vollständig aus Rüstungsstahl bestehen, unterlegen ist, aber im Vergleich zu einer Panzerung mit Luft als Zwischenschicht eine bessere Wirkung zeigt. Der genaue Grund war damals noch nicht bekannt (Abbildung 2.23).



Abbildung 2.23: Röntgenblitzaufnahmen des Beschusses von Stahl-Luft-Stahl (links) und Stahl-Naturkautschuk-Stahl (rechts).<sup>[18]</sup>

Eine mögliche Erklärung liefern BOGOSLOVOV et  $al^{[62]}$ : Sind gewisse Rahmenbedingungen gegeben, so wird ein Phasenübergang induziert. Beim Durchlaufen des Glasübergangs

verbraucht das Elastomer Energie, die es der Schockwelle entzieht. Das Elastomer zeigt dabei kein viskoelastisches Verhalten, sondern verhält sich spröde. In Folge dieser Entdeckung beschäftigt sich die Arbeitsgruppe um ROLAND<sup>[21, 56, 63-65]</sup> mit dem Einsatz von Elastomeren in Panzerungen und konzentriert sich vor allem auf das thermoplastische Elastomer Polyharnstoff.

## 2.2.3 Ballistische Analyseverfahren

Wie bereits in Kapitel 2.2.2.1 erwähnt, existieren mehrere Kenngrößen zum Vergleich der Schutzwirkung verschiedener Panzerungssysteme. Die Flächendichte  $\rho_A$  und die daraus abgeleitete Masseneffektivität  $D_M$  stellen hier ein übliches Mittel dar. Ebenfalls wichtig ist das ballistische Limit  $v_{50}$ , das angibt, bei welcher Projektilgeschwindigkeit eine Panzerung zu 50 % durchschlagen wird. Beim Beschuss einer Panzerung treten die beiden Fälle – Durchschlag oder Schutz – auf. Diese sind von der Projektilgeschwindigkeit und damit einhergehend der kinetischen Energie  $E_{kin}$  des Projektils abhängig. Allerdings gibt es keine scharfe Abgrenzung zwischen beiden Regimen, sondern zusätzlich einen Bereich, in dem beide Fälle auftreten können. Insgesamt existieren demnach drei Regime: 100 % Schutz, 100 % Durchschlag und ein Regime, in dem beide Fälle auftreten. Somit kann eine Durchschusswahrscheinlichkeit und eine Schutzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Projektilgeschwindigkeit angegeben werden, die dem Verlauf der Verteilungsfunktion einer Normalverteilung folgt (Abbildung 2.24).<sup>[66]</sup>



Abbildung 2.24: Schutzwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Projektilgeschwindigkeit.[66]

Die VPAM-Kneubühl-Methode nutzt dieses Verhalten. Hierbei sind etwa 16 Schussversuche notwendig. Die Projektilgeschwindigkeit wird in Schritten von etwa 5 m/s variiert und in jedem der drei Regime müssen mindestens zwei Schüsse erfolgen. Dadurch ist es möglich, die Durchschusswahrscheinlichkeit einer Panzerung zu bestimmen (Abbildung 2.25). Aus der resultierenden Normalverteilung der Durchschusswahrscheinlichkeit lässt sich nun für jede beliebige Projektilgeschwindigkeit die zugehörige Durchschusswahrscheinlichkeit und somit auch das ballistische Limit  $v_{50}$  ermitteln.<sup>[66]</sup>



Abbildung 2.25: VPAM-Kneubühl-Methode zur Bestimmung der Durchschusswahrscheinlichkeit.<sup>[66]</sup>

Eine etwas ungenauere, aber dafür schnellere Methode stellt die STANAG- $v_{50}$ -Methode dar. Hier wird lediglich die Bestimmung des ballistischen Limits  $v_{50}$  durchgeführt. Ist dessen ungefähre Lage bekannt, werden circa sechs Versuche durchgeführt, die sich in einem Rahmen von 40 m/s bewegen. Der Durchschnittswert der Projektilgeschwindigkeiten kann vereinfacht als  $v_{50}$ angenommen werden.<sup>[66]</sup>

Für ballistische Experimente existieren für unterschiedliche Anforderungsprofile verschiedene Prüfnormen. Für militärische Anforderungen wird das NATO *Standardization Agreement* (STANAG) des NATO *Standardization Office* verwendet. Im Bereich des Schutzes von Zivilfahrzeugen findet die Prüfnorm der Vereinigung der Prüfstellen für angriffshemmende Materialien und Konstruktionen (VPAM) Anwendung.

Die VPAM-Prüfnormen umfassen die gängigsten Bedrohungsarten für leichtgepanzerte Zivilfahrzeuge zum Schutz vor kleinkalibrigen Projektilen und unterteilen diese in verschiedene Gefährdungsklassen, die von Kurzwaffen (VPAM 1) bis hin zu schweren Maschinengewehren (VPAM 14) reichen. Da Kaliber 7.62x39 Kalaschnikov auch heute noch das auf der Welt am weitesten verbreitete Kaliber mit schätzungsweise über 100 Millionen Waffen darstellt, ist VPAM Klasse 10 eine gängige Schutzklasse für Zivilfahrzeuge. In Abbildung 2.26 sind die VPAM-Schutzklassen und -Prüfnormen dargestellt.<sup>[12, 66]</sup>

Klas	sen	Waffenart	10000000	Muniti	Munition und Geschoss		
VPAM	EN 1063 EN1522/23	(Beispiele)	Patrone	Kaliber	Art	Masse [g] Härte [HRC]	
VPAM 1	B 1			.22 lr	L/RN	2,6 ± 0,1	
VPAM 2	-			9 mm Luger	FMJ/RN/SC verzinnt	8,0 ± 0,1	
VPAM 3	B 2	7051		9 mm Luger	FMJ/RN/SC verzinnt	8,0 ± 0,1	
	В 3			.357 Mag.	FMJ/CB/SC	10,2 ± 0,1	
VPAW 4	B 4			.44 Rem. Mag.	FMJ <sup>*)</sup> /FN/SC	15,6 ± 0,1	
VPAM 5	-			.357 Mag.	FMs/CB	7,1 ± 0,1	
VPAM 6	-			7,62 x 39	FMJ/PB/FeC	8,0 ± 0,1 Kern 3,6	
VPAM 7	B 5		VV	.223 Rem. (5,56 x 45)	FMJ/PB/SCP	4,0 ± 0,1	
VEANUT	B 6			.308 Win. (7,62 x 51)	FMJ/PB/SC	9,55 ± 0,1	
VPAM 8	•			7,62 x 39	FMJ/PB/HCI	7,7 ± 0,1 Kern 4,1 Härte 65	
VPAM 9	B 7			.308 Win. (7,62 x 51)	FMJ/PB/HC	9,45 g ± 0,1 Kern 4,6 Härte 60	
VPAM 10	• (•			7,62 x 54 R	FMJ/PB/HCI	10,4 ± 0,1 Kern 5,3 Härte 63	
VPAM 11	).		VV	.308 Win. (7,62 x 51)	FMJ/PB/WC	8,4 g ± 0,1 Kern 5,9	
VPAM 12	-			.308 Win. (7,62 x 51)	FMJ/PB/WC	12,7 ± 0,1 Kern 5,58 [Harte 1330 HV 10]	
VPAM 13	-	No.		.50 Browning	FMJ/PB/HC	43,0 ± 0,5 Kern 35,0 Härte 55 ± 2	
VPAM 14		1005		14,5 x 114	FMJ/PB/HCI	63,4 ± 0,5	

Abbildung 2.26: VPAM-Prüfnormen.[67]

# 2.3 Statistische Versuchsplanung<sup>[68]</sup>

Neben der ballistischen Analyse von Panzerungen ist die Mischungsentwicklung von Elastomerformulierungen ein wichtiges Thema in dieser Arbeit. Ein etablierte Methode in der Mischungsentwicklung stellt die sogenannte "Statistische Versuchsplanung" (*design of experiments*, DoE) dar. Statistische Versuchsplanung ist eine standardisierte Methode zur Planung und Auswertung von Versuchsreihen, die auf statistischen Modellen basiert. Hierbei wird das zu untersuchende System in einzelne Parameter aufgeteilt, die Einfluss auf Qualitätsmerkmale, also in diesem Fall auf resultierende Materialeigenschaften des Systems haben. Hierbei ist es möglich, die genaue Abhängigkeit der Qualitätsmerkmale von den einzelnen Parametern sowie deren Wechselwirkung untereinander zu ermitteln.

Jeder Parameter wird auf zwei Stufen untersucht, die idealerweise weit auseinander liegen, sodass deutliche Änderungen der Materialeigenschaften und damit einhergehend eine geringere Fehlerbehaftung zu sehen sind. Es hat sich etabliert, die beiden Stufen eines Parameters, also dessen untersuchte Minimal- und Maximalwerte, als "-1" und "+1" zu bezeichnen. So können ganze Versuchspläne mit dieser kodierten Schreibweise übersichtlich dargestellt werden.

Im vollfaktoriellen Versuchsplan wird ein Experiment für jede mögliche Kombination der Stufen der einzelnen Parameter durchgeführt. Die Anzahl der dafür notwendigen Experimente ergibt sich nach Gleichung 2.18 als Quadrat der untersuchten Anzahl an Parametern  $n_P$ .

$$n = 2^{n_P}$$
 2.18

Bei drei Parametern *A*, *B* und *C* zur Untersuchung einer Materialeigenschaft *y* und den jeweiligen Werten der Stufen *a*, *b* und *c* entspricht dies also einem Versuchsplan, bestehend aus acht Experimenten  $y_1$  bis  $y_8$ . Ein solcher Versuchsplan in ist Tabelle 2.6 zu sehen.

Tabelle 2.6: Vollfaktorieller Versuchsplan mit drei Parametern.

у [-]	а [-]	b [-]	с [-]
У1	-1	-1	-1
<i></i>	-1	-1	+1
Уз	-1	+1	-1
<i>У</i> 4	-1	+1	+1
<i>ys</i>	+1	-1	-1
Уб	+1	-1	+1
<i>y</i> 7	+1	+1	-1
Ув	+1	+1	+1

Die Werte der einzelnen Parameter sind normiert, sodass diese sinnvoll miteinander verglichen werden können. In der praktischen Ausführung eines solchen Versuchsplans werden die Experimente üblicherweise in randomisierter Reihenfolge durchgeführt.

Die Wirkung eines Parameters *A* auf die untersuchte Materialeigenschaft *y* wird durch den Einflussfaktor  $E_A$  beschrieben. Dieser berechnet sich aus der Differenz zweier Mittelwerte der Materialeigenschaften, bei der jeweils die Experimente mit a = -1 und a = +1 zusammengefasst sind (Gleichung 2.19). Die entsprechenden Einflussfaktoren  $E_B$  und  $E_C$  berechnen sich analog unter Berücksichtigung der korrekten Gruppierung der Werte nach Gleichung 2.20 und Gleichung 2.21.

$$E_A = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4}$$
 2.19

$$E_B = \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{4}$$
 2.20

$$E_C = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{4}$$
 2.21

Abbildung 2.27 zeigt eine graphische Darstellung des Versuchsplans sowie eine Veranschaulichung der Einflussfaktoren  $E_A$ ,  $E_B$  und  $E_C$ .



Abbildung 2.27: Graphische Darstellung eines vollfaktoriellen Versuchsplans mit drei Parametern (links) und Effektberechnung (rechts).

Zusätzlich zum Einfluss, den die Parameter allein auf die Materialeigenschaft ausüben, ist es wichtig, Kenntnis über die Wechselwirkung der Parameter miteinander zu erhalten. Auch hier ist es möglich, Einflussfaktoren zu berechnen. Um alle Wechselwirkungen abzudecken, sind vier weitere notwendig: drei, um die Wechselwirkungen von jeweils zwei Parametern abzudecken ( $E_{AB}$ ,  $E_{AC}$ ,  $E_{BC}$ ) und einer für die Wechselwirkung aller drei Parameter miteinander ( $E_{ABC}$ ). Zur Berechnung der jeweiligen Einflussfaktoren muss die Tabelle des Versuchsplans um vier weitere Spalten ( $a \cdot b$ ,  $a \cdot c$ ,  $b \cdot c$  und  $a \cdot b \cdot c$ ) ergänzt werden, wobei hier jeweils die Werte der einzelnen Parameter miteinander multipliziert werden.

у [-]	а [-]	b [-]	с [-]	a·b	a·c	b∙c	а∙b∙с
У1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
<b>У</b> 2	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
Уз	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
<b>У</b> 4	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
<b>Y</b> 5	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
Уб	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
<b>У</b> 7	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
Ув	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tabelle 2.7: Vollfaktorieller Versuchsplan mit drei Parametern. Ergänzung um Spalten der Wechselwirkungen.

Analog zum Vorgehen der Einflussfaktoren für einzelne Parameter lassen sich die Einflussfaktoren der Wechselwirkungen aus der Differenz der Mittelwerte für die Fälle "-1" und "+1" berechnen. Beispielhaft ist dies nach Gleichung 2.22 für die Wechselwirkung von A mit B gegeben.

$$E_{AB} = \frac{y_1 + y_2 + y_6 + y_8}{4} - \frac{y_3 + y_4 + y_5 + y_7}{4}$$
 2.22

Anhand dieser sieben Einflussfaktoren ist bereits eine Einschätzung des Einflusses für jeden einzelnen Parameter möglich. Je weiter dieser von 0 entfernt ist, desto stärker ist der Einfluss des Parameters auf die Materialeigenschaft. Unter der Annahme, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Parametern und Materialeigenschaften besteht, erfolgt die Berechnung der resultierenden Materialeigenschaften einer beliebigen Kombination aus Parametern, die innerhalb des untersuchten Parameterbereichs liegt, nach Gleichung 2.23. Zusätzlich zu den bereits erklärten Parametern und Einflussfaktoren findet hier der Mittelwert über alle Experimente  $\bar{y}$  Anwendung.

$$y = \bar{y} + E_A \cdot a + E_B \cdot b + E_C \cdot c + E_{AB} \cdot a \cdot b + E_{AC} \cdot a \cdot c + E_{BC} \cdot b \cdot c + E_{ABC} \cdot a \cdot b \cdot c$$
 2.23

Die Parameter a, b und c werden in normierter Form eingesetzt. Da ein linearer Zusammenhang zwischen normierten ( $i_{normiert}$ ) und absoluten Parametern ( $i_{absolut}$ ) besteht, entspricht die Gleichung zur Umrechnung der Parameter der allgemeinen Funktionsgleichung einer Geraden (Gleichung 2.24).

$$i_{normiert} = m \cdot i_{absolut} + c$$
 2.24

Geradensteigung m und y-Achsenabschnitt c können durch graphische Auftragung der normierten gegen die nicht-normierten Werte erhalten werden.

Soll ein System mit quadratischen Zusammenhängen untersucht werden, muss der Versuchsplan um weitere Experimente erweitert werden, um so ebenfalls quadratische Terme der Einflussfaktoren erhalten zu können. In vielen Fällen ist allerdings eine lineare Betrachtung ausreichend.

# 3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Als übergeordnetes Ziel dieser Arbeit soll eine Disruptor-Absorber-Panzerung zum Schutz von Zivilfahrzeugen gegen kleinkalibrigen Beschuss gewichtseffizienter gestaltet werden. Die Panzerung soll also entweder Gewicht einsparen oder zumindest bei gleichem Gewicht effizienter werden.

Das generelle Konzept der Panzerung ist in Abbildung 3.1 zu sehen und besteht darin, dass ein hochfester Stahl zunächst ein Bersten des Projektils herbeiführt und somit dessen kinetische Energie vermindert beziehungsweise verteilt. Anschließend sorgt die Elastomer-Zwischenschicht für eine Absorption und Dämpfung der Schockwelle. Ein duktiler Stahl als Rückenplatte fängt verbleibende Fragmente des Projektils und der ersten Schicht auf und verhindert ein Durchschlagen.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung einer Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerung (links). Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerplatte nach Beschuss mit einem Projektil (rechts).

Der positive Effekt eines Elastomers wird durch zwei Eigenschaften hervorgerufen: Entropieelastizität und Viskoelastizität. Die Entropieelastizität sorgt dafür, dass Deformationen, die auf eine Elastomerschicht wirken, reversibel sind. Erfährt diese eine mechanische Belastung, wird das Elastomer in eine geordnete Struktur mit geringer Entropie gestreckt. Da es im Ausgangszustand ungeordnet und somit mit hoher Entropie vorliegt, tendiert es dazu, sich in diesen zurückzubegeben. Die Viskoelastizität des Elastomers sorgt dafür, dass es sich während einer mechanischen Belastung erwärmt und somit kinetische Energie in Wärme umwandelt, welche an die Umgebung abgegeben wird. Dadurch bewirkt dieses, dass die Schockwelle in verminderter Form auf den Absorber trifft und damit besser aufgehalten werden kann.<sup>[25, 34]</sup>

Auf Basis der Entdeckung des impaktinduzierten Glasübergangs durch BOGOSLOVOV<sup>[62]</sup> soll ein Elastomer entwickelt werden, welches sich für den Einsatz in einer solchen Stahl-Elastomer-Stahl-Panzerung eignet. Das Hauptaugenmerk soll dabei daraufgelegt werden, die genaue Wirkweise des Elastomers aufzuklären. Weiterhin gilt es, die Parameter, die für diese Wirkungsweise verantwortlich, sind zu identifizieren und herauszufinden, inwiefern diese optimiert werden können, um die Leistungsfähigkeit einer Panzerung zu verbessern.

Die zu untersuchende Annahme ist, dass die viskoelastischen Eigenschaften, insbesondere der Verlustfaktor  $tan \delta$ , den Großteil der positiven Wirkung eines Elastomers auf die ballistische Schutzwirkung einer Metall-Elastomer-Panzerung ausmachen. Diese sind bei einer dynamischen Belastung frequenzabhängig. Der Verlustfaktor  $tan \delta$  durchläuft für Frequenzen ein Maximum, die den Eigenfrequenzen von Molekularbewegungen entsprechen. Der größte Peak ist dabei beim Durchlaufen des Glasübergangs zu beobachten. Im Speziellen bedeutet dies, dass durch den Impakt eines Projektils eine Dehnungsrate in der Größenordnung induziert werden muss, die der Frequenz des Glasübergangs des Elastomers entspricht. Gelingt es, ein solches Elastomer zu entwickeln, wird die Dämpfung und damit die Energieabsorption maximiert.<sup>[25, 62]</sup>

Neben der genauen Lage des Glasübergangs gilt es zu untersuchen, inwiefern andere Materialeigenschaften, wie Härte und Dämpfung des Elastomers, einen Einfluss auf die ballistische Schutzwirkung der Panzerung haben, wie stark sich dieser Einfluss auswirkt und wie dieser gezielt variiert werden kann. Die wichtigste Stellschraube stellt hierbei, neben der Wahl eines geeigneten Elastomers, bei dem der Verlustfaktor im Bereich des Glasübergangs möglichst groß ist, die Zusammensetzung der Formulierung dar (Abbildung 3.2). Über die Variation von Füllstoffen, Weichmachern und dem Vernetzungssystem kann auf zahlreiche Arten Einfluss auf Glasübergang und die (dynamisch-) mechanischen Eigenschaften ausgeübt werden. Eine ausgiebige Analyse der Auswirkungen von einzelnen Formulierungsparametern auf die resultierenden Materialeigenschaften ist daher unabdingbar und ebenfalls ein wichtiger Teil dieser Arbeit.



