

**Zum Alterungsverhalten von Polymeren:
Experimentell gestützte,
thermo-chemomechanische Modellbildung
und numerische Simulation**

Der Fakultät für Luft-und Raumfahrttechnik
der Universität der Bundeswehr München
zur Erlangung der Lehrbefugnis (venia legendi)
für das Fachgebiet „Mechanik“ vorgelegte

Habilitationsschrift

von
Dr.-Ing. Michael Johlitz
geboren am 16. März 1972 in Duisburg-Rheinhausen

März 2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner fast fünfjährigen Post-Doc Tätigkeit am Institut für Mechanik der Universität der Bundeswehr in München. Es ist die Zusammenfassung der Erschließung eines neuen, zukunftsweisenden Forschungsgebietes im Bereich der Kunststoffe und beschäftigt sich mit deren Alterung und Lebensdauer. Der Großteil der hier präsentierten Ergebnisse ist in internationalen Zeitschriften veröffentlicht und auf internationalen Konferenzen im Rahmen von meist eingeladenen Vorträgen präsentiert worden. Ich bezeichne diese Arbeit demzufolge als kumulative Monographie.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem akademischen Lehrer Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion, der mich während dieser Zeit und darüber hinaus stets gefördert und unterstützt hat. Seine didaktischen Fähigkeiten und sein vorbildlicher Einsatz im Bereich der Polymerforschung haben mich und diese Arbeit stark geprägt.

Gleichzeitig möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Joachim Gudladt vom Institut für Werkstoffkunde der Universität der Bundeswehr München und bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Stefan Diebels vom Lehrstuhl für Angewandte Mechanik der Universität des Saarlandes bedanken. Beide Professoren sind Mitglied des dreiköpfigen Fachmentorates, standen stets unterstützend zur Seite und haben sich immer die Zeit für Diskussionen mit mir genommen.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. Steffen Marburg bedanken, der mir den für Forschung und Lehre nötigen Freiraum gelassen hat und mich stets unterstützt und gefördert hat.

Mein ganz besonderer Dank gilt den Doktorandinnen und Doktoranden sowie Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Mechanik, ohne deren Unterstützung gerade im experimentellen und administrativen Bereich eine Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Namentlich möchte ich an dieser Stelle die Kolleginnen und Kollegen in alphabetischer Reihenfolge aufzählen, die maßgeblich mit Ihren wissenschaftlichen Arbeiten das vorliegende Werk unterstützt haben. Das sind Nico Diercks, Benedikt Dippel, Björn Gernoth, Alexander Herzig, Johanna Körner, Franziska Lupberger, Christoph Mittermeier, Bruno Musil und Nabila Rabanizada.

Des Weiteren möchte ich den vom Fachmentorat ausgewählten Gutachtern danken für das Interesse an meiner Arbeit.

Schließlich möchte ich meiner Familie danken für die langjährige Unterstützung auf dem nicht immer ganz stolperfreien Weg zum Ziel.

Nomenklatur

Allgemeine Schreibweise für Tensoren

a, b, \dots	Tensoren 0. Stufe (Skalare)
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \dots$	Tensoren 1. Stufe (Vektoren)
$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \dots$	Tensoren 2. Stufe (Dyaden)
$\overset{4}{\mathbf{\Gamma}}$	Tensoren 4. Stufe

Spezielle kontinuumsmechanische Größen

\mathbf{F}	Deformationsgradient
\mathbf{F}_{th}	thermischer Deformationsgradient
\mathbf{F}_{M}	mechanischer Deformationsgradient
\mathbf{F}_{e}	elastischer Deformationsgradient
\mathbf{F}_{i}	inelastischer Deformationsgradient
$\bar{\mathbf{F}}$	volumetrischer Deformationsgradient
$\hat{\mathbf{F}}$	isochorer Deformationsgradient
$J = \det \mathbf{F}$	Jacobi-Determinante
λ_i	Streckungen
\mathbf{u}	Verschiebungsfeld
$\mathbf{v}, \dot{\mathbf{x}}$	Geschwindigkeitsfeld
$\mathbf{a}, \ddot{\mathbf{x}}$	Beschleunigungsfeld
$d\mathbf{X}$	Linielement der Referenzkonfiguration
$d\hat{\mathbf{x}}$	Linielement der Zwischenkonfiguration
$d\mathbf{x}$	Linielement der Momentankonfiguration
$d\mathbf{A}$	Flächenelement der Referenzkonfiguration
$d\mathbf{a}$	Flächenelement der Momentankonfiguration
dV	Volumenelement der Referenzkonfiguration

dv	Volumenelement der Momentankonfiguration
\mathbf{U}, \mathbf{V}	Strecktensoren
\mathbf{R}	Rotationstensor
\mathbf{C}	rechter Cauchy-Green Deformationstensor
\mathbf{C}_e	elastischer rechter Cauchy-Green Deformationstensor
\mathbf{C}_i	inelastischer rechter Cauchy-Green Deformationstensor
\mathbf{B}	linker Cauchy-Green Deformationstensor
\mathbf{B}_e	elastischer linker Cauchy-Green Deformationstensor
\mathbf{B}_i	inelastischer linker Cauchy-Green Deformationstensor
$(\hat{\bullet})$	isochore kontinuumsmechanische Größen
$(\bar{\bullet})$	volumetrische kontinuumsmechanische Größen
$(\bullet)^D$	Deviator einer kontinuumsmechanischen Größe
$\mathbf{I} = \delta_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j$	Identitätstensor 2. Stufe
$\varepsilon, \boldsymbol{\varepsilon}$	Dehnung
ε_i^m	mechanische Dehnung
ε_i^{th}	thermische Dehnung
\mathbf{E}	Green-Lagrangescher Verzerrungstensor
\mathbf{E}_e	elastischer Green-Lagrangescher Verzerrungstensor
\mathbf{E}_i	inelastischer Green-Lagrangescher Verzerrungstensor
$\mathbf{\Gamma}$	Verzerrungstensor der Zwischenkonfiguration
$\mathbf{\Gamma}_e$	elastischer Verzerrungstensor der Zwischenkonfiguration
$\mathbf{\Gamma}_i$	inelastischer Verzerrungstensor der Zwischenkonfiguration
\mathbf{A}	Euler-Almansi Verzerrungstensor
\mathbf{A}_e	elastischer Euler-Almansi Verzerrungstensor
\mathbf{A}_i	inelastischer Euler-Almansi Verzerrungstensor
$\dot{\mathbf{F}}$	materieller Geschwindigkeitsgradient
\mathbf{L}	räumlicher Geschwindigkeitsgradient
\mathbf{D}	Deformationsgeschwindigkeitstensor
\mathbf{W}	Wirbeltensor
$\dot{\mathbf{E}}$	Rate des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors
$(\dot{\bullet})$	materielle Zeitableitung

$\overset{\Delta}{(\bullet)}$	objektive Zeitableitung
T	Cauchy-Spannungstensor
P	1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor
$\bar{\mathbf{T}}$	2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor
σ_{eq}	Gleichgewichtsspannung
σ_{neq}	Nichtgleichgewichtsspannung
t	Spannungsvektor
n	Normalenvektor
b	Fernwirkungskraft
q, q₀	Wärmestromvektor
<i>m</i>	Masse
ρ_0, ρ	Rohdichte
<i>e</i>	innere Energie
$\rho_0 r, \rho r$	spezifische Strahlungswärme
<i>s</i>	Entropie
φ_s	Entropiefluss
σ_s	Entropiezufuhr
\hat{s}	Entropieproduktion
θ	absolute Temperatur
Ψ	freie Helmholtz Energiefunktion
\mathbf{Q}_i	innere Variablen
c^g	Sauerstoffkonzentration
\mathbf{j}^g	Sauerstoffdiffusionsfluss
\hat{c}^g	Sauerstoffreaktionsterm
q_d, q_r	innere Variablen
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
ω	Eigenkreisfrequenz
<i>f</i>	Frequenz
κ	Strukturparameter
<i>p</i>	Lagrange Multiplikator

Spezielle Tensoroperationen

$\text{Grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{X}}$	Gradient mit Bezug auf die Referenzkonfiguration
$\text{Div}(\bullet) = \text{Grad}(\bullet) : \mathbf{I}$	Divergenzoperator mit Bezug auf die Referenzkonfiguration
$\text{grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{x}}$	Gradient mit Bezug auf die aktuelle Konfiguration
$\text{div}(\bullet) = \text{grad}(\bullet) : \mathbf{I}$	Divergenzoperator mit Bezug auf die aktuelle Konfiguration
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_{ij} B_{jk}$	Einfaches Skalarprodukt zwischen zwei Tensoren 2. Stufe
$\mathbf{A} : \mathbf{B} = A_{ij} B_{ij}$	Zweifaches Skalarprodukt zwischen zwei Tensoren 2. Stufe
$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})^T = \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}^T$	Transponieren eines Tensorproduktes
$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{A}^{-1}$	Invertieren eines Tensorproduktes
$I_{(\bullet)}$	Erste Hauptinvariante (Spur) eines zweistufigen Tensors
$II_{(\bullet)}$	Zweite Hauptinvariante eines zweistufigen Tensors
$III_{(\bullet)}$	Dritte Hauptinvariante eines zweistufigen Tensors
$\text{tr}(\bullet)$	Spur eines zweistufigen Tensors
$\det(\bullet)$	Determinante eines zweistufigen Tensors

Material- und Modellparameter

λ_θ	Wärmeleitungskoeffizient
λ_{c^g}	Sauerstoffdiffusionskoeffizient
η_i	Viskositäten
r	Relaxationszeit
E_i	Elastizitätsmoduln
K	Kompressionsmodul
μ_i	Schermoduln
c_{ij}	Mooney-Rivlin Materialparameter
α_i	Temperaturausdehnungskoeffizienten
$R = 8.314 \text{ J/molK}$	universelle Gaskonstante
ν_d, E_d	Modellparameter des Netzwerkabbaus
ν_r, E_r	Modellparameter des Netzwerkaufbaus
θ_G	Glasübergangstemperatur
θ_0	Referenztemperatur
$C_1 = 17.5, C_2 = 52\text{K}$	Standard-Parameter der WLF-Gleichung

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Thematik	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufbau der Arbeit	2
1.3	Stand der Forschung	3
2	Alterungsphänomene in Polymeren	11
2.1	Polymerklassen und ihre Eigenschaften	11
2.2	Alterungsverhalten von Polymeren	12
2.3	Experimentelle Untersuchungsmethoden zur Erfassung des Alterungsverhaltens von Polymeren	15
3	Grundlagen der Kontinuumsmechanik	19
3.1	Kinematik	19
3.2	Bilanzgleichungen	29
3.3	Clausius-Duhem-Ungleichung und freie Energiefunktion	33
4	Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren	39
4.1	Charakterisierung der physikalischen Alterung	39
4.1.1	Experimente mit der DSC	39
4.1.2	Experimente mit der TMA	40
4.1.3	Mechanische Experimente	41
4.2	Charakterisierung der chemischen Alterung	43
4.2.1	Der kontinuierliche Relaxationsversuch	43
4.2.2	Intermittierende Versuche	48
4.2.3	Experimente zum Druckverformungsrest (DVR)	53
4.2.4	Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)	58
4.2.5	Der Quellversuch	60
4.2.6	Messung der Sauerstoffaufnahme mit dem OXZILLA	63
4.3	Dissipative Erwärmung von Polymeren	66
5	Modellierung und Simulation	69
5.1	Zur Modellierung des Alterungsverhaltens von Polymeren	69
5.1.1	Ein thermorheologisch motivierter Ansatz	69
5.1.2	Simulationen und Diskussion der Ergebnisse	73
5.1.3	Zusammenfassung und Ausblick	79

Inhaltsverzeichnis

5.2	Thermo-oxidative Alterung von Elastomeren: Ein Modellierungsansatz für große Deformationen	80
5.2.1	Material und experimentelle Methoden	80
5.2.2	Theorie	83
5.2.3	Parameteridentifikation und Simulation	89
5.2.4	Zusammenfassung	95
5.3	Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell zur Beschreibung der thermooxidativen Alterung in Elastomeren	97
5.3.1	Modellierung	97
5.3.2	Ein thermorheologisch motivierter Ansatz für die freie Helmholtz-Energiefunktion	105
5.3.3	Numerische Umsetzung	111
5.3.4	Simulationen	113
5.3.5	Diskussion und Ausblick	115
5.4	Ein thermomechanisch gekoppeltes Modell zur Beschreibung der dissipativen Erwärmung von Elastomeren	120
5.4.1	Experimentelle Motivation	120
5.4.2	Kinematik	123
5.4.3	Spannungstensoren	126
5.4.4	Materialmodell	127
5.4.5	Berechnung der Modellgleichungen für das Neo-Hooke Modell	129
5.4.6	Ergebnisse und Diskussion	131
5.4.7	Zusammenfassung und Beurteilung	134
5.5	Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen	136
5.5.1	Einführung und Motivation	136
5.5.2	Modellierung	137
5.5.3	Simulationen	143
5.5.4	Zusammenfassung und Diskussion	146
6	Abschließende Bemerkungen	149
	Literaturverzeichnis	153

1 Einführung in die Thematik

1.1 Einleitung

Der Einsatzbereich von polymeren Materialien umfasst nahezu alle Bereiche der Industrie und des täglichen Lebens. Beispiele hierfür sind Bauteile, wie z. B. Brückenlager, Motordichtungen, Beschichtungen oder die Verwendung als Klebstoff zum Fügen von unterschiedlichsten Materialien im Leichtbau. Polymere zeichnen sich durch ihre ausgezeichnete Verarbeitbarkeit, Formbarkeit und Vielfältigkeit aus. Ein Nachteil ist aber ihre starke Temperaturabhängigkeit, die sich empfindlich auf die mechanischen Eigenschaften auswirken kann.

Während ihres Einsatzes sind sie jedoch umgebenden Medien bzw. äußeren Einflüssen ausgesetzt, die ihre mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Das können z. B. Strahlung, Wasser, chemische Stoffe und der Temperatureinfluss sein. Diese Einflüsse führen dazu, dass sich die ursprünglichen Materialeigenschaften des eingesetzten Polymers derart zum Negativen verändern, dass seine maximal mögliche Einsatzdauer und somit die Lebensdauer zeitlich begrenzt sind. In der Fachsprache wird hierzu der Begriff der Alterung verwendet. Falls die Alterungseigenschaften irreversibel sind, spricht man von chemischer Alterung (z.B. Zersetzung von Polymerstrukturen), ansonsten von physikalischer Alterung (z.B. Viskoelastizität oder Kristallisation). Neben diesem Alterungsphänomen gibt es noch die mechanische Alterung von Polymerbauteilen unter zyklischer oder dynamischer Belastung, die aufgrund ihrer viskoelastischen Eigenschaften auf eine nicht zu vernachlässigende dissipative Erwärmung und somit ebenfalls zur Verkürzung der Lebensdauer führt.

Das Ziel der im Zentrum dieser Arbeit stehenden Forschung ist es, Alterungsvorgänge durch geeignete Modelle abzubilden und somit ein virtuelles Simulationsprogramm zu schaffen, mit dem es möglich ist, das Alterungsverhalten von zu entwickelnden Bauteilen bzw. polymeren Materialien bereits vor der Massenfertigung vorherzusagen. Damit wird die Möglichkeit eröffnet, alterungsbedingtes Bauteilversagen zu simulieren, um beispielsweise die Entwickler bei der Werkstoffauswahl zu unterstützen. Hierzu wird in dieser Arbeit die Gruppe der Elastomere betrachtet, deren Einsatzbereich sich oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g befindet. Der Fokus der Untersuchungen und der Modellbildung liegt auf der thermooxidativen Alterung, einer möglichen chemischen Alterungseigenschaft sowie auf der dissipativen Erwärmung von Bauteilen unter zyklischer Belastung bei großen Amplituden. Die physikalische Alterung, die bei glasartigen Polymeren unterhalb von T_g stattfindet, wird ebenso eingeführt und diskutiert. Die zugehörige Modellierung beschränkt sich aber auf eine einfache Form der Modellgleichungen. Die Kristallisation wird zur Beschränkung des Umfangs dieser Arbeit

nicht behandelt, da sie ein eigenständiges und komplexes Forschungsgebiet darstellt.

1.2 Aufbau der Arbeit

Das folgende Unterkapitel stellt den aktuellen Stand der Forschung im Hinblick auf die thermomechanisch konsistente Modellierung von Polymerwerkstoffen dar. Dabei werden sowohl experimentelle als auch theoretische Arbeiten zur Betrachtung herangezogen. Des Weiteren werden die nötigen Fachbegriffe eingeführt und erläutert.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit Alterungsphänomenen in Polymeren. Zunächst werden die Polymere in Untergruppen eingeteilt. Anschließend werden die verschiedenen Alterungsmechanismen und Phänomene eingeführt und erläutert.

Im Kapitel 3 werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen kontinuumsmechanischen Grundlagen bereitgestellt. Ausgehend von der kinematischen Beschreibung von Körpern unter Berücksichtigung großer Deformationen werden die klassischen Deformations- und Verzerrungsmaße sowie deren zeitliche Änderungen eingeführt. Hier wird insbesondere exemplarisch für die finite Viskoelastizität auf den multiplikativen Split des Deformationsgradienten eingegangen, welcher für die Modellierung von essentieller Bedeutung ist. Diesem Block folgen die Bilanzgleichungen, welche axiomatischer Herkunft sind. Um den Kreis der Modellierung zu schließen, wird die spezifische freie Helmholtz-Energiefunktion eingeführt und die Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik diskutiert.

Das Kapitel 4 stellt die für die experimentell gestützte Modellierung von Polymeren benötigten Versuchsanlagen und Experimente vor. Hier wird neben den klassischen, mechanischen Standardexperimenten auch auf kontinuierliche und diskontinuierliche Langzeitversuche im Rahmen der Alterung eingegangen. Hinzu kommen kalorische Untersuchungen sowie die in Kooperation mit dem WiWeB in Erding durchgeführten chemischen Analysen.

Im Anschluss daran folgt das zentrale Kapitel dieser Arbeit. Auf Grundlage umfassender Erfahrungen in zahlreichen Projekten muss die Aussage getroffen werden, dass es nicht das „Alterungsmodell“ für Polymere gibt. Die Vielfalt der Eigenschaften der verwendeten Polymere, der Einsatzbereich sowie die Umgebungsbedingungen verbieten eine allgemeingültige Modellierung. So ist es aus Sicht der Modellbildung nur sinnvoll, sich die relevanten Materialeigenschaften des verwendeten Polymers im Einsatzbereich zu definieren und dieses Verhalten unter Berücksichtigung von Experimenten adäquat in Form von Differential- und Konstitutivgleichungen zu beschreiben. Beginnend mit einer eindimensionalen Motivation werden die verschiedenen Alterungseigenschaften diskutiert und qualitativ modelliert. In weiteren Unterkapiteln wird der eindimensionale Modellansatz auf große Deformationen übertragen und anhand von aussagekräftigen experimentellen Daten werden die eingeführten Modellparameter angepasst. Dieses Vorgehen berücksichtigt aber keine chemischen Diffusions-Reaktionsprozesse, sondern geht von homogenen und gesättigten Proben im Kleinmaßstab aus. Darauf aufbauend beschäftigt sich ein weiteres Unterkapitel mit der konsistenten Formulierung gekoppelter Modellgleichungen im Rahmen der Mehrphasenkontinuumsmechanik. Die dazu

verwendete, erweiterte thermodynamische Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik ermöglicht es, Diffusions-Reaktionsprozesse umgebender Medien mit dem Festkörper zu berücksichtigen und somit inhomogene Alterungsprozesse zu beschreiben. Im Anschluss daran wird ein neues, thermomechanisch gekoppeltes Materialmodell formuliert, mit dem man die dissipative Erwärmung von Polymeren unter zyklischer Belastung beschreiben kann. Aussagekräftige Finite Elemente Simulationen runden diesen Beitrag ab. Zum Abschluss des Kapitels geht der Autor auf die Alterung von Klebungen ein. Aufbauend auf seiner Dissertation, in der er Randschichteffekte in Klebungen mit einer erweiterten Kontinuumstheorie erfasst hat, wird nun das Alterungsmodell unter Berücksichtigung der Diffusions-Reaktionsgleichung mit dem bereits bekannten Modell gekoppelt. Insbesondere die Einführung von randschichtinduzierten, ortsabhängigen Diffusionseigenschaften ermöglicht es hierbei, den Alterungsprozess in Klebungen realitätsnah zu beschreiben.

Die Arbeit endet mit den abschließenden Bemerkungen aus Kapitel 6. Hier wird die Arbeit kurz zusammengefasst und kritisch hinterfragt. Aufbauend auf den präsentierten Ergebnissen werden neue Lösungsmethoden vorgeschlagen und sinnvolle zukünftige Forschungsarbeiten auf dem Gebiet definiert.

1.3 Stand der Forschung

Polymermaterialien werden gerne als Beschichtungen zum Schutz von empfindlichen Oberflächen und Komponenten vor mechanischen Beanspruchungen (Kratz- und Abriebfestigkeit), aggressiven Medien oder natürlichen Umwelteinflüssen verwendet. Sie lassen sich außerdem zur Herstellung gewünschter bzw. definierter Oberflächeneigenschaften einsetzen. Ein recht neues Anwendungsgebiet liegt z.B. in der Medizintechnik zur Erzeugung biokompatibler Oberflächen von Implantaten, siehe z.B. Raab et al. [149], Klee et al. [93].

Damit die Funktionalität des jeweiligen polymerbeschichteten Produktes sichergestellt ist, müssen die Beschichtungen während der geforderten Produktlebensdauer hinreichend stabil sein und den dabei auftretenden thermomechanisch chemischen Beanspruchungen standhalten [142]. Insbesondere im Bereich der polymeren Pulverbeschichtung von Metallbauteilen treten immer wieder Rissbildungen aufgrund von Alterung auf [64, 63]. Dabei ist es üblich, zwischen der in der Regel reversiblen physikalischen Alterung und der irreversiblen chemischen Alterung zu differenzieren, wobei auf das Standardwerk von Ehrenstein und Pongratz [45] zur Beständigkeit von Kunststoffen verwiesen wird. Nach den Beiträgen von Ehrenstein und Pongratz [45] wird der Begriff der Alterung definiert als ein Ensemble sämtlicher chemischer und physikalischer Änderungen eines Materials mit der Zeit, welche das mechanische Verhalten derart verändern, dass die Einsatzdauer bzw. Lebensdauer des Materials zeitlich begrenzt ist. Die chemische Alterung ist im Vergleich zur physikalischen Alterung ein irreversibler Degenerationsprozess, der die chemische Struktur der Moleküle verändert und durch Erwärmung über die Schmelze hinaus nicht rückgängig gemacht werden kann, siehe

1 Einführung in die Thematik

Hutchinson [75], Ehrenstein und Pongratz [45]. Die unterschiedlichen Arten und Mechanismen der chemischen Alterung werden im nächsten Kapitel näher erläutert.

Als ein mögliches chemisches Alterungsphänomen soll in der vorliegenden Arbeit die thermo-oxidative Alterung behandelt werden. Darunter versteht man einen diffusionsabhängigen Prozess, bei dem im Polymer aufgrund der Anwesenheit von Sauerstoff sowohl Kettenspaltungen als auch die Neubildung von Vernetzungspunkten auftreten können. Experimentell wurde dieses Phänomen bereits von Tobolsky et al. im Jahre 1944 untersucht [176], der bei Relaxationsversuchen sowohl die Abhängigkeit des Spannungsrelaxationsprozesses vom umgebenden Sauerstoff als auch von der Temperatur festgestellt hat. Eine Zusammenfassung seiner Ergebnisse ist in [175] zu finden.

Weitere Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss von Temperaturprofilen, der Witterung, von Strahlung sowie erste Modellierungsansätze wurden u.a. von Blum et al. [15], Shaw et al. [167], Duarte und Achenbach [38] sowie Ehrenstein und Pongratz [45] vorgeschlagen. Da Elastomere im Allgemeinen zwar oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , jedoch deutlich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur eingesetzt werden, findet der zugehörige chemische Alterungsprozess auf größeren Zeitskalen statt [21]. Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die Alterung in Bauteilen endlicher Dicke vom Diffusionsprozess und dem damit verbundenen Sauerstofftransport abhängig ist. Man kann zum Einen in Anlehnung an die Arbeit von Blum et al. [15] hinreichend dünne Modellproben untersuchen und modellieren, die sauerstoffgesättigt sind. Andernfalls muss die Sauerstoffdiffusion mit in den Modellierungsansatz einfließen [167, 172].

Unter physikalischer Alterung versteht man dagegen Prozesse, die die chemische Struktur des Polymers unbeeinflusst lassen, auf langsam ablaufenden Umorientierungen der Makromoleküle basieren und mit steigender Temperatur beschleunigt werden. Die maximale Dauer der physikalischen Alterung bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustands kann je nach Material und Temperatur bis zu einigen Jahren dauern [142]. Bemerkung: Bei Elastomeren hingegen laufen physikalische Alterungsprozesse deutlich schneller ab, so dass man die physikalische und chemische Alterung hier aufgrund der unterschiedlichen Zeitskalen meist voneinander separieren kann.

Seit vielen Jahren ist bekannt, dass sich amorphe Polymerwerkstoffe unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur in einem thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand befinden und im Laufe der Zeit auf einen Gleichgewichtszustand hin relaxieren [164, 143, 68]. Die physikalische Ursache für dieses Verhalten liegt unter anderem im Herstellungsprozess begründet, wenn beispielsweise ein thermoplastisches Polymer mit einer vergleichsweise hohen Geschwindigkeit von der Schmelze über den Glasübergang bis in den Glaszustand abgekühlt wird. Dabei nimmt seine Viskosität um mehrere Größenordnungen zu bzw. die Beweglichkeit seiner Makromoleküle entsprechend ab. Diese sind dann nicht mehr in der Lage, in der ihnen zur Verfügung stehenden Zeit ihre Gleichgewichtskonfiguration anzunehmen. Es wird daher ein Nichtgleichgewichtszustand eingefroren, der eine höhere Enthalpie, eine höhere Entropie sowie ein höheres spezifisches und freies Volumen besitzt als der zur selben Temperatur gehörige Gleichgewichtszustand, siehe z.B. Davies und Jones [32], Tant und Wilkes [174], Alves et al. [3], Perera [142] oder Huang et al. [74]. Während der daraus resultierenden auf mole-

kularer Ebene ablaufenden Relaxationsvorgänge ändert sich sowohl das mechanische Materialverhalten [173, 25, 174], als auch das thermische Ausdehnungsverhalten [55] und die Wärmekapazität [160, 75]. Diese Änderungen sind thermoreversibel, d.h. sie verschwinden wieder, wenn der Werkstoff anschließend über seine Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt wird [173, 142] und werden unter dem Begriff der physikalischen Alterung erfasst.

Ein weiterer thermoreversibler Effekt ist die Kristallisation von Polymeren, wie z.B. bei Polyethylenterephthalat (PET). Sie ist bei hinreichend hohen Temperaturen reversibel, wird nach Ehrenstein und Pongratz [45] daher als physikalischer Alterungsvorgang bezeichnet, ist aber von der klassischen physikalischen Alterung im Sinne der oben geführten Diskussion abzugrenzen [45, 164]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen nur Polymersysteme diskutiert werden, die keine Kristallisation aufweisen.

Bei der physikalischen Alterung von Polymerbeschichtungen, z.B. von Pulverlacken, die aus Gründen der mechanischen Festigkeit und Beständigkeit unterhalb ihrer Glasübergangstemperatur eingesetzt werden, spielt der Glasübergang eine zentrale Rolle. Dieser ist kein thermodynamischer Phasenübergang, sondern ein thermoviskoelastischer Zeitskaleneffekt [135, 57, 32, 31]: Ist die Dauer der experimentellen Beobachtung deutlich größer als die typische Relaxationszeit des betreffenden Materials, so befindet dieses sich im Gleichgewicht. Im umgekehrten Fall liegt der Werkstoff im Glaszustand vor. Sind beide Zeitskalen vergleichbar, so befindet sich das Material im Glasübergangsbereich. Zur Beantwortung der Frage, ob ein Polymer bei gegebener Temperatur stabil ist, hängt von der Länge des Beobachtungszeitfensters sowie von seiner temperaturabhängigen Relaxationszeit ab [67]. Insbesondere hängt der aktuelle Zustand amorpher Polymerwerkstoffe von der Temperaturgeschichte ab, mit der sie hergestellt wurden [126].

Beträgt die Dicke von Polymerschichten weniger als $1/10 \mu\text{m}$, so beobachtet man sowohl bei freien als auch bei auf Substrate applizierten Filmen eine ausgeprägte Dickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur sowie des thermischen Ausdehnungsverhaltens und der Wärmekapazität [94, 161, 90]. In den genannten Arbeiten wird diese Abhängigkeit auf die den Glasübergang bestimmende Beweglichkeit der Makromoleküle zurückgeführt. An der Grenzfläche zum Substrat sowie an der freien Oberfläche zur Umgebung besitzen die Makromoleküle in der Regel eine andere Beweglichkeit als im Inneren des Volumens.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die genannten Grenzflächeneffekte ebenso wie Interphasen aber nicht behandelt werden, da sie ein eigenes Forschungsgebiet darstellen [146, 145].

Bezüglich der thermomechanischen Materialmodellierung von Polymerwerkstoffen als Volumenmaterial bzw. Schichten lässt sich grundsätzlich feststellen, dass es eine Reihe viel versprechender theoretischer Konzepte und Modelle gibt, die bestimmte Teilspekte sehr gut abbilden können: Zur Darstellung des thermomechanischen Spannungs-Deformationsverhaltens von amorphen Polymeren unterhalb der Glasübergangstemperatur wurden von Anand und Gurtin [6] so wie von Miehe et al. [122] Materialmodelle der Thermoviskoplastizität für große Deformationen entwickelt. Boyce et al. [20] for-

1 Einführung in die Thematik

mulieren im Gegenzug ein Stoffmodell für teilkristalline Polymere oberhalb der Glasübergangstemperatur. Von Lion [106] wurde ein Modell zur Beschreibung der temperaturabhängigen mechanischen Materialeigenschaften gefüllter Elastomere oberhalb des Glasübergangs formuliert. Zur Darstellung des temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens von Polyurethan in der Nähe des Glasübergangs wurde von Johlitz et al. [85] ein Materialmodell der multiplikativen Thermoviskoelastizität vorgeschlagen.

Der in direktem Zusammenhang mit dem Glasübergang stehende Shape-Memory Effekt von Polymeren wird von Reese et al. [151] mit einem Zwei-Phasen Modell der nichtlinearen finiten Thermoelastizität modelliert. Die Autoren Qi et al. [147] schlagen im Vergleich dazu verschiedene aus drei viskoelastischen bzw. elastischen Phasen bestehende Stoffmodelle vor. Von Nguyen et al. [137] wurde ein alternatives Konzept zur Darstellung der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Shape-Memory Polymeren vom Temperaturprozess formuliert. Dabei führen die Autoren in Anlehnung an die grundlegenden Arbeiten von Tool [177] und Narayanaswamy [135, 136] die fiktive Temperatur als zusätzliche skalare innere Variable ein.