Abbildung 3.2: Stellschrauben der Formulierung zur Verbesserung der ballistischen Eigenschaften.

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Vorversuche

Vor Beginn dieser Arbeit wurden durch das Deutsch-Französische Forschungsinstitut bereits einige Vorversuche getätigt.<sup>[19]</sup> Hierbei wurde festgestellt, dass eine Panzerung, bestehend aus einem hochfesten Stahl als Frontplatte (Mars 300) und einem duktilen Stahl als Rückplatte (Forta H500), auch unter Verwendung eines nicht optimierten Elastomers, bereits ausreichend ist, um den Durchschlag eines Projektils zu verhindern. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, einerseits die Wirkweise des Elastomers aufzuklären und andererseits eine Optimierung der Konfiguration durch Wahl einer geeigneten Formulierung vorzunehmen. Wird der Durchschlag bereits durch ein nicht-optimiertes Elastomer verhindert, kann die von der Panzerung dissipierte Energie nur schwer quantifiziert werden. Besser ist hier, die Verringerung der Projektilgeschwindigkeit nach dem Durschlag zu messen und so Rückschlüsse auf die dissipierte Energie zu ziehen. Aus diesem Grund wird anstelle der vorherigen Konfiguration, bestehend aus Mars 300 und Forta H500, eine schwächere Konfiguration gewählt. Als Frontplatte wird Armox 370T, ein sogenannter rolled homogenous armor (RHA) Panzerstahl der niedrigsten Schutzklasse, verwendet. Als Rückplatte kommt Aluminium zum Einsatz, das zwar sehr duktile Eigenschaften, aber auch eine sehr geringe Härte im Vergleich zu Stahl aufweist. Mit einer solchen Konfiguration sollte im Bereich der auftretenden Projektilgeschwindigkeiten in allen Fällen ein Durchschlag erreicht werden können, sodass eine Aussage über den Effekt der Elastomerzwischenschicht möglich ist.

## 4.2 Materialauswahl

Um ein geeignetes Material auswählen zu können, ist es zunächst wichtig, die zu dämpfenden Frequenzen zu betrachten. Liegen diese Frequenzen im Bereich der Glasübergangsfrequenz  $f_g$ des gewählten Elastomers, durchläuft dessen Dämpfung ein Maximum.

Vereinfacht kann die bei einem Impakt induzierte Frequenz  $f_{\text{Impakt}}$  mithilfe von Gleichung 4.1 als Verhältnis aus Projektilgeschwindigkeit vor Impakt  $v_0$  und Schichtdicke des Elastomers dausgedrückt werden.<sup>[21]</sup>

$$f_{Impakt} = \frac{v_0}{d}$$
 4.1

Unter Berücksichtigung der VPAM-Prüfnorm liegen Projektilgeschwindigkeiten im Bereich von 300 m/s bis 1000 m/s. Die Schichtdicke des Elastomers beträgt in dieser Arbeit in allen Konfigurationen jeweils 6 mm. Dies ist eine für diese Art von Panzerung übliche verwendete Schichtdicke. Außerdem stellen 6 mm die Mindestdicke dar, die gemäß DIN-Norm zur Ermittlung der Shore-A Härte notwendig sind.<sup>[69]</sup> Durch Einsetzen dieser Grenzwerte in Gleichung 4.1 wird ein Frequenzbereich für die Impaktfrequenz von  $f_{impakt,min} = 0.50 \cdot 10^5$  Hz bis  $f_{impakt,max} = 1.67 \cdot 10^5$  Hz erhalten. Ein geeignetes Material muss demnach bei Raumtemperatur eine Glasübergangsfrequenz  $f_g$  in diesem Bereich besitzen.

Ein optimales Material soll bei Raumtemperatur eine Glasübergangsfrequenz  $f_g$  im Bereich der Impaktfrequenz aufweisen. Um die Glasübergangstemperatur  $T_g$  bei einer Frequenz von  $f_{Tg} = 1$  Hz eines solchen Materials zu bestimmen, werden die Shift-Faktoren  $\beta_T$  (Gleichung 2.12) der beiden Grenzfälle der Impakt-Frequenz  $f_{impakt,min}$  und  $f_{impakt,max}$  in die WILLIAMS-LANDEL-FERRY-(WLF-)Gleichung (Gleichung 2.11) eingesetzt. Der Shift-Faktor für den Shift von Raumtemperatur zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  berechnet sich nach Gleichung 4.2. Die Übergangsfrequenz bei Referenztemperatur ist in diesem Fall  $f_{Tg}$  und beträgt 1 Hz, da die DMA-Messung zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur üblicherweise bei dieser Frequenz durchgeführt wird.

$$\frac{f_{T_g}}{f_{Impakt,max}} < \beta_T < \frac{f_{T_g}}{f_{Impakt,min}}$$
4.2

Durch Einsetzen der Shift-Faktoren in die umgeformte WLF-Gleichung (Gleichung 4.3) ergeben sich zwei Gleichungen, mit denen es möglich ist, eine Materialvorauswahl zu treffen, indem die Glasübergangstemperatur eines Materials betrachtet wird.

$$T_g = \frac{-C_2 \cdot log(\frac{1}{\beta_T})}{C_1 + log(\frac{1}{\beta_T})} + T_0$$

$$4.3$$

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Elastomeren liegt für gewöhnlich im Bereich zwischen -100 °C und 0 °C. Durch Einsetzen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  eines Elastomers in Gleichung 4.3 wird ein Bereich für die Materialkonstanten  $C_1$  und  $C_2$  erhalten, die ein Material aufweisen muss, damit die Dämpfung im vorgegebenen Frequenzbereich ein Maximum aufweist. Durch Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten ist es möglich abzuschätzen, ob ein Material für die gewünschte Anwendung geeignet ist. Mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von -42 °C und Materialkonstanten  $C_1 = 4.78$  und  $C_2 = 81.1$  K bei  $T_0 = +10$  °C<sup>[70]</sup> erfüllt Butylkautschuk diese Bedingungen und ist daher ein vielversprechendes Material. Eine Auftragung von Gleichung 4.3 für beide Grenzfälle, inklusive des Datenpunkts der Literaturwerte von Butylkautschuk, ist in Abbildung 4.1 zu sehen.





Zusätzlich zur potenziellen Eignung aufgrund der optimalen Lage des Glasübergangs zeichnet sich Butylkautschuk durch eine sehr hohe Dämpfung aus, die für die Anwendung erstrebenswert ist. Die Literaturstelle, aus der die Werte für die Konstanten  $C_1$  und  $C_2$ entnommen werden können, beschreibt die genaue Butylkautschuk-Formulierung und deren Einfluss auf die Werte nicht vollständig. Zudem wurden die angegebenen Werte bei einer Referenztemperatur von  $T_0 = 10$  °C ermittelt. Somit ist es für eine endgültige Bewertung der Eignung des Materials notwendig, die Materialkonstanten beziehungsweise die Zeit-Temperatur-Korrelation einer selbstentwickelten Butylkautschuk-Formulierung zu bestimmen.

#### 4.3 Entwicklung eines reproduzierbareren Mischprozesses

Um selbstständig eine für weitere Untersuchungen geeignete Butylkautschuk-(IIR-)Formulierung zu entwickeln, ist es notwendig, zunächst ein reproduzierbares Herstellverfahren zu etablieren. Hierzu werden mehrere Butylkautschuk-Formulierungen der gleichen Zusammensetzung hergestellt und hinsichtlich ihrer Vulkanisationseigenschaften auf Reproduzierbarkeit überprüft. Dies erfolgt unter Orientierung an Literaturempfehlungen für Elastomere allgemein<sup>[25, 71]</sup> und Butylkautschuk im speziellen<sup>[72-76]</sup>.

Die Zusammensetzung der mit IIR 0 bezeichneten Formulierungen ist in Tabelle 6.6 aufgeführt. Die Herstellung dieser Formulierungen erfolgt zunächst nach einem herkömmlichen aus der Literatur erarbeiteten<sup>[25, 30]</sup> Prozess: Zunächst wird der Rohkautschuk der auf 40 °C vortemperierten Mischkammer zugeführt und bei 80 rpm homogenisiert. Anschließend werden Zinkoxid, Stearinsäure und Ruß zugegeben und solange gemischt, bis ein vollständiges Einarbeiten des Rußes anhand des Drehmoments *M* und der Temperatur des Mischguts  $T_{Mischgut}$ zu erkennen ist (Abbildung 4.2). Danach wird Öl hinzugefügt. Hierbei tritt die Schwierigkeit auf, dass nicht mehr ausreichend Reibung zwischen Knetelementen und Mischgut vorhanden ist, sodass das Mischgut während dieser Totzeit nicht weiter gemischt wird.



Abbildung 4.2: Mischkurve der Butylkautschuk-Formulierung IIR 0-16.

Erst nach einer, für jede Mischung variierenden, Zeit ist das Öl vollständig in die Gummimischung eingezogen und der Mischprozess wird fortgesetzt. Diese variierende Totzeit ist in Abbildung 4.3 zu sehen.



Abbildung 4.3: Mischkurven der Versuchsreihe zur Etablierung einer reproduzierbaren Mischprozesses. Zu sehen ist ein Ausschnitt des Verlauf des Drehmoments nach der Ölzugabe. Die Zusammensetzung der Formulierung ist in Tabelle 6.6 zu sehen.

Als Merkmal der Reproduzierbarkeit werden die über Vulkametrie ermittelten Parameter Vulkanisationszeit  $T_{90}$ , Scorch-Zeit  $TS_1$  und maximales Drehmoment S' herangezogen (Abbildung 4.4). Es ist zu sehen, dass trotz der variierenden und nicht reproduzierbaren Totzeit beim Mischprozess dennoch ähnliche Vulkanisationsparameter erhalten werden, die innerhalb der Messgenauigkeit des *rubber process analyzers* liegen. Da alle Mischungen anhand derselben Rezeptur hergestellt wurden, können diese als Maß der Reproduzierbarkeit herangezogen werden. Die durchschnittlichen Vulkanisationsparameter der untersuchten Formulierung sind in Tabelle 4.1 gelistet.

<i>TS₁</i>	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>S'<sub>max</sub></i>
[min]	[min]	[dNm[
1.10 ± 0.05	6.66 ± 0.22	9.26 ± 0.33

Zwar sind die resultierenden Eigenschaften reproduzierbar, für die Versuchsplanung und Prozessführung ist es aber erstrebenswert, ebenfalls eine Reproduzierbarkeit des Prozessablaufs gewährleisten zu können.



Abbildung 4.4: Ergebnisse der Vulkametrie für Versuchsreihe IIR 0.

Eine mögliche Lösung stellt das *upside-down*-Verfahren dar.<sup>[30]</sup> Hierbei wird die Reihenfolge der Zugabe verändert und zunächst Zinkoxid, Stearinsäure, Ruß und Öl in den Mischer gegeben. Anschließend wird der Kautschuk hinzugefügt und bis zur vollständigen Einarbeitung der Füllstoffe gemischt. Auf diese Weise adsorbiert das Öl teilweise am Ruß, wird somit direkt in den Kautschuk eingearbeitet und kann sich nicht als haftungsverringernde Schicht zwischen diesem und den Knetelementen anlagern. Die exemplarische Mischkurve der über diesen Prozess hergestellt Formulierung IIR 1 (Zusammensetzung: siehe Tabelle 6.6) ist in Abbildung 4.5 zu sehen.



Abbildung 4.5: Mischkurve der upside-down gemischten Butylkautschuk-Formulierung IIR 1.

Weitere Versuche unter Anwendung des *upside-down*-Verfahrens zeigen sowohl eine reproduzierbare Prozessführung als auch reproduzierbare Eigenschaften. Zusätzlich dazu hat die Anwendung des *upside-down*-Verfahrens den Vorteil, dass die gesamte Prozesszeit deutlich verringert wird. Die Ergebnisse der RPA Messung einer mittels *upside-down* Verfahrens hergestellten Formulierung ist in Tabelle 4.2 zu sehen.

Das gesamte erarbeitete Vorgehen wird nachfolgend zum Mischen aller weiteren Formulierungen verwendet und ist detailliert in Kapitel 6.3.1.1 beschrieben.

 Tabelle 4.2:
 Vulkanisationsparameter der mittels upside-down Verfahren hergestellten Butylkautschuk Formulierung IIR 1.

<i>TS₁</i>	<i>T<sub>90</sub></i>	<i>S'<sub>max</sub></i>
[min]	[min]	[dNm[
0.98	5.51	8.37

Mit dem gezeigten Verfahren können Formulierungen mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden. Mit diesen ist es nun möglich, eine Analyse der Zeit-Temperatur-Superposition durchzuführen und somit die Materialkonstanten  $C_1$  und  $C_2$  zu bestimmen, die zur Extrapolation des Frequenzverhaltens benötigt werden.

### 4.4 Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von IIR

Anknüpfend an Kapitel 4.2 wird die Butylkautschuk-Formulierung IIR 1 mittels dynamischmechanischer Analyse (DMA) untersucht. Unter Zuhilfenahme der Zeit-Temperatur-Superposition und der WLF-Gleichung (Gleichung 2.11) können die Materialparameter  $C_1$  und  $C_2$  bestimmt werden und damit ist es möglich, ein Modell aufzustellen, mit dem die viskoelastischen Eigenschaften von Butylkautschuk zu höheren Frequenzen extrapoliert werden können. So kann eine Aussage über die Eignung des Materials für die geplante Anwendung getroffen werden.

Zunächst wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  über einen Temperatursweep bei 1 Hz bestimmt (Abbildung 4.6). Diese ist essenziell, da die Anwendung der WLF-Gleichung nur oberhalb der Glasübergangstemperatur gültig ist.



Abbildung 4.6: Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 1) zwischen -100 °C und 0 °C mit einer Heizrate von 1 K/min, gemessen bei 1 Hz.

Aus dieser Messung können zwei Glasübergangstemperaturen  $T_g$  bestimmt werden: die  $T_g$  aus dem Verlauf des Verlustmoduls  $E^*$  liegt bei -59 °C, die  $T_g$  aus dem Verlauf des  $tan \delta$  liegt bei -42 °C. Da hinsichtlich der Anwendung vor allem die Dämpfung des Materials relevant ist, die durch den Verlustfaktor  $tan \delta$  quantifiziert wird, beziehen sich alle Aussagen zur Glasübergangstemperatur im Folgenden auf die aus dem Maximum des  $tan \delta$  Peaks bestimmte Glasübergangstemperatur. Die nachfolgenden Frequenzsweeps zur Analyse der Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften werden bei verschiedenen Temperaturen (-60 °C bis -20 °C; 10 °C Schritte; Abbildung 4.7) durchgeführt. Die Verschiebung des Glasübergangs wird anhand des Maximums der *tan*  $\delta$  Peaks beobachtet.



Abbildung 4.7: Frequenzsweeps von Butylkautschuk (IIR 1) von -60 °C bis -20 °C

Wie zu erwarten, verschiebt sich die Lage des Glasübergangs bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen. Bei -60 °C und -20 °C liegt der Glasübergang außerhalb des Messbereichs und kann somit nicht eindeutig ermittelt werden. Für weitere Betrachtungen werden daher ausschließlich die Messungen bei -50 °C, -40 °C und -30 °C verwendet, wobei -50 °C als Referenztemperatur  $T_0$  festgelegt wird. Aus der Verschiebung von  $T_g$  kann mit Gleichung 2.12 der jeweilige Shift-Faktor  $\beta_T$  berechnet werden. Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  und die daraus berechneten Shift-Faktoren  $\beta_T$  sind in Tabelle 4.3 zu sehen. Es fällt auf, dass bei Erhöhung der Temperatur um 10 °C die Glasübergangsfrequenz um etwa eine Größenordnung ansteigt.

7 [°C]	<i>f<sub>g</sub></i> [Hz]	βr [-]
-50 °C	0.04	1.00
-40 °C	1.66	40.49
-30 °C	21.80	531.61

Tabelle 4.3: Shift-Faktoren bei einer Referenztemperatur von  $T_0$  = -50 °C.

Mit den erhaltenen Werten können die drei durchgeführten Einzelmessungen durch Anwendung der Verschiebung zu einer Masterkurve zusammengefügt werden, wobei durch Überlappung der drei Kurven der Verlauf des *tan*  $\delta$  Peaks nachgestellt werden kann.



Abbildung 4.8: Zusammengesetzte Masterkurve des tan δ-Verlaufs nach Verschiebung der DMA-Kurven um die Shift-Faktoren  $\beta_{\mathcal{F}}$ .

Mit den Werten für -40 °C beziehungsweise -30 °C und der WLF-Gleichung (Gleichung 2.11) kann ein Gleichungssystem, bestehend aus zwei Gleichungen, aufgestellt werden (Gleichung 4.4 und Gleichung 4.5). Durch Lösen des Gleichungssystems sind die Materialparameter  $C_1$  und  $C_2$  für die Referenztemperatur  $T_0 = -50$  °C ermittelbar.

$$T = -40 \,^{\circ}C: \quad \log\left(\frac{1}{40.49}\right) = \frac{-C_1 \cdot \left(-40 - (-50)\right)}{C_2 + \left(-40 - (-50)\right)} \tag{4.4}$$

$$T = -30 \,^{\circ}C: \quad \log\left(\frac{1}{531.61}\right) = \frac{-C_1 \cdot \left(-30 - (-50)\right)}{C_2 + \left(-30 - (-50)\right)} \tag{4.5}$$

$$\Rightarrow C_1 = 8.96 \quad C_2 = 45.73 K$$

Die Annahme ist nun, dass ein geeignetes Material bei Raumtemperatur, wie in Kapitel 4.1 erläutert, eine Glasübergangsfrequenz  $f_g$  von  $0.5 \cdot 10^5$  Hz bis  $1.67 \cdot 10^5$  Hz besitzen muss. Die zuvor berechneten Materialparameter  $C_1$  und  $C_2$  sind referenztemperaturabhängig. Da nun die Referenztemperatur  $T_0$  von -50 °C auf 25 °C geändert wird, sind sie für diese Temperatur nicht mehr gültig. Mithilfe der Gleichung 4.6 und Gleichung 4.7<sup>[77]</sup> können diese für die neue Referenztemperatur  $T_0 = 25$  °C extrapoliert und somit die neuen Materialparameter  $C_1'$  und  $C_2'$  erhalten werden.

$$C_2' = C_2 + (T_0' - T_0) \tag{4.6}$$

$$C_1' = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_2'}$$
 4.7

$$\Rightarrow C_1' = 3.39 \quad C_2' = 120.73 K$$

Durch Einsetzen aller Werte in die WLF-Gleichung (Gleichung 2.11) wird Gleichung 4.8 erhalten. Die Auftragung hiervon ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Die beiden Shift-Faktoren  $\beta_T$ , die nach Gleichung 4.2 aus den vorgegebenen Glasübergangsfrequenzen erhalten werden, sind in der Abbildung gekennzeichnet. Aus den Schnittpunkten, mit der Auftragung von Gleichung 4.8, können die Temperaturen abgelesen werden, die den vorgegebenen Frequenzen entsprechen.

$$log(\frac{1}{\beta_T}) = \frac{-3.39 \cdot (T - 25 \,^{\circ}C)}{120.73 \, K + (T - 25 \,^{\circ}C)}$$
4.8



Abbildung 4.9: Auftragung der WLF-Gleichung mit  $T_0 = 25$  °C,  $C'_1 = 3.39$  und  $C'_2 = 120.73$  K.

Ein alternativer Weg zur Bestimmung der Temperatur-Frequenz-Korrelation ist durch Anlegen eines empirischen exponentiellen Fits (Gleichung 4.9) an die Auftragung der ermittelten Shift-Faktoren  $\beta_T$  (Abbildung 4.10). Es muss angemerkt werden, dass diese Auftragung auf der Referenztemperatur  $T_0 = -50$  °C basiert.





Um den Fit mit den in Abbildung 4.9 gezeigten Ergebnissen zu vergleichen, wird zunächst dieselbe Referenztemperatur ( $T_0 = 25$  °C) als Basis der Berechnung herangezogen. Ist der Shift-Faktor  $\beta_{.50 \rightarrow T}$  für den Shift zu einer beliebigen Temperatur T bei der Referenztemperatur  $T_{0,a} = -50$  °C bekannt, so kann dieser gemäß Gleichung 4.10 zum Shift-Faktor  $\beta_{25 \rightarrow T}$  für den Shift von der Referenztemperatur  $T_{0,b} = 25$  °C zur Temperatur T umgerechnet werden. Hierzu ist die Kenntnis des Shift-Faktors  $\beta_{.50 \rightarrow 25}$  für den Shift von  $T_{0,a} = -50$  °C zu  $T_{0,b} = 25$  °C notwendig.

$$\beta_{25 \to T} = \frac{\beta_{-50 \to 25}}{\beta_{-50 \to T}}$$
 4.10

Um somit die Auftragung des Shift-Faktors für die Referenztemperatur  $T_{0,b} = 25$  °C zu erhalten, muss die Funktionsgleichung der Fit-Funktion durch den Shift-Faktor  $\beta_{-50 \rightarrow 25}$  dividiert werden. Dieser kann anhand der Funktionsgleichung des Fits berechnet werden und beträgt  $\beta_{-50 \rightarrow 25} = 8.609 \times 10^5$ . Die hiermit angepasste Fit-Funktion ist in Gleichung 4.11 dargestellt. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 4.11zu sehen. Die so erhaltenen Werte für die, mit den Impaktfrequenzen korrelierenden Glasübergangstemperaturen, sind in Tabelle 4.4 gelistet.



Abbildung 4.11: Verschiebung von Abbildung 4.10 zur Referenztemperatur  $T_0 = 25$  °C.

Tabelle 4.4: Den vorgegebenen Frequenzen nach Zeit-Temperatur-Superposition zugeordnete Temperaturen.						
<i>v</i> <sub>0</sub> [m/s]	<i>d</i> [mm]	f [Hz]	β <sub>τ</sub> [-]	<i>T<sub>g,WLF</sub></i> [°C]	<i>Τ<sub>g,fit</sub></i> [°C]	
300	6	0.50 · 10⁵ Hz	2.00 · 10⁻⁵ Hz	-45	-49	
1000	6	1.67 · 10⁵ Hz	6.00 · 10⁻ੰ Hz	-48	-51	

Es fällt auf, dass die auf diese Weise ermittelten Werte etwas geringer ausfallen als die über die WLF-Gleichung berechneten. Eine gewisse Ungenauigkeit der beiden Methoden ist darauf zurückzuführen, dass diese lediglich auf drei, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten, DMA-Messungen basieren. Gerade bei Erstellung eines Fits, der auf lediglich drei Datenpunkten basiert, dürfte sich eine recht hohe Ungenauigkeit einstellen. Durch Verwendung von mehr Messungen bei weiteren Temperaturen, sollte sich dieser Unterschied verringern. Für die qualitative Aussagekraft der Messungen über die weitere Vorgehensweise ist diese Genauigkeit jedoch ausreichend.

In Abbildung 4.12 ist der Verlauf des *tan*  $\delta$  im Temperatursweep von IIR 1 zu sehen. Die über die WLF-Gleichung berechneten, den Impaktfrequenzen zugehörenden Temperaturen, sind in der Auftragung markiert.



Abbildung 4.12: Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 1) gemessen bei f= 1 Hz: Verlauf des tan  $\delta$ . Den Impaktfrequenzen zugehörige Temperaturen sind markiert.

Es ist zu sehen, dass *tan*  $\delta$  im Bereich der auftretenden Impaktfrequenzen nahe dem Maximum ist und selbst bei Projektilgeschwindigkeiten  $v_0$  von 1000 m/s noch bei 0.719 und damit bei

86 % der maximalen Dämpfung liegt. Laut FRANKOVICH<sup>[55]</sup> gelten Materialien mit einem *tan*  $\delta$ über 0.300 als gut geeignet für dämpfende Anwendungen. Der verwendete Butylkautschuk besitzt eine deutlich höhere Dämpfung und sollte damit sehr gut als Zwischenschicht zum Schutz vor kleinkalibrigen Projektilen geeignet sein.

Im Folgenden ist es das Ziel herauszufinden, inwieweit die Rezeptur angepasst werden kann, um anschließend ein möglichst breites Spektrum der Eigenschaften – Glasübergangstemperatur  $T_g$ , Härte *ShA* und Verlustfaktor *tan*  $\delta$  – abzudecken, auf deren Basis ballistische Experimente durchgeführt werden können.
## 4.5 Einfluss der Formulierung auf Materialeigenschaften

Ein notwendiger Schritt, um den Einfluss von Glasübergang, Härte und Dämpfung des Elastomers auf dessen ballistische Schutzwirkung untersuchen zu können, ist, eine genaue Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den einzelnen Formulierungsbestandteilen und deren Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften zu erlangen. Hierzu wird eine Butylkautschuk-Formulierung mithilfe des Verfahrens der Statistischen Versuchsplanung (*design of experiments*, DoE) untersucht.

Gemäß der Hypothese, dass vor allem der Glasübergang, die Dämpfung und die Härte des Materials Einfluss auf die ballistische Schutzwirkung ausüben, werden Formulierungsbestandteile untersucht, durch deren Variation diese Eigenschaften gesteuert werden können. Mithilfe der Statistische Versuchsplanung kann der Einfluss der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkung untereinander quantifiziert und somit die resultierenden Eigenschaften einer jeden beliebigen Formulierung, deren Zusammensetzung innerhalb des untersuchten Bereichs der Parameter liegt, vorhergesagt werden.

Als Basis wird erneut die im vorigen Kapitel verwendete Standardformulierung von Butylkautschuk herangezogen. Variiert werden Rußanteil, Rußtyp, Ölanteil, Schwefelanteil und Beschleunigeranteil. Mit steigender Anzahl der untersuchten Parameter steigt auch die Anzahl der erforderlichen Versuche immens an, sodass bei sieben gewählten Parametern insgesamt 128 Formulierungen notwendig wären.

Durch Aufteilung der Parameter auf zwei Versuchsreihen, bei der Parameter getrennt werden, die voraussichtlich keine Wechselwirkung miteinander zeigen, kann die Anzahl der Versuche drastisch reduziert werden. Insgesamt sind so lediglich 12 Formulierungen notwendig.

Es werden jeweils Minimal- und Maximalwerte für die einzelnen Parameter gewählt. Diese orientieren sich an den in der Literatur bezeichneten Grenzen der üblichen Mengen der jeweiligen Parameter.<sup>[25]</sup> Die Einarbeitung von Ruß in Butylkautschuk, bei Mengen über 80 phr, gestaltet sich während des Mischprozesses beispielsweise als schwierig, wohingegen Formulierungen mit weniger als 20 phr in späteren Prozessschritten, wie dem Walzen, kaum verarbeitet werden können. Für die Ölmenge werden 5 phr und 20 phr als Grenzwerte verwendet. Durch einen Minimalwert von 5 phr wird sichergestellt, dass auch hohe Rußmengen noch in die Mischung eingearbeitet werden können. 20 phr stellt für herkömmliche, kommerzielle Formulierungen einen hohen Wert dar und wird daher als Maximum gewählt.

Die Versuchsreihe IIR 3 untersucht den Einfluss der Füllstoffe, also des Rußanteils, Rußtyps und Ölanteils. Als Rußtypen werden N550 und N115, also ein Ruß mit mittlerer Partikelgröße und ein Ruß mit sehr kleiner Partikelgröße, verwendet. Die gewählten Minimal- und Maximalwerte der Versuchsreihe sind in Tabelle 4.5 zu sehen.

	Öl [phr]	Ruß Gesamt [phr]	Rußtyp [-]
Min. (-1)	5	20	0 % CB N115 100 % CB N550
Max. (+1)	20	80	100 % CB N115 0 % CB N550

Tabelle 4.5: Minimal- und Maximalwerte der Formulierungen der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl). Um alle Kombinationen abzudecken, sind 8 Formulierungen notwendig.

Anschließend werden für jede Formulierung die zugehörigen zu untersuchenden Materialeigenschaften ermittelt. Die Härte wird mittels Shore A-Härtemessung ermittelt, der Verlustfaktor *tan*  $\delta$  und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  werden über DMA-Messungen erhalten. Die Glasübergangstemperatur wird aus dem Maximum des *tan*  $\delta$  Peaks bestimmt. Die Formulierungen und ihre jeweiligen Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.6 und Tabelle 4.8 zu sehen.

Öl [phr]	Ruß Gesamt [phr]	CB N550 [-]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>Τ<sub>g</sub></i> [°C]	<i>tan</i> δ [-]
5	20	100 %	37	-36	1.270
5	20	0 %	37	-34	1.088
5	80	100 %	67	-39	0.416
5	80	0 %	70	-38	0.325
20	20	100 %	31	-40	1.316
20	20	0 %	30	-37	1.251
20	80	100 %	55	-46	0.559
20	80	0 %	55	-40	0.410

Tabelle 4.6: Formulierungen und Materialeigenschaften der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl).

Versuchsreihe IIR 4 befasst sich mit dem Einfluss des Beschleunigungssystems in Form des Schwefel- und des Beschleunigeranteils. Die gewählten Minimal- und Maximalwerte sind in Tabelle 4.7 zu sehen.

Tabelle 4.7: Minimal- und Maximalwerte der Formulierungen der Versuchsreihe IIR 4 (Schwefel und Beschleuniger). Um alle Kombinationen abzudecken, sind 4 Formulierungen notwendig.

	Schwefel [phr]	Beschleuniger [phr]
Min. (-1)	0.5	0.5
Max. (+1)	2.0	2.0

Auch hier werden dieselben Materialeigenschaften wie bei Versuchsreihe IIR 3 bestimmt. Die einzelnen Formulierungen und die jeweiligen Materialeigenschaften sind in Tabelle 4.8 zu sehen.

Tabelle 4.8: Formulierungen und Materialeigenschaften der Versuchsreihe IIR 4 (Schwefel und Beschleuniger).

Schwefel [phr]	Beschleuniger [phr]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>Τ<sub>g</sub></i> [°C]	<i>tan</i> δ [-]
0.5	0.5	38	-40	0.801
0.5	2.0	49	-42	0.784
2.0	0.5	44	-40	0.841
2.0	2.0	50	-38	0.750

Mit diesen Messwerten ist es möglich, die Einflussfaktoren der Parameter und deren Wechselwirkung zu berechnen (siehe Kapitel 2.3). Durch Einsetzen dieser Einflussfaktoren in Gleichung 2.23 können die Materialeigenschaften für jede Formulierung, bei der die gewählten Parameter innerhalb des untersuchten Bereichs liegen, unter Annahme eines linearen Verlaufs vorhergesagt werden. Im Falle des zweifaktoriellen Systems (Schwefel und Beschleuniger) entfallen alle Terme, die Parameter C enthalten. Die so erhaltenen Einflussfaktoren und Wechselwirkungen der einzelnen Parameter für die drei untersuchten Messgrößen sind in Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 zu sehen.

Tabelle 4.9: Einflussfaktoren und Wechselwirkungen der Formulierungsparameter für die drei untersuchten Messgrößen bei Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl). A: Öl, B: Ruß gesamt, C: Anteil CB N550 am Gesamtrußanteil

	ÿ	<b>E</b> <sub>A</sub>	E <sub>B</sub>	Ec	<b>E</b> <sub>AB</sub>	<b>E</b> <sub>AC</sub>	<b>E</b> BC	<b>E</b> <sub>ABC</sub>
ShA	47.75	-5.00	14.00	0.25	-1.75	-0.50	0.50	-0.25
<b>T</b> g	-38.64	-2	-2	1.5	-0.25	0.75	0.25	0.5
tan δ	0.829	0.055	-0.402	-0.061	0.002	0.007	0.001	-0.022

Tabelle 4.10: Einflussfaktoren und Wechselwirkungen der Formulierungsparameter für die drei untersuchten Messgrößen bei Versuchsreihe IIR 3 (Schwefel und Beschleuniger). A: Schwefel, B. Beschleuniger

	ÿ	<b>E</b> <sub>A</sub>	E <sub>B</sub>	<b>E</b> <sub>AB</sub>
ShA	-45.25	1.75	4.25	-1.25
Tg	-40	1	0	1
tan δ	0.794	0.002	-0.027	-0.019

Es ist anzumerken, dass die gewählten Parameter zur Aufstellung des Modells als normierte Parameter von -1 (Minimalwert) und +1 (Maximalwert) Einsatz finden. Sollen die Eigenschaften einer beliebigen Formulierung vorhergesagt werden, müssen deren Formulierungsparameter zunächst nach Gleichung 2.24 normiert werden. Die hierfür notwendigen Geradensteigung *m* und *y*-Achsenabschnitte *c* sind in Tabelle 4.11 gelistet.

Tabelle 4.11: Geradensteigung und y-Achsenabschnitte zur Normierung der Formulierungsparameter.

Parameter	т	с
Öl	0.133	-1.667
Ruß Gesamt	0.033	1.667
CB N550	-2.000	1.000
Schwefel	1.333	-1.667
Beschleuniger	1.333	-1.667

Zur Validierung des Modells werden für beide Versuchsreihen weitere Formulierungen hergestellt, wobei randomisierte Parameter innerhalb des Gültigkeitsbereichs gewählt werden. In allen Fällen stimmt der über das DoE-Modell vorhergesagte Wert mit dem experimentell bestimmten Wert im Rahmen des Fehlers überein (Tabelle 4.12 und Tabelle 4.13).

F	Formulierung Experimentell			D	oE-Mode	ell i		
Öl [phr]	Ruß [phr]	CB N550 [-]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>Т<sub>g</sub></i> [°С]	tan δ [-]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>Т<sub>g</sub></i> [°С]	<i>tan</i> δ [-]
16	38	24 %	39	-40	0.888	40	-38	0.987
12.5	25	50 %	46	-41	0.751	48	-39	0.829
12	72	24 %	56	-42	0.481	59	-39	0.500

Tabelle 4.12: Validierung des DoE-Modells der Versuchsreihe IIR 3 (Ruß und Öl).

Tabelle 4.13: Validierung des DoE-Modells der Versuchsreihe IIR 4 (Schwefel und Beschleuniger).

Formulierung		Experimentell			DoE-Modell		
Schwefel [phr]	Beschleuniger [phr]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>T<sub>g</sub></i> [°C]	<i>tan</i> δ [-]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>T<sub>g</sub></i> [°C]	<i>tan</i> δ [-]
0.7	1.4	46	-39	0.781	45	-41	0.790
1.25	1.25	45	-39	0.785	45	-40	0.794

Durch Auftragung von Gleichung 2.23 mit den berechneten Einflussfaktoren können die jeweiligen Abhängigkeiten der resultierenden Eigenschaften von den Formulierungsparametern in Form von Konturplots dargestellt werden. In Abbildung 4.13 ist die Abhängigkeit der Härte von den Parametern dargestellt. Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Abbildung 4.15 behandelt den Verlustfaktor *tan*  $\delta$ .



Abbildung 4.13: Konturplots der Abhängigkeit der Shore A-Härte ShA von den Formulierungsparametern.

Wie schon anhand der Einflussfaktoren (Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10) sichtbar wird, zeigt sich der größte Einfluss auf die Härte in Form des Rußanteils. Allein durch Variation des Rußanteils kann für den untersuchten Bereich ein Härtebereich von etwa 40 °ShA bis 70 °ShA abgedeckt werden. Der Rußtyp hingegen spielt für die resultierende Härte keine Rolle. Eine leichte Abhängigkeit zeigt sich zudem von der Menge des eingesetzten Öls, da dieses als Weichmacher

ebenfalls die Härte reguliert. Auch das Vernetzungssystem übt leichten Einfluss auf die Härte aus. Mit steigendem Anteil von Schwefel und Beschleuniger steigt die Härte an, da hierdurch eine höhere Vernetzungsdichte erzielt werden kann.



Abbildung 4.14: Konturplots der Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> von den Formulierungsparametern.

Die Glasübergangstemperatur kann durch keine der Formulierungsparameter signifikant variiert werden. Die Lage des Glasübergangs kann in allen Fällen maximal um wenige Grad verschoben werden, sodass hier lediglich eine Temperaturdifferenz von 7 °C abgedeckt werden kann. Eine Untersuchung des Einflusses der Glasübergangstemperatur auf die ballistischen Eigenschaften ist demnach allein mit Butylkautschuk nicht möglich und es empfiehlt sich hier, verschiedene Elastomere zu verwenden, um Materialen mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen zu untersuchen.



Abbildung 4.15: Konturplots der Abhängigkeit des Verlustfaktors  $tan \delta$  von den Formulierungsparametern.

Ein stärkerer Einfluss ist hingegen bei Betrachtung des Verlustfaktors beziehungsweise der Dämpfung erkennbar. Wie schon bei der Härte ist für Öl, Rußtyp und Beschleunigersystem lediglich eine sehr geringe Abhängigkeit zu beobachten, diese ist allerdings für den Rußanteil umso größer – je mehr Ruß enthalten ist, desto geringer wird die Dämpfung des Materials. Für gewöhnlich nimmt die Dämpfung eines Elastomers mit steigendem Rußanteil zu<sup>[25]</sup>. Im Fall von Butylkautschuk ist die Dämpfung des ungefüllten Elastomers allerdings bereits so hoch, dass diese durch den Einsatz von Ruß lediglich verschlechtert werden kann. Der leichte Anstieg der Dämpfung durch Verwendung des Rußtyps N550 kann damit erklärt werden, dass durch die größeren Partikel bei N550 mehr Reibung im Material verursacht wird.