Weitere Ansätze zur Modellierung von glasartigen Polymerwerkstoffen basieren auf dem etablierten Konzept des freien Volumens, welches weite Bereiche der thermoviskoelastischen Materialeigenschaften von Polymeren bestimmt und im Verlauf der physikalischen Alterung abnimmt. Dieses wird gerne als weitere innere Zustandsvariable interpretiert bzw. mit Hilfe von mehreren inneren Variablen und entsprechenden Evolutionsgleichungen als Funktional der thermischen Prozessgeschichte dargestellt [174, 55, 87].

Eine weitere Gruppe von Autoren [127, 101, 57, 58] verwendet sogenannte Ordnungsparameter, die aus Sicht der Kontinuumsmechanik identisch mit inneren Variablen sind. Dieses Konzept basiert auf der irreversiblen Thermodynamik, benutzt die Gibbsche freie Energie als Potentialfunktion und führt neben den klassischen thermodynamischen Zustandsvariablen, Druck und Temperatur, skalare Ordnungsparameter als zusätzliche Variablen zur Beschreibung der Geschichtsabhängigkeit ein. Die aktuellen Werte dieser Variablen werden durch Evolutionsgleichungen bestimmt. Diese Modelle sind grundsätzlich eindimensional formuliert und in der Lage, den Einfluss der physikalischen Alterung auf das spezifische Volumen und die Wärmekapazität zu beschreiben.

Ein relativ pragmatischer Ansatz besteht darin, die Parameter eines Standard Materialmodells für das jungfräuliche sowie das gealterte Material jeweils neu zu identifizieren. Dieser Zugang wurde zur Beschreibung der physikalischen Alterung von PMMA von Alcoutlabi und Martinez-Vega [1] gewählt, deren Stoffgesetz sich in die mit fraktionellen Ableitungen formulierte lineare Viskoelastizität einordnen lässt. Die Ergebnisse der Anpassung sind sehr vielversprechend, allerdings würde sich ein Nachweis der thermodynamischen Konsistenz relativ schwierig gestalten.

Das in dieser Arbeit verwendete Modellierungskonzept in Bezug auf das physikalische Alterungsverhalten basiert auf den Arbeiten von Cunat [29] sowie von Lion et al. [114, 112, 111, 113]. Im Vergleich zu den bisher genannten Ansätzen bestimmt hierbei sowohl die Spannungs- als auch die Temperaturgeschichte die momentanen Werte der inneren Variablen. Dieser gewählte Ansatz ist eine Verallgemeinerung des

Ordnungsparameter-Konzeptes. Er ist grundsätzlich dazu in der Lage, sämtliche am Glasübergang auftretenden Phänomene sowie die physikalische Alterung und deren Einfluss auf das mechanische, thermische und kalorische Materialverhalten darzustellen.

Auf der Modellierungsseite gibt es ebenso eine gewisse Anzahl von Arbeiten, in denen sich die Autoren mit chemischen Alterungsprozessen und deren Auswirkung auf das zu simulierende Material auseinandersetzen. Pochiraju und Tandon [144] beschäftigen sich in ihrer Arbeit mit der Modellierung bzw. Simulation des Degradationsprozesses von Polymeren als Folge thermooxidativer Alterung. Dabei berücksichtigen sie neben der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration ebenso Gewichtsverluste. Duarte und Achenbach [38] beschreiben in ihren Arbeiten das Langzeitverhalten ausgewählter Gummimaterialien und präsentieren Materialmodelle, welche grundlegende Effekte des chemischen Alterungsverhaltens von Elastomeren beschreiben können. Auch Ziegler et al. [187] haben ein derartiges Modell entwickelt, für uniaxiale Zugversuche umgesetzt und damit ihre experimentellen Daten beschrieben.

Weitere Beiträge greifen zur Modellierung von Diffusionsprozessen in Festkörper-Fluid Strukturen auf die von den Autoren Truesdell [179], Truesdell und Toupin [180], Müller [128] sowie Bowen [17] entwickelte Mischungstheorie zurück. Ein Material, welches aus mehreren Phasen, wie z. B. Festkörper, Fluid und Gas besteht, wird mit Hilfe der phänomenologischen Mehrphasenkontinuumsmechanik abgebildet. Dabei wird ein Mittelungsprozess durchgeführt, der die einzelnen Phasen über das Volumen gleichmäßig verschmiert. Jede Phase ist somit gleichermaßen an jedem Raumpunkt vorhanden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, die Mikrostruktur des Probenkörpers nicht kennen zu müssen. Unter Berücksichtigung des Konzeptes der Volumenanteile [184] gelangt man zur Theorie poröser Medien (TPM), die maßgeblich von Bowen formuliert worden ist [18, 19]. Dieses Vorgehen ist bereits in vielen Arbeiten erfolgreich angewendet worden, z. B. Atkin [9], De Boer und Ehlers [33, 41, 44, 42].

Im Hinblick auf Diffusionsprozesse, die im Kontext von chemisch reagierenden Substanzen stehen, sind die Arbeiten von Dunwoody [40] und Quang et al. [162, 148] zu nennen. Während Dunwoody ein theoretisches Konzept zur Modellierung des Diffusionsprozesses in Festkörper-Fluid Gemischen erarbeitet, beschäftigen sich Quang et al. in ihren Beiträgen mit den Konzepten der irreversiblen und reversiblen Thermodynamik in reagierenden und nicht reagierenden Fluid-Festkörper Mischungen. Einen ähnlichen, thermomechanisch konsistent formulierten Beitrag liefern Lustig et al. [119], die mit Hilfe der Mehrphasenkontinuumsmechanik und Thermodynamik Ficksche und Nicht-Ficksche Diffusionsprozesse in Polymeren beschreiben. Als letzter Beitrag diesbezüglich ist das Kapitel 7 des Buches von Hutter zu nennen [76]. Der Autor beschäftigt sich in seiner Arbeit mit der Diffusion von so genannten Spurenelementen in einem Fluid. Aufbauend auf der Formulierung des Mehrphasenproblems wird eine konsistente thermodynamische Auswertung der Gleichungen nach dem Entropieprinzip von Liu-Müller [115] vollzogen und es werden die Abhängigkeiten der Konstitutivgleichungen untereinander in Bezug auf die Feldgrößen formuliert. Zur Modellierung des chemischen Alterungsverhaltens im Zusammenhang mit Versteifungseffekten wird auf die

1 Einführung in die Thematik

Arbeiten der Autoren Hossain et al. [72, 73] zur Modellierung von Aushärtvorgängen sowie auf die Arbeiten von Lion und Johlitz [109] bzw. Johlitz et al. [84, 83, 80, 82] zurückgegriffen.

In vielen weiteren Anwendungsgebieten in der Automobilindustrie spielen gefüllte Elastomere eine fundamentale Rolle. Hier werden sie beispielsweise dazu verwendet, um unerwünschte Motorvibrationen vom Fahrzeugkörper zu entkoppeln, oder um gewünschte elastokinematische Eigenschaften von Fahrwerken zu erzielen. Ein weiteres fundamentales Einsatzgebiet ist die Konstruktion von Dichtungen. Gerade im Bereich der Dichttechnik wird dem Material sehr viel abverlangt, seien es die Beständigkeit gegen thermische oder mechanische Langzeitlasten oder die schon angesprochene chemische Alterung infolge des Kontaktes mit externen Medien, wie z.B. Öl, Benzin oder mit Frostschutzmittel versetztes Kühlwasser.

Neben ihren ausgeprägten viskoelastischen Eigenschaften zeigen gefüllte Elastomere im jungfräulichen Zustand einen deformationsabhängigen Entfestigungseffekt unter zyklischer Belastung, den so genannten „Mullins-Effekt“ [132, 133, 59]. Dieser Effekt basiert häufig auf dem Brechen von Füllerclustern oder schwachen Bindungen und wurde in den vergangenen Jahrzehnten von vielen Autoren untersucht und modelliert, siehe z.B. [22, 53, 96, 52]. Er ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es soll aber erwähnt werden, dass das hier untersuchte Material immer soweit vorkonditioniert worden ist, dass der Effekt, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Mullins-Effekt verbietet es auch, Proben über einen bestimmten Zeitraum zu altern, anschließend damit einen Kurzzeitversuch (z.B. Zugversuch) zu machen und die Probe dann weiter thermisch zu altern.

Eine weitere Eigenschaft von Elastomeren ist der „Payne-Effekt“ [140, 141], der die Amplitudenabhängigkeit des Materials unter kleinen, dynamischen Belastungen im Frequenzbereich widerspiegelt. Er wurde u.a. in den Arbeiten von Francis et al. [49], Lion und Kardelky [110] oder Rendek et al. [154] und Österlöf et al. [139] untersucht und modelliert. Die Frage, ob der Payne-Effekt durch die Alterung beeinflusst wird, soll in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden.

Das Frequenz- und ratenabhängige Materialverhalten von Polymeren [152, 153], [69], [85] (neben vielen anderen) oder die Temperaturabhängigkeit [105], [92], [95], [85], [183] sind von enormer Bedeutung im Hinblick auf Anwendungen mit oszillierenden Lasten. Ein gängiges und weit verbreitetes Fachbuch, welches sich mit den elastischen und viskoelastischen Materialeigenschaften von Elastomeren beschäftigt, ist das Werk von Treloar [178]. In diesem Buch werden sowohl mikromechanische als auch phänomenologische Modelle sowie thermomechanische Kopplungseffekte und der Gough-Joule-Effekt diskutiert. Basierend auf physikalischen Annahmen verhalten sich ungefüllte Elastomere entropieelastisch, d.h. die Spannung ist eine lineare Funktion der thermodynamischen Temperatur.

Im Bereich der Kontinuumsmechanik gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der konstitutiven Modellierung von Elastomeren beschäftigen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit, beschäftigen sich die Arbeiten von [8], [88], [150], [30] oder [123] mit mikromechanisch motivierten Modellen. Die Autoren der Publikationen [37], [121], [110],

[61], [4], [89], [124], [165], [104], [152, 153] oder [181] hingegen schlagen phänomenologische Modelle der nichtlinearen, finiten Viskoelastizität oder Thermoviskoelastizität vor, die auf der Einführung von inneren Variablen beruhen. Die zugehörigen fundamentalen Annahmen können in den Werken von Coleman [28, 26] oder in dem historischen Überblickbeitrag von Horstemeyer [71] gefunden werden.

Wenn die ratenabhängigen Eigenschaften eines Elastomers weniger ausgeprägt oder nicht von Interesse sind, kann das Material als ratenunabhängig und geometrisch nicht-linear modelliert werden. Solche Modelle zur Beschreibung der inelastischen Eigenschaften von Elastomeren wurden z.B. von Ihlemann [77] und Besdo [14] erfolgreich angewendet. Materialmodelle der finiten Elastizität werden gerne in Invarianten formuliert. Hier sollen lediglich die Pionierwerke von Mooney und Rivlin genannt werden [125, 156, 157, 158]. Aufbauend darauf gibt es eine Vielzahl weiterer Arbeiten, siehe z.B. [50, 186, 166]. Deren komplette Aufzählung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und den Fokus dieses Literaturüberblickes verlagern.

Ein physikalisch basierter konstitutiver Ansatz der finiten Viskoelastizität, um das semikristalline Verhalten von Polymeren unter großen Deformationen zu beschreiben, wurde von den Autoren Ayoub et al. entwickelt [11, 10]. Ähnlich zu anderen konstitutiven Modellen basiert deren Theorie auf der Einführung eines multiplikativen Splits des Deformationsgradienten. Diese Aufspaltung des Deformationsgradienten in einzelne Anteile ist eine weit verbreitete Methode. Repräsentative Beispiele dieser multiplikativen Aufteilung in elastische und inelastische, in thermische und mechanische, oder in volumetrische und isochore Anteile können in den Arbeiten von Lubliner [118], Lion [107] oder [165] sowie in den Werken von Flory [48] und Lu und Pister [117] nachgelesen werden. Auf dieser Methode basierend wird die spezifische freie Helmholtz-Energiefunktion als Summe von isochoren und volumetrischen, mechanischen und thermischen sowie elastischen und inelastischen Anteilen formuliert. In der Arbeit von Lion et al. [108] wird z.B. eine hybride, freie Energiedichtefunktion vorgeschlagen, die eine Abhängigkeit vom Druck, der isochoren Deformation, der Temperatur und diverser innerer Variablen aufweist. Der Vorteil dieser Vorgehensweise wird deutlich, wenn man das Spannungs-Dehnungsverhalten des Materials in Kombination mit kalorischen Untersuchungen unter isobaren Bedingungen beschreiben möchte.

Um thermodynamisch konsistente Materialmodelle zu entwickeln, muss die Auswertung der Clausius-Duhem-Ungleichung in Kombination mit der spezifischen, freien Energiefunktion berücksichtigt werden, siehe z.B. [60]. In vielen Anwendungsfällen spielt der Temperatureinfluss und die dissipative Erwärmung viskoelastischer Materialien nur eine untergeordnete Rolle und wird vernachlässigt. Allerdings ist sie für den in dieser Arbeit vorliegenden Fall der mechanischen Alterung und Lebensdauer von Elastomeren von essentieller Bedeutung. In den Arbeiten von Lion et al. [105] sowie Dippel et al. [37] werden Eigenerwärmungen von Elastomerproben experimentell gemessen. Diese Eigenerwärmungen resultieren aus der dissipierten Energie der viskoelastischen Elastomerproben infolge zyklischer Belastung bei höheren Frequenzen bzw. größeren Deformationsamplituden. In Dichtungen von Fahrzeugen oder Motoren sowie in Lagern hat die Temperatur einen enormen Einfluss auf das mechanische Materialverhalten und

1 Einführung in die Thematik

somit auf die Dauerfestigkeit sowie die Lebensdauer des Bauteiles. Dabei beginnt der typische Temperatureinsatzbereich von Kraftfahrzeugen bei ca. -20°C im Winter. In der Nähe des Motors oder auch bei dynamischen Belastungen mit großen Amplituden und Frequenzen können bis zu über 100°C auftreten. Diesbezüglich werden fundamentale Aspekte in Bezug auf die Dissipationsungleichung in den Arbeiten von Lion et al. [102] und Lin et al. [103] diskutiert.

Das temperaturabhängige elastische und inelastische Materialverhalten von Polymeren wird beispielsweise in den Arbeiten [23], [106], [24], [91], [37], [150], [185], [5], [159] modelliert.

Nichts desto trotz, gibt es noch viele offenen Fragestellungen, die in der Zukunft beantwortet werden müssen. Hierzu soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten.

2 Alterungsphänomene in Polymeren

2.1 Polymerklassen und ihre Eigenschaften

Wenn man die Werkstoffe in Gruppen unterteilt, lässt sich eine Aufteilung in Metalle und Nichtmetalle sowie Verbundwerkstoffe vornehmen. Die Kunststoffe oder auch Polymere genannt, gehören zur Gruppe der Nichtmetalle.

Der Begriff Polymere kommt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie „vielteilig“. Polymere sind aus Makromolekülen aufgebaut. Diese bestehen aus verschiedenen sich wiederholenden Grundbausteinen bzw. Grundeinheiten, den so genannten Monomeren. Das chemische Aufbauprinzip eines Makromoleküls aus den Atomen heißt Konstitution. Die Konstitution wird beeinflusst durch den Typus und die Verknüpfung der Atome der Monomere (z.B. Kohlenstoffbindungen) oder durch die Molmasse und deren Verteilung. Die Anzahl der Monomere, die ein typisches Makromolekül aufbauen, wird oft als Polymerisationsgrad bezeichnet. Weitere Faktoren sind zudem die Polarität und Beweglichkeit, welche u.a. durch die Art der Endgruppen charakterisiert werden. Die Makromoleküle folgen aus der Polyaddition und Reaktion unterschiedlicher Monomere. Über deren Mischungsverhältnis lassen sich die Art und Länge von Verzweigungen einstellen. Die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen des Moleküls wird als Konfiguration bezeichnet, die räumliche Gestalt als Konformation.

Die Polymere selber lassen sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und dem damit verbundenen Herstellungsprozess sowie nach Art des Einsatz- bzw. Anwendungsbereiches in drei große Klassen einteilen, nämlich in Thermoplaste, Elastomere und Duromere.

Thermoplaste sind nicht vernetzt, sondern verschlauft. Sie können im amorphen oder teilkristallinen Zustand vorliegen. Sie sind beliebig oft schmelzbar bzw. erweichbar und im Einsatzbereich meist in einem glasartigen Zustand. Elastomere hingegen sind weitmaschig, chemisch vernetzte Strukturen infolge von Schwefelbrücken, die durch den Vulkanisationsprozess entstehen. Sie können große Deformationen ertragen und verhalten sich im Einsatzbereich in der Regel gummielastisch. Duromere hingegen sind chemisch engmaschig vernetzte Kunststoffe mit einer hohen Steifigkeit und Wärmebeständigkeit. Zur tieferen Studie dieser Materialien wird auf das Standardwerk von Dominghaus verwiesen [46].

Die Glasübergangstemperatur T_g ist eine der wichtigsten Kenngrößen bei Polymeren. Sie gibt einen Anhalt für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Formbeständigkeit und hängt von der Chemie der Ausgangsmaterialien ab.

Bei Elastomeren kennzeichnet T_g den Übergang vom energieelastischen in den entropieleastischen Zustand. Elastomere werden in der Regel so konzipiert, dass die Glas-

2 Alterungsphänomene in Polymeren

übergangstemperatur weit unterhalb der Raumtemperatur liegt. Ihr Einsatzbereich soll oberhalb von T_g liegen und ihre Anwendungsmöglichkeiten umfassen z.B. Fahrzeuglager, Reifen, Dichtungen und Schläuche.

Thermoplaste hingegen werden unterhalb von T_g z.B. in Form von Joghurt-Bechern, PET-Flaschen, Schuhsohlen, Plexiglas oder als Angelschnur eingesetzt. Hier beschreibt die Glasübergangstemperatur den Übergang vom energieelastischen Bereich zur Schmelze.

Bei Duromeren, die z. B. als Epoxidklebungen im Fahrzeug- oder Flugzeugbau Verwendung finden, spielt die Glasübergangstemperatur nur eine untergeordnete Rolle, da sie meist sehr weit oberhalb des Einsatztemperaturbereiches liegt. Es gibt sogar faserverstärkte Duromere, bei denen T_g oberhalb der Zersetzungstemperatur liegt und somit praktisch nicht erreicht werden kann. Computerchips können allerdings durch die dissipierte elektrische Leistung auch so stark aufheizen, dass die Temperatur in den Glasübergangsbereich der duroplastischen Vergussmassen hineinragt.

In dieser Arbeit geht es primär um die Gruppe der Elastomere. Aus mechanischer Sicht sind sie durch ein ausgeprägtes temperaturabhängiges und viskoelastisches Materialverhalten gekennzeichnet. Zur Ergänzung werden aber auch Thermoplaste und Duromere untersucht.

Das entwickelte Konzept zur Erfassung und Modellierung der Alterung ist jedoch allgemeingültig gehalten und lässt sich i.A. auf alle Polymergruppen übertragen.

2.2 Alterungsverhalten von Polymeren

Nach den Beiträgen von Ehrenstein und Pongratz [45] wird der Begriff der Alterung als ein Ensemble sämtlicher chemischer und physikalischer Änderungen eines Materials mit der Zeit definiert, welche das mechanische Verhalten derart verändern, dass die Einsatzdauer bzw. Lebensdauer des Materials zeitlich begrenzt ist.

An dieser Stelle sollen die Begriffe „Alterungsursachen“ und „Alterungsvorgänge“ eingeführt und diskutiert werden.

Man kann eine Einteilung der Alterungsursachen nach intrinsischen und extrinsischen Kriterien vornehmen, wobei innere Alterungsursachen beispielsweise auf thermodynamisch instabile Zustände zurückgeführt werden können, wie z. B. unvollständige Polykondensation oder Vulkanisation, instabile Kristallisationszustände oder Eigenspannungen sowie Verunreinigungen während des Herstellungsprozesses. Derartige Alterungsprozesse liegen in der physikalischen Struktur der Polymere begründet, finden immer statt und sind meist thermisch aktivierbar, d.h. eine erhöhte Temperatur kann den Alterungsprozess beschleunigen [45, 13].

Die Umgebungsbedingungen des Materials, denen es während seiner Einsatzdauer ausgesetzt ist, werden hingegen als extrinsische Alterungsursachen bezeichnet. Beispiele hierfür sind Strahlung, Witterung, chemische und biologische Medien, Feuchte sowie die Temperatur. Einer der wichtigsten Alterungsprozesse ist die Reaktion der Polymermoleküle mit Sauerstoff [13], die so genannte thermooxidative Alterung. Darunter versteht man einen diffusions-reaktionsgetriebenen Prozess. Die hierbei ablaufenden

chemischen Prozesse können zum Einen dazu führen, dass sich das polymere Netzwerk durch Kettenspaltung abbaut. Zum Anderen ist es aber auch möglich, dass sich zwischenzeitlich ein sekundäres Polymernetzwerk neu bildet. Die beiden Effekte der Kettenspaltung und Neuvernetzung können sich dabei überlagern, wobei, je nach System und Umgebungsmedium, der eine oder andere Effekt dominant sein kann [175]. Tobolsky et al. haben bereits im Jahre 1944 experimentelle Untersuchungen hierzu durchgeführt und veröffentlicht [176]. Dabei ist herausgefunden worden, dass der chemische Degradationsprozess sowohl von der Sauerstoffkonzentration als auch von der Temperatur abhängt, siehe [175]. Diese Eigenschaft macht man sich bei experimentellen Alterungsuntersuchungen zunutze, um eine deutliche Verringerung der Versuchszeiten zu erreichen. Man untersucht das Material bei höheren Temperaturen als den Einsatztemperaturen und bestimmt zunächst die Lebensdauer bei diesen Temperaturen. Anschließend folgt eine Extrapolation in den tieferen Temperaturbereich, in dem das Material eingesetzt wird, so dass die Lebensdauer abgeschätzt werden kann. An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich hierbei nur um eine grobe Abschätzung der Lebensdauer handeln kann. Eine Extrapolation birgt ihre Gefahren und eine Erhöhung der Temperatur, um eine Zeitraffung zu erzwingen, kann chemische Reaktionen auslösen, die im Einsatzbereich nie auftreten. Ebenso sind variable Einsatztemperaturen schwer zu berücksichtigen. Aus diesem Grunde sollte man ein derartiges Vorgehen immer mit Experten aus der Chemie absprechen.

Als weiteren extrinsischen Alterungseinfluss lassen sich mechanische Belastungen nennen. Dabei können sowohl statische Belastungen, wie sie bei Dichtungen auftreten, als auch dynamische Belastungen, wie sie beispielsweise bei Fahrwerkslagern zu finden sind, das Materialverhalten über der Einsatzdauer signifikant beeinflussen. Dies wird meist mit dem Sammelbegriff des Betriebsfestigkeitsverhaltens beschrieben. Beispielsweise können dynamische Lasten bei Elastomeren zu einer nicht zu vernachlässigenden Selbsterwärmung des Materials führen. Diese Temperaturerhöhung ändert zum Einen die mechanischen Eigenschaften und zum Anderen kann sie den Alterungsvorgang beschleunigen.

Bei der Verwendung des Begriffs „Alterungsvorgänge“ wird in dieser Arbeit eine Aufteilung in drei Untergruppen vorgenommen, und zwar in die

- chemische Alterung
- physikalische Alterung
- mechanische Alterung

Chemische Alterungsvorgänge liegen im makromolekularen Aufbau der Polymere und den damit verbundenen Bindungskräften begründet. Die Makromoleküle werden aufgrund von diffusionsgesteuerten oder reaktionsgetriebenen Prozessen ab- oder umgebaut, wobei dieser Vorgang in der Regel irreversibel ist. Ein diffusions- reaktionsgesteuerter Alterungsprozess kann z. B. durch Bewitterung, Lagerung in chemischen und biologischen Medien sowie durch Oxidation hervorgerufen werden [45]. Dabei dringt die Substanz (Fluid, Gas) über die Oberfläche in den Festkörper ein und kann nach einer

2 Alterungsphänomene in Polymeren

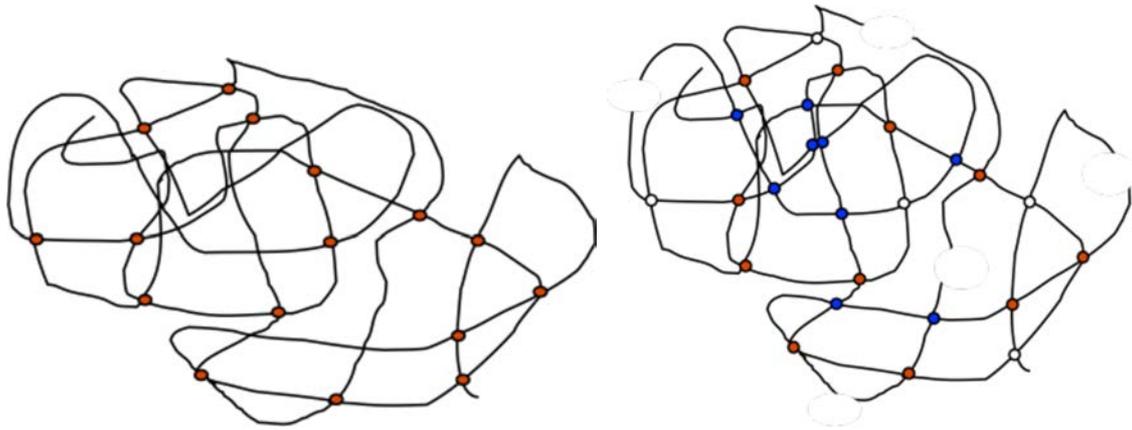


Abbildung 2.1: Modellvorstellung: Ausgangsnetzwerk (links) und Netzwerk infolge chemischer Prozesse (rechts), Degradation von Vernetzungspunkten (weiss) und Kettenspaltung (weiss) sowie Netzwerkneubildung (blau).

Initialisierungsphase eine chemische Reaktion mit dem Festkörper auslösen, die seine Materialeigenschaften irreversibel verändert. Im Allgemeinen können mehrere Substanzen gleichzeitig in den Festkörper hinein diffundieren und nicht nur mit dem Festkörper reagieren, sondern auch untereinander. Diese genannten chemischen Reaktionen können zum Einen zur Degradation des Materials führen. Zum Anderen ist es aber auch möglich und bei bestimmten Polymeren experimentell nachgewiesen, dass eine Neuvernetzung oder Nachpolymerisation stattfinden kann. Eine graphische, illustrative Darstellung der aufgezählten Mechanismen der Degeneration von chemischen Bindungen sowie Bildung von neuen Netzwerkpunkten kann der Abbildung 2.1 entnommen werden. Hierbei handelt es sich um eine ingenieurmäßige Vereinfachung zur Erfassung komplexer chemischer Prozesse für die Modellierung und Simulation.

Die physikalische Alterung ist eine bei Polymeren im Glaszustand auftretende Änderung der Materialeigenschaften (spezifisches Volumen, Wärmekapazität, Relaxationsfunktion, etc.) mit der Zeit. Diese ist umso stärker ausgeprägt, je näher sich das Polymer am Glasübergang befindet.

Physikalische Alterungsvorgänge sind thermoreversibel und laufen bei thermoplastischen Polymeren meist unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g ab. Die Materialien befinden sich aufgrund ihres Herstellungsprozesses in einem Nichtgleichgewichtszustand und relaxieren im Laufe der Zeit auf einen Gleichgewichtszustand hin [164, 143, 68, 142]. Folglich ändern sie somit ihr mechanisches Verhalten wie auch ihr thermisches Ausdehnungsverhalten. Eine vollständige Heilung tritt ein, wenn das Material wieder über seine Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt wird [173, 142]. Ebenso werden aber auch reversible Relaxationsvorgänge, die im viskoelastischen Verhalten von Polymeren begründet sind, als physikalische Alterungsvorgänge bezeichnet. Diese treten z.B. bei Elastomeren in den experimentellen Untersuchungen neben den chemischen Alterungsphänomenen immer auf, sie laufen allerdings oft auf einer kürzeren Zeitskala ab und können somit von den chemischen Prozessen meist separiert werden.

In der Praxis führt beispielsweise die alterungsinduzierte Volumenschrumpfung einer auf ein Substrat applizierten Polymerschicht dazu, dass das Material mechanisch steifer wird [142, 120, 116]. Diese Effekte sowie das in der Regel unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von Polymer und Substrat führen dazu, dass sich Eigenspannungen ausbilden. Diese können letztendlich zu lokalen Schädigungen und Rissen der Polymerschicht und schließlich zum Versagen des Produktes führen. Aufgrund der relativ niedrigen Geschwindigkeit der physikalischen Alterung treten diese Schäden häufig erst mehrere Wochen oder Monate nach dem Aufbringen der Beschichtung auf [64, 63]. Zur experimentellen Charakterisierung der physikalischen Alterungseigenschaften können mechanische, thermische und kalorische Experimente durchgeführt werden.

Die mechanische Alterung hingegen beschäftigt sich mit der Betriebsfestigkeit von Materialien infolge dynamischer Lastwechselbeanspruchungen. Diese Aussage lässt sich wie folgt erklären: Elastomere werden z.B. als Lager in Kraftfahrzeugen eingesetzt. Bei der Fahrt über eine Schlechtwegstrecke treten Belastungen mit hohen Amplituden und gewissen Frequenzen auf. Aufgrund der durch die viskoelastischen Materialeigenschaften dissipierten Energie erwärmt sich das Bauteil. Diese Erwärmung ändert wiederum das mechanische Verhalten und insbesondere die viskoelastischen Eigenschaften des Materials. Somit können Entkopplungseffekte (z.B. durch ein Elastomerlager zwischen Motor und Karosserie) verloren gehen und Überlastungen eintreten. Zudem kann eine dauerhafte, zu starke Erwärmung den Alterungsprozess beschleunigen und damit die Lebensdauer des Bauteiles herabsetzen. Im Speziellen führt eine Ermüdung des Materials infolge einer Schadensakkumulation zur Rissbildung und somit zum Ausfall des Bauteiles.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass die verschiedenen Alterungsfaktoren zur Schädigung des Polymers führen. Diese Schädigungen können u.a. durch optische Veränderungen des Materials (Vergilbung, Ausbleichung) sichtbar werden. Des Weiteren können Maßänderungen aufgrund von Quell- und Schrumpfprozessen auftreten. Der Kernpunkt sind aber die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, welche zur Verhärtung oder Erweichung, zum Ver- oder Entfestigen und zur Rissbildung des Polymers führen. Außerdem können bei höheren Temperaturen wichtige Substanzen (z.B. Alterungsschutzmittel) aus dem Elastomer nach außen diffundieren. Dies wird in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht behandelt.

Die experimentellen Möglichkeiten zur Erfassung aufgezählter Alterungsvorgänge werden im nächsten Abschnitt näher beleuchtet. Die zugehörige Abbildung in Form von Modellen ist der zentrale Punkt in Kapitel 5.

2.3 Experimentelle Untersuchungsmethoden zur Erfassung des Alterungsverhaltens von Polymeren

Dieser Abschnitt soll die experimentellen Möglichkeiten zur Bewertung von Alterungsprozessen polymerer Werkstoffe aufzeigen. Diese Prüfverfahren lassen sich in solche aufteilen, mit denen ein direkter Nachweis von Alterungseffekten möglich ist und in

2 Alterungsphänomene in Polymeren

experimentelle Verfahren, mit denen die Alterung nur indirekt nachgewiesen werden kann.