## 4.6 Validierung des impaktinduzierten Glasübergangs

Um die Theorie des impaktinduzierten Glasübergangs zu überprüfen und die in Kapitel 4.4 erhaltenen Ergebnisse zu verifizieren, werden ballistische Experimente durchgeführt. Im Fokus steht die Beobachtung der Reaktion der Elastomerschicht auf den ballistischen Impakt. Da dies bei Verwendung vollständiger Stahl-Elastomer-Aluminium-Panzerungsplatten nur schwer möglich wäre, da lediglich die Stahl-Frontplatte und nicht die dahinterliegende Elastomerschicht beobachtet werden kann, werden stattdessen elastomerbeschichtete Aluminium-Platten untersucht. Das Vorgehen zur Herstellung ist in Kapitel 6.3.4.2 beschrieben.

Es wird Konfiguration unter Verwendung von Butylkautschuk, dessen eine Glasübergangstemperatur laut den vorigen Ergebnissen im für die Ballistik idealen Bereich liegen sollte, untersucht. Daneben werden außerdem als Vergleichswerte zwei Konfigurationen mit weiteren Elastomeren betrachtet, deren Glasübergangstemperaturen stark hiervon abweichen (Tabelle 4.14). Damit soll verifiziert werden, dass die optimale Lage des Glasübergangs das Materialverhalten beim ballistischen Impakt signifikant beeinflusst. Hierbei handelt es sich einerseits um einen Styrol-Butadien-Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g = -19$  °C und andererseits um einen Blend aus Butadienkautschuk und Naturkautschuk im Verhältnis 9:1 mit einer Glasübergangstemperatur von etwa -100 °C. Die Zugabe einer geringen Menge Naturkautschuk erfolgt zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Butadienkautschuks.<sup>[25]</sup>

Tabelle 4.14:	Für die Schussversuche zur	Untersuchung des	Impaktverhaltens	verwendete Elastomere.
---------------	----------------------------	------------------	------------------	------------------------

Elastomer	<i>Т<sub>g</sub></i> [°С]
BR/NR (9:1)	-100 °C
IIR	-42 °C
SBR	-19 °C

Das Impaktverhalten der Elastomerschicht wird mithilfe einer Ultrahochgeschwindigkeitskamera bei einer Bildrate von 250000 Bildern pro Sekunde beobachtet. Zunächst wird der Beschuss mit einem herkömmlichen Projektil (M352, Abbildung 6.3) durchgeführt. Die Aufnahmen dieses Versuchs sind in Abbildung 4.16 zu sehen.



Abbildung 4.16: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der mit Projektil M352 beschossenen, mit Butylkautschuk beschichteten Aluminiumplatte. Die Aufnahmen erfolgten 0, 32, 64, 128 und 404 µs nach Messungsbeginn. Die schematisch eingefärbte Fläche der ersten Aufnahme markiert die Elastomer- und Aluminiumschicht.

Das Verhalten der Elastomerschicht kann über diesen Versuch nur ungenügend beobachtet werden. Grund dafür ist die, der Projektilform verschuldete, sehr geringe Aufprallfläche des Projektils. Vergleichbar mit einem Turmspringer, der auf eine Wasseroberfläche trifft, verursacht das spitze Projektil nur eine sehr geringe Verdrängung des Materials. Um das Verhalten besser beobachten zu können, wird der Versuch daher wiederholt. Anstelle des Projektils M352 wird stattdessen das stumpfe Projektil 7.62 FSP (Fragmentsimulierendes Projektil, Abbildung 6.4) verwendet, das aufgrund der deutlich größeren Aufprallfläche eine stärkere Verdrängung des Elastomers bewirken sollte. Das Impaktverhalten der drei Konfigurationen mit Butylkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk und Butadienkautschuk/ Naturkautschuk ist in Abbildung 4.17 zu sehen.



Abbildung 4.17: Hochgeschwindigkeitsaufnahmen der mit Projektil 7.62 FSP beschossenen, elastomerbeschichteten Aluminiumplatte (a: BR/NR, b: IIR, c: SBR; die entsprechenden Formulierungen sind in Kapitel 6.3.1.2 aufgelistet). Die Aufnahmen erfolgten 0, 32, 64, 128 und 404 µs nach Messungsbeginn. Die schematisch eingefärbten Flächen der ersten Aufnahmen markieren die Elastomer- und Aluminiumschicht.

Der Einsatz des stumpfen Projektils zeigt den gewünschten Effekt: Das Impaktverhalten der Elastomerschicht kann sehr gut beobachtet werden. Die Konfiguration unter Einsatz von Butadienkautschuk/Naturkautschuk (Abbildung 4.17a) zeigt während des Impakts sehr duktiles Verhalten. Es ist die starke Ausbildung einer Wölbung nach außen beobachtbar. Das Elastomer ist demnach noch oberhalb des Glasübergangs und damit im elastischen Bereich. Die Glasübergangsfrequenz liegt somit oberhalb der beim Impakt induzierten Frequenzen. Dies ist so zu erwarten, da die Glasübergangstemperatur des Materials deutlich unter der, über die DMA-Messungen ermittelten, idealen Glasübergangstemperatur liegt.

Die andere, als oberer Extremwert der Glasübergangstemperatur, gewählte Konfiguration, unter Einsatz von Styrol-Butadien-Kautschuk (Abbildung 4.17c), zeigt ein gänzlich unterschiedliches Verhalten. Hier ist kaum ein duktiles Ausbilden einer Wölbung zu sehen. Stattdessen ist eine Zersplitterung beobachtbar, die darauf hindeutet, dass das Material glasartig erstarrt ist und damit spröde reagiert. Die viel höhere Glasübergangstemperatur Tg = -19 °C hat zur Folge, dass der Glasübergang tatsächlich durch den Impakt ausgelöst wird. Die Glasübergangsfrequenz liegt unterhalb der beim Impakt induzierten Frequenzen und das Material ist nicht fähig, der Belastung zu folgen.

Die Butylkautschuk enthaltende Konfiguration (Abbildung 4.17b) ist hinsichtlich ihres Verhaltens näher beim Verhalten des Styrol-Butadien-Kautschuks einzuordnen, allerdings ist auch hier eine leichte Wölbungsausbildung festzustellen. Es findet demnach eine Kombination aus sprödem und duktilem Materialversagen statt. Genau wie Thermoplasten zeigen Elastomere einen breiten Glasübergang, der auf der Inhomogenität der Polymerketten beruht. Die Ursache ist hierbei allerdings weniger in der Polydispersität der Polymerketten, als eher in einer Verteilung der Netzwerkdichte, also der mittleren Kettensegmentlänge zwischen zwei Vernetzungspunkten, sowie der allgemeinen Längenverteilung der Kettensegmente zu sehen. Hieraus resultiert eine Verteilung der Kettenbeweglichkeit, sodass einige Segmente, durch die beim Impakt induzierten Frequenzen, bereits glasartig erstarren, während andere weiterhin beweglich sind und noch duktil auf die Belastung reagieren können. Dies war bei den anderen als Extremwert gewählten Konfigurationen nicht der Fall, da alle Kettensegmente trotz ihrer Glasübergang außerhalb der Impaktfrequenzen Dispersität einen aufweisen. Da Butylkautschuk, wie mithilfe der DMA-Messungen vorhergesagt, genau in diesem Bereich den Glasübergang hat, ist ein gemischtes Verhalten zu beobachten.

## 4.7 Bestimmung der Energieabsorption

Um zu überprüfen, dass das Phänomen des impaktinduzierten Glasübergangs nicht nur auftritt, sondern dass dieses ebenfalls die ballistische Wirksamkeit der Panzerung positiv beeinflusst, werden weitere Schussversuche durchgeführt. Hierbei steht die Energieabsorption der vollständigen Stahl-Elastomer-Aluminium-Panzerung im Fokus, wobei als Zwischenschicht erneut die drei Elastomere aus den vorigen Versuchen (IIR, SBR, BR/NR) Einsatz finden. Es ist anzumerken, dass alle drei Elastomer-Formulierungen derart gestaltet sind, dass sie die gleiche Shore-Härte von ShA = 50 °ShA aufweisen, um eine Beeinflussung durch die Härte ausschließen zu können. Eine Konfiguration ohne eine Elastomer-Zwischenschicht, die demnach ausschließlich aus einer Stahl-Front- und einer Aluminium-Rückplatte besteht, wird als Referenzkonfiguration verwendet.

Der Beschuss wird mit dem ursprünglich verwendeten Projektil M352 bei einer Geschwindigkeit von 600 m/s durchgeführt. Über eine Laserschranke und Röntgenblitz-Fotographie können die Projektilgeschwindigkeit unmittelbar vor dem Impakt  $v_0$  und die Restgeschwindigkeit des Projektils nach dem Durchschlag  $v_R$  ermittelt werden. Mithilfe von Gleichung 4.12 kann aus diesen Geschwindigkeiten die kinetische Energie E<sub>kin</sub> des Projektils vor und nach dem Durchschlag bestimmt werden. Die Masse des Projektils m beträgt für das Projektil M352 4.6 g. In Abbildung 4.18 ist eine solche Röntgenblitzaufnahme zu sehen.

 $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ 

Aus dem Verhältnis der beiden kinetischen Energien  $E_{kin,0}$  und  $E_{kin,R}$  wird die Energieabsorption *A* nach Gleichung 4.12 berechnet. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.19 und Tabelle 4.15 dargestellt. Die zweite y-Achse zeigt die relative Verbesserung der Energieabsorption *A* gegenüber der Energieabsorption der Referenzkonfiguration  $A_{ref}$ . Die

4.12

einzelnen zur Berechnung verwendeten Messwerte sind im Anhang in Tabelle 8.2 zu finden. Es werden lediglich Ergebnisse zur Berechnung herangezogen, deren Projektilgeschwindigkeit im Bereich 600 m/s  $\pm$  20 m/s liegt, da die Werte aufgrund der Ausreißer sonst eine zu große Streuung aufweisen.



$$A = 1 - \frac{E_{kin,R}}{E_{kin,0}}$$

$$4.13$$

Abbildung 4.19: Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung verschiedener Elastomere.

Tabelle 4.15: Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung verschiedener Elastomere.

Konfiguration	<i>Τ<sub>g</sub></i> [°C]	A [-]	Verbesserung zu Ref. [-]
Referenz	-	68.2 % ± 2.6 %	-
BR/NR	-100	69.3 % ± 0.3 %	1.6 %
IIR	-42	74.5 % ± 3.1 %	9.1 %
SBR	-19	69.6 % ± 2.2 %	2.0 %

Der Einsatz einer Elastomer-Zwischenschicht führt in allen Fällen zu einer Verbesserung der Energieabsorption. Die Konfiguration unter Nutzung von Butylkautschuk zeigt hierbei die besten Resultate. Allerdings ist eine große Streuung der Messwerte erkennbar, die die Interpretation der Ergebnisse erschwert. Eine mögliche Ursache für die Streuung der Messergebnisse kann die Tatsache sein, dass die einzelnen Projektile mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten auf die Probekörper aufgetroffen sind. Diese Streuung liegt in der Natur des Experiments und wird von vielen Faktoren, wie zum Beispiel der Triebladungsmenge des Projektils, beeinflusst.

In Abbildung 4.20 ist die Energieabsorption A in Abhängigkeit der jeweiligen Projektilgeschwindigkeit  $v_0$  zu sehen.



Abbildung 4.20: Energieabsorption A in Abhängigkeit der Projektilgeschwindigkeit va

Es fällt auf, dass die Energieabsorption stark von der Projektilgeschwindigkeit abhängt, wodurch die große Streuung erklärt werden kann. Sie scheint außerdem im betrachteten Bereich einem linearen Zusammenhang zu folgen. Die Energieabsorption der Konfigurationen mit Butylkautschuk ist in allen Fällen besser als die der anderen Konfigurationen. Hier ist demnach ein erster Beweis zu sehen, dass der vorhergesagte impaktinduzierte Glasübergang einen positiven Effekt auf die ballistische Wirksamkeit des Elastomers ausübt.

Für geringe Unterschiede der Projektilgeschwindigkeiten kann vereinfacht ein linearer Zusammenhang angenommen werden. Für alle weiteren Betrachtungen wird daher die nach Gleichung 4.14 auf eine Projektilgeschwindigkeit von 600 m/s normierte Energieabsorption  $A_{600}$  verwendet, die auf einem empirischen linearen Fit über die in Abbildung 2.20 gezeigten Daten basiert. Es werden alle Ergebnisse von Schüssen im Bereich 600 m/s ± 40 m/s verwendet, um zu große Abweichungen von der Linearität des

Zusammenhangs auszuschließen. Die so erhaltenen normierten Ergebnisse sind in Abbildung 4.21 und Tabelle 4.16 zu sehen.



Abbildung 4.21: Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung verschiedener Elastomere.

Konfiguration	<i>Τ<sub>g</sub></i> [°C]	A <sub>600</sub> [-]	Verbesserung zu Ref. [-]
Referenz	-	68.2 % ± 0.5 %	-
BR/NR	-100	67.6 % ± 0.7 %	-0.8 %
IIR	-42	73.0 % ± 1.0 %	7.0 %
SBR	-19	69.8 % ± 1.0 %	2.4 %

Tabelle 4.16: Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung verschiedener Elastomere.

Nach Normierung der Werte sind die Unterschiede eindeutiger erkennbar. Die Konfigurationen unter Einsatz von Butadienkautschuk/Naturkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk sind nur geringfügig besser als die Referenzkonfigurationen. Eine deutliche Verbesserung ist hingegen bei Verwendung von Butylkautschuk zu sehen. Hier kann die Energieabsorption um 7 % im Verhältnis zur Referenzkonfiguration gesteigert werden. Da alle drei Elastomere eine Härte von 50 °ShA aufweisen, kann der Unterschied zwischen den Konfigurationen ausschließlich auf die beim Butylkautschuk maximierte Dämpfung aufgrund des impaktinduzierten Glasübergangs zurückgeführt werden.

### 4.8 Einfluss von Härte und Dämpfung auf die ballistische Schutzwirkung

Neben dem Einfluss der Lage des Glasübergangs sollen weiterhin der Einfluss von Härte und Dämpfung auf die ballistische Wirksamkeit näher betrachtet werden. Hierfür werden fünf verschiedene Butylkautschuk-Formulierungen untersucht, die sich in Härte und Dämpfung im Maximum des Glasübergangs unterscheiden. In Kapitel 4.5 ist der Zusammenhang zwischen einzelnen Mischungsbestandteilen und den resultierenden Materialeigenschaften untersucht worden. Härte und Dämpfung können auf zahlreichen Wegen, jedoch nicht unabhängig voneinander variiert werden.

Für Butylkautschuk zeigt sich eine gegenläufige Abhängigkeit der beiden Größen von allen Parametern. Wird die Härte erhöht, so verringert sich gleichzeitig die Dämpfung des Materials. Da zudem die Abhängigkeit der beiden Größen bei Variation des Füllstoffgehalts am größten ist, wird zugunsten der Einfachheit und zur Minimierung potenzieller Störeinflüsse lediglich der Rußgehalt der Formulierungen variiert. In allen anderen Belangen ist die Zusammensetzung äquivalent der in den vorigen Versuchen verwendeten Butylkautschuk-Formulierung, wobei die Formulierung mit 50 phr Ruß dieser exakt entspricht. Als Referenz wird abermals die Konfiguration bestehend aus einer Stahl-Frontplatte und einer Aluminium-Rückplatte verwendet. Die Ergebnisse der ballistischen Experimente sind in Abbildung 4.22 und Tabelle 4.17 dargestellt.



Abbildung 4.22: Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Variation von Härte und Dämpfung.

Tabelle 4.17: Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Variation von Härte und Dämpfung.

Rußgehalt [phr]	<i>ShA</i> [°ShA]	<i>tan</i> δ [-]	А <sub>600</sub> [-]	Verbesserung zu Ref. [-]
Referenz	-		68.2 % ± 0.5 %	-
20	36	1.26	69.9 % ± 1.0 %	2.5 %
35	42	1.06	70.7 % ± 0.6 %	3.7 %
50	59	0.83	73.0 % ± 1.0 %	7.0 %
65	57	0.64	73.1 % ± 0.7 %	7.2 %
80	64	0.41	72.8 % ± 1.0 %	6.8 %

Die Energieabsorption durchläuft mit steigendem Rußanteil ein Maximum. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass sowohl eine hohe Härte als auch eine hohe Dämpfung einen positiven Effekt auf die ballistische Schutzwirkung der Panzerung ausüben. Da Härte und Dämpfung, wie bereits erwähnt, gegenläufige Abhängigkeiten vom Rußanteil zeigen, ist dieses Verhalten zu erwarten. Für geringe Rußanteile, und damit einhergehend geringe Härten, ist nur eine geringe Verbesserung im Vergleich zur Referenzkonfiguration zu sehen.

Das Elastomer kann die dämpfende Wirkung aufgrund seiner geringen Härte nicht vollständig entfalten, da die Schockwelle des Impakts nahezu nicht von der Elastomerschicht aufgenommen wird. Die Änderung der Glasübergangstemperatur durch Variation des Rußes ist, wie in Kapitel 4.4 gezeigt, nur sehr gering. Der Unterschied der Glasübergangstemperatur zwischen einer Formulierung mit 20 phr und 80 phr Ruß beträgt lediglich wenige Grad Celsius. Aus diesem Grund wird angenommen, dass der Verschiebung des Glasübergangs hier keine signifikante Rolle zukommt.

In Abbildung 4.23 und Abbildung 4.24 ist der Verlauf der Speicher- und Verlustmoduln  $E^{*}$  und  $E^{*}$  während des Temperatursweeps von Butylkautschuk dargestellt. Die Dämpfung einer Butylkautschuk-Formulierung mit 20 phr Ruß ist gemäß Tabelle 4.17 zwar höher, allerdings ist aus den Auftragungen der beiden Moduln ersichtlich, dass diese deutlich unter den Moduln einer Formulierung mit 80 phr Ruß liegen. Das Maß der Energie, die bei Deformation des Elastomers gedämpft werden kann, ist deutlich geringer.



Abbildung 4.23: Temperatursweep von Butylkautschuk mit 20 und 80 phr Ruß. Verlauf des Speichermoduls *E*<sup>'</sup>. Der für die Ballistik relevante Temperaturbereich ist markiert.



Abbildung 4.24: Temperatursweep von Butylkautschuk mit 20 und 80 phr Ruß. Verlauf des Speichermoduls E". Der für die Ballistik relevante Temperaturbereich ist markiert.

Anhand dieser Informationen kann der Rückschluss gezogen werden, dass zur Optimierung der Energieabsorption des Elastomers sowohl Dämpfung als auch Härte eine Rolle spielen und ein Mittelmaß hier die besten Resultate erzielt.

## 4.9 Übertragung der Erkenntnisse zu IIR auf SBR

Die vorangegangenen Versuchskonzeptionen setzen voraus, dass neben Härte, Dämpfung und Glasübergang keine weiteren Eigenschaften einen Einfluss auf die ballistische Wirksamkeit der Elastomerzwischenschicht ausüben. Hierbei handelt es sich lediglich um eine Hypothese und es ist vorstellbar, dass auch andere, nicht bedachte Eigenschaften, diese beeinflussen können. Gerade aufgrund der Tatsache, dass alle drei verwendeten Elastomere auf unterschiedlichen Polymeren basieren, könnte es hier zu Fehlinterpretationen kommen.

Um dies vollständig auszuschließen, werden die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Energieabsorption von der Lage des Glasübergangs wiederholt. Der Fokus liegt darauf, alle zu untersuchenden Größen mit Formulierungen desselben Basis-Polymers abzubilden. Die Wahl fällt hierbei auf Styrol-Butadien-Kautschuk. Da es sich bei diesem um ein statistisches Copolymer aus den beiden Monomereinheiten Styrol und Butadien handelt, lässt sich die Glasübergangstemperatur des resultierenden Elastomers über das Verhältnis des Styrol- und Butadienanteils steuern.

Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Polymersynthese liegt, findet die Variation des Glasübergangs durch Herstellung von Blends aus zwei kommerziell erhältlichen SBR-Typen statt. Um hier einen möglichst großen Bereich der Glasübergangstemperatur abdecken zu können, werden SBR-Typen mit einer möglichst weit auseinander liegenden Glasübergangstemperatur gewählt. Die Wahl fällt auf den bereits in den vorigen Versuchen verwendeten Typ SBR 2382. Dieser besitzt bei einem Styrol-Anteil von 40 % eine Glasübergangstemperatur von  $T_g = -19$  °C. Der zweite SBR-Typ ist Buna SL 4525-0 mit einem Styrolanteil von 25 % und einer Glasübergangstemperatur von  $T_g = -37$  °C. Da sich beide Elastomere, wie angesprochen, lediglich im Verhältnis des Styrol- und Butadienanteils unterscheiden, sollte hier eine gute Mischbarkeit der beiden Kautschuke in allen Zusammensetzungen gewährleistet sein, die für die Ausbildung eines einzelnen Glasübergangstemparatur seine gene Sterne Ster

### 4.9.1 Mischbarkeit der SBR-Typen

Der erste Schritt, bevor entsprechende Formulierungen entwickelt werden können, ist die Sicherstellung, dass die beiden verwendeten SBR-Typen in allen Zusammensetzungen miteinander mischbar sind. Hierzu werden Formulierungen mit verschiedenen Verhältnissen der beiden SBR-Typen hergestellt und deren Glasübergang mittels DSC überprüft (Abbildung 4.25). Die restliche Zusammensetzung der Formulierung entspricht der in vorigen Versuchen verwendeten Zusammensetzung von Styrol-Butadien-Kautschuk. Die über DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sind in Tabelle 4.18 zu sehen.



Abbildung 4.25: DSC-Kurven der SBR-Blends.

Tabelle 4.18: Zusammensetzung der SBR-Blends und deren über DSC ermittelten Glasübergangstemperaturen.

SBR 2382 [phr]	SL 4525-0 [phr]	<i>T<sub>g</sub></i> [°C]
0	100	-60
14	86	-55
50	50	-45
86	14	-31
100	0	-28

Es ist anzumerken, dass die Glasübergangstemperaturen deutlich von den zuvor angegebenen abweichen. Diese beziehen sich auf über das Maximum des tan  $\delta$  Peaks einer DMA-Messung bestimmte Temperaturen. Es ist hinlänglich bekannt, dass die Glasübergangstemperatur keine feste Materialkonstante, wie beispielsweise die Schmelztemperatur, darstellt, sondern dass diese vor allem von der angewandten Messmethode und den Messparametern abhängt. Daher ist zu erwarten, dass Glasübergangstemperaturen, die bei einer DSC-Messung mit einer Heizrate von 10 K/min ermittelt werden von solchen abweichen, die über eine DMA-Messung mit einer Heizrate von 1 K/min aus dem tan  $\delta$  Peaks erhalten werden. Da es bei den durchgeführten Messungen nicht darum geht, ein quantitatives, mit anderen Glasübergangstemperaturen vergleichbares, Ergebnis zu erhalten, sondern lediglich eine qualitative Aussage darüber zu treffen ist, ob der SBR-Blend eine definierte oder mehrere Glasübergänge aufweist, ist dies jedoch vollkommen ausreichend.

In allen Fällen ist lediglich ein einzelner Glasübergang zu sehen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass beide Polymere vollständig mischbar sind und erfolgreich zusammen vulkanisiert werden können. Die resultierende Glasübergangstemperatur  $T_g$  einer Formulierung kann deshalb mithilfe der FOX-Gleichung (Gleichung 4.15) aus den Glasübergangstemperaturen  $T_{g,SBR\ 2382}$  und  $T_{g,SL\ 4525-0}$  und den jeweiligen Massenanteilen  $w_{SBR\ 2382}$  und  $w_{SL\ 4525-0}$  der beiden reinen SBR-Typen berechnet werden.

$$T_g = w_{SBR\ 2382} \cdot T_{g,SBR\ 2382} + w_{SL\ 4525-0} \cdot T_{g,SL\ 4525-0}$$
4.15

#### 4.9.2 Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften von SBR

Bevor die SBR-Blends ballistisch untersucht werden können, gilt es, genau wie bei den Untersuchungen zu Butylkautschuk, den Zusammenhang zwischen Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften zu ermitteln. Da sich die untersuchten Elastomere lediglich aufgrund ihres Styrolanteils unterscheiden und dieser Unterschied im Grenzfall mit 24 % und 40 % recht gering ist, wird vereinfachend angenommen, dass beide SBR-Typen einen vergleichbaren Zusammenhang zeigen. Die Analyse erfolgt daher mit lediglich einer Formulierung, die zu je 50 % aus den beiden SBR-Typen besteht. Anders als in den vorangegangen Versuchen mit Butylkautschuk wird hier eine vollständige Masterkurve aufgezeichnet, die den Verlauf der viskoelastischen Eigenschaften über einen großen Frequenzund Temperaturbereich abbildet und Shift-Faktoren für jeden beliebigen Temperaturshift liefert.

Zur Erstellung der Masterkurve werden für Temperaturen zwischen -80 °C und 80 °C jeweils Frequenzsweeps im Bereich von 0.03 Hz bis 30 Hz durchgeführt (Abbildung 4.26 links) und die somit erhaltenen Teilabschnitte zur gesamten Masterkurve zusammengefügt (Abbildung 4.26 rechts). Die Referenztemperatur der Masterkurve beträgt 20 °C. In Tabelle 4.19 sind die so erhaltenen Shift-Faktoren  $\beta_{T,20 \ C}$  für jede Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ des Materials aufgelistet. Durch Multiplikation mit dem Kehrwert des Shift-Faktors  $\beta_{T,20 \ C}$  für den Shift von  $T_0 = 20 \ C$  zu  $T = 25 \ C$  werden die Shift-Faktoren  $\beta_{T,25 \ C}$  für eine Referenztemperatur von  $T_0 = 25 \ C$  erhalten.



Abbildung 4.26: Verlauf des Speichermoduls E'der SBR-Formulierung mit je 50 % SBR 2382 und SL 4525-0. Links: Einzelmessungen. Rechts: Zusammengefügte Masterkurve

Tabelle 4.19: Aus der Masterkurve erhaltene Shift-Faktoren für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Materials.

7 [°C]	β <sub>τ,20</sub> °c [-]	β <sub>Τ,25</sub> °c [-]	7 [°C]	β <sub>τ,20</sub> °c [-]	β <sub>7,25 °C</sub> [-]
-45	3.78 · 10- <sup>10</sup>	$1.78 \cdot 10^{10}$	-5	8.88 · 10 <sup>-3</sup>	4.18 · 10 <sup>-3</sup>
-40	8.41 · 10 <sup>-9</sup>	3.96 · 10 <sup>9</sup>	0	2.78 · 10 <sup>-2</sup>	1.31 · 10 <sup>-2</sup>
-35	1.39 · 10 <sup>-7</sup>	6.52 · 10 <sup>-8</sup>	5	7.69 · 10 <sup>-2</sup>	3.62 · 10 <sup>-2</sup>
-30	1.75 · 10 <sup>-6</sup>	8.24 · 10 <sup>-7</sup>	10	0.20	9.20 · 10 <sup>-2</sup>
-25	1.59 · 10 <sup>-5</sup>	7.50 · 10 <sup>-6</sup>	15	0.46	0.22
-20	1.11 · 10 <sup>-4</sup>	5.24 · 10 <sup>-5</sup>	20	1.00	0.47
-15	5.78 · 10 <sup>-4</sup>	2.72 · 10 <sup>-4</sup>	25	2.13	1.00
-10	2.47 · 10 <sup>-3</sup>	1.16 · 10 <sup>-3</sup>			

Diese Shift-Faktoren werden analog zum in Kapitel 4.4 beschriebenen und in Abbildung 4.27 dargestellten Verfahren mit dem gleichen exponentiellen Fit (Gleichung 4.9) versehen. Hieraus kann die ideale Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt werden, die das Elastomer, unter der Annahme einer Glasübergangsfrequenz von  $10^5$  Hz, aufweisen muss, damit die während des Impakts induzierten Frequenzen im Bereich des Glasübergangs des Elastomers zu liegen.  $10^5$  Hz entspricht der gemäß Gleichung 4.1 berechneten Frequenz bei einer Dicke der Elastomerschicht von d = 6 mm und einer Projektilgeschwindigkeit von  $v_0 = 600$  m/s.



Abbildung 4.27: Auftragung der aus der Masterkurve erhaltenen Shift-Faktoren mit exponentiellem Fit für  $T_0$  = 25 °C.

a = 2.01441 b = 3.8637 c = 0.97556

Durch Umformen der Funktionsgleichung des Fits (Gleichung 4.16) kann die Glasübergangstemperatur  $T_g$  berechnet werden, die der Glasübergangsfrequenz  $f_g = 10^5$  Hz entspricht, indem der nach Gleichung 4.2 berechnete Shift-Faktor  $\beta_T = 10^{-5}$  eingesetzt wird.

$$\beta_T = 10^{2.01441 - 3.8637 \cdot 0.97556^T}$$

$$4.16$$

$$log(\beta_T) = 2.01441 - 3.8637 \cdot 0.97556^T$$

$$T = \log_{0.97556} \left( -\frac{\log(\beta_T) - 2.01441}{3.8637} \right)$$

$$T = -24.10 \ ^{\circ}C$$

Die ideale Glasübergangstemperatur  $T_g$  für die SBR-Blends liegt demnach bei -24 °C. Gemäß Gleichung 4.15 kann diese Glasübergangstemperatur mit einem Blend der beiden SBR-Typen in der Zusammensetzung 70 % SBR 2382 und 30 % SL 4525-0 erreicht werden.

#### 4.9.3 Bestimmung der Energieabsorption

Ähnlich, wie bei den in Kapitel 4.7 durchgeführten Versuchen, soll nun auch die Abhängigkeit der Energieabsorption von der Lage des Glasübergangs ermittelt werden. Dazu finden vier verschiedene Formulierungen der SBR-Blends Anwendung, die sich lediglich in der Zusammensetzung der beiden SBR-Typen unterscheiden. So sollen drei verschiedene Glasübergangstemperaturen abgedeckt werden, die im idealen Bereich, darüber und darunter liegen.

Die ballistischen Versuche werden unter den gleichen Voraussetzungen wie zuvor durchgeführt. Die erhaltenen Energieabsorptionen werden auf eine Projektilgeschwindigkeit von  $v_0 = 600 \text{ m/s}$  normiert, wobei nur Schüsse berücksichtigt werden, bei denen die Projektilgeschwindigkeit im Bereich von  $600 \text{ m/s} \pm 30 \text{ m/s}$  liegt. Die einzelnen verwendeten Blends, deren Glasübergangstemperatur  $T_g$  und die Ergebnisse der ballistischen Versuche sind in Tabelle 4.20 zu sehen, sowie in Abbildung 4.34 grafisch dargestellt.



Abbildung 4.28: Normierte Energieabsorption beim Beschuss mit M352 (600 m/s) unter Nutzung von SBR-Blends mit variierter Zusammensetzung.

Tabelle 4.20: Zusammensetzung der für ballistische Versuche zur Bestimmung der Energieabsorption verwendete SBR-Blends.

SBR 2382 [phr]	SL 4525-0 [phr]	<i>Τ<sub>g</sub></i> [°C]	A <sub>600</sub> [-]	Verbesserung zu Ref. [-]
Refe	renz	-	68.2 % ± 0.5 %	-
0	100	-37	67.9 % ± 0.7 %	-0.4 %
40	60	-30	67.8 % ± 0.9 %	-0.5 %
70	30	-24	70.7 % ± 0.1 %	3.7 %
100	0	-19	69.8 % ± 1.0 %	2.4 %

Die Ergebnisse folgen demselben Trend, der bereits bei den Versuchen unter Verwendung verschiedener Elastomere zu beobachten war. Das Elastomer mit der in Kapitel 4.9.2 ermittelten Glasübergangstemperatur  $T_g$ , die der Glasübergangsfrequenz  $f_g = 10^5$  Hz entspricht, zeigt auch hier die besten Resultate. Die Konfigurationen mit SBR-Blends, deren Glasübergangstemperatur zu niedrig ist und die somit während des Impakts noch duktil sind, zeigen eine Energieabsorption, die mit der der Referenzkonfiguration ohne eine Elastomerzwischenschicht vergleichbar ist. Die Konfiguration, dessen SBR-Blend eine zu hohe Glasübergangstemperatur besitzt und somit während des Impakts bereits unterhalb des Glasübergangs liegt, zeigt eine etwas bessere Energieabsorption, die dennoch deutlich schlechter als das Optimum ist.

Insgesamt liegt das beste Ergebnis der SBR-Versuchsreihe mit einer Verbesserung gegenüber der Referenz von 4 % noch deutlich unter dem besten Ergebnis der Butylkautschuk-Versuchsreihe. Hier kann eine Verbesserung im Vergleich zur Referenz von 7 % erreicht werden. Dieser Unterschied ist damit erklärbar, dass sich zwar beide Elastomere während des Impakts im Bereich des Glasübergangs befinden, das Maximum der Dämpfung aber für Butylkautschuk deutlich höher liegt als das für Styrol-Butadien-Kautschuk.

In Abbildung 4.29 ist der Verlauf des Verlustfaktors  $tan \delta$  für Butylkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk zu sehen. Es handelt sich hierbei um die Butylkautschukformulierung, die die beste Energieabsorption zeigt, sowie die Formulierung des reinen SBR 2382 mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g = -19$  °C. Der  $tan \delta$  Peak ist bei Butylkautschuk deutlich höher und breiter als bei Styrol-Butadien-Kautschuk. Da die Dämpfung bei Styrol-Butadien-Kautschuk mit steigendem Styrolanteil größer wird, kann davon ausgegangen werden, dass diese für die anderen verwendeten SBR-Blends noch geringer ausfällt, da hier ein geringerer Styrolanteil vorliegt. Somit kann die höhere Energieabsorption der Konfiguration mit Butylkautschuk in der Ballistik erklärt werden.



Abbildung 4.29: Temperatursweep von Butylkautschuk (IIR 5-4) und Styrol-Butadien-Kautschuk (IIR 5-5) zwischen -100 °C und 0 °C bzw. 25 °C. mit einer Heizrate von 1 K/min.

Mit den durchgeführten Versuchen ist die anfangs getätigte Hypothese verifizierbar. Wird ein Elastomer als Zwischenschicht eingesetzt, dessen Glasübergang im Bereich, der beim Impakt induzierten Frequenzen liegt, wird die Dämpfung des Elastomers maximiert. Dieses Phänomen hat einen positiven Einfluss auf die Energieabsorption einer mehrschichtigen Panzerung während ballistischer Versuche. Da sich dieses Verhalten sowohl beim Einsatz verschiedener Elastomere als auch beim Einsatz von SBR-Blends mit variierender Zusammensetzung und Glasübergangstemperatur zeigt, kann dies als Beweis für die Richtigkeit der Hypothese gesehen werden.

### 4.10 Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Um abschließend aus den erhaltenen Informationen einen Mehrwert zu ziehen und das gewonnene Wissen zur weiteren Verbesserung der Elastomerzwischenschicht einsetzen zu können, ist es notwendig, einen Bezug zwischen beobachteten Effekten und der chemischen Struktur des Elastomers herzustellen. Wichtig in diesem Fall ist vor allem die Dämpfung des Elastomers. Diese ist ein Resultat der Viskoelastizität von Elastomeren. Die Polymerketten weisen Verschlaufungen miteinander auf. Wirkt eine mechanische Belastung auf das Elastomer, so können diese nicht instantan gelöst werden, sondern üben einen Widerstand auf die Belastung aus und zeigen ein Verhalten ähnlich einer elastischen Feder. Nach einer gewissen Zeit lösen sich diese Verschlaufungen durch kooperative Platzwechselprozesse von Kettensegmenten. Dadurch gleiten die einzelnen Polymerketten aneinander ab, wodurch diese Reibung erfahren. Hierbei wird mechanische Energie in Wärme umgewandelt, die dem System verloren geht.<sup>[34]</sup>

In Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Elastomere bedeutet dies, dass dieses Verhalten bei Butylkautschuk stärker zutage tritt als bei den anderen Elastomeren. Entweder liegen hier generell mehr Verschlaufungen vor oder beim Lösen der Verschlaufungen tritt eine stärkere Reibung zwischen den Kettensegmenten auf. Reibung wird vor allem durch sterisch anspruchsvolle Substituenten begünstigt. Dies ist beispielsweise bei Styrol-Butadien-Kautschuk der Fall. Die Styrol-Kettensegmente beinhalten den sterisch sehr anspruchsvollen Phenylsubstituenten. Deshalb ist Styrol-Butadien-Kautschuk prinzipiell auch eines der Elastomere mit besserer Dämpfung.<sup>[25]</sup> Butylkautschuk hingegen beinhaltet zwar keinen sterisch so anspruchsvollen Substituenten wie eine Phenylgruppe, dafür aber gleich zwei Methylsubstitutenten, sodass auch hier ein gewisser sterischer Anspruch vorhanden und eine gewisse Reibung zwischen mehreren Kettensegmenten gewährleistet ist. Die Strukturformeln der Wiederholungseinheiten beider Elastomere sind in Abbildung 4.30 zu sehen.



Abbildung 4.30: Strukturformeln der Wiederholungseinheiten von Butylkautschuk (links) und Styrol-Butadien-Kautschuk (rechts).

Wichtiger hingegen ist aber die Tatsache, dass Butylkautschuk viel weniger Kettensegmente mit Doppelbindungen enthält. Der Isopren-Anteil im verwendeten Butylkautschuktyp beträgt lediglich 2 %. Im Vergleich dazu weisen die beiden SBR-Typen Butadien-Anteile von 60 %

(SBR 2382) und 75 % (Buna SL 4525-0) auf. Das bedeutet, dass im Falle des Butylkautschuks viel mehr C-C-Einfachbindungen vorhanden sind. Die Rotation um die C-C-Einfachbindung erlaubt dreidimensionale Ausrichtungen der Kette, sodass hierdurch Verschlaufungen von mehreren Ketten möglich sind. Mit Doppelbindungen verknüpfte Kohlenstoffatome liegen lediglich planar vor. Besitzt eine Polymerkette also mehr C-C-Einfachbindungen können auch mehr Verschlaufungen auftreten und es kommt somit zu mehr Reibung zwischen einzelnen Kettensegmenten. Noch mehr Dämpfung kann demnach dadurch erreicht werden, dass ein Elastomer gewählt wird, dass einerseits einen sehr geringen Doppelbindungsanteil und andererseits sterisch anspruchsvolle Substituenten aufweist, sodass ähnlich viele Verschlaufungen wie bei Butylkautschuk möglich sind, die Reibung allerdings höher ausfällt.