Zu den direkten Verfahren gehören zum Beispiel:

- Kalorische Untersuchungen mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC):
Bei der DSC-Methode werden Kleinstmengen an Probenmaterial in einen Tiegel eingebracht und anschließend einem Temperaturprogramm unterzogen, welches sich aus Aufheizphasen, isothermen Phasen und Abkühlphasen in dem für das Material relevanten Temperaturbereich zusammensetzt. Das Gerät misst die zugehörige Wärmemenge pro Zeiteinheit, die der Probe zugeführt oder entzogen wird im Vergleich zu einem Referenztiegel. Mit dieser Methode kann z.B. das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von Polymeren untersucht werden, welches zur Gruppe der physikalischen Alterungsvorgänge gehört. Die Lage des Schmelzpunktes kann dabei eine direkte Funktion der Alterungszeit sein. Weiterhin ist es mit der Methode genauso möglich, die Glasübergangstemperatur sowie die Oxidationsinduktionstemperatur (OIT) zu bestimmen. Letztere ermöglicht eine Aussage über die Stabilität von Polymeren gegenüber einem thermo-oxidativen Angriff (chemischer Alterungsvorgang) oder die Wirkung von Stabilisatoren. Beide genannten Methoden werden in dem Buch von Ehrenstein und Pongratz mit Beispielen hinterlegt [45].
- Thermogravimetrische Untersuchung (TGA):
Bei der TGA wird die Probe in einen Ofen gelegt, der über eine hoch präzise Waage verfügt. Während des Versuches wird die Massenänderung des Probenmaterials über der Temperatur bis hin zur restlosen Zersetzung aufgenommen. Somit können Massenverluste, die infolge von Verdampfung, Zersetzung oder chemischer Reaktionen auftreten, nachgewiesen und chemisch interpretiert werden.
- Versuche zur Sauerstoffaufnahme von Polymeren mit dem Sauerstoffanalysator (OXZILLA):
Diese Messapparatur ermöglicht es, die Sauerstoffaufnahme von Polymeren infolge der Alterung in Luft zu untersuchen. Dabei kann die Probe in einer mit Luft gefüllten Kammer bei erhöhten Temperaturen zum Altern ausgelagert werden. Zu vorher definierten Alterungszeitpunkten kann der Sauerstoffverbrauch der Probe durch Differenzmessung zu einer mit Luft befüllten, leeren Probenkammer bestimmt werden [66].
- Thermisch Mechanische Analyse (TMA):
Die TMA gehört zu den wichtigsten Prüfverfahren. Eine Probe im Kleinmaßstab wird in die Apparatur eingelegt, die über einen Messfühler verfügt, der mit leichtem Druck direkt auf die Probenoberseite aufsetzt. Anschließend wird ein Temperaturprogramm gefahren, das ebenso wie bei der DSC aus Aufheiz- und Abkühlphasen sowie isothermen Segmenten besteht. Mit dieser Methode lassen sich die Glasübergangstemperatur und das Wärmeausdehnungsverhalten

als Funktion der Alterungsdauer bestimmen. Dabei findet letztere im lastfreien Zustand bei erhöhten Temperaturen in einem Alterungssofen statt.

Zu den indirekten Verfahren zählen insbesondere die mechanischen Prüfverfahren, weil hier die Auswirkung der Alterung auf die mechanischen Materialeigenschaften untersucht wird und nicht der Alterungsprozess selbst.

- **Dynamisch Mechanische Analyse (DMA):**
In das DMA-Prüfsystem werden lastfrei gealterte Zug- oder Druckproben eingespannt und anschließend unter Verwendung einer Vordeformation mit einer sinusförmigen geometrischen Randbedingung im Frequenzbereich zwischen etwa 0,01 Hz und ca. 100 Hz belastet. In der Regel geschieht dies bei Raumtemperatur, um den vorliegenden und bei RT eingefrorenen Alterungszustand durch eine erhöhte Temperatur nicht zu verändern. Aus der Spannungsantwort des Materials lassen sich die dynamischen Moduln berechnen und in Abhängigkeit der Alterungszeit darstellen. Das Ergebnis stellt somit den Einfluss der Alterung auf die frequenzabhängigen Materialeigenschaften dar.
- **Quasi-statische Zug, Druck und Scherversuche bei moderaten Dehngeschwindigkeiten:**
Dieser Versuch gehört zu den intermittierenden Prüfmethoden. Lastfrei gealterte Proben (Auslagerung unter erhöhten Temperaturen) werden zu definierten Alterungszeitpunkten auf Raumtemperatur abgekühlt und einem Zug-, Druck- oder Scherversuch unterzogen. Somit lässt sich der Alterungseinfluss auf das quasi-statische Materialverhalten studieren.
- **Härteprüfung:**
Hierbei wird ein Indenter in die gealterte Probenfläche eingedrückt und die Shorehärte in Abhängigkeit des Alterungszustandes ermittelt. Es ist eine recht einfache und zerstörungsfreie Prüfmethode, mit der sich das oberflächennahe Alterungsverhalten ermitteln lässt (Versteifung oder Erweichung)
- **Relaxations- und Kriechversuche:**
Diese beiden Versuche sind Standardversuche zur Ermittlung der zeitabhängigen Stoffeigenschaften. Die Probe wird dabei mit konstanter Dehnung- oder Spannung belastet und das Spannungssignal bzw. Dehnungssignal wird über der Zeit aufgenommen. Im Kapitel 5 wird diese Methode verwendet, um die lastfrei gealterten Proben intermittierend zu prüfen.
- **Langzeitversuche unter Vordeformation in verschiedenen Umgebungsmedien und bei verschiedenen Temperaturen:**
Diese Versuche dienen der Ermittlung des Langzeitrelaxationsverhaltens, der so genannten chemischen Spannungsrelaxation. Die Experimente werden unter erhöhten Temperaturen durchgeführt und laufen, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Relaxationsversuchen, auf Zeitskalen von bis zu mehreren Monaten

2 Alterungsphänomene in Polymeren

ab. Im Anschluss an die physikalische bzw. viskoelastische Relaxation sowie einer eventuellen Initialisierungsphase tritt ein weiterer Spannungsabfall auf. Dieser hat seine Ursache in chemischen Reaktionen, die für Kettenbrüche oder z.B. für das Aufbrechen von Schwefelbrücken verantwortlich sind.

- Versuche zum Druckverformungsrest:
Dieser Versuch wird häufig in der Dichtungsindustrie verwendet. Eingespannte Proben/Dichtungen werden unter konstanter Deformation einem Umgebungsmedium ausgesetzt, welches in das Polymer hinein diffundiert und zur Alterung des Materials führt. Um eine Zeitraffung zu erzielen, wird hier ebenso mit erhöhten Temperaturen gearbeitet. Abbauprozesse des Polymernetzwerkes sorgen dafür, dass die Spannkraft bzw. die Dichtwirkung des Werkstoffes nachlässt bis zum letztendlichen Totalausfall der Dichtung.
- Lastfreie Auslagerung von Polymerproben unter erhöhten Temperaturen und in verschiedenen Medien:
Die lastfreie Auslagerung von Proben bei unterschiedlichen Temperaturen in verschiedenen Umgebungsmedien ist Grundlage aller intermittierender Prüfungen.
- Untersuchung des Quellverhaltens von Polymeren nach dem Archimedischen Prinzip:
Bei diesem Experiment werden die Probenmasse, das Volumen und die Dichte des Prüfkörpers bestimmt. Das erste Mal erfolgt dies im jungfräulichen Zustand der Probe. Anschließend folgt eine Auslagerung in einem Umgebungsmedium. Zu definierten Zeiten werden dann die Masse, das Volumen und die Dichte der Probe erneut bestimmt. Dabei bedient man sich des Archimedischen Prinzips, bei dem die Auftriebskraft des Prüfkörpers mit einer Unterflurwägeeinrichtung erfasst wird. Mit diesem Experiment kann das Quell- oder Schrumpfverhalten von Polymeren während der Alterung bestimmt werden.
- Messung der dissipativen Erwärmung von Polymerproben unter zyklischer Belastung mit der Wärmebildkamera:
Der Prüfling wird in das DMA-Prüfsystem eingespannt und zyklisch belastet. Dabei werden die Frequenz und die Amplitude variiert und die Oberflächenerwärmung der Probe als Funktion von Amplitude und Frequenz sowie der Zeit erfasst.

Einige der hier vorgestellten Prüfverfahren werden ausführlich in Kapitel 5 anhand experimenteller Datensätze erläutert. Die anderen sollten zumindest erwähnt werden, da sie Gegenstand momentaner Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Alterung von Polymeren sind.

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

In diesem Kapitel sollen die für die Arbeit benötigten Grundlagen der Kontinuumsmechanik in kompakter Form bereitgestellt werden. Die folgenden Ausführungen sind im Wesentlichen dem von Jhrlitz [79] geschriebenen Skript zur Materialmodellierung entnommen und in einigen Passagen ergänzt bzw. erweitert worden. Für eine ausführlichere Beschreibung der Theorien wird auf die Lehrbücher von Altenbach [2], Haupt [60], Greve [56] und Holzapfel [70] verwiesen.

Zunächst werden die kinematischen Größen und deren Symbole im Rahmen der geometrisch nichtlinearen Theorie eingeführt und erläutert. Im Anschluss folgt die Aufzählung der benötigten Bilanzgleichungen. Schließlich wird ein allgemeiner Überblick über die Prinzipien der Materialtheorie gegeben und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Form der Clausius-Duhem-Ungleichung bereitgestellt.

3.1 Kinematik

Die Kinematik beschäftigt sich mit der Beschreibung der Bewegung und der Deformation von materiellen Körpern. Der materielle Körper wiederum besteht aus unendlich vielen materiellen Punkten, welche Träger der physikalischen Einheit sind. Der atomare Aufbau des Körpers wird dabei nicht berücksichtigt.

Um die Bewegung des materiellen Körpers zu beschreiben, werden sogenannte Konfigurationen eingeführt (siehe Abb. 3.1). Es werden zur Veranschaulichung zwei benachbarte materielle Punkte \mathbf{X} und \mathbf{Y} betrachtet. Deren Abstand wird in der undeformierten Lage (Referenzkonfiguration zum Zeitpunkt t_0) als $d\mathbf{X}$ und in einer beliebigen deformierten Lage (Momentankonfiguration zur Zeit $t > t_0$) als $d\mathbf{x}$ bezeichnet. Der Ortsvektor des materiellen Punktes \mathbf{X} in der Referenzlage wird mit \mathbf{X} bezeichnet, derjenige in der momentanen Lage mit \mathbf{x} .

Die bijektive Bewegungsfunktion $\chi(\mathbf{X}, t)$ eines materiellen Punktes \mathbf{X} ist gegeben durch

$$\mathbf{x} = \chi(\mathbf{X}, t), \quad \mathbf{X} = \chi^{-1}(\mathbf{x}, t). \quad (3.1)$$

Sie verknüpft ein-eindeutig die Ausgangsposition \mathbf{X} mit der aktuellen Position \mathbf{x} .

Die Ableitungen der Bewegungsfunktion nach der Zeit liefern die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des materiellen Punktes in Lagrangescher Darstellung

$$\dot{\chi}(\mathbf{X}, t) = \frac{d\chi(\mathbf{X}, t)}{dt} = \mathbf{v}(\mathbf{X}, t), \quad \ddot{\chi}(\mathbf{X}, t) = \frac{d^2\chi(\mathbf{X}, t)}{dt^2} = \mathbf{a}(\mathbf{X}, t). \quad (3.2)$$

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

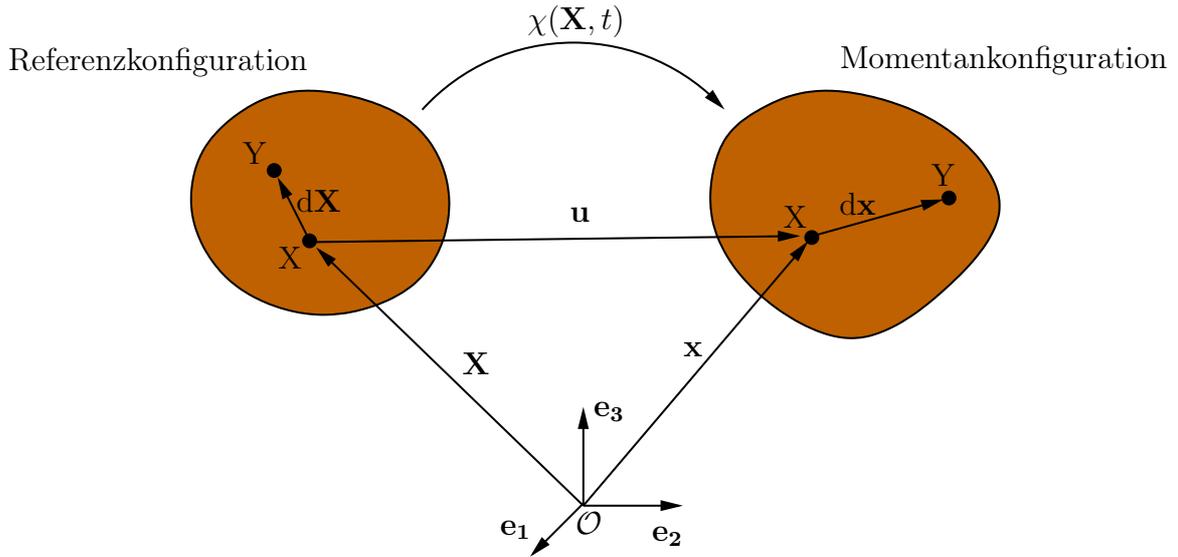


Abbildung 3.1: Referenz- und Momentankonfiguration

Ersetzt man in (3.2) den Ortsvektor \mathbf{X} durch die inverse Bewegungsfunktion (3.1)₂ so erhält man die Eulersche (räumliche) Darstellung

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \dot{\boldsymbol{\chi}}(\boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t), t), \quad \mathbf{a}(\mathbf{x}, t) = \ddot{\boldsymbol{\chi}}(\boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t), t). \quad (3.3)$$

Durch Bildung der totalen Zeitableitung von (3.3)₁ kann man die materielle Beschleunigung in Eulerscher Darstellung direkt berechnen. Die Beschleunigung zerfällt dabei in einen lokalen und einen konvektiven Anteil

$$\mathbf{a}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} + \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \quad (3.4)$$

Der Gradient stellt die Ableitung nach dem Ortsvektor \mathbf{x} dar

$$\text{grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{x}}, \quad (3.5)$$

das später verwendete Symbol $\text{div}(\bullet)$ ist der zugehörige Divergenzoperator. Im Gegensatz dazu wird die Ableitung nach dem Ortsvektor \mathbf{X} mit

$$\text{Grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{X}} \quad (3.6)$$

bezeichnet.

Der Verbindungsvektor zwischen der Position \mathbf{X} zum Zeitpunkt t_0 und der Position \mathbf{x} zum Zeitpunkt t definiert den Verschiebungsvektor des materiellen Punktes X

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}. \quad (3.7)$$

Die Ableitung der Bewegungsfunktion nach dem Ortsvektor \mathbf{X} der Referenzkonfiguration liefert den Deformationsgradienten

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \chi(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{x} = \mathbf{I} + \text{Grad } \mathbf{u}, \quad (3.8)$$

welcher materielle Linienelemente $d\mathbf{X}$ der Referenzkonfiguration in Linienelemente $d\mathbf{x}$ der aktuellen Konfiguration abbildet

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}. \quad (3.9)$$

Der eingeführte zweistufige Tensor \mathbf{I} ist der Identitätstensor und wird auch Identität zweiter Stufe genannt.

Für den Deformationsgradienten existiert die polare Zerlegung

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (3.10)$$

in einen eigentlich orthogonalen Tensor \mathbf{R} und einen Strecktensor \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} . Führt man die Spektralzerlegung des Deformationsgradiententensors durch, so ergeben sich die Hauptstreckungen λ_i mit $i = 1, 2, 3$ als Eigenwerte der Strecktensoren \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} . Die Strecktensoren \mathbf{U} bzw. \mathbf{V} lassen sich durch Vorwärts- bzw. Rückwärtsrotation ineinander überführen

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}^T, \quad \mathbf{U} = \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}. \quad (3.11)$$

Die Determinante $\det \mathbf{F}$ wird als Jacobi-Determinante J bezeichnet. Sie bildet Volumenelemente der Referenz- in die Momentankonfiguration ab

$$dv = J dV. \quad (3.12)$$

Zudem lässt sich über einige Rechenschritte die Vorschrift für den Transport von Flächenelementen herleiten zu

$$da = (\det \mathbf{F}) \mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A}. \quad (3.13)$$

Da die spektrale Zerlegung des Deformationsgradienten ein mathematisch aufwendiges Problem darstellt, werden Deformationsmaße eingeführt, die die Quadrate von Linienelementen der jeweiligen Konfigurationen aufeinander abbilden.

$$\begin{aligned} ds^2 &= d\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x} = d\mathbf{X} \cdot \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} &:= d\mathbf{X} \cdot \mathbf{C} \cdot d\mathbf{X} \\ dS^2 &= d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X} = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot d\mathbf{x} &:= d\mathbf{x} \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Damit wird die Starrkörperrotation aus dem Deformationsmaß eliminiert. Auf diesem Wege lassen sich der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}^2 \quad (3.15)$$

als Maß der Referenzkonfiguration und der linke Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2 \quad (3.16)$$

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

als Deformationsmaß der Momentankonfiguration definieren. Bildet man weiterhin die Differenz der Quadrate von Linienelementen mit Bezug auf die jeweilige Konfiguration

$$\begin{aligned} ds^2 - dS^2 &= d\mathbf{X} \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{I}) \cdot d\mathbf{X} \\ ds^2 - dS^2 &= d\mathbf{x} \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \cdot d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

so lassen sich in der Referenzkonfiguration der Green-Lagrangesche Verzerrungstensor

$$\mathbf{E} := \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) \quad (3.18)$$

bzw. in der Momentankonfiguration der Euler-Almansische Verzerrungstensor

$$\mathbf{A} := \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}). \quad (3.19)$$

definieren. Diese Operation wird vollzogen, damit die entstehenden Verzerrungstensen in der undeformierten Lage dem Nulltensor entsprechen. Die Tensoren \mathbf{E} und \mathbf{A} lassen sich über die „push forward“ bzw. „pull back“ Operationen ineinander überführen

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \mathbf{E} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}. \quad (3.20)$$

Neben dem Deformationsgradienten und den daraus ableitbaren Deformations- und Verzerrungstensoren benötigt man zur Beschreibung des zeitabhängigen Materialverhaltens (z.B. Viskoelastizität) auch Deformationsgeschwindigkeiten¹. Man erhält je nach Darstellung den materiellen Geschwindigkeitsgradienten

$$\dot{\mathbf{F}} = \text{Grad } \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{X}} \quad (3.21)$$

und den räumlichen Geschwindigkeitsgradienten

$$\mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}}. \quad (3.22)$$

Gemäß der Kettenregel der Differentiation besteht zwischen den beiden Größen der Zusammenhang

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1}. \quad (3.23)$$

Der räumliche Geschwindigkeitsgradient gestattet es, die Änderungsgeschwindigkeit eines Linienelementes anzugeben

$$(\mathbf{dx})^\cdot = \mathbf{L} \cdot \mathbf{dx}. \quad (3.24)$$

Für die zeitliche Änderung von Flächen- und Volumenelementen erhält man

$$(\mathbf{da})^\cdot = ((\text{tr } \mathbf{L}) \mathbf{I} - \mathbf{L}^T) \cdot \mathbf{da} \quad (3.25)$$

¹Bemerkung: Es werden bei der Darstellung keine Unterschiede zwischen Funktion und Funktionswert gemacht, $\bar{\mathbf{v}}(\mathbf{X}, t) = \hat{\mathbf{v}}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{v}$

und

$$(\mathrm{d}v)^{\cdot} = (\mathrm{tr} \mathbf{L}) \mathrm{d}v. \quad (3.26)$$

Zerlegt man den räumlichen Geschwindigkeitsgradienten in einen symmetrischen und einen schiefsymmetrischen Anteil

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}, \quad (3.27)$$

so ergeben sich der Deformationsgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) = \mathbf{D}^T \quad (3.28)$$

und der Wirbeltensor

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = -\mathbf{W}^T. \quad (3.29)$$

Bildet man weiterhin die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors, so findet man folgenden Zusammenhang

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}^{T-1} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \quad \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}. \quad (3.30)$$

Zwischen der materiellen Verzerrungsrate $\dot{\mathbf{E}}$ und der Deformationsgeschwindigkeit \mathbf{D} gelten wiederum die Regeln des „push forward“ bzw. „pull back“. Außerdem lässt sich zeigen, dass die Deformationsgeschwindigkeit \mathbf{D} der objektiven Zeitableitung $\overset{\Delta}{\mathbf{A}}$ des Almansi-Tensors \mathbf{A} entspricht

$$\mathbf{D} = \overset{\Delta}{\mathbf{A}} = \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{L}. \quad (3.31)$$

Unter einer objektiven Zeitableitung versteht man im Allgemeinen den „push forward“ der materiellen Zeitableitung des „pull back“ einer Eulerschen Größe. Die hier formulierte objektive Zeitableitung wird auch als so genannte obere Lieableitung bezeichnet. Mit dem hier vorgestellten Konzept lassen sich in Bezug auf die Kinematik eine Vielzahl von hyperelastischen oder viskosen Materialien beschreiben. Möchte man nun aber z.B. das viskoelastische oder gar thermo-viskoelastische Materialverhalten eines Festkörpers beschreiben, so muss die hier vorgestellte Kinematik erweitert werden. Dazu bedient man sich eines Konzeptes, das von der multiplikativen Aufspaltung des Deformationsgradienten \mathbf{F} ausgeht. Durch diese Aufspaltung werden sogenannte fiktive Zwischenkonfigurationen eingeführt, in denen die korrespondierenden Verzerrungsmaße additiv in die jeweils aufzusplattendenden Anteile zerfallen. Dadurch besteht die Möglichkeit, einzelne, physikalische Phänomene getrennt voneinander zu modellieren. So wurde dieses Konzept von den Autoren Kröner [97] und Lee [100, 99] erfolgreich im Rahmen der finiten Plastizitätstheorie umgesetzt. Dabei sind die Autoren von einer elastisch-plastischen Zerlegung von $\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_p$ ausgegangen. In weiteren Arbeiten ist dieses Vorgehen auf zahlreiche Problemstellungen erfolgreich angewendet worden. So hat zum Beispiel Flory [48] die isochor-volumetrische Zerlegung von $\mathbf{F} = \hat{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}$ vorgeschlagen, Lu und Pister [117] die thermisch-mechanische Zerlegung von $\mathbf{F} = \mathbf{F}_M \cdot \mathbf{F}_{th}$

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

und Lubliner [118] schließlich die elastisch-inelastische Zerlegung zur kinematischen Beschreibung und Modellierung von viskoelastischen Werkstoffen.

Da sich die vorliegende Arbeit mit Polymeren bzw. hauptsächlich mit Elastomeren beschäftigt, die bekanntermaßen viskoelastisches Materialverhalten bei großen Deformationen zeigen, soll das Vorgehen der multiplikativen Aufspaltung des Deformationsgradienten \mathbf{F} hier exemplarisch durchgeführt werden. Weitere Aufspaltungen, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt werden, werden an den entsprechenden Stellen separat eingeführt.

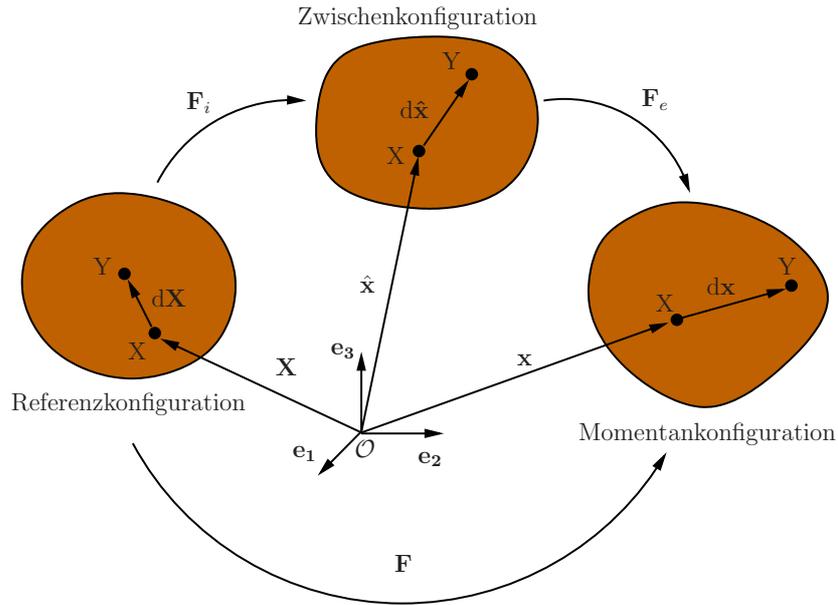


Abbildung 3.2: Einführung einer fiktiven Zwischenkonfiguration

Im Falle der viskoelastischen Materialmodellierung bei großen Verformungen wird der Deformationsgradient \mathbf{F} multiplikativ aufgespalten in einen elastischen Anteil \mathbf{F}_e und einen inelastischen Anteil \mathbf{F}_i

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i. \quad (3.32)$$

Damit wird eine fiktive Zwischenkonfiguration eingeführt (siehe Abb. 3.2), auf der sich eigene Verzerrungstensoren ableiten lassen. Der Transport von materiellen Linienelementen der einzelnen Konfigurationen ist wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} d\mathbf{x} &= \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \\ d\hat{\mathbf{x}} &= \mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{X} \\ d\mathbf{x} &= \mathbf{F}_e \cdot d\hat{\mathbf{x}}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Zwischen den Konfigurationen bestehen wiederum die mathematischen Beziehungen des „push forward“ bzw. „pull back“. Auf der Zwischenkonfiguration entsteht der Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}$, der sich aus dem Vorwärtstransport des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors \mathbf{E} mit dem inelastischen Anteil \mathbf{F}_i des Deformationsgradienten,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}, \quad (3.34)$$

oder aus dem Rücktransport des Almansischen Verzerrungstensors mit dem elastischen Anteil \mathbf{F}_e ,

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}_e, \quad (3.35)$$

ergibt. Führt man die genannten Operationen aus, so lässt sich der Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}$ der Zwischenkonfiguration in einen elastischen Anteil $\mathbf{\Gamma}_e$ vom Green-Lagrange-Typ und einen inelastischen Anteil $\mathbf{\Gamma}_i$ vom Almansi-Typ aufspalten

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_i \quad (3.36)$$

mit

$$\mathbf{\Gamma}_e = \frac{1}{2}(\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}) \quad \text{und} \quad \mathbf{\Gamma}_i = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}). \quad (3.37)$$

Dies kann man wie folgt zeigen: Der Startpunkt ist die Definition des Verzerrungstensors $\mathbf{\Gamma}$

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}. \quad (3.38)$$

Mit der Umformung

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \frac{1}{2} [\mathbf{C} - \mathbf{I}] \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I}] \\ &= \frac{1}{2} [(\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i)^T \cdot (\mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i) - \mathbf{I}] \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i - \mathbf{I}] \end{aligned} \quad (3.39)$$

folgt für den Verzerrungstensor der Zwischenkonfiguration

$$\begin{aligned} \mathbf{\Gamma} &= \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \frac{1}{2} [\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_i - \mathbf{I}] \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}] \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}] + \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}] \\ &= \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_i. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Dabei ist der elastische, rechte Cauchy-Green-Tensor

$$\mathbf{C}_e := \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e \quad (3.41)$$

genauso ein Deformationsmaß der Zwischenkonfiguration wie der linke, inverse inelastische Cauchy-Green-Tensor

$$\mathbf{B}_i^{-1} := (\mathbf{F}_i \cdot \mathbf{F}_i^T)^{-1}. \quad (3.42)$$

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

Diese additive Aufspaltung in rein elastische und inelastische Anteile ist nur auf der Zwischenkonfiguration möglich. Im Allgemeinen lassen sich folgende Verknüpfungen angeben:

Referenzkonfiguration

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I}] \\ \mathbf{E}_i &= \mathbf{F}_i^T \cdot \boldsymbol{\Gamma}_i \cdot \mathbf{F}_i \\ &= \mathbf{F}_i^T \cdot \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}] \cdot \mathbf{F}_i \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i - \mathbf{I}] \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{C}_i - \mathbf{I}] \\ \mathbf{E}_e &= \mathbf{E} - \mathbf{E}_i \\ &= \frac{1}{2} [\mathbf{C} - \mathbf{C}_i] \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_e + \mathbf{E}_i\end{aligned}\tag{3.43}$$

Der Cauchy-Green Tensor $\mathbf{C}_i := \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i$ ist ein Deformationsmaß der Referenzkonfiguration. Zu beachten ist jedoch, dass sich der elastische Anteil \mathbf{C}_e nicht aus der Differenz $\mathbf{C} - \mathbf{C}_i \neq \mathbf{C}_e$ berechnen lässt.

\mathbf{E}_i ist ein rein inelastisches Verzerrungsmaß, hingegen beinhaltet \mathbf{E}_e sowohl elastische als auch inelastische Anteile.

Zwischenkonfiguration

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\Gamma} &= \boldsymbol{\Gamma}_e + \boldsymbol{\Gamma}_i \\ \boldsymbol{\Gamma}_e &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e - \mathbf{I}] \\ \boldsymbol{\Gamma}_i &= \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}]\end{aligned}\tag{3.44}$$

Momentankonfiguration

$$\begin{aligned}
\mathbf{A} &= \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1}] \\
\mathbf{A}_e &= \mathbf{F}_e^{-T} \cdot \boldsymbol{\Gamma}_e \cdot \mathbf{F}_e^{-1} \\
&= \frac{1}{2} [\mathbf{I} - \mathbf{F}_e^{-T} \cdot \mathbf{F}_e^{-1}] \\
\mathbf{A}_i &= \frac{1}{2} [\mathbf{B}_e^{-1} - \mathbf{B}^{-1}] \\
\mathbf{A} &= \mathbf{A}_e + \mathbf{A}_i
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Der linke, elastische Cauchy-Green Tensor $\mathbf{B}_e := \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T$ ist ein Deformationsmaß der Momentankonfiguration.

Es gelten die Operationen „push forward“ beziehungsweise „pull back“ aus Abbildung 3.3.

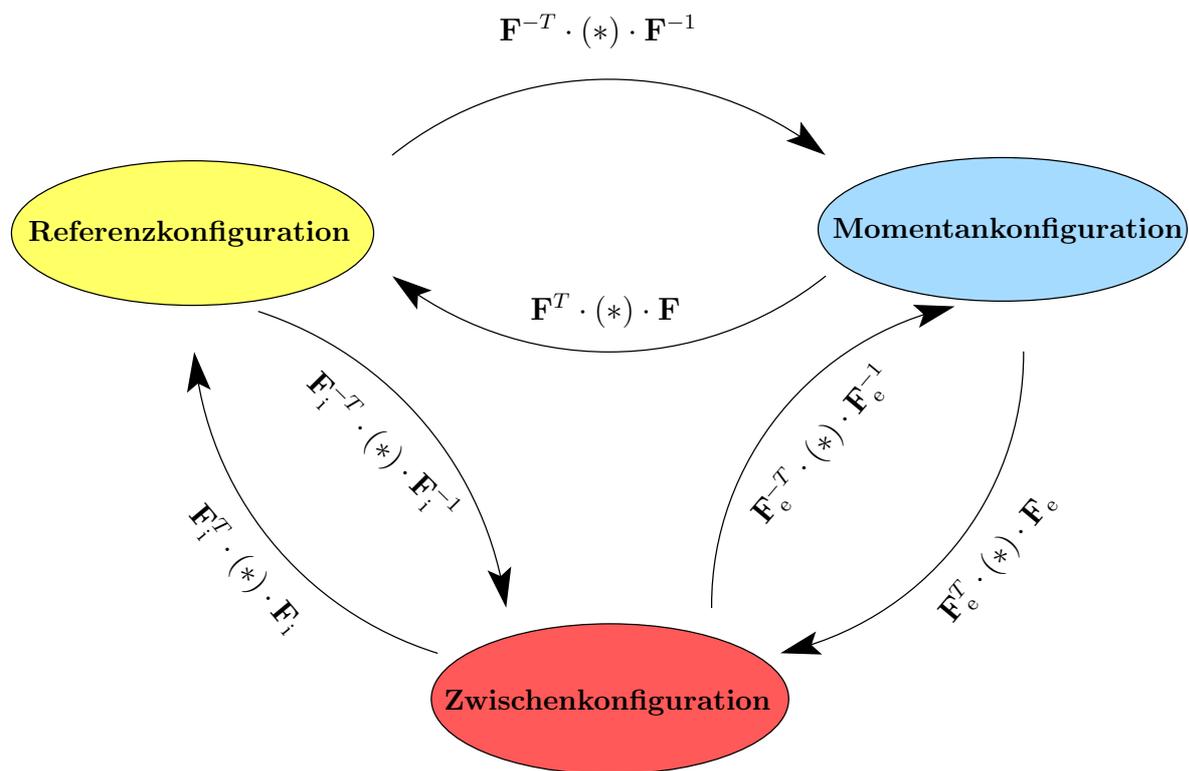


Abbildung 3.3: Umrechnungsoperationen für die Verzerrungstensoren

Im Weiteren verfährt man analog mit den Raten der entsprechenden Verzerrungstensoren. Es ergibt sich die objektive Zeitableitung $\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}$ des Verzerrungstensors $\boldsymbol{\Gamma}$ auf der Zwischenkonfiguration, indem man beispielsweise die materielle Zeitableitung des Green-

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

Lagrangeschen Verzerrungstensors $\dot{\mathbf{E}}$ auf die Zwischenkonfiguration transformiert

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{F}_i)^\bullet \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \dot{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{L}_i. \quad (3.46)$$

Hierin beschreibt der Tensor

$$\mathbf{L}_i = \dot{\mathbf{F}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1}, \quad (3.47)$$

mit der geometrischen Beziehung

$$(d\hat{\mathbf{x}})^\bullet = \dot{\mathbf{F}}_i \cdot d\mathbf{X} = \dot{\mathbf{F}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} \cdot d\hat{\mathbf{x}} \quad (3.48)$$

den inelastischen Geschwindigkeitsgradienten. Man kann weiterhin zeigen, dass auch die objektive Zeitableitung des Verzerrungstensors auf der Zwischenkonfiguration in eine elastische und eine inelastische Rate

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} = \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e + \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i \quad (3.49)$$

aufgespalten werden kann, wobei der inelastische Geschwindigkeitsanteil eine rein inelastische Größe ist,

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i = \mathbf{F}_i^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}}_i \cdot \mathbf{F}_i^{-1} = \frac{1}{2}(\mathbf{L}_i + \mathbf{L}_i^T) = \dot{\mathbf{\Gamma}}_i + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_i + \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{L}_i \quad (3.50)$$

und der elastische Geschwindigkeitsanteil sowohl aus elastischen als auch aus inelastischen Größen gebildet wird, vgl. u. a. Sedlan [165]

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e = \dot{\mathbf{\Gamma}}_e + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{L}_i. \quad (3.51)$$

Es gelten im Übrigen die gleichen Transformationsvorschriften wie bei den Verzerrungstensen. Somit kann man durch Rückwärtstransport der Rate des inelastischen Verzerrungstensors $\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i$ auf die Referenzkonfiguration die inelastische Rate des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors aus der Rate des inelastischen Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors $\dot{\mathbf{E}}_i$ bestimmen

$$\dot{\mathbf{C}}_i := (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i)^\bullet. \quad (3.52)$$

Die Verknüpfungen der Verzerrungsgeschwindigkeiten lauten wie folgt:
Referenzkonfiguration

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{E}} &= \frac{1}{2} (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F})^\bullet \\ \dot{\mathbf{E}}_i &= \frac{1}{2} (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i)^\bullet \\ \dot{\mathbf{E}}_e &= \frac{1}{2} [\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i]^\bullet \\ \dot{\mathbf{E}} &= \dot{\mathbf{E}}_e + \dot{\mathbf{E}}_i \end{aligned} \quad (3.53)$$

Zwischenkonfiguration

$$\begin{aligned}
\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} &= \dot{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Gamma} \cdot \mathbf{L}_i \\
\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i &= \dot{\mathbf{\Gamma}}_i + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_i + \mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{L}_i \\
\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e &= \dot{\mathbf{\Gamma}}_e + \mathbf{L}_i^T \cdot \mathbf{\Gamma}_e + \mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{L}_i \\
\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}} &= \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_e + \overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_i
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Momentankonfiguration

$$\begin{aligned}
\overset{\Delta}{\mathbf{A}} &= \dot{\mathbf{A}} + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{L} \\
\overset{\Delta}{\mathbf{A}}_i &= \dot{\mathbf{A}}_i + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{L} \\
\overset{\Delta}{\mathbf{A}}_e &= \dot{\mathbf{A}}_e + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A}_e + \mathbf{A}_e \cdot \mathbf{L} \\
\overset{\Delta}{\mathbf{A}} &= \overset{\Delta}{\mathbf{A}}_e + \overset{\Delta}{\mathbf{A}}_i
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Für die objektiven Zeitableitungen lassen sich mit Bezug auf die Zwischenkonfiguration und die Momentankonfiguration folgende Ableitungsvorschriften angeben:

Zwischenkonfiguration

$$\overset{\Delta}{(*)} = \dot{(*)} + \mathbf{L}_i^T \cdot (*) + (*) \cdot \mathbf{L}_i \tag{3.56}$$

Momentankonfiguration

$$\overset{\Delta}{(*)} = \dot{(*)} + \mathbf{L}^T \cdot (*) + (*) \cdot \mathbf{L} \tag{3.57}$$

In Analogie lassen sich ähnliche Zusammenhänge für thermisch-mechanische oder isochor-volumetrische Zwischenkonfigurationen ableiten.

3.2 Bilanzgleichungen

Die in der Kontinuumsmechanik verwendeten Bilanzen werden axiomatisch eingeführt. Da alle Bilanzgleichungen dieselbe Form haben, soll im Weiteren von einer Masterbilanz ausgegangen werden, wie sie beispielsweise von Diebels [34] eingeführt worden ist. Diese

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

Masterbilanz bilanziert allgemein die zeitliche Änderung einer physikalischen Größe ψ mit dem Fluss $\mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{n} = \varphi$ dieser Größe über den Körpertrand $\partial\mathcal{B}$ (\mathbf{n} beschreibt den Normalenvektor auf der Oberfläche), einem volumenbezogenen Zufuhrterm σ und einem Produktionsterm $\hat{\psi}$. In Gleichungsform lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt niederschreiben:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\partial\mathcal{B}} \varphi(\mathbf{x}, t) da + \int_{\mathcal{B}} \sigma(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) dv. \quad (3.58)$$

Unter Voraussetzung der Stetigkeit und stetigen Differenzierbarkeit der Felder gelangt man nach der Anwendung des Reynoldsschen Transporttheorems

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\mathcal{B}} \left(\dot{\psi}(\mathbf{x}, t) + \psi(\mathbf{x}, t) \operatorname{div} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \right) dv \quad (3.59)$$

und des Gaußschen Integralsatzes auf den Flussterm zu der lokalen Aussage für den materiellen Punkt

$$\dot{\psi} + \psi \operatorname{div} \mathbf{v} = \operatorname{div} \mathbf{\Phi} + \sigma + \hat{\psi}. \quad (3.60)$$

Auf diesem Wege erhält man mit der Wahl $\psi = \rho$, $\varphi = \sigma = \hat{\psi} = 0$ die Massenbilanz

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (3.61)$$

in Eulerscher Darstellung. Zwischen den Dichten ρ_0 der Referenz- und ρ der Momentankonfiguration besteht der mathematische Zusammenhang $\rho = \rho_0 J^{-1}$, der sich aus den Gleichungen $\rho = dm/dv$ und $dv = J dV$ ableiten lässt.

In materieller Darstellung besagt die Massenbilanz, dass die Referenzdichte ρ_0 nicht von der Zeit abhängt, d.h.

$$\dot{\rho}_0(\mathbf{X}, t) = 0 \Leftrightarrow \rho_0 = \rho_0(\mathbf{X}). \quad (3.62)$$

Analog leitet man aus der Masterbilanz mit $\psi = \rho \dot{\mathbf{x}}$, $\varphi = \mathbf{t}$, $\sigma = \rho \mathbf{b}$ und $\hat{\psi} = 0$ die klassische Impulsbilanz in räumlicher Darstellung her:

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}. \quad (3.63)$$

Hierzu benötigt man das Cauchy-Theorem

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \quad (3.64)$$

zur Projektion des Cauchyschen Spannungstensor \mathbf{T} auf den Spannungsvektor \mathbf{t} sowie die Fernwirkungskraft \mathbf{b} (z.B. die Schwerkraft). Von der physikalischen Interpretation her ist der Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} ein Spannungsmaß der aktuellen Konfiguration, d.h. die am Körper angreifenden Kräfte werden immer auf das aktuelle Flächenelement da des Körpers bezogen. Die Cauchy-Spannung wird demzufolge auch als wahre Spannung bezeichnet.

Formuliert man hingegen die Impulsbilanz in materieller Darstellung

$$\rho_0 \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} = \text{Div } \mathbf{P} + \rho_0 \mathbf{b}, \quad (3.65)$$

so ergibt sich in dieser Bilanz ein Spannungsmaß der Referenzkonfiguration, das als 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor \mathbf{P} oder auch als Ingenieurspannung deklariert wird. Ausgehend von Gleichung (3.64) und dem Transport von Flächenelementen, Gleichung (3.13),

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} da = \mathbf{T} \cdot d\mathbf{a} = \mathbf{T} \cdot (\det \mathbf{F}) \mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A} = \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{N} dA, \quad (3.66)$$

kann durch Koeffizientenvergleich der folgende Zusammenhang zwischen dem Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} und dem 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor \mathbf{P} abgeleitet werden:

$$\mathbf{P} = (\det \mathbf{F}) \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}. \quad (3.67)$$

Von der geometrischen Bedeutung her bezieht dieser Spannungstensor die aktuelle Kraft immer auf das Flächenelement der Referenzkonfiguration $d\mathbf{A}$ des Kontinuums. Die Auswertung der Drallbilanz mit $\psi = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \times \rho \dot{\mathbf{x}}$, $\varphi = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \times \mathbf{t}$, $\sigma = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \times \rho \mathbf{b}$ und $\hat{\psi} = 0$ führt nach einiger Rechnung auf die Beziehung

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T, \quad (3.68)$$

die aussagt, dass der Cauchy Spannungstensor symmetrisch ist. Diese Bedingung wird im Weiteren durch die Wahl entsprechender Konstitutivgesetze automatisch erfüllt. Bemerkung: Der 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor \mathbf{P} muss nicht symmetrisch sein, deshalb wird im weiteren Verlauf noch der 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor $\bar{\mathbf{T}}$ definiert, der auch ein Spannungsmaß der Referenzkonfiguration ist und Symmetrieeigenschaften besitzt.

Als Nächstes wird die lokale Energiebilanz mit $\psi = \rho e + \frac{1}{2} \rho \dot{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{x}}$, $\varphi = \mathbf{T}^T \cdot \dot{\mathbf{x}} - \mathbf{q}$, $\sigma = \dot{\mathbf{x}} \cdot \rho \mathbf{b} + \rho r$ und $\hat{\psi} = 0$ eingeführt. Diese besagt, dass sich die gesamte Energie eines materiellen Körpers durch die an ihm verrichtete mechanische und thermische Leistung ändert. Unter Ausnutzung der Impulsbilanz wird daraus die lokale Bilanz der inneren Energie e

$$\rho \dot{e} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \text{div } \mathbf{q} + \rho r \quad (3.69)$$

hergeleitet². Die in der Bilanz auftretenden Größen sind die Spannungsleistung $\mathbf{T} : \mathbf{D}$, die Wärmeflussdichte \mathbf{q} und die von außen zugeführte spezifische Strahlungswärme pro Volumeneinheit ρr .

An dieser Stelle wird, dem Konzept der dualen Variablen [62] folgend, die spezifische Spannungsleistung berechnet, die unabhängig von der Wahl der Konfiguration sein muss. So ergibt sich mit Bezug auf die Referenz- und Momentankonfiguration

$$\frac{1}{\rho_0} \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{\rho} \mathbf{T} : \mathbf{D}. \quad (3.70)$$

²Die in den Bilanzen vorkommenden physikalischen Terme sind spezifische Größen, der Ausdruck spezifisch wird aber im Weiteren weggelassen.

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

Hierin beschreibt $\bar{\mathbf{T}}$ den 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor, der die konjugierte Spannung zur Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{E}}$ ist und sich aus der Beziehung

$$\bar{\mathbf{T}} = (\det \mathbf{F}) \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}, \quad (3.71)$$

berechnen lässt. Über das Konzept der dualen Variablen lassen sich mit dem analogen Vorgehen Spannungstensoren und Transportvorschriften auf den eingeführten Zwischenkonfigurationen ableiten. In Kapitel 5 „Modellierung und Simulation“ wird darauf näher eingegangen. Hier soll der Zusammenhang genutzt werden, um die lokale Energiebilanz mit Bezug auf die Referenzkonfiguration zu formulieren:

$$\rho_0 \dot{e} = \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \text{Div } \mathbf{q}_0 + \rho_0 r. \quad (3.72)$$

Als letzte Gleichung wird mit der Wahl $\psi = \rho s$, $\Phi = \varphi_s$, $\sigma = \sigma_s$ und $\hat{\psi} = \hat{s}$ die Bilanz der Entropie aufgestellt. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Entropieproduktion \hat{s} in einem materiellen Körper nicht negativ sein darf. Demzufolge wird die Entropiebilanz in eine Ungleichung überführt:

$$\rho \dot{s} + \text{div } \varphi_s - \sigma_s = \hat{s} \geq 0. \quad (3.73)$$

Dazu sind die Symbole \dot{s} für die Entropieänderung, φ_s für den Entropiefluss und σ_s für die Entropiezufuhr eingeführt worden. Zur Auswertung dieser Ungleichung gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, die historisch betrachtet auf zwei verschiedene Schulen zurückgehen. In der Kontinuumsmechanik gibt es die klassische Auswertung nach Coleman und Noll [28]. In dieser Theorie werden der Entropiefluss und die Entropiezufuhr a priori vorgegeben zu

$$\varphi_s = -\frac{\mathbf{q}}{\theta} \quad (3.74)$$

bzw.

$$\sigma_s = \frac{\rho r}{\theta} \quad (3.75)$$

mit der Einführung der absoluten Temperatur θ in der Einheit Kelvin. Damit ergibt sich die Entropieungleichung zu

$$\rho \dot{s} + \text{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) - \frac{\rho r}{\theta} = \hat{s} \geq 0. \quad (3.76)$$

Eine alternative Formulierung mit Bezug auf die Referenzkonfiguration führt auf

$$\rho_0 \dot{s} + \text{Div} \left(\frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \right) - \frac{\rho_0 r}{\theta} = \hat{s} \geq 0. \quad (3.77)$$

Die Auswertung dieser Ungleichung ist für eine Vielzahl von Anwendungsfällen ausreichend und möglich, jedoch in speziellen Fällen zu restriktiv. Hier setzt die andere Schule der Thermodynamiker um Ingo Müller an. Gemeinsam mit seinem Kollegen Liu [129, 131, 115] erarbeitete er ein erweitertes Konzept zur Auswertung der Entropieungleichung. Dabei werden der Entropiefluss und der Zufuhrterm frei gelassen und

3.3 Clausius-Duhem-Ungleichung und freie Energiefunktion

Bilanz	Referenzkonfiguration	Momentankonfiguration
Massenbilanz	$\rho_0 = \rho_0(\mathbf{X}) = \text{konst.}$	$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$
Impulsbilanz	$\rho_0 \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{Div} \mathbf{P} + \rho_0 \mathbf{b}$	$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}$
Drallbilanz	$\bar{\mathbf{T}} = \bar{\mathbf{T}}^T$ bzw. $\mathbf{P} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{F} \cdot \mathbf{P}$	$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T$
Energiebilanz	$\rho_0 \dot{e} = \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \operatorname{Div} \mathbf{q}_0 + \rho_0 r$	$\rho \dot{e} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r$
Entropie	$\rho_0 \dot{s} = -\operatorname{Div} \left(\frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \right) + \rho_0 \frac{r}{\theta} + \rho_0 \hat{s}$	$\rho \dot{s} = -\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) + \rho \frac{r}{\theta} + \rho \hat{s}$
2. Hauptsatz	$\hat{s} \geq 0$	$\hat{s} \geq 0$

Tabelle 3.1: Bilanzen mit Bezug auf die Referenz- und die Momentankonfiguration

erst während des Auswerteprozesses bestimmt. Zudem werden die Bilanzgleichungen mit Lagrange-Multiplikatoren versehen und zu der Entropieungleichung hinzu addiert. Dieses Verfahren ist damit wesentlich aufwendiger, die Lösung hat allerdings in vielen Fällen einen allgemeineren Charakter. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Liu-Müller Methode bei der Herleitung eines Mehrphasenmodells zur Beschreibung von thermo-oxidativen Alterungsvorgängen Anwendung finden und an entsprechender Stelle genau erläutert. Zusammenfassend werden in Tabelle 3.1 die Bilanzgleichungen auf der Referenzkonfiguration und auf der Momentankonfiguration gegenübergestellt.

3.3 Clausius-Duhem-Ungleichung und freie Energiefunktion

Die in den vorangegangenen Abschnitten formulierten kinematischen Beziehungen und Bilanzgleichungen sind allgemeingültig, d.h. sie gelten unabhängig von der Art des zu modellierenden Materials. Um nun einen konstitutiven Rahmen zu schaffen, der es ermöglicht, Konstitutivgleichungen abzuleiten, z.B. Spannungs-Dehnungsbeziehungen oder Wärmefluss-Temperatur Gleichungen, geht man wie folgt vor: Die gesuchten Materialgesetze sind die Auswirkungsfunktionen, zum Beispiel

$$\mathcal{R} \{ \Psi, s, \mathbf{T}, \mathbf{q} \}, \quad (3.78)$$

die als Funktionale der Bewegung $\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ und der Temperatur θ gesucht werden. Anstelle der allgemeinen Funktionale werden in der Regel die konstitutiven Gleichungen als Funktionale von Ableitungen von $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ und θ formuliert. Dies entspricht dem Prinzip der lokalen Wirkung.

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

Dabei wird die freie Helmholtzsche Energiedichte Ψ in Form der Legendre Transformation eingeführt

$$\Psi = e - \theta s. \quad (3.79)$$

Diese Gleichung wird zeitlich abgeleitet, nach der Entropierate \dot{s} aufgelöst und anschließend in die Entropieungleichung eingesetzt. Nutzt man ferner die Energiebilanz (3.69) aus, so ergibt sich aus Gleichung (3.76) die Clausius-Duhem-Ungleichung auf der Momentankonfiguration zu

$$-\rho \dot{\Psi} - \rho s \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \text{grad } \theta + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0. \quad (3.80)$$

Unter Berücksichtigung der entsprechenden Gleichungen kann diese Ungleichung auch auf der Referenzkonfiguration formuliert werden. Es folgt

$$-\rho_0 \dot{\Psi} - \rho_0 s \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \text{Grad } \theta + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} \geq 0. \quad (3.81)$$

Für isotherme Prozesse, d.h. die räumliche und zeitliche Konstanz der Temperatur ($\theta = \text{konst.}$) vorausgesetzt, folgt aus der Clausius-Duhem-Ungleichung die Clausius-Planck-Ungleichung auf der Momentankonfiguration zu

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0 \quad (3.82)$$

und auf der Referenzkonfiguration zu

$$-\rho_0 \dot{\Psi} + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} \geq 0. \quad (3.83)$$

Die spezifische freie Helmholtzsche Energiefunktion ist hiermit die entscheidende Größe bei der Modellierung von Materialeigenschaften. Sie wird in den Prozessvariablen des jeweils betrachteten Systems formuliert und nach der Bildung der totalen zeitlichen Ableitung in die Clausius-Duhem-Ungleichung eingesetzt. Die Auswertung der Ungleichung stellt dann sicher, dass die Modellierung thermodynamisch konsistent ist. Bei der Formulierung der freien Energiedichte lässt man sich von einigen physikalischen Randbedingungen leiten:

- Festlegung des Nullniveaus im undeformierten Gleichgewichtszustand des Materials
- Spannungsfreiheit des zu modellierenden Materials in der undeformierten Lage und im ausrelaxierten Gleichgewicht
- Verhalten der freien Energie und der Spannungen bei unendlichen Deformationen, d.h. es ergeben sich unendliche Druckspannungen bei der Komprimierung des Materials auf einen Punkt bzw. unendliche Zugspannungen bei unendlich großer Extension. Die Energiedichtefunktion muss demzufolge bei beiden Fällen gegen $+\infty$ laufen.

3.3 Clausius-Duhem-Ungleichung und freie Energiefunktion

- Polykonvexität der freien Energiefunktion, d.h. die Energiedichtefunktion sollte links gekrümmt sein. Dies ist eine Folgerung aus dem vorangegangenen Punkt.
- Linearisierbarkeit der finiten Spannungs-Verzerrungs-Beziehung zum verallgemeinerten Hookeschen Gesetz
- Objektivität

Zur Wahl der freien Energiefunktion muss man den entsprechenden Satz von Prozessvariablen festlegen. Es bietet sich an, die freie Energiefunktion in Invarianten der entsprechenden Verzerrungstensoren oder Deformationstensoren zu formulieren, vgl. hierzu die Theorie isotroper Tensorfunktionen. Damit ist die Isotropie der freien Energiefunktion und die Objektivität automatisch gewahrt, denn die Invarianten verändern ihre Werte im Rahmen der Euklidischen Transformationen nicht. Die Temperatur θ , innere Variablen Q_1, Q_2, \dots, Q_n oder auch eine chemische Konzentration c als weitere Prozessvariablen ändern an diesem Sachverhalt nichts. Alternativ kann man die freie Energiefunktion auch in Eigenwerten der entsprechenden verwendeten Tensoren formulieren. Dieser Weg soll im Weiteren aber nicht näher erläutert werden, da er in dieser Arbeit nicht verwendet worden ist.

Die drei Hauptinvarianten eines zweistufigen Tensors ergeben sich aus der charakteristischen Gleichung

$$\lambda^3 - \text{I}_{\mathbf{B}} \lambda^2 + \text{II}_{\mathbf{B}} \lambda - \text{III}_{\mathbf{B}} = 0, \quad (3.84)$$

die aus der Behandlung des Eigenwertproblems (hier als Beispiel für den linken Cauchy-Greenschen Deformationstensor \mathbf{B})

$$(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) \cdot \mathbf{v} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \det(\mathbf{B} - \lambda \mathbf{I}) = 0 \quad (3.85)$$

entsteht. Die Hauptinvarianten sind durch

$$\begin{aligned} \text{I}_{\mathbf{B}} &= \text{tr } \mathbf{B} = \mathbf{B} : \mathbf{I}, \\ \text{II}_{\mathbf{B}} &= \frac{1}{2} \left((\mathbf{B} : \mathbf{I})^2 - \mathbf{B}^T : \mathbf{B} \right), \\ \text{III}_{\mathbf{B}} &= \det \mathbf{B} = (\det \mathbf{F})^2 \end{aligned} \quad (3.86)$$

gegeben. Die drei Hauptinvarianten des linken und rechten Cauchy-Green Deformationstensors sind gleich, da sich die Tensoren, wie im Abschnitt 3.1 erwähnt, durch Vorwärts- bzw. Rückwärtsrotation ineinander überführen lassen.

Im 2. Hauptsatz der Thermodynamik kommt die freie Energiefunktion Ψ als zeitlich abgeleitete Größe vor. Aus diesem Grund sind die Ableitungen der Invarianten nach den Prozessvariablen von Nöten. Sie folgen nach der Anwendung der Differentiationsregeln

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

der Tensorrechnung zu

$$\begin{aligned}\frac{dI_{\mathbf{B}}}{d\mathbf{B}} &= \mathbf{I}, \\ \frac{dII_{\mathbf{B}}}{d\mathbf{B}} &= I_{\mathbf{B}}\mathbf{I} - \mathbf{B}, \\ \frac{dIII_{\mathbf{B}}}{d\mathbf{B}} &= (\det \mathbf{B})\mathbf{B}^{-T}.\end{aligned}\tag{3.87}$$

Bei der Berechnung weiterer Invarianten oder zur mathematischen Behandlung von Tensoren höherer Potenz ist das Theorem von Cayley-Hamilton

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{B} - I_{\mathbf{B}}\mathbf{B} \cdot \mathbf{B} + II_{\mathbf{B}}\mathbf{B} - III_{\mathbf{B}}\mathbf{I} = \mathbf{0}\tag{3.88}$$

hilfreich. Es besagt, dass jeder Tensor seine charakteristische Gleichung erfüllt. Mit ihm kann man höhere Potenzen von Tensoren als Summe von Tensoren niedrigerer Potenz in Verbindung mit den Invarianten darstellen.

Im Rahmen der Hyperelastizität isotroper Stoffe bietet es sich z.B. an, den linken oder rechten Cauchy-Green Deformationstensor als Prozessvariable zu deklarieren und die zugehörige freie Helmholtzsche Energiefunktion in Invarianten dieses Tensors zu formulieren. Für den rechten Cauchy-Green Deformationstensor \mathbf{C} als Prozessvariable

$$\Psi = \Psi(\mathbf{C})\tag{3.89}$$

ergibt sich für den allgemeinen Fall nach zeitlicher Differentiation

$$\begin{aligned}\dot{\Psi} &= \frac{\partial \Psi}{\partial I_{\mathbf{C}}}\dot{I}_{\mathbf{C}} + \frac{\partial \Psi}{\partial II_{\mathbf{C}}}\dot{II}_{\mathbf{C}} + \frac{\partial \Psi}{\partial III_{\mathbf{C}}}\dot{III}_{\mathbf{C}} \\ &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_{\mathbf{C}}}\mathbf{I} + \frac{\partial \Psi}{\partial II_{\mathbf{C}}}(I_{\mathbf{C}}\mathbf{I} - \mathbf{C}) + \frac{\partial \Psi}{\partial III_{\mathbf{C}}}(\det \mathbf{C})\mathbf{C}^{-T} \right) : \dot{\mathbf{C}}\end{aligned}\tag{3.90}$$

und nach der Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik in Form von Gleichung (3.83) für die allgemeine Spannungs-Dehnungsbeziehung im 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor

$$\bar{\mathbf{T}} = 2\rho_0 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial I_{\mathbf{C}}}\mathbf{I} + \frac{\partial \Psi}{\partial II_{\mathbf{C}}}(I_{\mathbf{C}}\mathbf{I} - \mathbf{C}) + \frac{\partial \Psi}{\partial III_{\mathbf{C}}}(\det \mathbf{C})\mathbf{C}^{-T} \right).\tag{3.91}$$

In der Regel ist das in dieser Arbeit behandelte Material aber viskoelastisch und zudem temperaturabhängig. Aus diesem Grund muss der Satz an Prozessvariablen erweitert werden. Zur Modellierung inelastischen bzw. viskoelastischen Materialien führt man so genannte innere Variablen \mathbf{Q}_i ein. Diese sind im vorliegenden Fall vom Dehnungstyp. Eine freie Helmholtzsche Energie könnte dann das folgende Aussehen haben:

$$\Psi = \Psi(\mathbf{E}, \theta, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_n)\tag{3.92}$$

3.3 Clausius-Duhem-Ungleichung und freie Energiefunktion

Unter Berücksichtigung der zeitlichen Differentiation

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{Q}_k} : \dot{\mathbf{Q}}_k \quad (3.93)$$

und der Auswertung der Clausius-Duhem-Ungleichung (3.81) ergeben sich folgende konstitutiven Zusammenhänge für den Spannungstensor

$$\bar{\mathbf{T}} = \rho_0 \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{E}}, \quad (3.94)$$

für die Entropie

$$s = -\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}, \quad (3.95)$$

für die inneren Variablen

$$\dot{\mathbf{Q}}_k = -\frac{1}{\eta_k} \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{Q}_k}, \quad (3.96)$$

und für den Wärmeflussvektor

$$\mathbf{q}_0 = -\lambda_\theta \text{Grad } \theta. \quad (3.97)$$

Dabei sind die Proportionalitätskonstanten $\eta_k \geq 0$ (Viskositäten) und $\lambda_\theta \geq 0$ (Wärmeleitungskoeffizient) eingeführt worden. Die Beziehungen (3.96) und (3.97) werden so definiert, dass die aus (3.80) bzw. (3.81) resultierende Restungleichung nicht negativ wird.

Weitere Auswertungen des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik werden im Kapitel 5 für einige konkrete Anwendungen ausgiebig diskutiert.

3 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

4.1 Charakterisierung der physikalischen Alterung

In den folgenden Betrachtungen soll das physikalische Alterungsverhalten von Polymeren untersucht werden. Hierzu wird u.a. ein spezielles Pulverbeschichtungsmaterial verwendet, welches duroplastischen Charakter hat, so dass dessen Glasübergangstemperatur weit oberhalb der Raumtemperatur liegt. In dem untersuchten Temperaturbereich weist das Polymer keine chemische Alterung auf. Für weitere Untersuchungen wird ein stark vernetztes Polyurethansystem verwendet.

4.1.1 Experimente mit der DSC

Im Rahmen einer experimentellen Untersuchung wird ein polymeres Pulverbeschichtungsmaterial (amorphes duroplastisches Epoxy-Polyester-Mischsystem) mit der Differential Scanning Calorimetry im Hinblick auf sein physikalisches Alterungsverhalten bzw. seine von der Temperaturgeschichte abhängigen kalorischen Eigenschaften untersucht.

Das pulverförmige Rohmaterial wird zunächst bei einer Temperatur von 160°C für 10 Minuten ausgehärtet. Anschließend wird es mit einer konstanten Kühlrate von -50°C/min bis auf 30°C abgekühlt. Danach wird es mit einer Heizrate von +10°C/min bis auf 120°C aufgeheizt und seine kalorische Antwort in Form der isobaren spezifischen Wärmekapazität gemessen. Anschließend wird die Proben temperatur mit einer geringeren Kühlrate von -5°C/min auf 30°C reduziert, danach ein zweites mal mit +10°C/min bis auf 120°C aufgeheizt und dabei erneut seine kalorische Antwort gemessen. Im dritten Abschnitt des Prozesses wird schließlich mit einer Rate von -0.5°C/min abgekühlt, mit +10°C/min aufgeheizt und wiederum die Wärmekapazität gemessen.