Auffällig beim Vergleich zwischen Butylkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk ist weiterhin Glasübergangsfrequenz  $f_g = 10^5 \text{ Hz}$  mit die Tatsache, dass die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen korreliert. Bei Butylkautschuk entspricht diese Glasübergangsfrequenz einer Glasübergangstemperatur von  $T_g = -42$  °C. Im Falle des Styrol-Butadien-Kautschuks hingegen liegt sie bei  $T_g = -24$  °C. Dieser Unterschied in der Korrelation zwischen Temperatur und Frequenz fällt auch auf, wenn der Verlauf der Shift-Faktoren  $\beta_T$  mit der Temperatur betrachtet wird (Abbildung 4.31). Styrol-Butadien-Kautschuk zeigt eine viel stärkere Abhängigkeit als Butylkautschuk.



Abbildung 4.31: Abhängigkeit des Shift-Faktors  $\beta_T$  von der Temperatur *T* für Butylkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk.

Auch hier kann das unterschiedliche Verhalten anhand der chemischen Struktur der beiden Elastomere erklärt werden. Hierzu ist ein kurzer Exkurs zur Theorie des Glasübergangs notwendig. Ein Polymer gilt als glasartig erstarrt, wenn im Beobachtungszeitraum keine Kettenumlagerungsprozesse mehr stattfinden. Das Auftreten einer solchen Kettenumlagerung hängt von zwei Faktoren ab. Einerseits muss ausreichend thermische Energie vorhanden sein, damit eine solche Kettenumlagerung möglich ist. Andererseits muss genügend freies Volumen vorhanden sein, das von der Polymerkette belegt werden kann. Dieses ist von der Temperatur abhängig und wird für hohe Temperaturen so groß, dass Platzwechselprozesse ungehindert ablaufen können. In diesem Fall sind sie lediglich von der Aktivierungsenergie der Umlagerung abhängig. Ein solcher Umlagerungsschritt besteht, elementar betrachtet, aus mehreren sogenannten Kinkplatzwechseln. Das bedeutet, in mehreren Kettensegmenten muss eine Rotation um eine C-C-Einfachbindung stattfinden.<sup>[34]</sup>

Hier kommt erneut die unterschiedliche Struktur der beiden Elastomere zum Tragen. Butylkautschuk weist in der Hauptkette zwei Methylsubstitutenten auf, während Styrol-Butadien-Kautschuk lediglich einfachsubstituiert ist. Die Aktivierungsenergie dieser Bindungsrotation ist aufgrund dessen für Butylkautschuk deutlich höher. Während Styrol-Butadien-Kautschuk eine Aktivierungsenergie für die zweifache Überwindung der Potentialbarriere einer C-C-Einfachbindung von  $E_A = 23$  kJ/mol aufweist, liegt diese für Butylkautschuk bei  $E_A = 35$  kJ/mol.<sup>[34]</sup> Der Unterschied kann durch Betrachtung der Rotation in Form einer Newman-Projektion deutlich gemacht werden (Abbildung 4.32).



Abbildung 4.32: Newman-Projektion der Rotation von Butylkautschuk und Styrol-Butadien-Kautschuk um die C-C-Einfachbindung.

Die *gauche*-Konformation, bei der die Substituenten möglichst weit voneinander entfernt sind, stellt ein Potentialminimum dar. Bei der Rotation um die C-C-Einfachbindung muss ein Potentialmaximum in Form der ekliptischen Konformation durchschritten werden, bei der sich die Substituenten hintereinander befinden und daher maximale Abstoßung aufeinander ausüben. Bei Styrol-Butadien-Kautschuk liegen lediglich Überlappungen zwischen dem sterisch anspruchsvollen Phenylsubstituenten sowie den Kohlenstoffatomen der Hauptkette mit je einem Wasserstoffatom vor, sodass die Abstoßung hier recht gering ist. Butylkautschuk hingegen weist neben Überlappungen eines Methylsubstituenten beziehungsweise des Kohlenstoffatoms der Hauptkette mit einem Wasserstoffatom der Hauptkette auf. Diese Abstoßung ist größer als die Abstoßung zwischen einem Substituenten und einem Wasserstoffatom, sodass die deutlich höhere Aktivierungsenergie der Kettenumlagerung damit erklärt werden kann. Die typischen Energiebeiträge zur Wechselwirkung in Alkan-Konformeren sind in Tabelle 4.21 gelistet.

Substituenten		enten	Energiebeitrag [kJ/mol]
н	$\leftrightarrow$	н	4
н	↔	CH₃	6
CH₃	$\leftrightarrow$	CH₃	11

Tabelle 4.21:	Energiebeiträge zur	Wechselwirkung	in Alkan-Konformeren. <sup>[78]</sup>
---------------	---------------------	----------------	---------------------------------------

Insgesamt ist bei Butylkautschuk aufgrund des geringen Isoprenanteils nahezu jedes zweite Kohlenstoffatom der Hauptkette doppelt substituiert, sodass jede Bindungsrotation in der Hauptkette einen höheren Energiebedarf aufweist. Bei Styrol-Butadien-Kautschuk liegen neben den einfachsubstituierten Styroleinheiten außerdem eine signifikante Anzahl an CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Einheiten in den Butadien-Kettenabschnitten vor, die nahezu ungehindert rotieren können.

Da sich die Korrelation zwischen Temperatur und Frequenz des Glasübergangs aus einem Anteil des freien Volumens und einem Anteil der Aktivierungsenergie der Bindungsrotation zusammensetzt, ist auch ersichtlich, warum Butylkautschuk ein völlig anderes Verhalten zeigt. Während für niedrige Temperaturen vor allem das vorhandene freie Volumen maßgeblich dafür ist, ob ein Platzwechselvorgang stattfinden kann, nimmt dieser Einfluss bei steigender Temperatur immer mehr ab, bis das freie Volumen so groß ist, dass lediglich die Aktivierungsenergie des Platzwechselvorgangs entscheidend darüber ist. Da die Aktivierungsenergie für Butylkautschuk signifikant höher ist als für andere, nur einfachsubstituierte Elastomere, ist hier eine geringere Abhängigkeit vom freien Volumen und eine stärkere Abhängigkeit von der Bindungsrotation gegeben. Die einer Temperatur zugehörige Frequenz steigt also für Butylkautschuk langsamer an als für andere Elastomere.

Da die Frequenz-Temperatur-Korrelation für alle herkömmlichen einfachsubstituierten ähnliches Verhalten zeigt, Elastomere ein ist demnach klar, dass die nötige Glasübergangstemperatur für die meisten einfachsubstituierten Elastomere nicht möglich ist. Diese liegt für Styrol-Butadien-Kautschuk bei  $T_{g} = -24 \,^{\circ}\text{C}.$ Eine solch hohe Glasübergangstemperatur kann mit den meisten kommerziell erhältlichen Elastomeren nicht erreicht werden. Abschließend lässt sich daher festhalten, dass eine weitere Verbesserung der Dämpfung und der Energieabsorption vor allem durch Synthese eines neuen Elastomers erzielt werden kann.

Verschiedene Faktoren sind dabei zu beachten. Grundsätzlich ist eine mit Butylkautschuk vergleichbare Struktur wünschenswert. Das bedeutet, dass durch einen geringen Doppelbindungsanteil (<2 %) Verschlaufungen begünstigt werden. Allerdings soll die Reibung zwischen den Polymerketten durch sterisch anspruchsvollere Substituenten, wie beispielsweise Ethyl- oder Phenylsubstituenten, erhöht werden.

Ein weiterer Ansatz wäre es, nicht nur jedes zweite Kohlenstoffatom der Hauptkette, sondern jedes zu substituieren. Hier spielt allerdings ein dritter wichtiger Punkt eine Rolle: die nötige Korrelation von Temperatur und Frequenz muss sichergestellt werden. Diese ist für die meisten einfachsubstituierten Elastomere so stark, dass die nötige Glasübergangstemperatur nicht erreicht werden kann. Eine Zweifachsubstituierung sollte demnach zielführender sein. Das Einbringen weiterer Substituenten könnte die Korrelation zwischen Temperatur und Frequenz bereits zu sehr abschwächen. Drei dieser Überlegungen nach potenziell geeignete Polymerstrukturen sind in Abbildung 4.33 dargestellt.



Abbildung 4.33: Vorschlag für potenziell geeignete verbesserte Strukturformeln.

Inwieweit diese vorgeschlagenen Strukturen tatsächlich besser geeignet sind, muss in Zukunft weiter untersucht werden.

### 4.11 Bestimmung der Durchschusswahrscheinlichkeit

Um eine abschließende Bewertung der entwickelten Elastomer-Formulierung durchzuführen, Analyse der Abhängigkeit der Durchschusswahrscheinlichkeit von soll eine der Projektilgeschwindigkeit nach VPAM-Kneubühl durchgeführt werden. Hierzu wird nicht die schlechtere Konfiguration, bestehend aus dem RHA-Stahl Armox 370T als Frontplatte und Aluminium als Rückplatte, verwendet. Diese wurde in allen vorangegangenen Versuchen eingesetzt, um einen Durchschlag der Panzerung zu garantieren und es somit zu ermöglichen, eine Verbesserung der Konfiguration anhand der Energieabsorption zu beobachten. Stattdessen wird ein Panzerungsaufbau mit einem ultrahochfesten Werkzeugstahl (Rigor) mit einer Härte von 600 VHN - 700 VHN als Frontplatte und einem duktilen TWIP-Stahl (Forta H500) als Rückplatte gewählt. Als Elastomer wird die Butylkautschuk-Formulierung mit 50 phr Ruß verwendet, die laut den in den Kapiteln 4.7 und 4.8 diskutierten Ergebnissen die beste Energieabsorption zeigt. In Anlehnung an Schutzlevel 10 der VPAM-Prüfnorm wird diese Konfiguration mit dem Projektil Dragunow B32 7.62x54R bei einer Projektilgeschwindigkeit  $v_0 = 820$  m/s beschossen. Eine solche Platte nach dem Beschuss ist in Abbildung 4.34 zu sehen.





Abbildung 4.34: Vorder- (links) und Rückseite (rechts) einer Panzerung bestehend aus Rigor, IIR und Forta H500 nach dem Beschuss mit dem Projektil Dragunow 7.62x54R (820 m/s).

In keinem der drei durchgeführten Experimente kommt es zu einem Durchschlag der Panzerung. Zudem zeigen sich auf der Frontplatte nur kleine Einschusslöcher, sowie eine nur geringe Rissbildung. Auf der Rückseite ist nur eine leichte Wölbung der Platte zu beobachten. Eine solche Panzerung würde sich anhand dieser Ergebnisse auch zum Einsatz gegen mehrfachen Beschuss eignen, da sie kaum zerstört wird. Als Vergleich sind in Abbildung 4.35 Konfigurationen, ohne eine Elastomerzwischenschicht, beziehungsweise mit dem kommerziell erhältlichen thermoplastischen Elastomer Elastopal zu sehen, die in den der Arbeit vorangegangenen Vorversuchen untersucht wurden. In beiden Fällen ist das Projektil zwar von der Panzerung aufgehalten worden, jedoch war jeweils eine starke Rissbildung zu beobachten, wodurch die Frontplatte in mehrere Teile zerbrochen ist, sodass sich diese Panzerungskonfigurationen nicht für den mehrfachen Beschuss eignen würden. Hinsichtlich dieser Beobachtung ist durch den Einsatz der optimierten Elastomerzwischenschicht eine deutliche Steigerung zu erkennen, da eine Schädigung der Fronplatte nahezu nicht stattfindet.



Abbildung 4.35: Panzerung nach Beschuss mit dem Projektil Dragunow B32 7.62x54R (820 m/s). Links: Rigor-Forta H500 (keine Elastomerzwischenschicht). Rechts: Rigor-Elastopal-Forta H500. Zu sehen ist jeweils die Frontplatte.

Die Bestimmung der Durchschusswahrscheinlichkeit nach VPAM-Kneubühl ist hingegen mit dieser Konfiguration und unter diesen Versuchsbedingungen nicht möglich. Hierzu sind Schussversuche notwendig, bei denen die Panzerung durchschlagen wird, was durch Steigerung der Projektilgeschwindigkeit theoretisch erreichbar wäre. Dies ist für das verwendete Projektil nicht weiter möglich.

Als Alternative wird die VPAM-Schutzklasse für weitere Beschüsse von 10 auf 11 erhöht und hierfür das Projektil AP8 7.62x51 verwendet.<sup>[12]</sup> Dieses Projektil aus sehr hartem Wolframcarbid besitzt eine Masse von 5.9 g und erreicht Projektilgeschwindigkeiten von über 900 m/s, wodurch eine deutlich höhere Impaktenergie erreicht werden kann. Es wird auf dieselbe Konfiguration, bestehend aus Rigor, Butylkautschuk und Forta H500, geschossen. Die Versuche werden mit der Projektilgeschwindigkeit  $v_0 = 920$  m/s durchgeführt. Bei zwei durchgeführten Schüssen kann in einem Fall ein Durchschlag beobachtet werden. Der zweite Schuss ist von der Panzerung gestoppt worden. Es muss angemerkt werden, dass das Durchführen von lediglich zwei Schussversuchen keine allzu genaue Statistik liefert.

Für gewöhnlich ist der Bereich der Projektilgeschwindigkeit, in dem sowohl Durchschläge als auch gestoppte Schüsse auftreten, nicht allzu groß. Es kann davon ausgegangen werden, dass das ballistische Limit  $v_{50}$ , bei dem 50 % der Schüsse gestoppt werden und das als Kennzahl in Prüfnormen verwendet wird, in der Nähe dieser Projektilgeschwindigkeit liegt. In Abbildung 4.36 ist die Röntgenblitzaufnahme des Versuchs zu sehen, bei dem die Panzerung durchschlagen wird. Anders als bei Verwendung der Konfiguration, bestehend aus RHA-Stahl und Aluminium, die in Kapitel 4.7 untersucht wurde (Abbildung 4.18) wird das Projektil hier stark fragmentiert.



Abbildung 4.36: Röntgenblitzaufnahme des Schussversuchs mit dem Projektil AP8 7.62x51 (920 m/s).

Das Gewicht einer Panzerung dieser Konfiguration liegt bei 6.3 kg. Damit liegt die Flächendichte bei  $\rho_A = 101 \text{ kg/m}^2$ . Zum Erreichen von VPAM Schutzklasse 11 ist ein RHA-Referenz-Stahl mit einer Dicke von 23 mm notwendig.<sup>[79]</sup> Dies entspricht einer Flächendichte von  $\rho = 180 \text{ kg/m}^2$ . Die Konfiguration unter Verwendung von Butylkautschuk weist demnach gemäß Gleichung 2.17 eine Masseneffektivität von  $M_E = 1.78$  auf. Da hier allerdings ein UHS (ultrahochfester)-Stahl mit einem RHA-Stahl verglichen wird, kann nur eine geringe Aussagekraft über die durch das Elastomer verbesserte Schutzwirkung getroffen werden. Eine bessere Aussagekraft bietet der Vergleich der Konfiguration mit reinem UHS-Stahl. Hier ist eine Dicke von 18 mm notwendig<sup>[43]</sup>, was einer Flächendichte von 141 kg/m<sup>2</sup> entspricht. Die in dieser Arbeit vorgestellte Konfiguration unter Verwendung von Butylkautschuk als Zwischenschicht bietet demnach eine Gewichtsreduktion von 30 % im Vergleich zu einer reinen Panzerstahlplatte.

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Einflussfaktoren zu ermitteln, die die Ursache für den positiven Effekt eines Elastomers in einer Metall-Elastomer-Sandwich-Panzerung, zum Schutz von Zivilfahrzeugen vor kleinkalibrigen Projektilen, darstellen. Neben der phänomenologischen Herangehensweise über Materialeigenschaften sollte außerdem eine Verbindung zur chemischen Struktur des Polymers hergestellt werden. Weiterhin sollte mit diesen Informationen eine optimierte Elastomer-Formulierung entwickelt werden, um so den Status Quo zu verbessern.

Als Haupteinfluss wurde die Lage des Glasübergangs postuliert, da bei optimaler Lage die Dämpfung des Materials, während eines Impakts, maximiert wird. Unter Zuhilfenahme des Prinzips der Zeit-Temperatur-Superposition konnte hierbei ein kommerziell erhältlicher Butylkautschuktyp als geeignet für die Anwendung bestimmt werden und dieses Postulat anschließend mit DMA und ballistischen Experimenten verifiziert werden.

Weiterhin konnte über die Bestimmung der Energieabsorption während des Beschusses gezeigt werden, dass die ballistische Schutzwirkung des Elastomers signifikant zunimmt, wenn der Glasübergang im, der Belastung entsprechenden, Frequenzbereich liegt. Dieses Verhalten konnte zusätzlich in einer Versuchsreihe, bei der eine Variation des Glasübergangs durch SBR-Blends unterschiedlicher Zusammensetzung erreicht wurde, reproduziert werden.

Neben der genauen Lage des Glasübergangs spielt zudem vor allem die Härte des Materials eine Rolle. Ist diese zu gering, kann das Elastomer einer Belastung nicht genügend Widerstand leisten und so seine dämpfende Wirkung nicht entfalten. Vernachlässigbar ist hingegen der genaue Wert der Dämpfung in Form des Verlustfaktors  $tan \delta$ . Solange das Elastomer während des Impakts im Bereich des Glasübergangs liegt, ist die Dämpfung signifikant höher als bei einem Elastomer, bei dem dies nicht der Fall ist. Eine maximal hohe Dämpfung ist grundsätzlich wünschenswert. Aufgrund der gegenläufigen Abhängigkeit der Härte und Dämpfung von der Formulierung ist es allerdings nicht umsetzbar, beide Eigenschaften gleichzeitig zu maximieren. Ein Optimum kann bei mittleren Rußanteilen von etwa 50-60 phr Ruß beobachtet werden.

Ein Zusammenhang der, im Vergleich zu anderen Elastomeren, besseren Schutzwirkung von Butylkautschuk, konnte zudem zu dessen chemischer Struktur hergestellt werden. Im Gegensatz zur in der Literatur gängigen Annahme ist nicht die genaue Glasübergangstemperatur eines Materials entscheidend für dessen Eignung, sondern viel eher dessen Glasübergangsfrequenz. Die Korrelation zwischen Temperatur und Frequenz ist nicht universell für alle Elastomere gleich. Für einen Vergleich von lediglich einfachsubstituierten Elastomeren, die die Mehrzahl der kommerziell erhältlichen Dien-Kautschuke darstellt, ist diese Aussage als Vereinfachung gültig. In diesem Fall führt allerdings die starke Korrelation zwischen Temperatur und Frequenz dazu, dass sehr hohe Glasübergangstemperaturen notwendig wären, damit der Glasübergang im optimalen Bereich liegt. Dies ist der Vorteil von Butylkautschuk: Durch das Vorhandensein eines zweiten Methylsubstituenten in der Hauptkette ist die Bindungsrotation um die C-C-Achse erschwert und, in direkter Folge davon, der Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz abgeschwächt. Zudem begünstigt der geringe Doppelbindungsanteil Verschlaufungen, sodass bei einer mechanischen Belastung und einem Lösen der Verschlaufungen vermehrt Reibung auftritt, wodurch die Dämpfung erhöht wird.