Anhand des Vergleichs der drei gemessenen Antworten der Probe in Abbildung 4.1 ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum der Wärmekapazität im Bereich des Glasübergangs umso stärker ausgeprägt ist, je geringer die Abkühlgeschwindigkeit vor der Aufheizung war bzw. je mehr Zeit das amorphe Polymer zur Verfügung hat, um in seinen Gleichgewichtszustand zu relaxieren, siehe z.B. Hutchinson [75].

Die physikalische Interpretation für das Vorhandensein eines Maximums der spezifischen Wärmekapazität lässt sich wie folgt begründen: Je dichter sich die molekulare

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

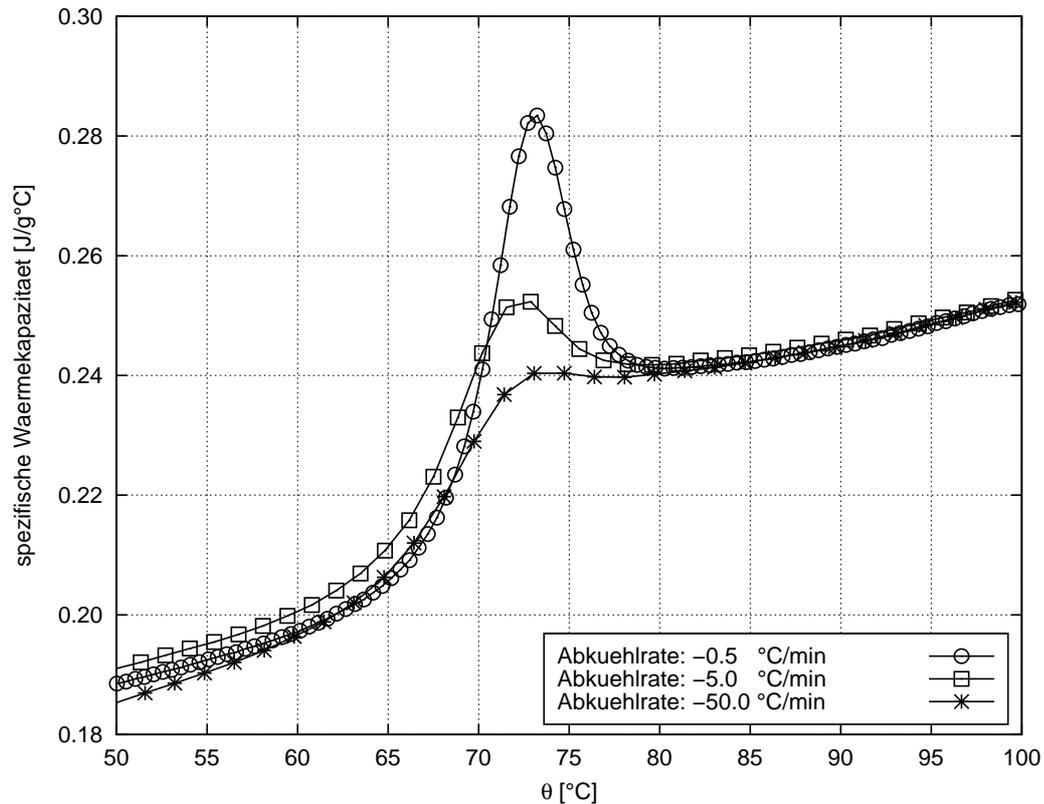


Abbildung 4.1: Spezifische Wärmekapazität eines polymeren Beschichtungsmaterials in Abhängigkeit von der Abkühlrate. Die Kurven stellen die Wärmekapazität im Verlauf der Aufheizung mit 10°C/min dar.

Konfiguration des Polymers an seinem Gleichgewichtszustand befindet, desto mehr thermische Energie wird benötigt, um diesen wieder "aufzutauen".

4.1.2 Experimente mit der TMA

Eine zweite Möglichkeit, physikalische Alterungseffekte experimentell aufzuzeigen lässt sich mit der Thermisch-Mechanischen-Analyse (TMA) verwirklichen. Beispielhaft wird ein kommerzielles Polyurethansystem (PU) aus einem Härter und trifunktionalen Alkoholgruppen verwendet. Das Material wurde von Prof. Possart (Lehrstuhl für Adhesion und Interphasen in Polymeren, Universität des Saarlandes) bereitgestellt, der chemische Aufbau solcher Systeme lässt sich beispielsweise in Johlitz et al. [81] nachlesen. Das PU wird über einen Zeitraum von 3 h bei Raumtemperatur (RT) vernetzt, anschließend folgt eine weitere zweistündige Nachvernetzung bei einer Temperatur von +130°C.

Die Glasübergangstemperatur liegt im Bereich von +50°C bis +60°C. Aus Platten mit einer Dicke von ca. 1.5 mm werden runde Proben mit einem Durchmesser von ca. 4 mm ausgestanzt und in die TMA-Maschine eingelegt. Als erstes wird das Material

4.1 Charakterisierung der physikalischen Alterung

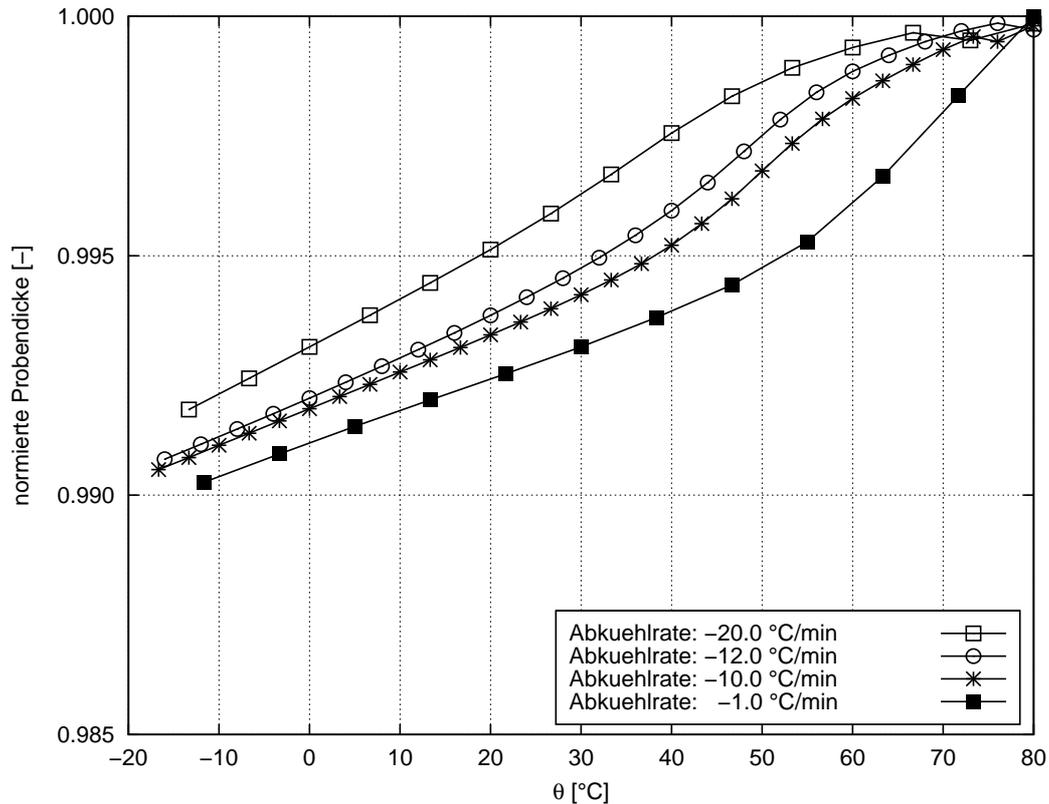


Abbildung 4.2: Normierte Probendicke versus Temperatur: Kurven des Abkühlprozesses mit verschiedenen Geschwindigkeiten [51].

auf $+80^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und über einen Zeitraum von 1 Stunde konstant gehalten, um sein Gedächtnis zu löschen. Anschließend folgen mehrere zyklische Temperaturprozesse zwischen -20°C und $+80^{\circ}\text{C}$, wobei die Abkühlgeschwindigkeiten variiert werden und die Aufheizgeschwindigkeit mit $+10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ gleich bleibt. Am oberen Umkehrpunkt wird jeweils eine Haltezeit von 1 Stunde eingelegt, um das Gedächtnis des Materials zu löschen.

Die zugehörigen Ergebnisse der Abkühlkurven sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auf der y-Achse ist die normierte Probendicke angegeben, d.h. die momentane Probendicke wurde auf die Probendicke bei 80°C bezogen. Je höher der Betrag der Abkühlgeschwindigkeit ist, desto größer ist das spezifische Volumen. Der Volumenschrumpfung ist also umgekehrt proportional zur Abkühlgeschwindigkeit. Bei niedrigeren Abkühlgeschwindigkeiten hat das Material mehr Zeit, in Richtung seines thermodynamischen Gleichgewichtes zu streben und somit eine dichtere Packung anzunehmen.

4.1.3 Mechanische Experimente

Als ein weiteres Experiment sollen mechanische Relaxationsversuche herangezogen werden. In einem Klimaschrank werden Schulterproben aus dem eben beschriebenen PU-

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

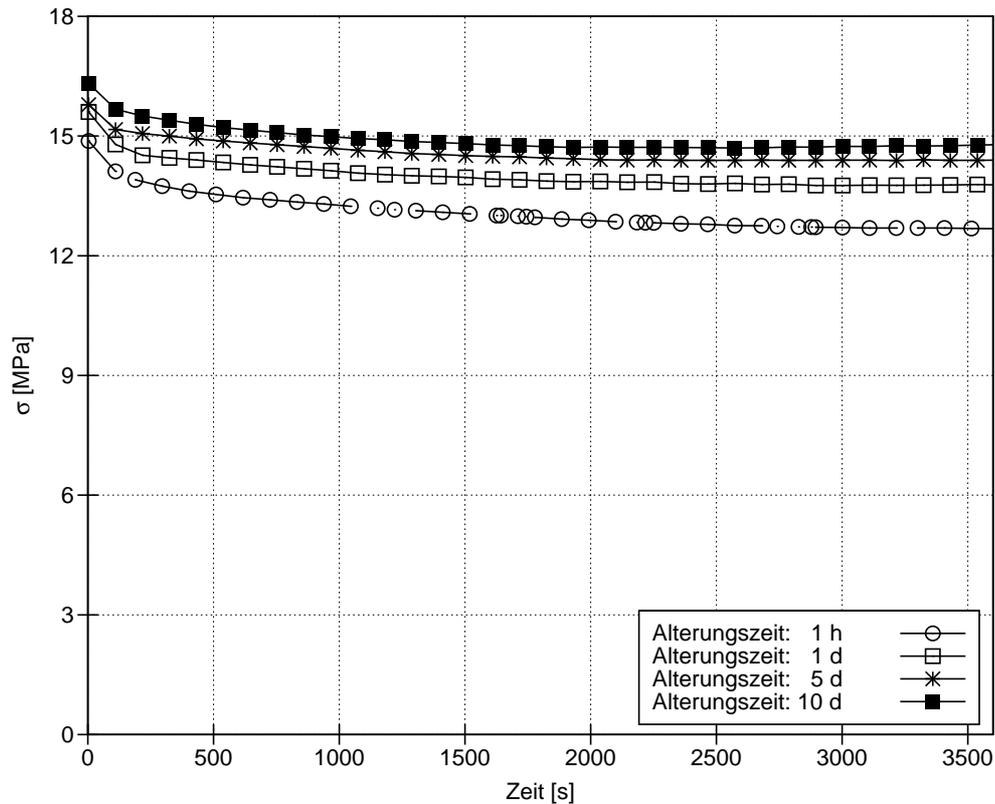


Abbildung 4.3: Spannungsrelaxation von Polyurethanproben zu verschiedenen Alterungszeiten [51].

System bis auf $+80^{\circ}\text{C}$ erhitzt und nach einer Wartezeit von 4 Stunden linear mit einer Geschwindigkeit von $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis auf $+40^{\circ}\text{C}$ (unterhalb von T_g) abgekühlt. Nun folgt eine isotherme Alterung bei $+40^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 10 Tagen.

In vorher festgelegten Abständen von 1 h, 1 Tag, 5 Tagen und 10 Tagen werden jeweils drei Proben aus dem Klimaschrank entnommen und mindestens zwei weitere Stunden bei RT in der Klimakammer der Zugprüfmaschine gelagert. Anschließend werden Relaxationsversuche an den Proben durchgeführt. Als Dehnungsniveau wird 1% angefahren und das Spannungs-Zeit-Verhalten über die Versuchsdauer von 1 h aufgenommen.

Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Gezeigt wird jeweils der Mittelwert aus drei Proben pro Alterungszeit. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Material mit zunehmender Lagerung bei $+40^{\circ}\text{C}$ im mechanischen Test steifer reagiert. Dieser Effekt liegt in der physikalischen Alterung begründet. Das Material sucht sich seinen energetisch günstigsten Zustand, seine dichteste Packung. Somit ändert sich aufgrund der erhöhten Viskosität die Steifigkeit des Polymers, und die Relaxation verläuft deutlich langsamer bzw. ist weniger stark ausgeprägt.

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

Chemische Alterungsvorgänge liegen im makromolekularen Aufbau der Polymere und den damit verbundenen Bindungskräften begründet. Aufgrund von chemischen Reaktionen mit einem eindiffundierendem Umgebungsmedium oder durch Temperatureinwirkung werden diese Makromoleküle auf- oder abgebaut. Dieser Prozess ist irreversibel und wird in der Fachsprache als chemischer Alterungsprozess deklariert. Beispiele für diffusionsgesteuerte Alterungsprozesse sind die Bewitterung, die Lagerung in Medien und die Oxidation, ein Beispiel für homogene Alterung ist die Hydrolyse [45].

Die ablaufenden chemischen Prozesse können sowohl den Abbau eines polymeren Netzwerkes (Kettenspaltung) vorantreiben, als auch die zwischenzeitliche Neubildung von Netzwerkknoten verursachen. Im Allgemeinen können die Phänomene Kettenspaltung und Vernetzung immer parallel ablaufen, wobei der eine oder andere dominant sein kann, je nach Auswahl des Materials und der dazugehörigen Umgebungsbedingung (Alterungsbedingung) [175]. In dieser Arbeit soll insbesondere auf die thermo-oxidative Alterung eingegangen werden. Dahinter verbirgt sich ein chemischer Alterungsprozess in Anwesenheit von Sauerstoff. Dieser Prozess kann, wie auch die meisten anderen Alterungsprozesse, thermisch aktiviert werden. Um letztendlich eine Aussage über die Lebensdauer eines Polymers machen zu können, ist es also sinnvoll eine Zeitraffung der Alterung anzustreben. Das geschieht dadurch, dass man Experimente unter erhöhten Temperaturen durchführt. Nach dem Prinzip von Arrhenius lässt sich dann letztendlich über eine Extrapolation eine Lebensdauerprognose für das untersuchte Material infolge der Einsatztemperatur und der Umgebungsbedingungen machen.

Um das chemische Alterungsverhalten von Materialien in Abhängigkeit der Temperatur und der Auslagerung in verschiedenen Medien experimentell zu erfassen, gibt es etablierte Experimente, deren ausführliche Beschreibung man in der Literatur finden kann: Den kontinuierlichen und intermittierenden Relaxationsversuch. Die zentrale Idee und die physikalische Motivation dieser Tests geht auf die Beiträge von [7, 163, 39, 138, 175, 170] zurück.

4.2.1 Der kontinuierliche Relaxationsversuch

Der kontinuierliche Relaxationstest korrespondiert zum klassischen Relaxationstest, wie er bei viskoelastischen Materialien praktiziert wird. Hier findet er lediglich auf viel längeren Zeitskalen statt. Üblicherweise kann dieser bei mehreren Wochen oder Monaten liegen. Temperatur und Dehnung werden dabei über den kompletten Versuchszeitraum konstant gehalten. Tobolsky verwendet im Kontext des degenerativen Spannungsabbaus bei Elastomeren in seiner Arbeit [175] dafür den Begriff der chemischen Spannungsrelaxation. Der Versuch dient dazu, den oben beschriebenen Prozess der Kettenspaltung zu erfassen. Dieser Prozess kann thermisch beschleunigt und später über die bekannte Arrhenius Funktion extrapoliert werden [175, 167, 38]. Während des Versuches fällt die Spannung monoton ab, es sei denn, dass der Netzwerkneubildungsprozess Schrumpfungen impliziert [7]. Der Abfall der Spannung mit der Zeit kann den

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

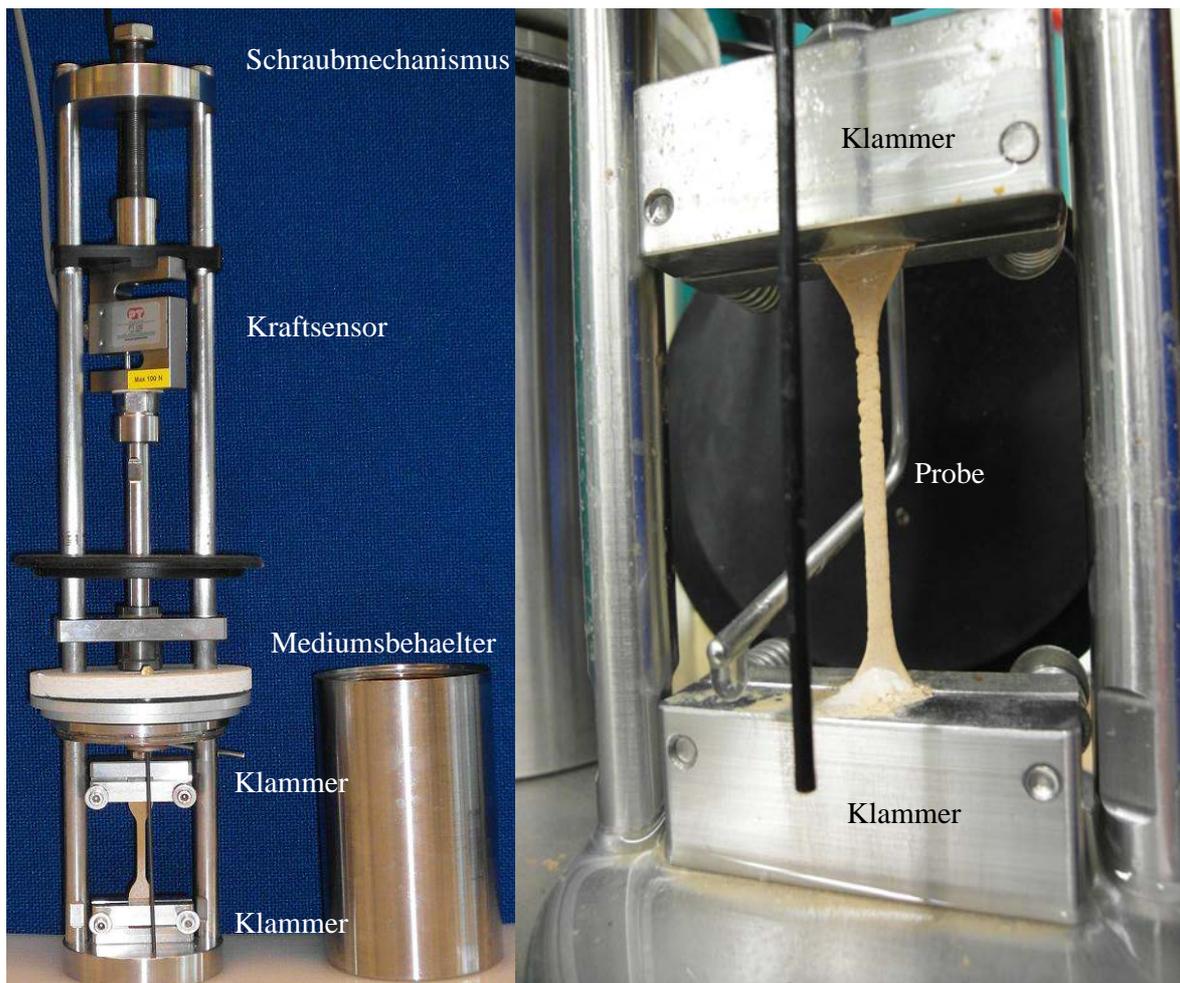


Abbildung 4.4: Alterung in Seewasser unter isothermen Bedingungen: Aufbau eines Rigs (links) und gealterte Probe (rechts).

Wert Null erreichen, was einem vollständigen Netzwerkabbau des Ursprungsnetzwerkes mit Bezug auf die deformierte Konfiguration gleichgestellt ist. [175].

Im vorliegenden Fall soll zunächst das Vorgehen an einer Polyurethanprobe aus dem Schiffbau demonstriert werden. Die zur Verfügung stehende Alterungsanlage der Firma Elastocon verfügt über 6 Zellofen, die disjunkt voneinander temperiert werden können. In diese Zellofen werden die so genannten Rigs eingesetzt. Ein Rig besteht aus einem Schraubmechanismus, einem Kraftsensor, einer Probenhalterung und einem verschraubbaren Edelstahlbehälter, siehe Abbildung 4.4 (links). Die zu untersuchende Probe wird in die Spannvorrichtung eingebaut und der Behälter mit dem ausgewählten Alterungsmedium befüllt. In unserem Fall ist dies Seewasser. Anschließend wird beides nahezu luftdicht verschraubt und in den Zellofen eingebaut. Jedes Rig wird isotherm temperiert, bevor letztendlich eine zu wählende Dehnung über den Schraubmechanismus auf die Probe aufgebracht wird. Die Messung wird gestartet und der angeschlossene

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

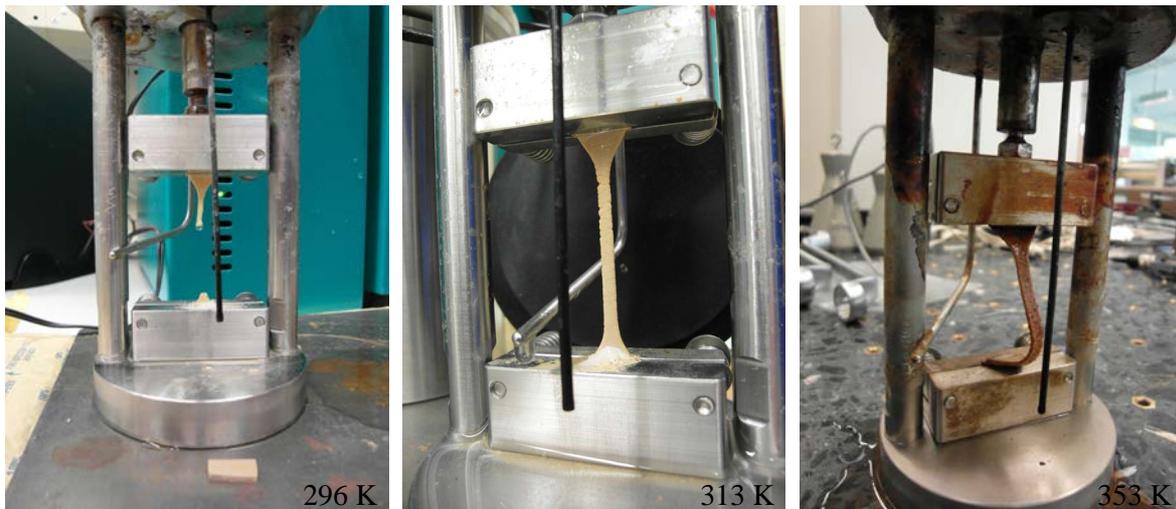


Abbildung 4.5: Gealterte Proben in Seewasser zu Versuchsende: Aussehen in Abhängigkeit der Versuchstemperatur.

Steuercomputer nimmt in zuvor definierten Zeitintervallen die Spannungsantwort der Probe auf. Ein solcher Versuch kann nun bis zu mehreren Monaten andauern. Eine über eine Dauer von 56 Tagen gealterte Probe ist in Abbildung 4.4 (rechts) zu sehen, ihr zugehöriges Spannungsverhalten bei isothermen Bedingungen von $+40^{\circ}\text{C}$ über der Zeit in Abbildung 4.6 (oben). Die aktuelle Spannung $\sigma(t)$ wird dabei auf die Anfangsspannung σ_0 zu Beginn des Versuchs normiert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass es zwei Bereiche gibt. Der erste Bereich beschreibt eine mehr oder weniger schwache Abnahme der Spannung mit der Zeit. Er beinhaltet auch die aus der Viskoelastizität zu begründende Spannungsrelaxation, ein physikalisches Alterungsphänomen. Ab einem gewissen Zeitpunkt nimmt die Spannung auf der logarithmischen Zeitskala mit deutlich größerer Steigung ab. Diese Erscheinung lässt sich damit begründen, dass der chemische Alterungsprozess eine Initialisierungsphase durchläuft, bevor die eigentlichen chemischen Reaktionen stattfinden. Man sieht an der Abbildung den Abbau des polymeren Netzwerkes bis zur vollständigen Degradation. Legt man nun zwei Tangenten an die beschriebenen Bereiche und bringt diese zum Schnitt, so lässt sich daraus die Lebensdauer des Werkstoffes abschätzen, d.h. ab dem Zeitpunkt, ab dem die chemischen Reaktionen einen deutlichen Einfluss auf die Spannung haben, sollte der Werkstoff nicht mehr eingesetzt werden.

Führt man nun die chemischen Spannungsrelaxationen bei verschiedenen erhöhten Temperaturen durch und bestimmt die zugehörigen Zeitpunkte des Eintretens der chemischen Reaktionen, so lassen sich die ermittelten Zeiten über der reziproken Temperatur $1/\theta$ halblogarithmisch darstellen, siehe Abbildung 4.6 (unten). Aus diesem Diagramm kann nun durch Extrapolation eine Prognose in Bezug auf die Lebensdauer des untersuchten Materials bei weitaus niedrigeren Temperaturen erfolgen. Alles in allem muss aber festgehalten werden, dass es sich um einen isothermen Laborversuch bei konstanten Umgebungsbedingungen in einem Medium handelt, und dass zur adäquaten

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

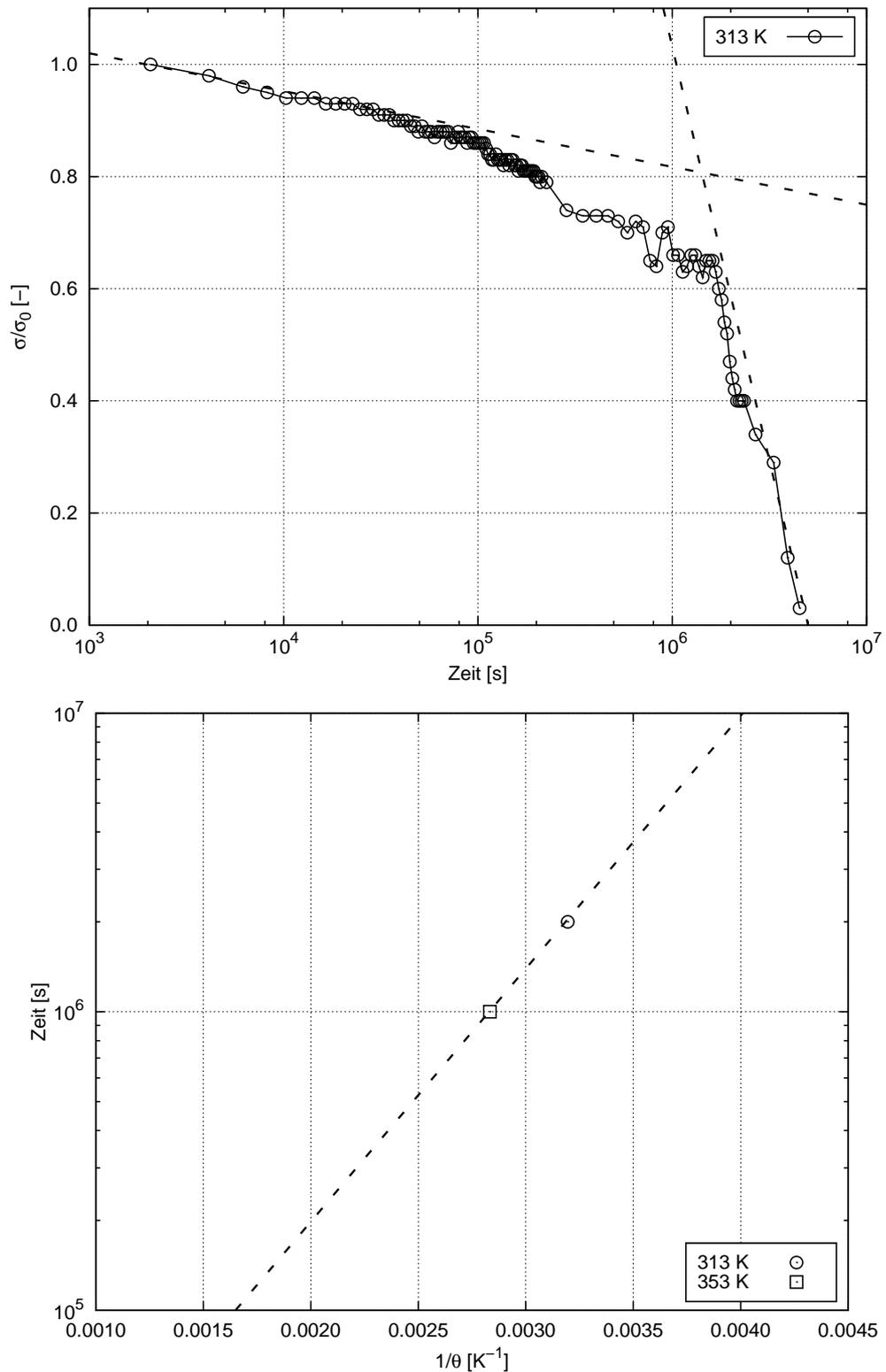


Abbildung 4.6: Chemische Spannungsrelaxation in Seewasser unter isothermen Bedingungen (oben), Berechnung der Lebensdauer durch Extrapolation (unten).

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

Abschätzung der Lebensdauer Freibewitterungen unumgänglich sind.

Um die Veränderung der optischen Gestalt der Proben aufzuzeigen, soll Abbildung 4.5 herangezogen werden. Hier werden drei Proben nach dem Langzeittest fotografiert. Die Bilder zeigen sehr deutlich, dass der Temperatureinfluss auch bei der optischen Gestalt eine dominante Rolle spielt.

Während sich nun dieses erste Beispiel mit Zugproben beschäftigt, wird im Weiteren noch eine Versuchsreihe vorgestellt, bei der es um die chemische Spannungsrelaxation von Druckproben geht. Dazu werden an Stelle der Zug-Rigs nun Druck-Rigs verwendet und in die Zellöfen eingesetzt. Die Abbildung 4.7 zeigt sowohl den Aufbau eines Druck-Rigs als auch die in den Alterungsöfen eingesetzten Rigs.



Abbildung 4.7: Chemische Spannungsrelaxation unter Druck.

An dem zuvor beschriebenen Messprinzip ändert sich nichts, außer der Tatsache, dass ein größerer Kraftsensor Verwendung findet. Es wird eine konstante Druckdeformation auf die zylindrischen Proben aufgebracht und das Spannungssignal über der Alterungszeit aufgenommen. Dabei werden die Rigs wiederum im Umgebungsmedium bei erhöhten Temperaturen ausgelagert.

In der Abbildung 4.8 sind die Ergebnisse des kontinuierlichen Spannungsrelaxationsversuches zweier HNBR-Prüfkörper im Umgebungsmedium Luft bei Temperaturen von 70°C bzw. 150°C zu sehen. Die Versuchsdauer beträgt 3000 Stunden und es wird das normierte Kraftsignal über der Zeit geplottet. Es ist erkennbar, dass die chemische Spannungsrelaxation thermisch aktivierbar ist und dass die Probe, welche bei 70°C ausgelagert worden ist, ihre Initialisierungsphase nach 3000 Stunden noch nicht erreicht hat. Weitere Messdaten werden im Zuge der Modellierung in Kapitel 5 präsentiert.

Ergänzend zum kontinuierlichen Relaxationsversuch bzw. zur chemischen Spannungsrelaxation sollten immer intermittierende Versuche durchgeführt werden, da der kontinuierliche Versuch in den meisten Fällen die Effekte der Netzwerkneubildung nicht

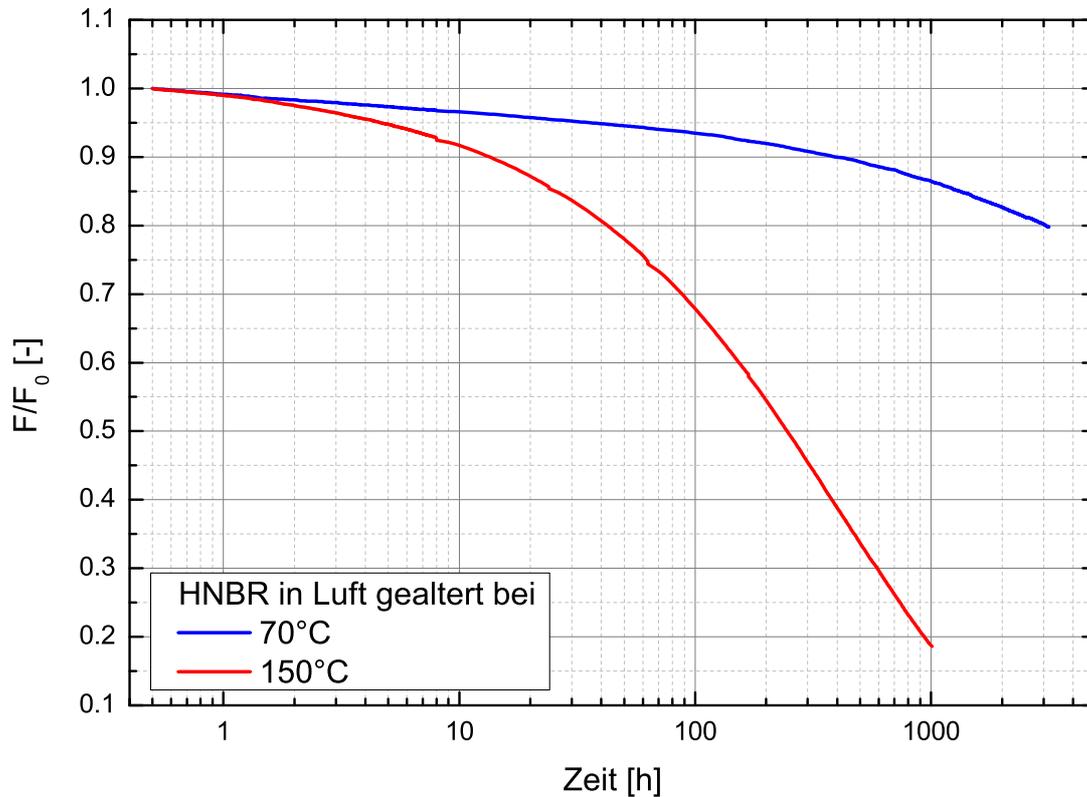


Abbildung 4.8: Chemische Spannungsrelaxation von Druckproben unter isothermen Bedingungen.

erfassen kann. Eine Ausnahme wäre die chemisch bedingte Schrumpfung des Materials. Das liegt in der Tatsache begründet, dass die Netzwerke Neubildung bei den kontinuierlichen Versuchen in der deformierten Konfiguration stattfindet. Bezüglich dieser Konfiguration treten durch die Neubildung von Netzwerkknoten keine merklichen Zusatzspannungen auf.

4.2.2 Intermittierende Versuche

Bei intermittierenden Versuchen werden die Substanzproben unter konstanter Temperatur in einem gewählten Medium lastfrei ausgelagert. Hierzu dienen mehrere Alterungsöfen, von denen einer exemplarisch in Abbildung 4.10 dargestellt ist. In vorher festgelegten zeitlichen Abständen werden die gealterten Proben dem Medium entnommen, auf Raumtemperatur abgekühlt, und anschließend einem mechanischen Kurzzeitversuch unterzogen. So wird sichergestellt, dass die Probe während des Kurzzeittests nahezu nicht weiter altert. Diese Kurzzeitversuche können Relaxationsversuche, Zugversuche oder auch Druckversuche sowie DMA, DSC oder TMA-Prüfungen sein, je nachdem, was gewünscht wird. In der Regel werden aber bei viskoelastischen Materialien Relaxationsversuche durchgeführt. Diese erlauben die Untersuchung des Materials

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung



Abbildung 4.9: Lastfreie Alterung in Seewasser unter isothermen Bedingungen: Veränderung der Proben.

in Bezug auf sein elastisches und viskoelastisches Kurzzeitverhalten. Die erhaltenen Daten werden anschließend über die Alterungsdauer aufgetragen. Mit diesem Versuch ist es möglich, eine Aussage über die Auswirkungen des Netzwerkabbaus und der Bildung eines sekundären, neuen Netzwerkes zu erhalten. Da die beiden Phänomene simultan ablaufen, kann, je nach Material, sowohl eine Versteifung als auch eine Erweichung beobachtet werden [7, 175]. Sind die Haltezeiten während der Kurzzeittests hinreichend lang, so kann man das Verhalten der Gleichgewichtsspannung¹ als Funktion der Alterungsdauer studieren. Ebenso kann das zeitliche Relaxationsverhalten in Abhängigkeit von der Alterungsdauer untersucht werden. Ausführliche Ergebnisse hierzu sind z.B. in dem Werk von Tobolsky [175] zu finden.

Anhand des zuvor vorgestellten Polyurethans aus dem Schiffbau wird das Vorgehen nun wie folgt geschildert: Die Schulterproben werden zunächst isotherm und lastfrei bei +40°C in einem verschlossenen Behälter im Zellofen gelagert. Dieser Behälter ist wiederum mit temperiertem Seewasser gefüllt. Zu definierten Zeitpunkten wird nun jeweils eine Probe aus der Kammer herausgenommen und einem Kurzzeitrelaxationsversuch von 1 h unterzogen. Auf dieser Zeitskala geht man davon aus, dass während des mechanischen Versuchs der chemische Alterungszustand als konstant bzw. eingefroren angesehen werden kann. In Abbildung 4.9 ist das Aussehen der Proben während der Alterungszeit von 56 Tagen dokumentiert. Man sieht sehr deutlich, dass sich die Proben mit zunehmender Alterungsdauer verfärben. Die Ergebnisse der zugehörigen mechanischen Kurzzeitrelaxationsversuche sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Auf der y-Achse sind die Werte der Gleichgewichtsspannung σ_{eq} und die der Über- bzw. Nichtgleichgewichtsspannung σ_{neq} in Abhängigkeit der Alterungszeit aufge-

¹Darunter versteht man den zeitunabhängigen, rein aus der Elastizität des Materials stammenden Spannungswert am Ende eines Relaxationsversuches.



Abbildung 4.10: Alterungssofen.

tragen. σ_{eq} ist der Wert der Spannung am Ende des Versuches, also nach der Versuchsdauer von einer Stunde. σ_{neq} hingegen ist der Spannungswert am Anfang eines jeden Versuches abzüglich des Wertes σ_{eq} . Der letztere Wert beschreibt somit den Steifigkeitsverlauf des transienten Polymernetzwerkes. Interpretiert man die Ergebnisse aus Abbildung 4.11, so lässt sich die Aussage treffen, dass der transiente Anteil der Spannung über der Alterungsdauer nahezu unbeeinflusst bleibt. Bei der Grundelastizität bzw. Gleichgewichtsspannung hingegen lässt sich im Laufe der Alterungszeit erst ein Steifigkeitsanstieg und letztendlich ein Steifigkeitsabbau erkennen. Die zugehörigen Phänomene der Kettenspaltung und Netzwerkneubildung sind somit nichtlineare Funktionen der Alterungsdauer.

In einem weiteren Beispiel wird aufgezeigt, dass die intermittierende Alterung nicht immer nur die Grundelastizität beeinflusst, sondern auch enorme Auswirkungen auf das viskoelastische Materialverhalten haben kann. Hierzu werden die im vorherigen Abschnitt beschriebenen HNBR-Proben lastfrei im Umgebungsmedium Luft gealtert und zu logarithmisch verteilten Prüfzeiten einem Druckrelaxationstest von einer Stunde Dauer unterzogen. Die gesamte Auslagerungsdauer beträgt wieder 3000 Stunden.

Die Graphen der Abbildung 4.12 zeigen die Funktionen der Gleichgewichtsspannung

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

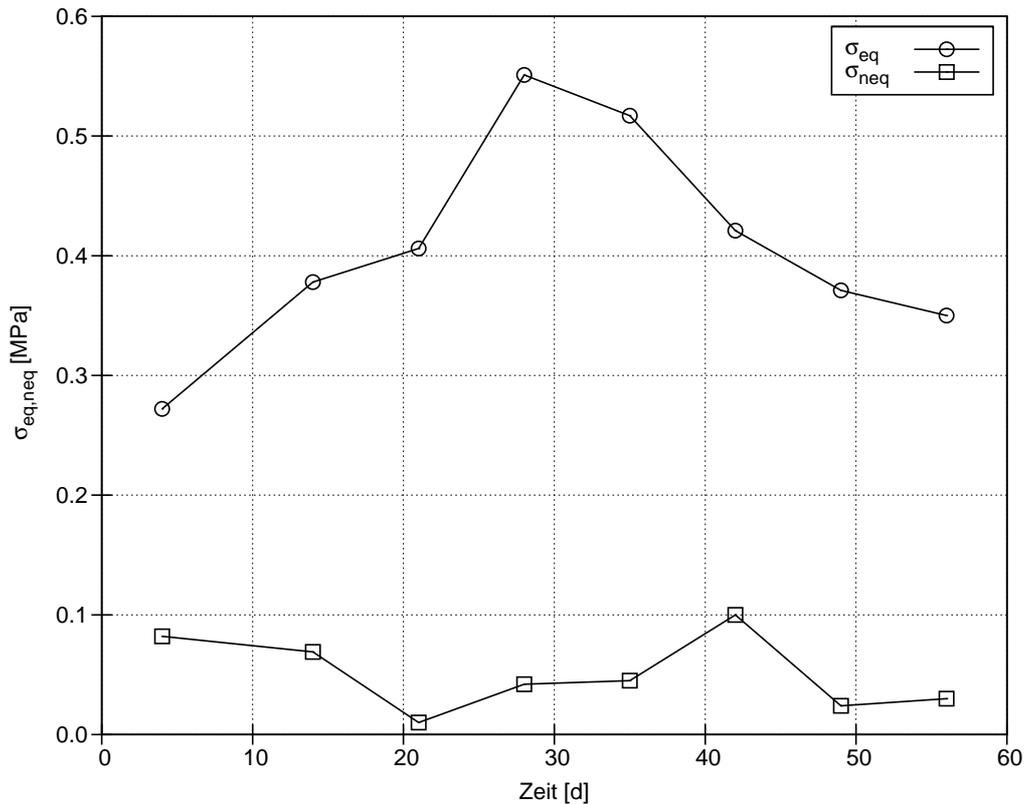


Abbildung 4.11: Intermittierende Relaxationsversuche: Gleichgewichts- und Überspannung in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 40°C.

und Überspannung über der Alterungszeit in Stunden. Es ist zu erkennen, dass sich weder das Gleichgewichtsverhalten noch das Überspannungsverhalten der bei 70°C ausgelagerten Probe verändern. Dies ist bei der Probe, die unter einer Temperatur von 150°C ausgelagert worden ist, ganz anders. Beide Abbildungen haben die gleiche Achsenskalierung und es ist auffallend, dass sowohl das elastische wie auch das viskoelastische Materialverhalten sehr stark von der Alterung beeinflusst werden. Das Material versprödet und hat Steifigkeitszuwächse von mehreren 100%.

Dieses Ergebnis wird untermauert und bestätigt, wenn man sich die zugehörigen Spannungs-Zeitverläufe dieser Versuchsreihe in Abbildung 4.13 ansieht. Während das jungfräuliche Material über ein schwach ausgeprägtes zeitabhängiges Verhalten verfügt und eine elastische Grundspannung von ca. 1 MPa bei einer Druckdeformation von 25% aufweist, so ist das viskoelastische Verhalten umso ausgeprägter, je länger die zugehörige lastfreie Alterung fortschreitet. Auch der Grundelastizitätswert wird im Vergleich zur jungfräulichen Probe bei Weitem überschritten.

Hierbei ist anzumerken, dass das verwendete Material die Auslagerungstemperatur von 150°C während seines Einsatzes durchaus erfährt. Der Effekt darf somit nicht vernachlässigt werden oder dadurch wegdiskutiert werden, dass man wohl eine zu hohe Versuchstemperatur angesetzt habe und dieses Materialverhalten im Einsatz nicht auf-

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

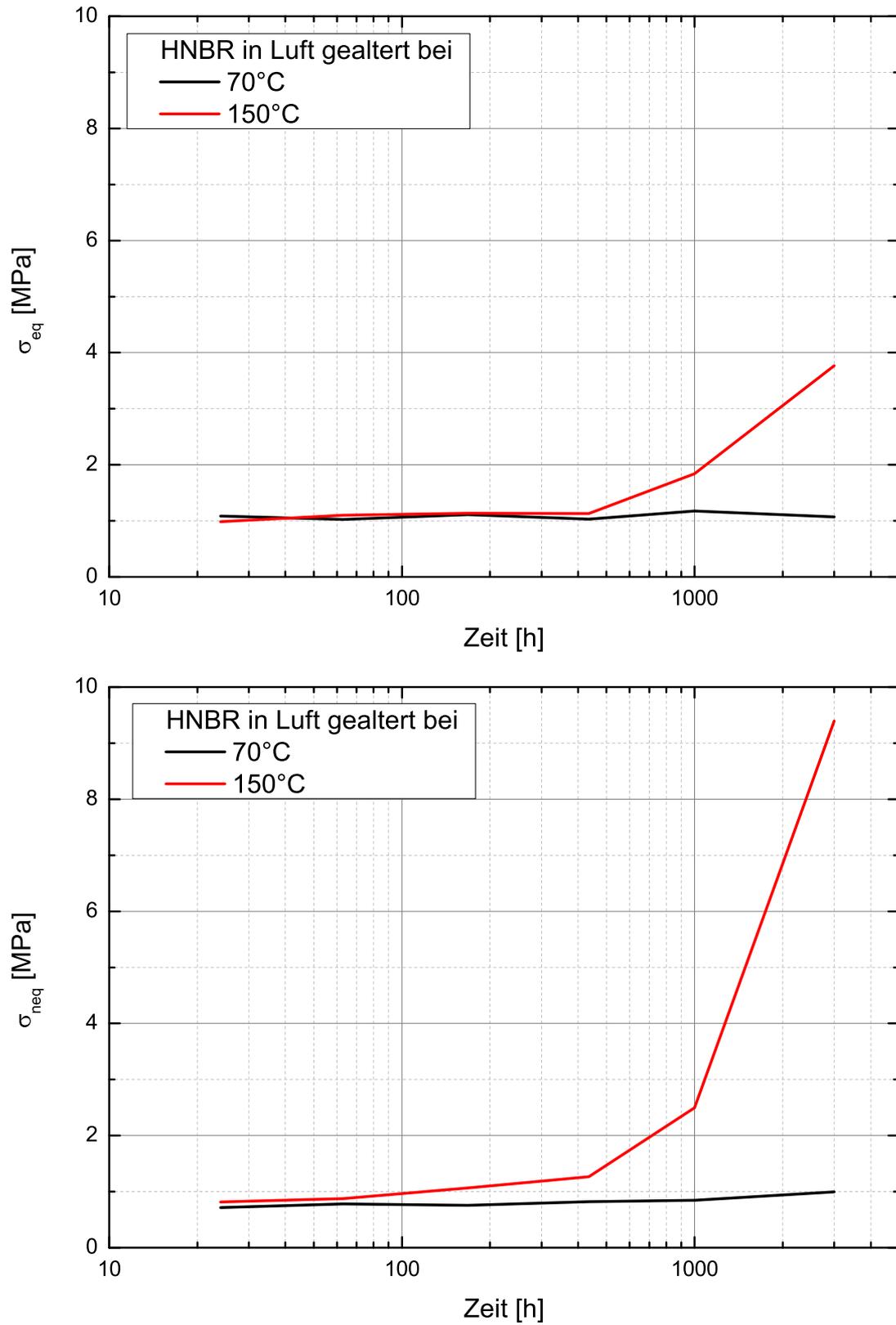


Abbildung 4.12: Intermittierende Relaxationsversuche: Gleichgewichts- und Überspannung in Abhängigkeit der Alterungsdauer.

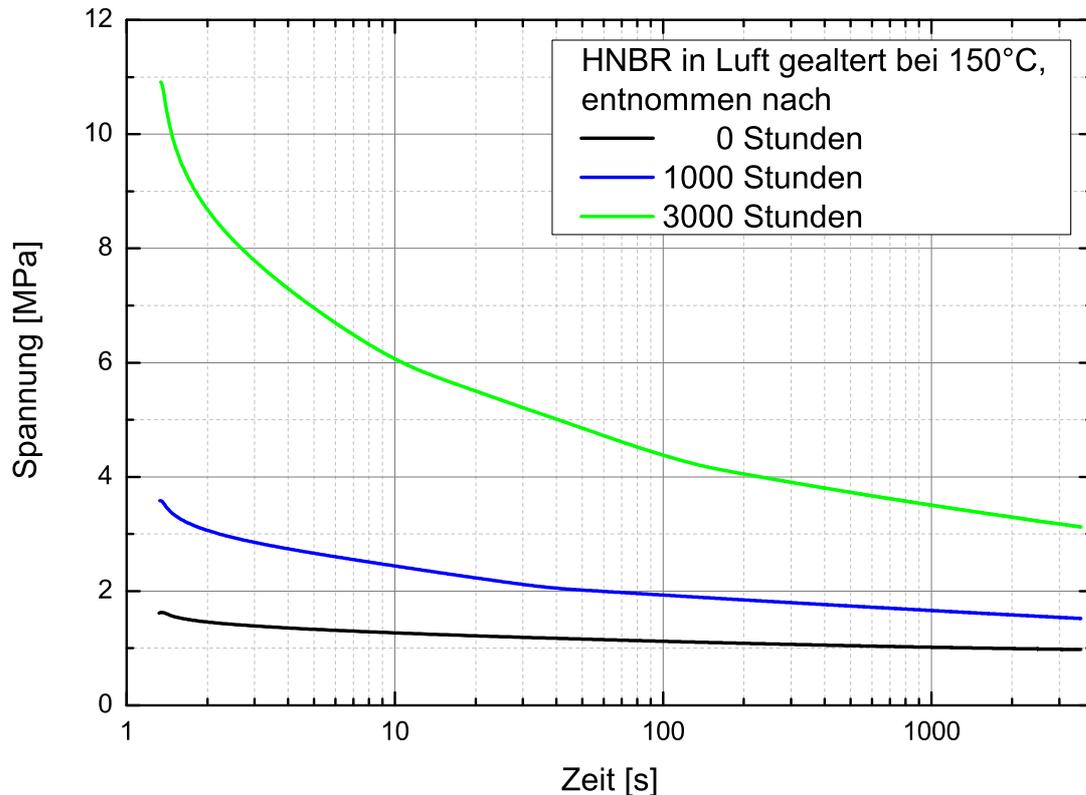


Abbildung 4.13: Intermittierende Relaxationsversuche: Spannungs-Zeit Verhalten in Abhängigkeit der Alterungsdauer bei 150°C.

trete. Alles in allem müssten hier die Einflüsse der Alterung in Bezug auf das elastische und das viskoelastische Materialverhalten im Modell berücksichtigt werden.

Weitere intermittierende Versuchsreihen werden im Rahmen der Modellierung und Anpassung eines Alterungsmodells in Kapitel 5 bereitgestellt.

4.2.3 Experimente zum Druckverformungsrest (DVR)

Als ein weiterer mechanischer Langzeitversuch zur Charakterisierung des chemischen Alterungsverhaltens von Polymeren hat sich der Druckverformungsrest-Test (DVR) etabliert. Dieser Versuch ähnelt dem kontinuierlichen Relaxationstest, diesmal erfährt jedoch die Probe während ihrer isothermen Lagerung im Umgebungsmedium eine definierte Druckverformung. Zu bestimmten Alterungszeiten wird die Deformation zurückgenommen und nach einer Wartezeit von 30 Minuten in Anlehnung an DIN ISO 815 die Probenhöhe gemessen und in Relation zur Höhe des undefor mierten Zustandes gesetzt. Dieser Versuch hat sich gerade in der Dichttechnik durchgesetzt, siehe [38]. Hier kann eine zu große, bleibende Verformung der Dichtung in Folge von Alterungseffekten schnell zum Ausfall des Bauteiles führen und schwerwiegende Folgen nach sich ziehen.

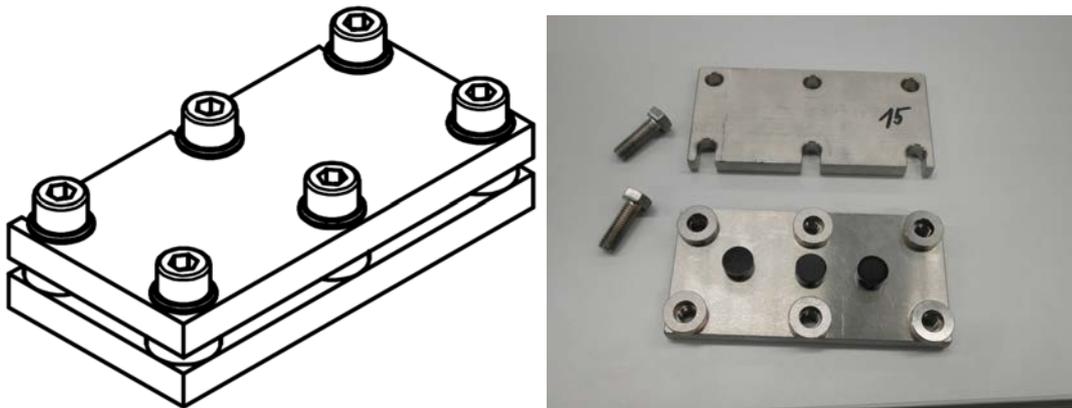


Abbildung 4.14: Spannvorrichtung zur Durchführung des Versuches zum Druckverformungsrest.

Der prinzipielle Versuchsaufbau ist relativ einfach und in Abbildung 4.14 dargestellt. Er besteht aus einer Spannvorrichtung aus Edelstahl, die mehrere Proben gleichzeitig aufnehmen kann. Die Verformung wird dabei über das Zusammenschrauben zweier planparalleler Platten aufgebracht, zwischen denen die Prüfkörper über eine Spannvorrichtung auf eine genau festgelegte Größe zusammengedrückt werden. Diese Höhe wird durch Abstandhalter gewährleistet, welche aus demselben Material wie die Platten sind. In der Regel wird eine Verformung von ungefähr 20 bis 25 Prozent gewählt. In diesem Zustand wird das Material dann eine bestimmte Zeit unter festgelegten konstanten Temperaturen oder auch in verschiedenen Medien ausgelagert. Nach Ablauf einer gewissen Zeitspanne (meistens mehrere Tage, Wochen oder Monate) wird das Material aus der Spannvorrichtung entnommen und 30 Minuten unbelastet bei Raumtemperatur gelagert, bis die Größe h_2 mit Hilfe eines Messschiebers gemessen wird.

Der Druckverformungsrest berechnet sich zu

$$DVR = \frac{h_0 - h_2}{h_0 - h_1} * 100 \quad [\%] \quad (4.1)$$

Dabei repräsentiert h_0 die ursprüngliche Höhe der Probe im jungfräulichen Zustand, h_1 die Höhe der Probe im verformten Zustand und h_2 die Höhe des Prüfkörpers nach der Entspannung. Alle Höhenangaben werden üblicherweise in der Einheit Millimeter gemacht. Das Prüfergebnis hängt von der Dauer und der Lagerungstemperatur sowie von der Art und den Abmessungen des Prüfkörpers ab.

In dieser Arbeit soll auf DVR-Messungen eingegangen werden, die an zwei unterschiedlichen Materialien im Umgebungsmedium Luft gemacht worden sind, aber qualitativ dasselbe Resultat aufzeigen. Zum Einen ist ein Polyurethansystem bei erhöhten Temperaturen von 60°C bzw. 80°C untersucht worden. Die Ergebnisse dieser Messreihen über einen Alterungszeitraum von 900 Stunden sind der Abbildung 4.15 zu entnehmen.

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

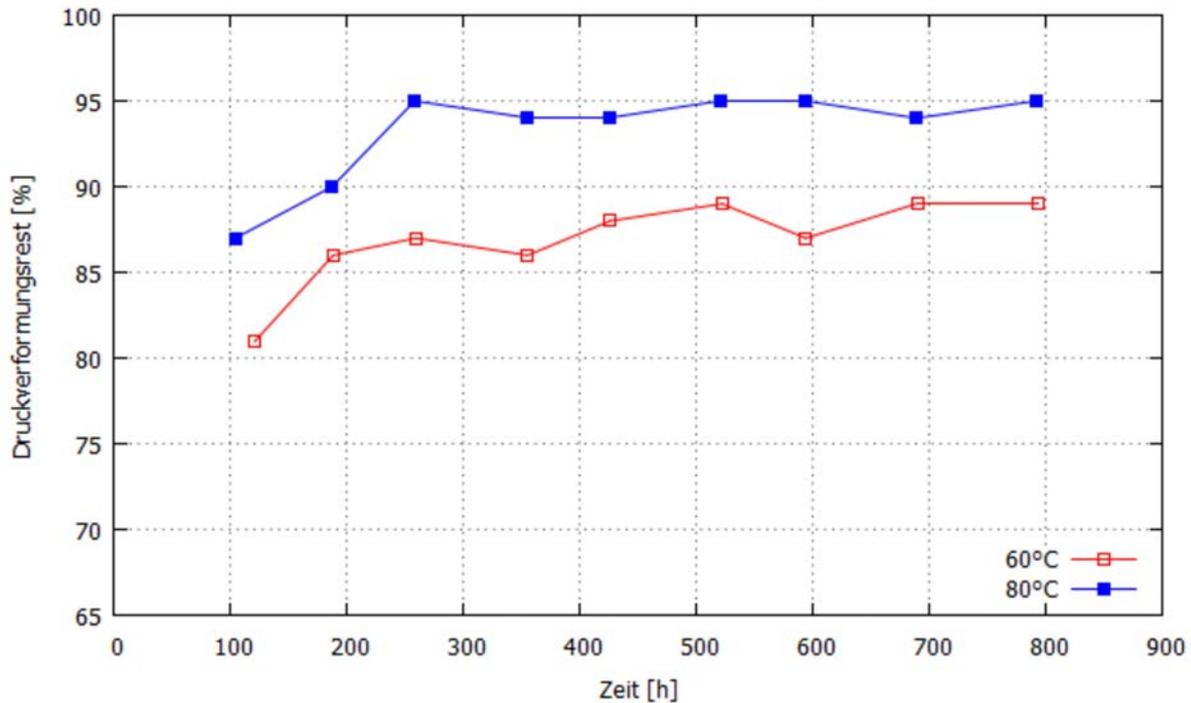


Abbildung 4.15: Druckverformungsrest: Ergebnisse der Untersuchungen von in Luft gealterten Polyurethanproben.

Es wird sofort ersichtlich, dass der DVR sowohl von der Alterungsdauer als auch von der Temperatur beeinflusst wird. Der Alterungsprozess ist demnach thermisch aktivierbar. Konkret bedeutet dies, dass die bleibende Verformung umso größer ist, je größer die Auslagerungstemperatur gewählt wird. Des Weiteren sieht man, dass der Druckverformungsrest mit steigender Alterungszeit nichtlinear zunimmt und in eine Sättigung läuft.

Diese Resultate werden zum Anderen durch die Graphen der Abbildung 4.16 untermauert. Hier wird ein HNBR-Polymer unter einer Deformation von 25% und bei zwei verschiedenen, erhöhten Temperaturen von 70°C bzw. 150°C ausgelagert und zu logarithmisch verteilten Zeitpunkten über eine Versuchsdauer von 3000 Stunden untersucht. Beide Versuche bestätigen die Temperaturabhängigkeit und die Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer des DVR.

Um die experimentellen Befunde zu interpretieren, soll zur ingenieurmäßigen Veranschaulichung die Abbildung 4.17 herangezogen werden. Die Probekörper der Ausgangshöhe h_0 werden durch Aufbringen einer Deformation auf die Höhe h_1 zusammen gedrückt (Abb. 4.17₁). Die Molekülketten werden vereinfacht als schwarze Linien dargestellt und die Vernetzungspunkte, z.B. Schwefelbrücken, als blaue Punkte. Zur aufgebrauchten Deformation existiert eine Spannung p_1 (Abb. 4.17₂). Im Laufe der Auslagerungszeit im externen Medium werden nun zum Einen Bindungen abgebaut. Die Spannung sinkt demzufolge auf den Wert p_2 (Abb. 4.17₃). Zum Anderen baut sich ein zweites, sekundäres Netzwerk auf (Abb. 4.17₄). Nach der spontanen Entlastung

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

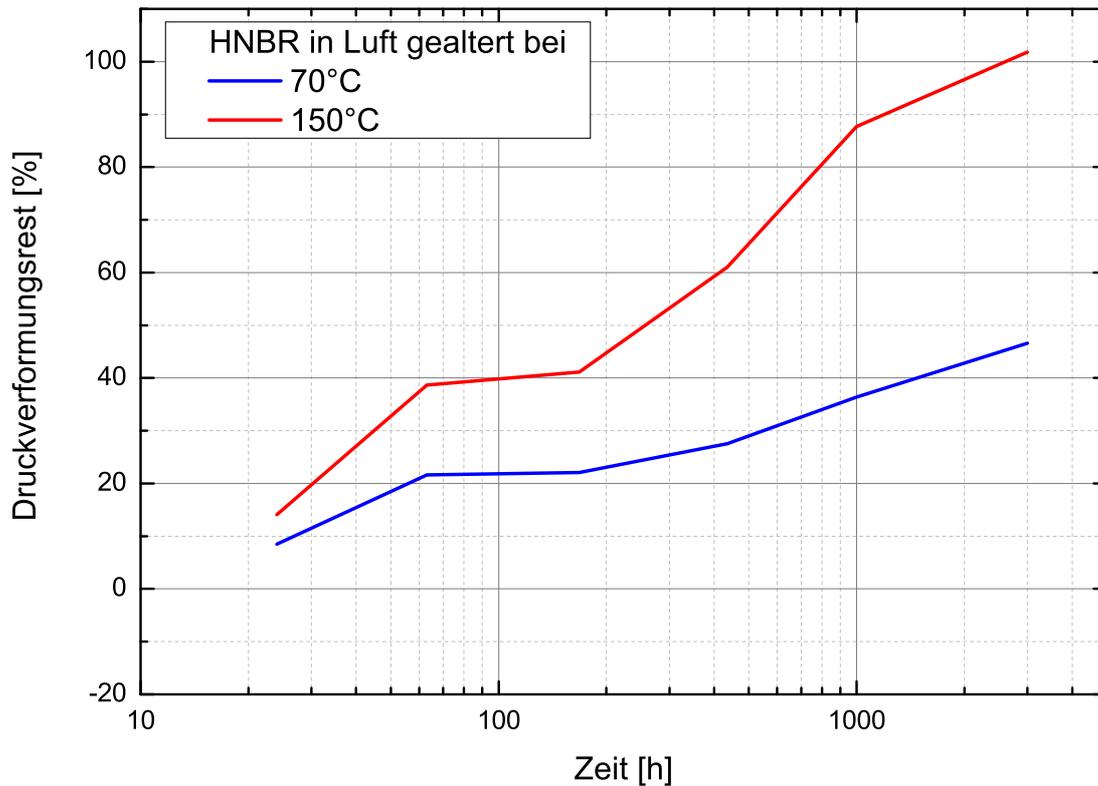


Abbildung 4.16: Druckverformungsrest: Ergebnisse der Untersuchungen von in Luft gealterten HNBR-Proben.

der Probe kann diese nun aufgrund des neu gebildeten Netzwerkes nicht mehr in die Ausgangslage zurückkehren. Es entsteht eine bleibende Deformation, der Druckverformungsrest (Abb. 4.17₅).