Beim Vergleich einer Konfiguration bestehend aus Ultrahochfestem (UHS-)Stahl, Butylkautschuk und duktilem (TWIP-)Stahl mit reinem UHS-Stahl zeigt diese ähnliche Leistung bei deutlich verringertem Gewicht. Das ballistische Limit  $v_{50}$  ist bei einer um 30 % reduzierten Flächendichte  $\rho_A$  erreicht.

Weiteres Verbesserungspotential ist allein mit kommerziell üblichen Dien-Kautschuken nicht gegeben. Hier stellt Butylkautschuk bereits ein Optimum bezüglich der Kombination aus guter Dämpfung und Lage des Glasübergangs dar. Durch chemische Synthese eines völlig neuartigen Elastomers können diese Eigenschaften aber möglicherweise noch weiter optimiert werden. Wichtig wäre hierbei vor allem, ein Elastomer mit einer ähnlichen Struktur wie Butylkautschuk zu entwickeln, das aber eine höhere Dämpfung aufweist.

Das heißt, es sollte ebenfalls zweifachsubstituiert sein, allerdings anstelle von Methylsubstituenten andere, sterisch anspruchsvollere Substituenten enthalten, die mehr Reibung der Polymerketten untereinander verursachen. Vorstellbar wäre hier beispielsweise der Austausch eines Methylsubstituenten mit einem Phenylsubstituenten. Zu beachten ist, dass hierbei auch die Zeit-Temperatur-Korrelation verändert werden würde, sodass erneut sichergestellt werden muss, dass das Material eine geeignete Glasübergangsfrequenz aufweist.

Zusätzlich zur Synthese eines neuartigen Elastomers könnte der Einsatz von Fasern zielführend sein. Ein wichtiger Faktor im ballistischen Schutz ist das Zusammenspiel zwischen den einzelnen Schichten. Hochfester Panzerstahl, wie er in der Frontplatte Einsatz findet, ist sehr anfällig gegenüber reflektierten Zugwellen. Die Reflektion wird bei stark abweichender akustischer Leitfähigkeit begünstigt (*impedance mismatching*). Während Stahl eine Schallgeschwindigkeit von fast 6000 m/s aufweist<sup>[80]</sup>, liegt diese für Elastomere bei maximal 2000 m/s.
Durch Verwendung von Fasern, wie beispielsweise Kevlar, kann die akustische Leitfähigkeit der Elastomerschicht verbessert werden, sodass hier weniger schädliche Zugwellen reflektiert werden. Auch die transversale Schallausbreitung im Elastomer könnte durch Fasern und insbesondere auch Fasergewebe verbessert werden. Dies hätte den Vorteil, dass die Druckwelle des Impakts in der Elastomerschicht auf einen größeren Bereich verteilt und somit punktuell abgeschwächt wird. Zudem sind Kevlar-Fasern und -Gewebe ein gängiges Material, das heutzutage in ballistischen Panzerungen eingesetzt wird, sodass hier eine weitere Verbesserung der Schutzwirkung erreicht werden könnte.

# 6.1 Übersicht der Versuchsreihen

Tabelle 6.1: Übersicht der Versuchsreihen

Bezeichnung	Beschreibung
IIR 0	Entwicklung Mischprozess
IIR 1	Upside-Down / Zeit-Temperatur-Superposition
IIR 3	DoE Versuchsplan: Ruß und Öl
IIR 4	DoE Versuchsplan: Vernetzungssystem
IIR 5	Ballistik: Variation <i>T<sub>g</sub></i> , verschiedene Elastomeren
IIR 6	Ballistik: Variation Härte/Dämpfung
SBR 2 und SBR 5	SBR-Blends: Mischbarkeit
SBR 6	SBR-Blends: Ballistik

# 6.2 Materialien

Tabelle 6.2:	Verwendete Metallplatten.
--------------	---------------------------

Bezeichnung	Handelsname	Händler/Hersteller
RHA-Stahl	Armox 370T	SSAB
Aluminium	AI EN AW 5754 HIII	Lagerbestand ISL
Werkzeugstahl	Rigor	Uddeholm
TWIP-Stahl	Forta H500	Outokumpu

#### Tabelle 6.3: Verwendete Kautschuktypen.

Bezeichnung	Handelsname	Händler/Hersteller
Butylkautschuk	X_Butyl RB 301	Arlanxeo
Styrol-Butadien-Kautschuk	Buna SBR 2382	Arlanxeo
Styrol-Butadien-Kautschuk	Buna SL 4525-0	Arlanxeo
Naturkautschuk	SVR CV60	Mai Thao Rubber
Butadienkautschuk	BUNA cis 132-Schkopau	Trinseo

Tabelle 6.4: Verwendete Chemikalien.					
Bezeichnung	Handelsname	Händler/Hersteller			
Haftmittel-Cover	Megum 538	Safic Alcan			
Haftmittel-Grundierung	Megum 3276	Safic Alcan			
MBTS	MBTS 75 GA F140	Safic Alcan			
Öl (paraffinisch)	Tudalen 3912	Hansen & Rosenthal			
Öl (naphtenisch)	Vivatec 200	Hansen & Rosenthal			
Ruß (N115)	CORAX N115	Safic Alcan			
Ruß (N550)	CORAX N550	Safic Alcan			
Schwefel	MIXLAND S 80 GA	Safic Alcan			
Stearinsäure	-	Carl Roth GmbH			
TMTD	TMTD 80 GA F140	Safic Alcan			
Zinkoxid	Silox 2C	Safic Alcan			

# 6.3 Geräte und Methoden

## 6.3.1 Mischen von Gummiformulierungen

## 6.3.1.1 Kleine Ansätze

Die Herstellung von Gummimischungen im kleinen Ansatz erfolgt an einem Kneter der Firma Haake Rheomix mit einem Volumen von 40 cm<sup>3</sup>.

Der Mischprozess erfolgt nach einem *upside-down*-Prozess. Zunächst werden Ruß, Stearinsäure, Zinkoxid und Öl in die bei 50 °C vortemperierte Mischkammer gegeben. Anschließend wird der Rohkautschuk hinzugefügt und das Mischgut 5 min bis zum vollständigen Einarbeiten der Mischungsbestandteile mit 80 rpm (IIR) beziehungsweise 50 rpm (SBR) prozessiert.

In einem letzten Schritt wird das Vernetzungssystem (Schwefel und Beschleuniger) bei 30 rpm zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird erneut 5 min bei 80 rpm (IIR) beziehungsweise 50 rpm (SBR) gemischt und das Mischgut anschließend entnommen.

Die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mischungen im kleinen Ansatz sind in Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6 dargestellt. Zusätzlich zu den aufgelisteten Materialien enthält jede Mischung 5.0 phr Zinkoxid und 1.0 phr Stearinsäure.

Tabelle 6.5: Mischungszusammensetzung der SBR-Formulierungen im kleinen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS. Das verwendete Öl ist Vivatec 200. Der verwendete Rußtyp ist N550.

Bezeichnung	SBR 2382 [g]	SL 4525-0 [g]	Ruß [phr]	Öl [phr]
SBR 2-9	20.87	0	20	20
SBR 5-1	13.62	13.65	50	10
SBR 5-2	22.79	3.76	48	17
SNR 5-5	4.04	24.68	39	12
SBR 5-7	0	30.89	20	20

Bezeichnung	Kautschuk [ɡ]	Ruß [phr]	Öl [phr]	Schwefel [phr]	TMTD [phr]	MBTS [phr]
IIR 0-13	25.06	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-14	24.81	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-15	24.65	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-16	24.12	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-17	26.10	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-18	24.14	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 0-19	24.18	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 1	25.73	50ª	20	1.5	1.0	0.5
IIR 3-3	30.90	20ª	5	1.5	1.0	0.5
IIR 3-4	34.29	20ª	5	1.5	1.0	0.5
IIR 3-5	30.78	20 <sup>b</sup>	20	1.5	1.0	0.5
IIR 3-6	28.26	9ª   29 <sup>b</sup>	16	1.5	1.0	0.5
IIR 3-7	26.90	25ª   25 <sup>b</sup>	12	1.5	1.0	0.5
IIR 3-8	34.42	20 <sup>b</sup>	5	1.5	1.0	0.5
IIR 3-9	22.09	80a	20	1.5	1.0	0.5
IIR 3-10	22.08	80b	20	1.5	1.0	0.5
IIR 3-11	23.77	17ª   55 <sup>b</sup>	12	1.5	1.0	0.5
IIR 3-12	23.72	80 <sup>b</sup>	5	1.6	1.0	0.5
IIR 3-13	23.70	80ª	5	1.6	1.0	0.5
IIR 4-1	27.58	50ª	10	0.5	0.3	0.3
IIR 4-2	27.30	50ª	10	1.2	0.8	0.8
IIR 4-3	27.46	50ª	10	0.7	0.9	0.9
IIR 4-4	27.10	50ª	10	2.0	1.3	1.3
IIR 4-5	27.40	50ª	10	0.5	1.3	1.31
IIR 4-6	27.30	50ª	10	2.0	0.4	0.3
IIR 4-7	27.19	50 <sup>a</sup>	10	1.6	0.9	0.9

Tabelle 6.6: Mischungszusammensetzung der Butylkautschuk-Formulierungen im kleinen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid und 1 phr Stearinsäure. Das verwendete Öl ist Tudalen 3912. <sup>a</sup>Ruß N550; <sup>b</sup>Ruß N115.

#### 6.3.1.2 Große Ansätze

Im großen Ansatz werden die Mischungen an einem Laborinnenmischer der Firma ERMAFA Sondermaschinen- und Anlagenbau GmbH mit der Modellbezeichnung TMI hergestellt (Volumen: 2 L).

Die Vorgehensweise ist dem in Kapitel 6.3.1.1 beschriebenen Vorgehen analog, abgesehen vom letzten Schritt, der Zugabe des Vernetzungssystems. Dieses wird hier nicht am Laborinnenmischer, sondern in einem zusätzlichen Arbeitsschritt, der auf einem Walzwerk durchgeführt wird (Kapitel 6.3.1), eingearbeitet.

Die Zusammensetzung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mischungen im großen Ansatz sind in Tabelle 6.7, Tabelle 6.8 und Tabelle 6.9 gelistet. Zusätzlich zu den aufgelisteten Materialien enthält jede Mischung 5.0 phr Zinkoxid und 1.0 phr Stearinsäure.

Tabelle 6.7: Mischungszusammensetzung der Butylkautschuk-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel, 1.0 phr TMTD und 0.5 phr MBTS. Das verwendete Öl ist Tudalen 3912. Der verwendete Rußtyp ist N550.

Bezeichnung	Kautschuk [g]	Ruß [phr]	Öl [phr]
IIR 5-1 (= 6-3)	1102	51	10
IIR 5-4 (= 6-8)	1127	50	10
IIR 5-7	1156	50	10
IIR 5-8	1154	50	10
IIR 5-9	1150	50	10
IIR 5-10	1151	50	10
IIR 6-1	1356	20	10
IIR 6-2	1267	34	10
IIR 6-4	1030	65	10
IIR 6-5	855	80	10
IIR 6-6	1368	20	10
IIR 6-7	1224	34	10
IIR 6-9	1029	65	10
IIR 6-10	965	80	10

Tabelle 6.8: Mischungszusammensetzung der SBR-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem 5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS. Das verwendete Öl ist Vivatec 200. Der verwendete Rußtyp ist N550.

Bezeichnung	SBR 2382 [g]	SL 4525-0 [g]	Ruß [phr]	Öl [phr]
IIR 5-2	910	0	80	20
IIR 5-5	1109	0	45	20
SBR 6-1	0	1121	45	20
SBR 6-2	785	336	45	20
SBR 6-3	448	673	45	20

Tabelle 6.9:Mischungszusammensetzung der BR/NR-Formulierungen im großen Ansatz. Alle Mischungen enthalten außerdem5 phr Zinkoxid, 1 phr Stearinsäure, 1.5 phr Schwefel und 1.5 phr MBTS, 2 phr TMQ, 2 phr 6-PPD und 2 phr Ozonwachs. Dasverwendete Öl ist Vivatec 200. Der verwendete Rußtyp ist N550.

Bezeichnung	BR [g]	NR [g]	Ruß [phr]	Öl [phr]
IIR 5-3	796	110	78	20
IIR 5-6	1015	80	45	10

## 6.3.2 Walzen von Gummimischungen

Das Walzen von Gummimischungen wird auf einem Laborwalzwerk der Firma Vogt Labormaschinen GmbH mit der Modellbezeichnung LaboWalz W200 durchgeführt.

Die ungewalzte Gummimischung wird auf die auf 30 °C vortemperierten Walzen gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Mischung 1 min bei 10 rpm und 87 % Friktion gewalzt. Anschließend wird das Vernetzungssystem zugegeben.

Das Walzfell wird nun viermal jeweils 1 min gewalzt und anschließend umgeschlagen. Nach dem letzten Umschlagen wird nochmals 1 min gewalzt und das Walzfell anschließend von der Walze entfernt.

#### 6.3.3 Vulkametrie

Das Vulkanisationsverhalten von Gummimischungen wird an einem *rubber process analyzer* der Firma MonTech mit der Modellbezeichnung D-RPA 3000 untersucht. Hierzu werden zwischen 4 g und 5 g der unvulkanisierten Kautschukmasse bei 180 °C (IIR und BR/NR) beziehungsweise 190 °C (SBR) untersucht. Es wird der zeitliche Verlauf des Drehmoments *S*' aufgezeichnet, das nötig ist, um den Prüfkörper zu scheren. Die Messung erfolgt mit einer Amplitude von 0.5° und einer Frequenz von 1.67 Hz. Die Messung wird jeweils bis zu einer Reversion von 98 % durchgeführt. In Abbildung 6.1 ist beispielhaft die Vulkameterkurve der Butylkautschuk-Formulierung IIR 0-15 zu sehen.



Abbildung 6.1: Beispielhafte Vulkameterkurve der Butylkautschuk-Formulierung IIR 0-15.

Die Bestimmung der Vulkanisationsparameter Scorchzeit  $TS_1$ , Vulkanisationszeit  $T_{90}$  und maximales Drehmoment  $S'_{max}$  erfolgt über die Gerätesoftware "MonControl Analysesoftware". Die Vulkanisationsparameter der einzelnen Messungen sind im Anhang in Tabelle 8.1 zu finden.

#### 6.3.4 Pressen von Gummiplatten

Die Herstellung von Gummiplatten erfolgt an einer Laborpresse der Firma Schmitt mit der Bezeichnung HB 20 300.

## 6.3.4.1 DMA-Prüfstäbe

Zwischen 7 g und 9 g der Rohkautschukmischung werden bei einer Temperatur von 180 °C (IIR) beziehungsweise 190 °C (SBR) vulkanisiert. Der Druck wird stufenweise auf 150 bar erhöht und zwischenzeitlich mehrfach wieder abgelassen, sodass in der Form eingeschlossene Gase entweichen können. Die Presszeit entspricht der in Kapitel 6.3.3 ermittelten Vulkanisationszeit  $T_{90}$ , wobei diese zur Berücksichtigung der abweichenden Probengeometrie um ca. 10 % verlängert wird.

Es werden Gummiplatten mit Kantenlängen von 4.5 cm sowie einer Dicke von 2 mm erhalten. Aus diesen Platten werden in einem Folgeschritt DMA-Prüfkörper mit einer Breite von 1 cm ausgestanzt.

## 6.3.4.2 Metall-Gummi-Verbundplatten

Als Vorbereitung auf den Pressvorgang wird die Oberfläche der Stahl- und Aluminiumplatten zunächst mit Wasser, dann mit Aceton gereinigt. Die Oberfläche wird abgeschliffen, um die passivierende Oxidschicht zu entfernen. Direkt im Anschluss wird die Haftmittel-Grundierung aufgetragen. Nach einer Trockenzeit von 30 min wird als zweite Schichte das Haftmittel-Cover hinzugefügt. Nach weiteren 30 min ist die Platte im Pressvorgang einsetzbar.

Es werden zwei verschiedene Arten von Platten hergestellt: gummibeschichtete Aluminium-Platten und Stahl-Gummi-Aluminium Sandwich-Platten.

Zwischen 480 g und 500 g werden in einem Rahmen zwischen einer Stahl- und einer Aluminiumplatte platziert. Im Falle der beschichteten Aluminiumplatte entfällt die Stahlplatte. Der Pressvorgang wird nach dem gleichen, in Kapitel 6.3.4.1 beschriebenen, Vorgang durchgeführt. Die über Vulkametrie ermittelte Vulkanisationszeit wird unter Berücksichtigung der höheren Dicke der Gummischicht verlängert. Die Vulkanisationsparameter für die einzelnen Kautschuktypen sind in Tabelle 6.10 zu sehen.

Kautschuk	7 [°C]	<i>t</i> [min]	<i>p</i> [bar]
IIR	180	30	150
SBR	190	30	150
BR/NR	180	40	150

Tabelle 6.10: Vulkanisationsparameter beim Pressen von Metall-Gummi-Verbundplatten.

## 6.3.5 Shore A-Härtemessung

Die Bestimmung der Shore A-Härte erfolgt in Anlehnung an DIN ISO 7619-1<sup>[69]</sup>. Beträgt die Dicke eines Prüfkörpers weniger als die Mindestdicke von 6 mm, so werden mehrere Prüfkörper derselben Formulierung übereinandergestapelt. Das Shore-Durometer wird für 15 s aufgesetzt und anschließend die Härte abgelesen. Dieses Vorgehen wird an drei verschiedenen Stellen des Prüfkörpers durchgeführt und der Mittelwert der drei Messungen gebildet.

## 6.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen werden an einem Gerät der Firma Mettler Toledo mit der Modellbezeichnung DSC 822e durchgeführt. Die Heizrate beträgt 10 K/min. Die Auswertung der erhaltenen Messdaten erfolgt über das Programm STARe Evaluation Software.

## 6.3.7 Dynamisch-mechanische Analyse

Die DMA-Messungen werden an einem Gerät der Firma Seiko mit der Modellbezeichnung SII EXSTAR 6100 DMS angefertigt. Die Messung erfolgt im Zugmodus.

Temperatursweeps werden mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von  $5.0 \,\mu$ m im Bereich von -100 °C bis 0 °C mit einer Heizrate von 1 K/min gemessen.

Frequzenzsweeps werden zwischen 0.01 Hz und 100 Hz bei -60 °C, -50 °C, -40 °C, -30 °C und -20 °C durchgeführt. Pro Temperatur wird jeder Frequenzsweep zwischen drei- und fünfmal durchgeführt und der Mittelwert der Messdaten gebildet.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  erfolgt aus dem Maximum der *tan*  $\delta$ -Kurve.

Die DMA-Messungen zur Aufstellung der Masterkurve von SBR (Kapitel 4.9.2) werden an einem Gerät der Firma TA Instruments mit der Modellbezeichnung Q800 durchgeführt.