Grundsätzlich lässt sich der Verformungsrest aber auch bei anderen Belastungszuständen, wie z.B. Zug oder Scherung, experimentell untersuchen.

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

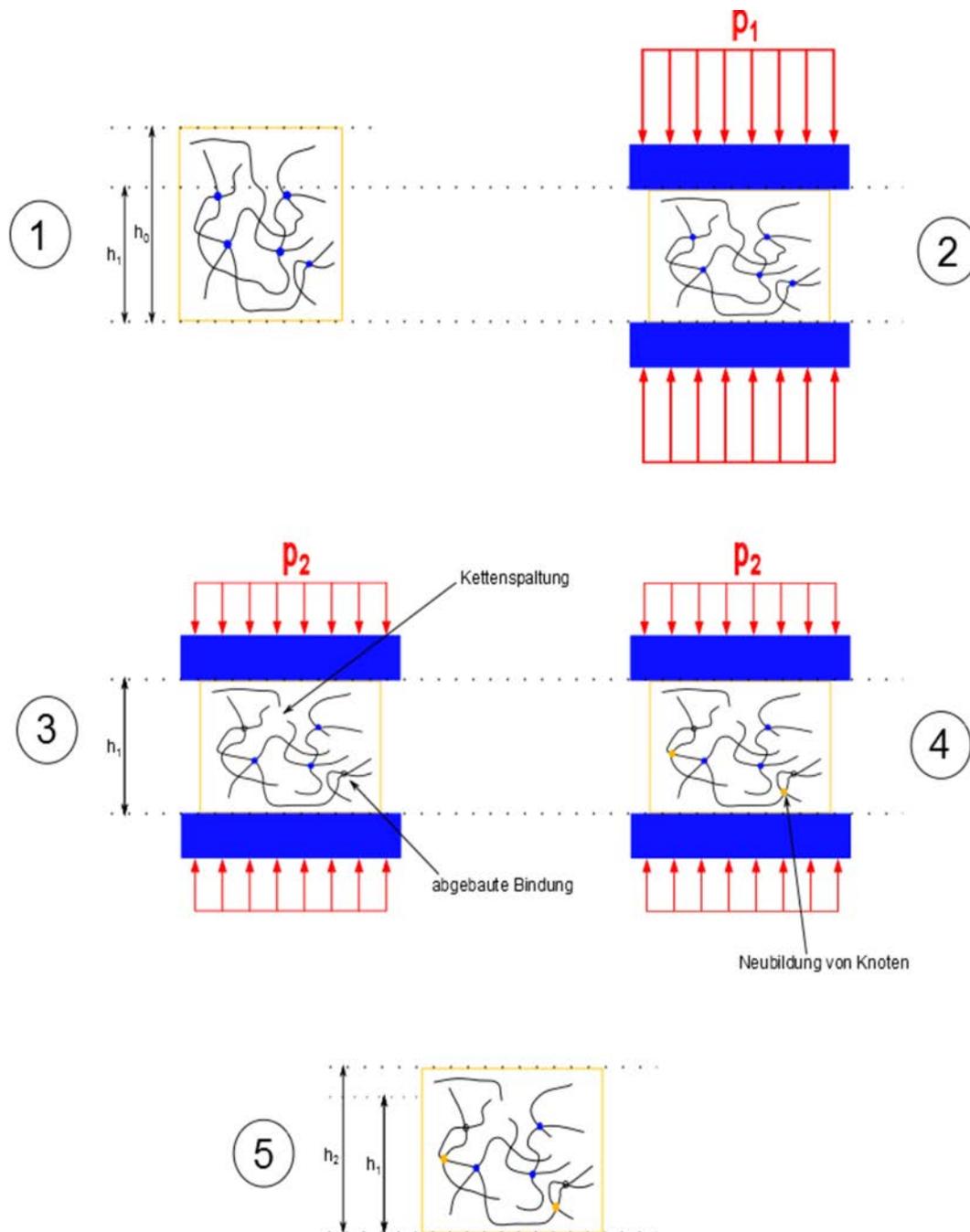


Abbildung 4.17: Makromolekulare Vorgänge beim Versuch zur Bestimmung des Druckverformungsrestes [65].

4.2.4 Die Dynamisch Mechanische Analyse (DMA)

Die Versuchsführung der Dynamisch Mechanischen Analyse läuft wie folgt ab: Es werden Zugproben (Material NR) im Kleinmaßstab, d.h. mit Querschnittsabmessungen von ca. 4 mm x 2 mm, lastfrei im Umgebungsmedium bei erhöhten Temperaturen gealtert. Im vorliegenden Fall wird die Alterung in Luftsauerstoff bei einer Auslagerungstemperatur von 80°C untersucht. Zu definierten Alterungszeiten wird je eine Probe aus dem Alterungssofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt, um den vorliegenden Alterungszustand „einzufrieren“.

Anschließend wird die Probe in die Maschine eingespannt, leicht vordeformiert (5%) und mit einer kleinen Dehnungsamplitude von 0.5% im Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 70 Hz zyklisch belastet. Man spricht von einem so genannten Frequenzsweep.

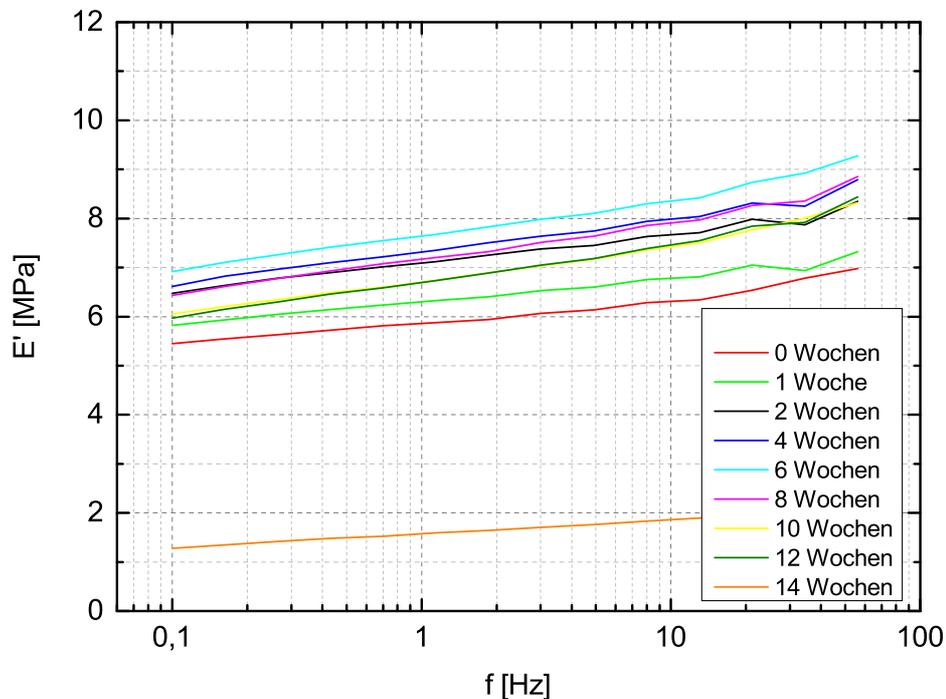


Abbildung 4.18: Frequenzsweeps im Rahmen der DMA: Entwicklung des Speichermoduls über der Alterungszeit.

Die Anregung kann durch die Funktion

$$\varepsilon = \Delta\varepsilon \sin \omega t \quad (4.2)$$

beschrieben werden. $\Delta\varepsilon$ charakterisiert dabei die Dehnungsamplitude und $\omega = 2\pi f$ die Anregungskreisfrequenz. Im Allgemeinen kann die zugehörige Spannungsantwort

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

durch eine Fourierreihe der Form

$$\sigma = \sum_{k=1}^{\infty} (A_k \sin \omega t + B_k \cos \omega t) \quad (4.3)$$

dargestellt werden. Für kleine Anregungsamplituden werden nur die Terme für $k = 1$ berücksichtigt, alle anderen fallen als Terme höherer Ordnung aus der Betrachtung heraus. Demzufolge kann das Spannungssignal nun so niedergeschrieben werden, dass es eine additive Zerlegung in einen Anteil gibt, der in Phase mit der Anregung schwingt und einen weiteren Anteil, der sich mit der Anregung in Gegenphase befindet.

$$\sigma = \Delta \varepsilon (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t) \quad (4.4)$$

E' wird als Speichermodul bezeichnet und E'' als Verlustmodul.

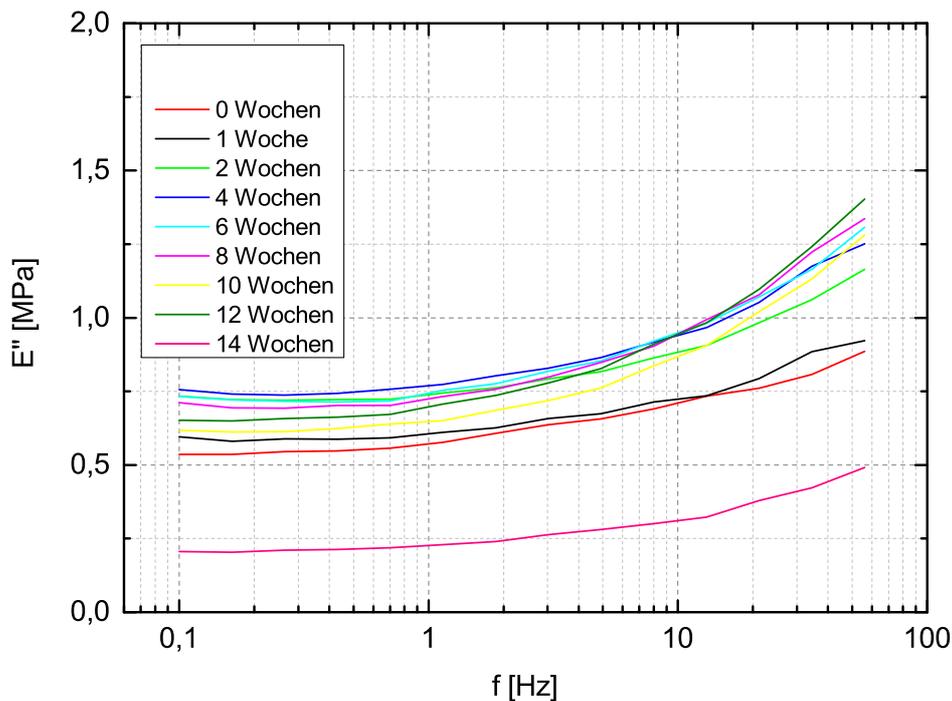


Abbildung 4.19: Frequenzsweeps im Rahmen der DMA: Entwicklung des Verlustmoduls über der Alterungszeit.

Die zugehörigen Alterungsuntersuchungen mit der DMA sind in den Abbildungen 4.18 sowie 4.19 dargestellt.

In Abbildung 4.18 ist der alterungsabhängige Speichermodul E' über der Frequenz geplottet. Die Versuche werden in Abständen von einer bzw. zwei Wochen bis zu einer

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

Alterungsdauer von 14 Wochen durchgeführt. Man erkennt, dass sich der Speichermodul signifikant verändert. Bis hin zur 6. Woche ist eine Zunahme zu erkennen und dann bricht der frequenzabhängige Modul bis zur 14. Woche ein. Dieses lässt sich mit den Prozessen des Netzwerkaufbaus und der Netzwerkdegradation erklären. Die Versteifung deutet auf die Entstehung eines sekundären Polymernetzwerkes hin, während nach einer Zeit von ca. 6 Wochen der Degradationsprozess die dominante Rolle spielt und für eine Erweichung des Polymers sorgt.

Um eine Aussage über den Einfluss der Alterung auf das viskoelastische Dämpfungsverhalten zu bekommen, muss die Entwicklung des Verlustmoduls in Abbildung 4.19 analysiert werden. Zum Einen ist zu sagen, dass sich die Effekte hier in anderen Größenordnungen abspielen als beim Speichermodul. Zwischen den beiden Diagrammen liegt in etwa eine Zehnerpotenz. Zum Anderen muss aber klar festgehalten werden, dass auch der Verlustmodul nicht nur frequenzabhängig, sondern auch von der Alterungsdauer abhängt. Das transiente Materialverhalten, welches bei den quasi-statischen Experimenten immer ausgeblendet bzw. vernachlässigt wird, verändert sich im Frequenzbereich qualitativ genauso, wie es der Speichermodul tut. Nach einer anfänglichen Erhöhung des Verlustmoduls sinkt dieser im Zuge der Alterungsdauer wieder ab.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass das transiente Netzwerk sowohl in den frequenzabhängigen Anteil des Speichermoduls als auch in den Verlustmodul eingeht. Die Gleichgewichtsspannung geht dagegen nur in den Speichermodul ein.

Folglich muss auch das viskoelastische Materialverhalten einem Alterungsprozess unterliegen, der auf die Struktur des Polymers und die Beweglichkeit der Molekülketten Einfluss nimmt. Die Modellierung dynamischer Alterungsprozesse ist Gegenstand der aktuellen Forschung, wird aber in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

4.2.5 Der Quellversuch

Messmethode und Messaufbau:

Zur Bestimmung der Dichteänderung bzw. des Quellverhaltens von Polymeren wird das volumetrische Messprinzip nach Archimedes angewendet. Dazu werden die, in unserem Fall zylindrischen Proben vor Beginn der Messung in Umgebungsluft gewogen. Anschließend werden sie an einem dünnen Faden ins Wasserbad/Medium gehalten und ihre Masse wird erneut über eine Unterflurwägeeinrichtung gemessen. Der Aufbau des Versuches ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Somit lässt sich über die Formel

$$V_s = \frac{m_s - m_f}{\rho_f} \quad (4.5)$$

das Volumen der Probe bestimmen. Dabei entspricht m_s der Probenmasse an der Luft, m_f der Masse der Probe im Fluidbad und ρ_f der Dichte des Fluides. Die Dichte der Probe ρ_s lässt sich demzufolge über die Gleichung

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_s - m_f} \rho_f \quad (4.6)$$

berechnen.

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung



Abbildung 4.20: Aufbau des Volumendilatometers

Im vorliegenden Beispiel werden zwei FPM-Polymerproben bei Temperaturen von 70°C und 120°C über einen Zeitraum von 1000 Stunden im Umgebungsmedium „modifiziertes Wasser“ ausgelagert. Um eine Temperatur von 120°C zu ermöglichen, wird ein Druckbehälter eingesetzt. Nach 24 h, 63 h, 169 h, 435 h und 1000 h wird mit dem oben beschriebenen Verfahren die Probenmasse und das aktuelle Probenvolumen bestimmt. Die zugehörige, aktuelle Dichte kann über Gleichung (4.6) berechnet werden. Die Abbildungen 4.21 zeigen zum Einen die auf die Ausgangsmasse m_0 normierte Massenänderung der Prüfkörper. Zum Anderen wird ebenso die auf das Ausgangsvolumen V_0 normierte Veränderung des Probenvolumens dargestellt, welches sich aus Gleichung (4.5) ergibt. Aus den Graphen ist eindeutig erkennbar, dass der Wasseraufnahmeprozess des Materials und die damit verbundene Volumenquellung von der Temperatur abhängt, d.h. mit steigender Temperatur diffundiert mehr Umgebungswasser in den Prüfkörper und sorgt somit für eine größere Quellung. Zudem steigt die Massenänderung bzw. Volumenänderung als Funktion der Auslagerungsdauer an. Der erste Messwert zur Volumenänderung der bei 120°C ausgelagerten Probe deutet auf einen Messfehler

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

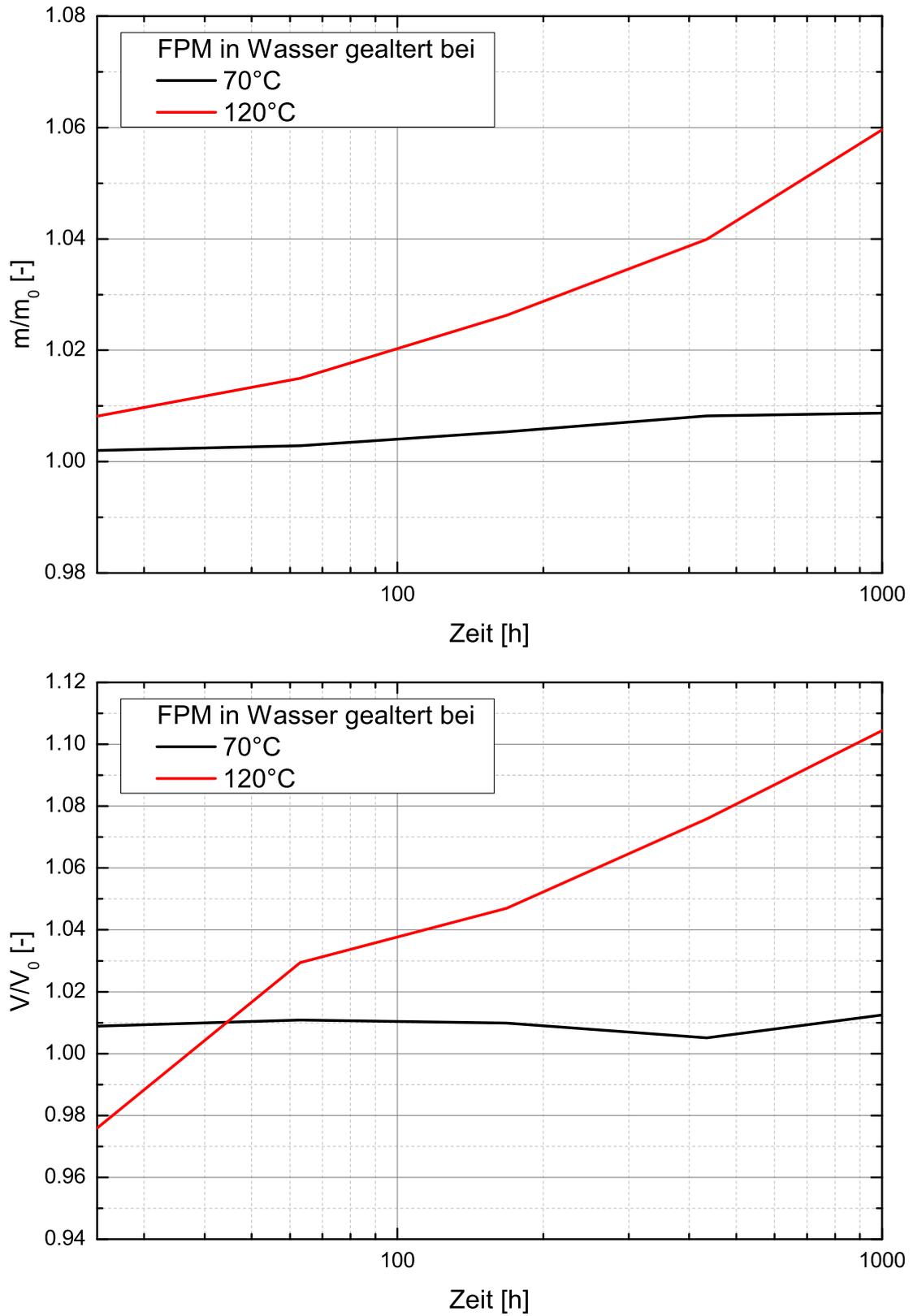


Abbildung 4.21: Quellversuch: Gemessene Massenänderung (oben) und Volumenänderung (unten) einer Polymerprobe.

hin.

Während die Massenänderung und die zugehörige Volumenquellung der bei 70°C ausgelagerten Probe noch im vernachlässigbaren Bereich liegt (ca. 1%), so liegt die Quellung des bei 120°C ausgelagerten Prüfkörpers nach 1000 h schon bei über 10%. Das ist gerade im Bereich der Dichttechnik eine nicht mehr zu vernachlässigende Größe.

4.2.6 Messung der Sauerstoffaufnahme mit dem OXZILLA

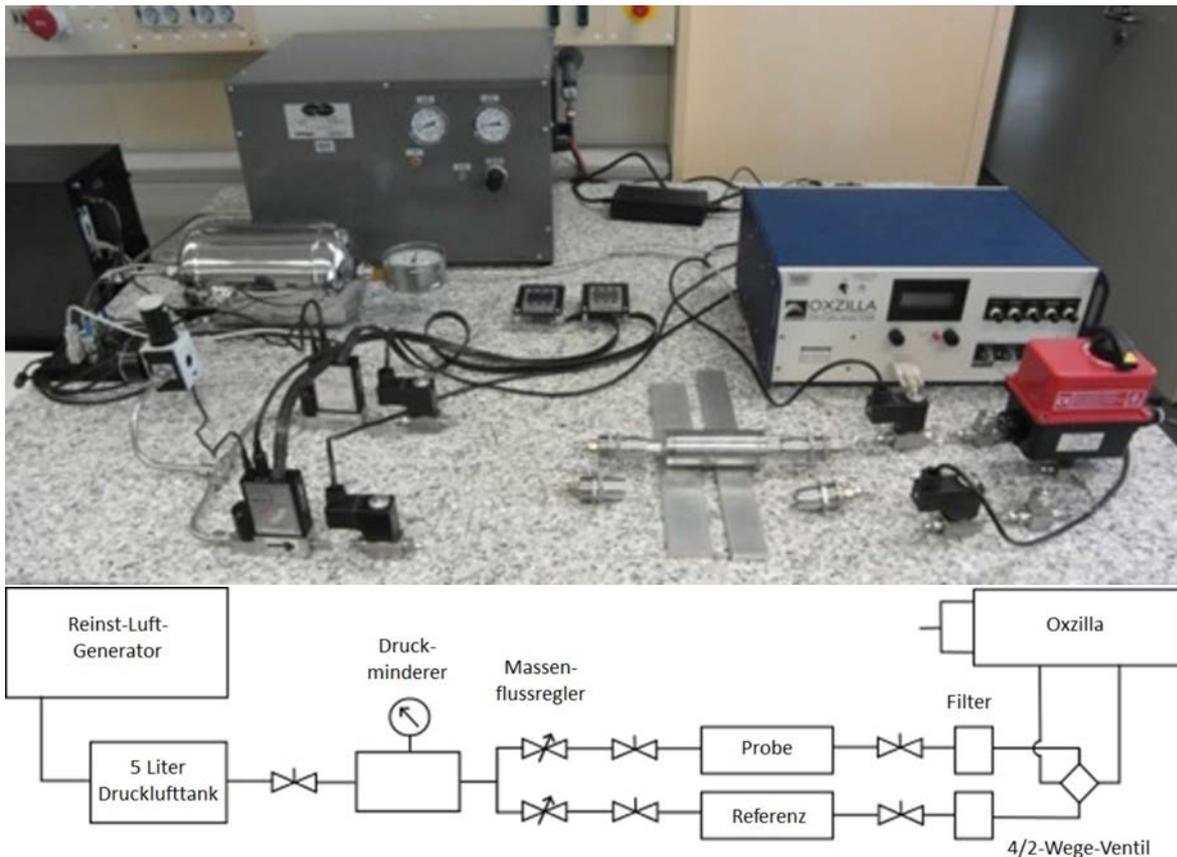


Abbildung 4.22: Aufbau der Sauerstoffmessapparatur.

Die in diesem Abschnitt vorzustellende Messapparatur dient zur Detektion der Sauerstoffaufnahme von Polymeren und ist im Rahmen studentischer Arbeiten dafür konstruiert worden [66]. Den Hauptbestandteil dieses Experiments bildet ein Respirometer, das so genannte OXZILLA. Dieses Gerät wird in der Biomedizin verwendet und ist in der Lage, kleinste Sauerstoffdifferenzen zu messen, wie sie z.B. durch das Atmen eines Insektes entstehen. Der Versuchsaufbau und die schematische Skizze sind der Abbildung 4.22 zu entnehmen und die Funktionsweise lässt sich wie folgt erklären:

Die Umgebungsluft wird angesaugt und in einem Reinst-Luft-Generator getrocknet und gefiltert. Anschließend wird die Reinstluft in einem 5 Liter Reservoir unter Druck

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

gespeichert. Vom Drucklufttank geht es dann über einen Druckminderer in zwei baugleiche Leitungen. Hier wird der Luftstrom durch einen Massenflussregler eingestellt, so dass selbst kleinste Durchflussgeschwindigkeiten möglich sind. Daran schließen die baugleichen Probenkammern an. Eine Kammer wird mit einer Polymerprobe bestückt, die andere Kammer wird leer gelassen, um eine Referenz zu haben, da das OXZILLA Prüfsystem nur Sauerstoffdifferenzmessungen durchführen kann. Die beiden Kammern sind mit Schnellverschlüssen an die Leitungen des Aufbaus gekoppelt. Hinter den Kammern befinden sich nochmal zwei Filter, die eventuell aus den Proben ausgelöste Schadstoffe filtern, um das hoch sensible OXZILLA System nicht zu schädigen. Kurz bevor die beiden Leitungen an das Respirometer angeschlossen sind, befindet sich ein Vier-Wege-Umschaltventil. Dieses wird benötigt, um die Sensordrift des Prüfsystems zu kompensieren und wird in der Regel alle 30 Minuten umgeschaltet.

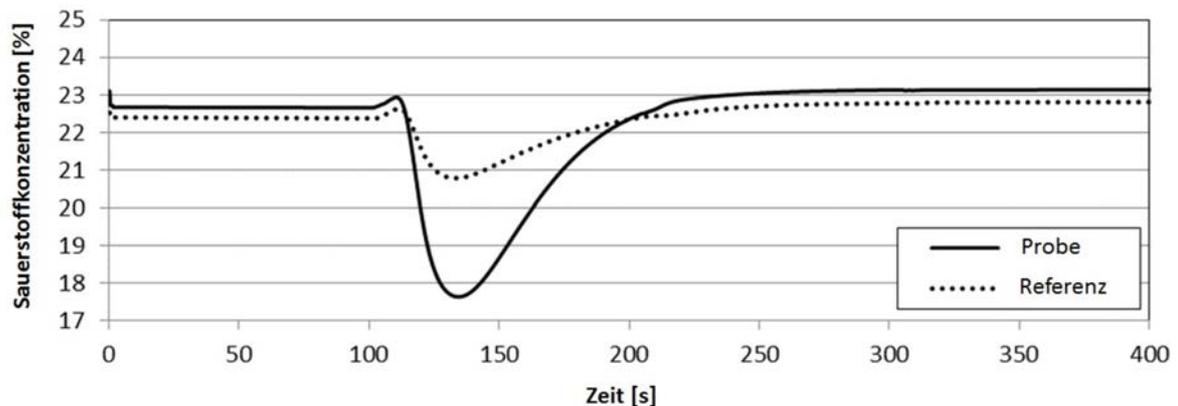


Abbildung 4.23: Versuche mit dem OXZILLA Prüfsystem: Lastfreie Alterung einer Elastomerprobe für 89 h bei 60°C. Aufgetragen ist die Sauerstoffkonzentration gegenüber der Meßzeit.

Der Messaufbau ermöglicht es, den Zusammenhang zwischen dem von der Polymerprobe aufgenommenen Sauerstoff aus der Luft und den daraus resultierenden Änderungen in den mechanischen Materialeigenschaften des geprüften Polymers zu analysieren. Dazu geht man wie folgt vor:

Im Rahmen der Untersuchungen werden drei Probenkammern mit einer Probe bestückt, weitere drei baugleiche Kammern bleiben als Referenz leer. Nun werden alle Kammern vortemperiert, verschlossen und anschließend in den Alterungsöfen bei Temperaturen von 60°C, 80°C und 100°C lastfrei ausgelagert. Zu vorher definierten Alterungszeitpunkten werden jeweils 2 Kammern aus dem Alterungsöfen entnommen, und zwar eine Kammer mit Probe und eine leere Kammer. Diese Kammern lässt man auf RT abkühlen und montiert anschließend beide über die druckneutralen Schnellverschlüsse in die Versuchsanlage ein. In den beiden Kammern herrscht nun ein leichter Unterdruck. Danach wird der Versuch gestartet. Es wird die vom Oxzilla Prüfsystem registrierte Sauerstoffkonzentration als Funktion der Messzeit aufgetragen. Die Ausgangswerte der Sauerstoffkonzentration der beiden Kammern bis zum Öffnen der

4.2 Charakterisierung der chemischen Alterung

Ventile nach ca. 120 s dienen als Indikator. Ein Luftstrom bewegt nun die in den beiden Kammern befindlichen Luftmassen in das OXZILLA Analysesystem. Abbildung 4.23 zeigt einen solchen Versuch von einer bei 60°C und einer Dauer von 89 Stunden gealterten Probe. An den beiden Kurven erkennt man zum Einen, dass die Sauerstoffkonzentration in beiden Kammern abfällt. Die Begründung hierfür ist der oben angesprochene leichte Unterdruck aufgrund des Abkühlvorganges. Wenn man zudem die Sauerstoffdifferenz der beiden Peaks betrachtet, wird aber zum Anderen auch ersichtlich, dass in der Kammer mit Prüfkörper Sauerstoff verbraucht worden ist. Dieser ist in die Probe diffundiert und sorgt dort für die chemische Alterung.