## 6.3.8 Ballistik

Die ballistischen Experimente werden mit einer Schießpulver-Kanone durchgeführt. Die Entfernung zum Ziel beträgt 10 m (Abbildung 6.2).



Abbildung 6.2: Skizze des Versuchsaufbaus der ballistischen Experimente.

#### 6.3.8.1 Bestimmung der Restenergie

Zur Bestimmung der Restenergie werden Panzerungsplatten, bestehend aus Stahl, Gummi und Aluminium, untersucht. Das verwendete Projektil ist M352 7.62x51 AP (Abbildung 6.3) mit einer durchschnittlichen Masse von 4.6 g. Die Projektilgeschwindigkeit unmittelbar vor dem Impakt  $v_0$  wird mithilfe einer Lichtschranke bestimmt. Auf Basis von Röntgenblitzdiagnostik wird die Restgeschwindigkeit des Projektils nach dem Durchschlag  $v_R$  ermittelt.



Abbildung 6.3: Links: Projektil M352 7.62x51 AP. Mitte: Beschussbox mit Prüfkörper. Rechts: Stahl-Gummi-Aluminium-Platte nach Beschuss.

#### 6.3.8.2 Beobachtung des Impaktverhaltens

Um das Materialverhalten der Gummischicht während des Impakts beobachten zu können, werden gummibeschichtete Aluminiumplatten mit 7.62 FSP (fragmentsimulierendes Projektil)<sup>[81]</sup> beschossen. Der Impakt wird mit einer Ultrahochgeschwindigkeitskamera mit einer Bildfrequenz von 250 kfps gefilmt.



Abbildung 6.4: Links: Projektil 7.62 FSP. Rechts: Gummi-Aluminium-Platte nach Beschuss.

# 7 Literaturverzeichnis

- [1] http://www.secretservice.gov/press/GPA02-09\_Limo.pdf, Abrufdatum: **13.06.2018**.
- [2] P. F. Walker, *The History of Armour 1100-1700*, Crowood, **2013**.
- [3] R. C. Laible, E. Barron, *History of Armor*, in *Ballistic Materials and Penetration Mechanics* (Ed.: R. C. Laible), Elsevier, **1980**.
- [4] N. Potanin, CC BY 2.0 < https://creativecommons.org/licenses/by/2.0>, https://www.flickr.com/photos/ahenobarbus/4989595152/, Abrufdatum: 03.07.2021.
- [5] S. Brunker 17.08.2003, CC BY-SA 3.0 <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:K%C3%BCrass.jpg, Abrufdatum: 13.06.2018.
- [6] P. Lakowski, *Appendix E: Armor Technology*, in *Steelbeasts User's manual*, eSim Games, LLC, **2020**.
- [7] P. J. Hazell, *Armour Materials, Theory and Design*, CRC Press, **2016**.
- [8] V. Madhu, T. B. Bhat, Defence Science Journal 2011, 61, 394
- [9] P. Chamberlain, H. Doyle, Encyclopedia of German Tanks of World War Two: The Complete Illustrated Dictionary of German Battle Tanks, Armoured Cars, Self-Propelled Guns and Semi-Tracked Vehicles, Cassell, **1999**.
- [10] T. Jentz, H. Doyle, Panzer Tracts No. 6-3 Schwere-Panzerkampfwagen Maus and E 100 development and production from 1942 to 1945, Panzer Tracts, **2008**.
- [11] P. K. Jena, B. Mishra, K. S. Kumar, T. B. Bhat, *Materials and Design* 2010, 31, 3308
- [12] VPAM, Allgemeine Richtlinie für ballistische Material- Konstruktions- und Produktprüfungen, **2006**.
- [13] https://www.secondskinaudio.com/square-footage-help/, Abrufdatum: 19.04.2021.
- [14] I. G. Crouch, *The Science of Armour Materials*, Woodhead Publishing, **2016**.
- [15] Y. Yang, X. Chen, in *Proceedings of the 89th Textile Institute World Conference*, Wuhan, P. R. China, **2014**.
- [16] J. M. Kelly, Earthquake-Resistant Design with Rubber, 1993.
- [17] M. Renlund, CC BY 2.0 <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0>, https://www.flickr.com/photos/deltamike/2423266991/, Abrufdatum: **03.07.2021.**
- [18] R. Hunkler, Deutsch-Französisches Forschungsinstitut Saint-Louis, **1993**.
- [19] T. Fras, L. J. Fras, N. Faderl, Diagnostyka 2017, 18, 63
- [20] T. Fras, **2018**.
- [21] C. M. Roland, D. Fragiadakis, R. M. Gamache, *Elastomer-Steel Laminate Armor*, in 2010 *NRL Review: Power, Energy, Synergy*, Naval Research Laboratory, **2010**, pp. 148.
- [22] https://www.jowenko.com/wp-content/uploads/2015/11/Springmatten-768x460.jpg, Abrufdatum: **30.60.2021**.
- [23] H. Purwanto, R. Soenoko, A. Purnowidodo, A. Suprapto, *Journal of Engineering Science* and Technology Review **2018**, *11*, 44
- [24] W. Carter, CC BY-SA 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>, https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/Rix%C3%B6\_granitbrott\_8.j pg, Abrufdatum: 05.07.2021.
- [25] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie*, Carl Hansler Verlag, München, **2013**.
- [26] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie*, Wiley-VCH, **2005**.

- [27] M. E. James, B. Erman, F. R. Eirich, *Science and technology of rubber*, 3. ed ed., Elsevier, **2005**.
- [28] https://gapkindo.org/statisctis/world-rubber-production/, Abrufdatum: 03.05.2021.
- [29] https://www.wdk.de/konjunktur2019/, Abrufdatum: 03.05.2021.
- [30] A. Limper, *Mixing of rubber compounds*, Carl Hanser Verlag, München, **2012**.
- [31] J.-B. Donnet, R. C. Bansal, M.-J. Wang, *Carbon Black: Science and Technology*, CRC Press, **1993**.
- [32] A. M. Joseph, B. George, K. N. Madhusoodanan, R. Alex, Rubber Science 2015, 28, 82
- [33] M. Akiba, A. S. Hashim, Progress in Polymer Science 1997, 22, 475
- [34] C. Wrana, *Physikalische Eigenschaften von Polymeren*, Lanxess Deutschland GmbH, Leverkusen, **2009**.
- [35] TA Instruments, *Measurement of Glass Transition Temperatures by Dynamic Mechanical Analysis and Rheology*, https://www.tainstruments.com/pdf/literature/RH100.pdf, Abrufdatum: **19.07.2021**.
- [36] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, **2010**.
- [37] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 3701
- [38] Z. Rosenberg, E. Dekel, *Terminal Ballistics*, Springer, **2012**.
- [39] https://www.slideshare.net/dhyun/ch9-failure-mechanisms, Abrufdatum: 14.06.2018.
- [40] http://www.virginia.edu/ms/research/wadley/ballistic-impact.html, Abrufdatum: 14.06.2018.
- [41] K. Frank, US Army Ballistic Research Laboratory, **1981**.
- [42] https://www.ssab.de/api/sitecore/Datasheet/GetDocument?productId=28B7E9F2651 A4ECEA1F4E3ABC80B18A1&language=de-DE, Abrufdatum: **21.04.2021.**
- [43] http://industeel.arcelormittal.com/wp-content/uploads/2017/08/DS-PROTECTION-MARS300-GB.pdf, Abrufdatum: **19.06.2018**.
- [44] http://steelfinder.outokumpu.com/GradeDataSheetv3PDF.aspx?OKGrade=4376 &Category=Forta, Abrufdatum: **07.06.2018**.
- [45] https://www.aalco.co.uk/datasheets/Aalco-Metals-Ltd\_Aluminium-Alloy-5083-0-H111-Sheet-and-Plate\_149.pdf.ashx, Abrufdatum: **21.04.2021**.
- [46] Arcam EBM System, http://www.arcam.com/wp-content/uploads/Arcam-Ti6Al4V-Titanium-Alloy.pdf, Abrufdatum: **19.06.2018.**
- [47] J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, 2007.
- [48] F. Liu, X. Kong, C. Zheng, S. Xu, W. Wu, P. Chen, Composite Structures 2018, 183, 671
- [49] M. R. Ahmad, W. Y. W. Ahmad, J. Salleh, A. Samsuri, *Malaysian Polymer Journal* **2007**, *2*, 39
- [50] X.-D. Zu, Z.-X. Huang, W. Zhai, Latin American Journal of Solids and Structures 2015, 12, 507
- [51] R. D. Corsaro, J. F. Covey, R. M. Young, G. Spryn, *Acoustic Coatings for Water-Filled Tanks*, in *Sound and Vibration Damping with Polymers* (Eds.: R. D. Corsaro, L. H. Sperling), American Chemical Society, **1990**.
- [52] E. M. Kerwin, E. E. Ungar, *Requirements Imposed on Polymeric Materials by Structural Damping Applications*, in *Sound and Vibration Damping with Polymers* (Eds.: R. D. Corsaro, L. H. Sperling), American Chemical Society, **1990**.
- [53] M. A. b. Salim, S. H. b. S. M. Fadzullah, G. b. Omar, M. Z. b. Akop, N. b. A. Hamid, N. b. Tamaldin, *Challenges and Developments of Rubber Materials as Vibration Isolator*, in *Reference Module in materials Science and Materials Engineering*, 2017.

- [54] M. L. Drake, *General Approach to Damping Design*, in *Sound and Vibration Damping* with Polymers (Eds.: R. D. Corsaro, L. H. Sperling), American Chemical Society, **1990**.
- [55] D. Frankovich, Aearo Technologies, **2009**.
- [56] R. M. Gamache, C. B. Giller, G. Montella, D. Fragiadakis, C. M. Roland, *Materials and Design* **2016**, *111*, 362
- [57] I. G. Crouch, G. Appleby-Thomas, P. J. Hazell, *Internation Journal of Impact Engineering* **2015**, *80*, 203
- [58] B. Dyatkin, R. M. Gamache, International Journal of Impact Engineering 2018, 114, 63
- [59] A. Tasdemirci, G. Tunusoglu, M. Güden, *International Journal of Impact Engineering* **2012**, *44*, 1
- [60] K. S. Pandya, J. R. Pothnis, G. Ravikumar, N. K. Naik, *Materials and Design* **2013**, *44*, 128
- [61] L. Sorrentino, C. Bellini, A. Corrado, W. Polini, R. Arico, *Procedia Engineering* **2015**, 88, 255
- [62] R. B. Bogoslovov, C. M. Roland, R. M. Gamache, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 221910
- [63] C. M. Roland, D. Fragiadakis, R. M. Gamache, R. Casalini, *Philosophical Magazine* **2013**, *93*, 468
- [64] C. M. Roland, C. B. Giller, *Impact-Resistant Elastomeric Coatings*, in *Elastomeric Polymers with High Rate Sensitivity Applications in Blast, Shockwave and penetration Mechanics* (Ed.: R. G. Barsoum), Elsevier, **2015**.
- [65] C. B. Giller, R. M. Gamache, K. J. Wahl, A. P. Saab, C. M. Roland, *Journal of Composite Materials* **2016**, *50*, 2853
- [66] www.vpam.eu/fileadmin/Wissenswertes/Ballistic-protection.pdf, Abrufdatum: 18.06.2018.
- [67] http://www.aurum-security.de/de/standards/protection-levels-b1-b7-and-vpam, Abrufdatum: **22.04.2021.**
- [68] K. Siebertz, D. v. Bebber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung Design of Experiments (DoE)*, Springer, **2010**.
- [69] Deutsches Institut für Normung e.V., DIN ISO 7619-1:2012-02.
- [70] R. N. Capps, Naval Research Laboratory, **1989**.
- [71] J. S. Dick, *How to Improve Rubber Compounds*, Carl Hanser Verlag, München, **2013**.
- [72] http://arlanxeo.com/en/products-applications/product-search/lanxess-butyl-301/, Abrufdatum: **11.07.2018.**
- [73] M. M. Badawy, Polymer Testing 2000, 19, 341
- [74] S. R. Scagliusi, E. C. L. Cardoso, A. B. Lugao, *Radiation Physics and Chemistry* **2012**, 81, 991
- [75] D. I. James, Polymer Testing **1985**, *5*, 269
- [76] J. M. Sloan, Army Research Laboratory, **2000**.
- [77] J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, John WIley & Sons, 1980.
- [78] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, Organische Chemie, Wiley-VCH, 2020.
- [79] Industeel, Mars steels for military applications. 2014.
- [80] http://www.classltd.com/sound\_velocity\_table.html, Abrufdatum: **30.04.2021.**
- [81] NATO Standardization Agency, STANAG 2920. 2003.

# 8 Anhang

# 8.1 Vulkametrie

Bezeichnung	<i>TS₁</i> [min]	<i>T<sub>90</sub></i> [min]	<i>S'<sub>max</sub></i> [dNm]
IIR 0-13 (1)	1.06	6.73	9.86
IIR 0-13 (2)	0.97	6.39	9.86
IIR 0-13 (3)	1.03	6.58	9.77
IIR 0-14 (1)	1.15	6.52	9.18
IIR 0-14 (2)	1.15	6.42	9.26
IIR 0-14 (3)	1.13	6.37	9.26
IIR 0-15	1.10	6.59	9.42
IIR 0-16 (1)	1.06	7.19	8.95
IIR 0-16 (2)	1.06	7.00	9.42
IIR 0-17	1.17	6.42	8.71
IIR 0-18	1.16	6.90	8.89
IIR 0-19	1.15	6.77	8.65
IIR 1	0.98	5.51	8.37
IIR 3-3	1.52	6.9	5.73
IIR 3-4	1.37	6.49	7.77
IIR 3-5	1.32	5.37	5.44
IIR 3-6	1.04	6.16	8.76
IIR 3-7	0.83	6.08	11.55
IIR 3-8	1.03	5.19	7.49
IIR 3-9	0.61	4.99	13.91
IIR 3-10	0.58	5.31	15.13
IIR 4-11	0.62	5.36	16.12
IIR 3-12	0.42	5.26	21.54
IIR 3-13	0.44	4.68	17.89
IIR 4-1	1.15	6.75	6.67
IIR 4-2	0.95	6.04	10.27
IIR 4-3	1.03	5.7	10.35
IIR 4.4	0.92	5.28	11.97
IIR 4-5	1.08	5.25	11.26

Tabelle 8.1: Ergebnisse der Vulkametrie.

Bezeichnung	<i>TS<sub>1</sub></i> [min]	<i>T<sub>90</sub></i> [min]	<i>S'<sub>max</sub></i> [dNm]
IIR 4-6	0.83	7.73	9.45
IIR 4-7	0.88	6.02	11.57
IIR 5-1	1.21	7.27	10.36
IIR 5-2	0.76	2.38	13.18
IIR 5-3	1.32	19.55	13.44
IIR 6-1	1.39	5.9	5.84
IIR 6-2	1.37	6.78	8.25
IIR 6-3	0.98	6.85	12.12
IIR 6-4	0.91	6.21	13.59
IIR 6-5	0.77	5.93	16.03
SBR 2-9	4.28	16.23	28.61
SBR 5-1	0.87	2.5	12.89
SBR 5-2	0.98	3.25	13.26
SBR 5-5	1.4	3.93	13.41
SBR 5-7	2.41	7.21	14.42
SBR 6-3	1.5	4.51	13.51

# 8.2 Ballistik

Konfiguration	<i>v₀</i> [m/s]	<i>V<sub>R</sub></i> [min]	<i>E<sub>kin,0</sub></i> [J]	E <sub>kin,R</sub> [J]	A [-]	А <sub>600</sub> [-]
Referenz	580	299	774	206	73.4 %	68.8 %
Referenz	610	355	856	290	66.1 %	68.4 %
Referenz	608	354	850	288	66.1 %	67.9 %
Referenz	606	353	845	287	66.1 %	67.4 %
IIR 5-4	608	325	850	243	71.4 %	73.3 %
IIR 5-4	587	285	793	187	76.4 %	73.5 %
IIR 5-4	581	269	776	166	78.6 %	74.2 %
IIR 5-4	598	320	822	236	71.4 %	70.9 %
IIR 5-5	600	337	828	261	68.5 %	68.5 %
IIR 5-5	618	359	878	296	66.3 %	70.4 %
IIR 5-5	605	331	842	252	70.1 %	71.2 %
IIR 5-5	581	299	776	206	73.5 %	69.2 %
IIR 5-6	572	285	753	187	75.2 %	68.8 %

 Tabelle 8.2:
 Messwerte der ballistischen Experimente zur Bestimmung der Energieabsorption.

Konfiguration	<i>v₀</i> [m/s]	<i>V<sub>R</sub></i> [min]	<i>E<sub>kin,0</sub></i> [J]	E <sub>kin,R</sub> [J]	A [-]	A <sub>600</sub> [-]
IIR 5-6	595	331	814	252	69.1 %	67.9 %
IIR 5-6	591	326	803	244	69.6 %	67.5 %
IIR 6-6	596	325	817	243	70.3 %	69.3 %
IIR 6-6	612	346	861	275	68.0 %	70.8 %
IIR 6-6	598	328	822	247	69.9 %	69.5 %
IIR 6-7	606	333	845	255	69.8 %	71.2 %
IIR 6-7	614	346	867	275	68.2 %	71.5 %
IIR 6-7	610	343	856	271	68.4 %	70.7 %
IIR 6-7	601	331	831	252	69.7 %	70.3 %
IIR 6-9	615	332	870	254	70.9 %	69.9 %
IIR 6-9	609	328	853	247	71.0 %	74.3 %
IIR 6-9	598	307	822	217	73.6 %	73.1 %
IIR 6-9	611	339	859	264	69.2 %	73.2 %
IIR 6-10	620	356	884	291	67.0 %	71.7 %
IIR 6-10	591	304	803	213	73.5 %	71.6 %
IIR 6-10	620	328	884	247	72.0 %	71.5 %
IIR 6-10	615	348	870	279	68.0 %	76.6 %
SBR 6-1	603	338	836	263	68.6 %	71.4 %
SBR 6-1	608	349	850	280	67.1 %	69.3 %
SBR 6-1	613	360	864	298	65.5 %	68.9 %
SBR 6-2	591	314	803	227	71.8 %	69.7 %
SBR 6-2	589	311	798	222	72.1 %	68.5 %
SBR 6-2	597	321	820	237	71.1 %	70.4 %
SBR 6-2	598	322	822	238	71.0 %	69.7 %
SBR 6-2	602	329	834	249	70.1 %	69.6 %
SBR 6-3	611	357	859	293	65.9 %	70.4 %
SBR 6-3	594	328	812	247	69.5 %	70.5 %
SBR 6-3	605	346	842	275	67.3 %	70.6 %
SBR 6-3	616	366	873	308	64.7 %	68.4 %
SBR 6-3	596	329	817	249	69.5 %	68.1 %

Darmstadt, 23.11.2021

## Erklärungen laut Promotionsordnung

#### §8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versiche hiermiet, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

#### §8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

#### §9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

#### §9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Janis Alexander Karl

Janis Alexander Karl