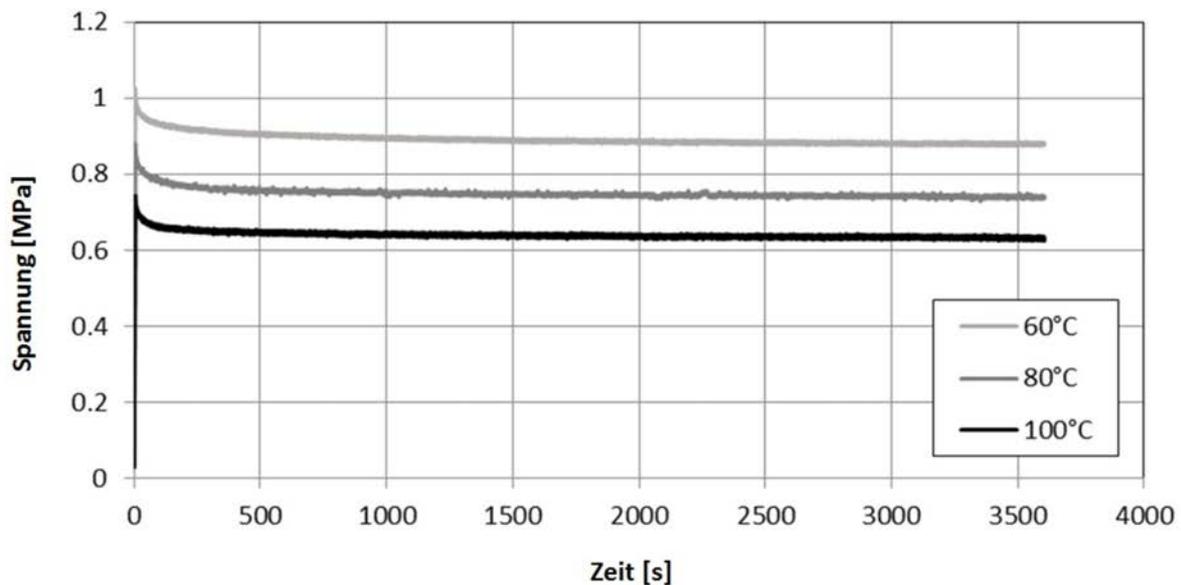


Abbildung 4.24: Mechanische Relaxationsversuche nach einer Auslagerungszeit von 96 h bei erhöhten Temperaturen.

Um nun den Zusammenhang zwischen der Sauerstoffaufnahme und dem mechanischen Materialverhalten herzustellen, werden die im OXZILLA System geprüften Proben im Anschluss einem Kurzzeitrelaxationsversuch von einer Stunde Dauer unterzogen. Die Abbildung 4.24 zeigt exemplarisch das Resultat dreier Relaxationsversuche bei drei verschiedenen Auslagerungs- bzw. Alterungstemperaturen und einer Auslagerungsdauer von 96 Stunden. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Materialverhalten von der Auslagerungstemperatur abhängt. Genauso kann gezeigt werden, dass das Alterungsverhalten der Prüfkörper von der Auslagerungsdauer abhängig ist, siehe Herzig [66]. Die zuletzt gezeigten mechanischen Ergebnisse sind aus den diskontinuierlichen Versuchen bereits bekannt. Es stellt sich nun die Frage, welche zusätzliche Information aus diesem Versuch gewonnen werden kann. Die Antwort liegt auf der Hand, wenn man sich mit dem Ablauf der chemischen Alterungsprozesse vertraut macht und auch an Bauteile mit endlichen Abmessungen denkt:

Der Sauerstoff diffundiert in den Festkörper. Die chemischen Alterungsreaktionen wer-

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

den aber erst nach einer Initialisierungsphase ausgelöst. Es ist durch diese zusätzliche, aus der Messung mit dem OXZILLA System erhaltene Information also möglich, die von der Temperatur abhängige Zeitdauer der Sauerstoffaufnahme der Polymerprobe zu ermitteln. Diese kann in Relation zur Initialisierungsphase gesetzt werden. Wenn die Sauerstoffaufnahme in eine Sättigung läuft, kann dies zudem ein Indikator für einen Diffusionsstopp sein, wie er beim DLO-Effekt (Diffusion Limited Oxidation) auftritt. Diese Versuchsanordnung soll in Zukunft gerade bei der im Allgemeinen inhomogenen Alterung von Bauteilen und der damit verbundenen Anpassung eines thermo-chemomechanischen Modells wertvolle Arbeit leisten. Um die Alterungseffekte der Sauerstoffaufnahme ortsauflösend zu untersuchen, sind zusätzlich computertomographische Messungen geplant, wie sie im Kapitel 6 erläutert werden.

4.3 Dissipative Erwärmung von Polymeren

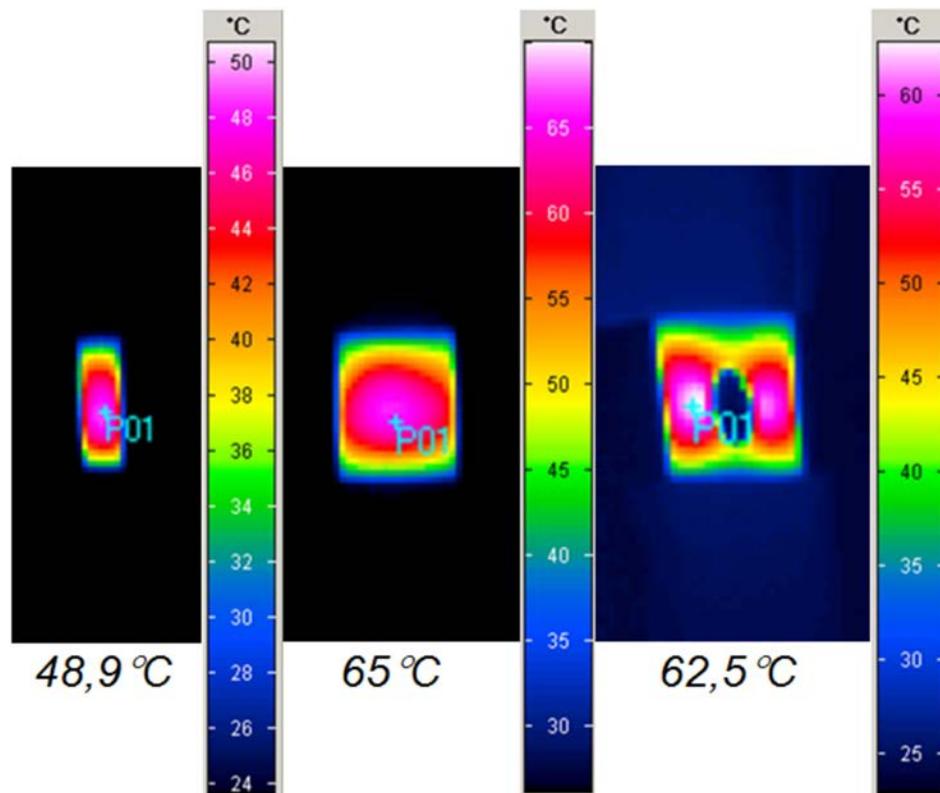


Abbildung 4.25: Dissipative Erwärmung von drei Elastomerproben unterschiedlicher Breite bzw. mit und ohne Loch unter zyklischer Belastung.

In diesem Unterkapitel geht es um die experimentelle Erfassung von mechanischen Alterungseffekten oder kurz um die Betriebsfestigkeit von Polymeren bzw. von Elastomeren. Elastomere weisen ein ausgeprägtes viskoelastisches Materialverhalten auf und

4.3 Dissipative Erwärmung von Polymeren

werden z.B. gerne als Buchsenlager oder Motorenlager in der Fahrzeugindustrie eingesetzt. Hier unterliegen sie einem breiten Spektrum an zyklischen Belastungen im Frequenzbereich. Hinzu kommen große Belastungsamplituden, die z.B. durch die Fahrt auf einer Schlechtwegstrecke entstehen können.

Aufgrund ihrer viskoelastischen Eigenschaften dissipieren sie während der zyklischen Belastung oder auch durch Stossbelastungen Energie. Diese Energie wird in Wärme umgewandelt und ändert somit wiederum ihr mechanisches Materialverhalten. In Abhängigkeit von der Amplitude und Frequenz sind Erwärmungen von bis zu über 80°C möglich [37].

Im vorliegenden Fall werden elastomere Zugproben bei Raumtemperatur in die DMA-Maschine eingespannt und mit einer Funktion der Form

$$u(t) = \Delta u \sin(2\pi f t) \quad (4.7)$$

belastet. Die Dehnungsamplitude $\Delta u/l_0$ wird zu 20% gewählt und die Frequenz f beträgt 50 Hz. Zum Einen werden Probenbreiten von 2 mm und 11 mm untersucht und zum Anderen wird noch zusätzlich eine 11 mm breite Probe mit einem Loch getestet, welches einen Durchmesser von 4 mm besitzt. Die Temperatur der Probenoberfläche wird mit einer Wärmebildkamera aufgenommen. Die Abbildung 4.25 zeigt zum Einen die Umgebungstemperatur (Raumtemperatur) im Hintergrund. Zum Anderen ist die stationäre Oberflächentemperatur der drei verwendeten Proben zu erkennen, die sich nach ca. 45.000 Belastungszyklen eingestellt hat. Der Temperaturverlauf ist inhomogen. Am oberen und unteren Probenrand, an dem sich die Klemmbacken aus Stahl befinden, fließt die Wärme schneller ab als am rechten bzw. linken Probenrand, die beide der Umgebungsluft ausgesetzt sind.

Es fällt auf, dass die zweite, im Vergleich zur ersten breitere Probe einen größeren Erwärmungseffekt aufzeigt. Dieser liegt hier bereits bei über 40°C im Vergleich zu RT, aber auch die Erwärmung der ersten Probe mit ca. 25°C ist nicht zu vernachlässigen. Die Abhängigkeit der Probenerwärmung von ihrer Breite könnte über inhomogene Verzerrungszustände interpretiert werden. Um diese Hypothese abzusichern, sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich.

Schaut man sich nun die Eigenerwärmung der Probe mit Loch gegenüber der gleich breiten Probe ohne Loch an, so zeigen beide Proben nahezu die gleiche Erwärmung, obwohl der Verzerrungszustand der Probe mit Loch der Inhomogenere von beiden sein muss. Eine mögliche Interpretation ist, dass die größere Oberfläche der Probe mit Loch den Erwärmungseffekt wieder egalisiert.

Zur Studie des Eigenerwärmungsverhaltens als Funktion der Anregungsfrequenz wird auf die Abbildung 4.26 verwiesen. Hierin sind die Eigenerwärmungen der unterschiedlichen Proben als Funktion der Frequenz aufgezeichnet worden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Eigenerwärmung mit steigender Frequenz zunimmt. Ein ähnliches Verhalten lässt sich beobachten, wenn die Amplitude bei gleicher Frequenz erhöht wird [37]. Diese Effekte werden im Rahmen der zugehörigen Modellierung noch einmal in Kapitel 5 aufgegriffen.

4 Experimentelle Alterungsuntersuchungen an Polymeren

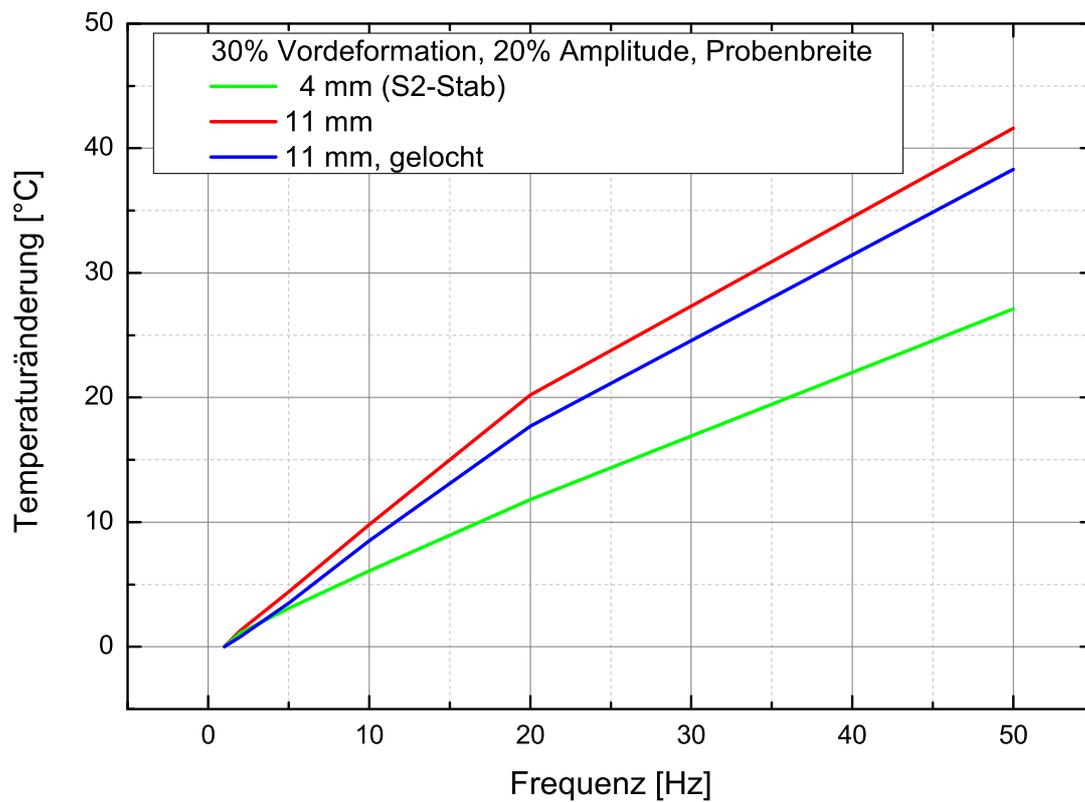


Abbildung 4.26: Dissipative Erwärmung in Abhängigkeit der Frequenz und der Probengeometrie bei einer Dehnungsamplitude von 20%.

5 Modellierung und Simulation

5.1 Zur Modellierung des Alterungsverhaltens von Polymeren

In diesem Kapitel sollen Überlegungen angestellt werden, wie man einzelne Alterungsphänomene mit einem geeigneten Materialmodell abbilden kann. Sicherlich wird es nicht möglich sein, mit einem Alterungsmodell alle Phänomene quantitativ abzubilden. Das Ziel muss es sein, ein an das entsprechende Problem gebundenes, ingenieurmäßiges Modell zu entwickeln, das mit vertretbarem Aufwand numerische Simulationen zulässt und möglichst viele Effekte beschreiben kann. Das Modell muss thermomechanisch konsistent sein, d.h. es muss verträglich mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik sein. Neben den mechanischen Eigenschaften sollen in Bezug auf das physikalische Alterungsverhalten Temperaturprozesse im Bereich der Glasübergangstemperatur berücksichtigt werden. Weiterhin müssen auf der chemischen Seite die Phänomene der Kettenspaltung und des Netzwerkaufbaus abgebildet werden können. All diese Eigenschaften werden auf phänomenologische Weise formuliert. Das transiente Anfangsrandwertproblem wird dann als gekoppeltes Mehrfeldproblem in ein Finite Elemente Programm implementiert und für gegebene Anfangsrandwertprobleme gelöst. Das hier vorliegende Modell wurde im „International Journal of Adhesion“ publiziert [80].

5.1.1 Ein thermorheologisch motivierter Ansatz

Um dreidimensionale Modelle zu entwickeln, die einer physikalischen Motivation unterliegen, bedient man sich so genannter rheologischer Modelle. Das sind Parallel- und Reihenschaltungen von masselosen Feder-, Dämpfer- und Temperaturelementen. Aus der Erfahrung ist bekannt, dass sich solche Modelle mit geringem Aufwand auf dreidimensionale Spannungs- und Deformationszustände übertragen lassen und dass die besagten Modelle thermodynamisch konsistent sind. In diesem Beitrag werden allerdings keine dreidimensionalen Modelle für große Deformationen entwickelt. Vielmehr wird der erste Schritt begangen, welcher in der Herleitung eines eindimensionalen, rheologisch motivierten, phänomenologischen Modells liegt. Dieses Modell soll modular aufgebaut werden, so dass es einzelne mechanische, thermische oder chemische Probleme disjunkt voneinander beschreiben kann. Das hat den großen Vorteil, dass man eine spätere Modellanpassung in Bezug auf die modularen Bausteine und der dazugehörigen Experimente strategisch sinnvoll durchführen kann.

Um die besagten Materialeigenschaften abzubilden, wird ein rheologisches Modell nach

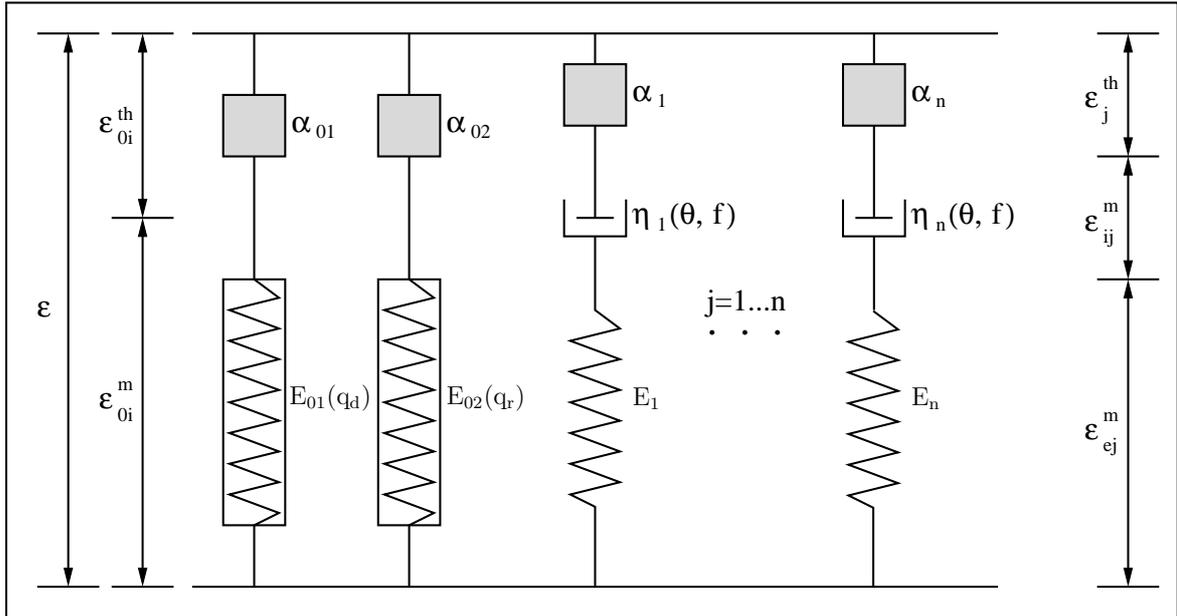


Abbildung 5.1: Rheologisches Modell zur Beschreibung von chemischen und physikalischen Alterungsprozessen in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 5.17 eingeführt, das aus mehreren Reihenschaltungen von Temperatur-, Feder und ggf. Dämpferelementen besteht, die dann wiederum zueinander parallel geschaltet werden. Im Einzelnen sollen die verschiedenen Bausteine die folgenden Sachverhalte abbilden: Die ersten beiden speziellen Feder- und Temperaturelemente sollen neben der Grundelastizität auch die chemischen Phänomene der Kettenspaltung und des Netzwerkaufbaues beschreiben. Die weiteren parallel geschalteten n Maxwell- und Temperaturelemente bilden das thermoviskoelastische Verhalten des Materials sowie der Prozessabhängigkeit der Temperaturdehnung des Gesamtmodells ab. Die Gesamtspannung σ des Modells ergibt sich aus der Summe der beiden Grundspannungen σ_{eqj} , $j = 1, 2$ und der Summe der Nichtgleichgewichtsspannungen σ_{neqj} , $j = 1 \dots n$

$$\sigma = \sum_{j=1}^2 \sigma_{eqj} + \sum_{j=1}^n \sigma_{neqj} . \quad (5.1)$$

Die Grundelastizität besteht aus zwei Anteilen, es gilt die additive Zerlegung der Verzerrung ϵ in mechanische Anteile ϵ_{01}^m , ϵ_{02}^m sowie thermische Anteile ϵ_{01}^{th} , ϵ_{02}^{th}

$$\sum_{j=1}^2 \sigma_{eqj} = \sigma_{eq1} + \sigma_{eq2} , \quad \epsilon = \epsilon_{0j}^m + \epsilon_{0j}^{th} . \quad (5.2)$$

Die Kettenspaltung als chemisches Alterungsphänomen wird über eine Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls E_{01} der ersten Feder von einer inneren Variablen q_d dargestellt, die die Kettenspaltung beschreiben soll. Die zugehörige Spannung ergibt sich zu

$$\sigma_{eq1} = E_{01}(q_d) \epsilon_{01}^m = E_{01}(q_d) (\epsilon - \epsilon_{01}^{th}) , \quad (5.3)$$

wobei der thermische Anteil über die Gleichung

$$\varepsilon_{01}^{\text{th}} = \alpha_{01} (\theta - \theta_0) \quad (5.4)$$

dargestellt wird. Die Symbole α_{01} , θ , θ_0 stehen für den Temperatureausdehnungskoeffizienten, die aktuelle Temperatur und die Referenztemperatur.

Die zeitliche Entwicklung der inneren Variablen, sprich \dot{q}_d , muss positiv sein, der funktionelle Verlauf soll in den Grenzen von 0 und 1 liegen und die Ableitung der Elastizitätsfunktion nach der inneren Variablen q_d muss negativ sein:

$$\dot{q}_d \geq 0, \quad 0 \leq q_d \leq 1, \quad \frac{dE_{01}(q_d)}{dq_d} \leq 0. \quad (5.5)$$

Somit ist sichergestellt, dass der 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Form der Clausius-Duhem-Ungleichung erfüllt wird, siehe [109]. Eine einfache Modellgleichung für den Elastizitätsmodul E_{01} ist durch

$$E_{01}(q_d) = E_{01} (1 - q_d), \quad q_d(0) = 0 \quad (5.6)$$

gegeben. Die zugehörige Evolutionsgleichung, die die Kettenspaltung in phänomenologischer Weise beschreibt, wird durch

$$\dot{q}_d = \nu_d e^{-\frac{E_d}{R\theta}} (1 - q_d) \quad (5.7)$$

definiert. Hierbei sind die Modellparameter ν_d und E_d eingeführt worden. θ steht für die aktuelle Temperatur und $R = 8.314 \text{ J/molK}$ für die universelle Gaskonstante.

Die zweite Grundelastizitätsfeder beschreibt den Netzwerkaufbau. Dieser erfolgt nach dem Stand des derzeitigen Wissens spannungsfrei [176, 175]. Dazu wird der Elastizitätsmodul dieser Feder in Abhängigkeit von einer weiteren inneren Variablen q_r formuliert. Hierzu lässt sich in Anlehnung an die Arbeiten von Hossain et al. [72, 73], Lion und Jöhlich [109] die folgende Form einer Spannungs-Dehnungs-Beziehung herleiten:

$$\sigma_{\text{eq}2}(t) = \int_0^t E_{02}(q_r(s)) \dot{\varepsilon}_{02}^m(s) ds = \int_0^t E_{02}(q_r(s)) (\dot{\varepsilon}(s) - \dot{\varepsilon}_{02}^{\text{th}}(s)) ds. \quad (5.8)$$

Diese Formulierung wird in eine Spannungsratenformulierung umgewandelt und lässt sich somit numerisch integrieren

$$\dot{\sigma}_{\text{eq}2} = E_{02}(q_r) \dot{\varepsilon}_{02}^m = E_{02}(q_r) (\dot{\varepsilon} - \dot{\varepsilon}_{02}^{\text{th}}). \quad (5.9)$$

Sie stellt sicher, dass sich das Netzwerk spannungsfrei aufbauen kann, und zwar unabhängig davon, welche Deformation die Probe besitzt. Dabei hat die zugehörige thermische Dehnung dieselbe Struktur wie zuvor, nämlich

$$\varepsilon_{02}^{\text{th}} = \alpha_{02} (\theta - \theta_0), \quad (5.10)$$

5 Modellierung und Simulation

mit einem weiteren Temperatúrausdehnungskoeffizienten α_{02} . Für die in diesem Teilmodell auftretende innere Variable müssen folgende Restriktionen getroffen werden:

$$\dot{q}_r \geq 0, 0 \leq q_r \leq 1, \frac{dE_{02}(q_r)}{dq_r} \geq 0. \quad (5.11)$$

Ein sinnvoller Ansatz liegt in der Formulierung

$$E_{02}(q_r) = E_{02} q_r, q_r(0) = 0 \quad (5.12)$$

für den von dem Netzwerkaufbau abhängigen Elastizitätsmodul $E_{02}(q_r)$. Die Evolution der inneren Variablen zur Beschreibung des Netzwerkaufbaues wird über die Differentialgleichung

$$\dot{q}_r = \nu_r e^{-\frac{E_r}{R\theta}} (1 - q_r) \quad (5.13)$$

beschrieben. Es sind die Modellparameter ν_r und E_r eingeführt worden. Damit ist der thermo-oxidative Alterungsprozess als ein chemischer Alterungsprozess direkt an die Grundelastizität des Materials geknüpft worden. Auf eine weitere Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsmoduln der Grundelastizität wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Das Modell in der jetzigen Form geht davon aus, dass der Diffusionsprozess ins Material bereits stattgefunden hat bzw. die verwendeten Proben so dünn sind, dass homogene Verhältnisse vorliegen, die Sauerstoffdiffusion hinreichend schnell abläuft und damit im Vergleich zum Prozess der chemischen Alterung vernachlässigt werden kann. Um die Alterung von Bauteilen endlicher Dicke beschreiben zu können, muss das Modell hingegen noch um eine Kopplung an den Diffusionsprozess erweitert werden, siehe Ausblick.

Polymere Materialien zeigen neben ihrem elastischen Verhalten auch viskoelastisches Verhalten. Dieses transiente Phänomen wird über eine Kette von Maxwell-Elementen abgebildet [175, 47]. Die zugehörige Nichtgleichgewichtsspannung σ_{neqj} des j-ten Maxwell-Elementes ergibt sich nach wenigen Rechenschritten zu

$$\sigma_{\text{neqj}} = E_j \varepsilon_{\text{ej}}^m = E_j (\varepsilon - \varepsilon_{\text{ij}}^m - \varepsilon_j^{\text{th}}) \quad (5.14)$$

Hierbei geht man wieder von der additiven Zerlegung der Verzerrung ε in mechanische und thermische Anteile ε_j^m , $\varepsilon_j^{\text{th}}$ aus. Zudem werden jetzt noch die mechanischen Anteile in elastische und inelastische Anteile $\varepsilon_{\text{ej}}^m$, $\varepsilon_{\text{ij}}^m$ gesplittet. Der elastische Anteil beschreibt die Deformation der Feder (Elastizitätsmodul E_j) während der inelastische Anteil die Deformation des Dämpfers (Viskosität η_j) widerspiegelt. Die thermische Deformation wird wieder über die bekannte Beziehung

$$\varepsilon_j^{\text{th}} = \alpha_j (\theta - \theta_0) \quad (5.15)$$

beschrieben mit weiteren Temperatúrausdehnungskoeffizienten α_j . Für die Evolutionsgleichung der inneren Variablen $\varepsilon_{\text{ij}}^m$ wird durch Auswertung des 2. Hauptsatzes die Gleichung

$$\dot{\varepsilon}_{\text{ij}}^m = \frac{E_j}{\eta_j} (\varepsilon - \varepsilon_{\text{ij}}^m - \varepsilon_j^{\text{th}}), \eta_j \geq 0 \quad (5.16)$$

motiviert. Um die thermoviskoelastischen Materialeigenschaften über den Glasübergangsbereich hinaus beschreiben zu können, d.h. vom elastomeren in den Glasbereich hinein und umgekehrt, muss die Viskositätsfunktion in Abhängigkeit von der Temperatur θ und der Glasübergangstemperatur θ_G formuliert werden. Weiterhin muss der physikalische Alterungsprozess abgebildet werden. Um beides zu vereinen, wird in Anlehnung an die Arbeiten von Lion et al. [112, 111] und der Arbeit von Greiner und Schwarzl [54] eine erweiterte WLF-Gleichung

$$\eta_j(\theta, f) = \eta_{0j} e^{-C_3(f-f_{\theta_G})} e^{-\frac{C_1(\theta-\theta_G)}{C_2+(\theta-\theta_G)}} \quad (5.17)$$

vorgeschlagen mit den Modellparametern $C_1 = 17.5$, $C_2 = 52$ K. Die zusätzliche Exponentialfunktion beschreibt die Abhängigkeit der Viskosität vom freien Volumen f , das hier als weitere dimensionslose innere Variable eingeführt worden ist. Der Materialparameter C_3 dient dazu, diesen Einfluss zu beschreiben und f_{θ_G} ist das freie Volumen in Bezug auf die Referenztemperatur (hier: Glasübergangstemperatur). Der Parameter η_{0j} in dieser Gleichung ist der Wert der Viskosität bei $\theta = \theta_G$ und $f = f_{\theta_G}$.

Unter dem Begriff des freien Volumens versteht man eine Größe, die die Beweglichkeit der Makromoleküle bestimmt. Diese ist bei erhöhten Temperaturen, also im entropieelastischen Bereich, um ein vielfaches größer als bei niedrigen Temperaturen, wie sie unterhalb von T_g anzutreffen sind. In Anlehnung an die Arbeit von Greiner und Schwarzl [54] wird zur Berechnung des freien Volumens die Evolutionsgleichung

$$\dot{f} = \frac{1}{\tau} (f_\theta - f) \quad (5.18)$$

angesetzt. Damit wird eine zusätzliche Zeitskala eingeführt, bei der der Modellparameter τ die Funktion einer Relaxationszeit einnimmt. Der Gleichgewichtswert des freien Volumens bei einer bestimmten Temperatur wird über die Beziehung

$$f_\theta = f_{\theta_G} + \alpha_f (\theta - \theta_G) \quad (5.19)$$

berechnet. Der Modellparameter α_f steht hierbei für die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten des Materials aus dem entropieelastischen und energieelastischen Bereich, siehe [54]. Bei Polymeren liegt etwa ein Faktor von drei bis vier zwischen diesen Werten.

Mit dieser Viskositätsfunktion ist es nun möglich, sowohl das Temperaturverhalten als auch physikalische Alterungsphänomene zu beschreiben, die ja bekannterweise unterhalb der Glasübergangstemperatur stattfinden. Weiterhin ist es mit diesem Konzept möglich, das thermomechanische Materialverhalten sowohl oberhalb als auch unterhalb des Glasüberganges zu modellieren. Dazu dienen u.a. auch die eingeführten, unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

5.1.2 Simulationen und Diskussion der Ergebnisse

Um die Funktionsweise des Modells zu demonstrieren, sollen zunächst chemische und physikalische Alterungsphänomene disjunkt voneinander betrachtet werden. Das macht

auch Sinn, da die chemische Alterung von Elastomeren oberhalb von T_G besonders ausgeprägt ist. Ein physikalischer Alterungsprozess wird sich hingegen unterhalb der Glasübergangstemperatur abspielen. Grundsätzlich ist das entwickelte Modell in der Lage, allgemeine thermo-chemo-mechanisch gekoppelte Alterungsprozesse abzubilden. Als erstes soll die chemische Spannungsrelaxation, also der kontinuierliche Alterungsversuch simuliert werden. Dazu werden konstante Temperaturen vorausgesetzt, so wie sie in der in Kapitel 4 vorgestellten Versuchsanordnung herrschen. Eine Probe wird spontan (in kurzer Zeit) auf ein Dehnungsniveau von 10 % deformiert und anschließend wird ihre auf den Spitzenwert normierte Spannung über der logarithmischen Zeitachse aufgetragen, siehe Abbildung 5.2. Um diesen Sachverhalt korrekt wiedergeben zu können, müssen die Modellparameter des Federlementes, welches die Kettenspaltung beschreibt, abgeschätzt werden. Ein entsprechender Satz an Modellparametern ist in Tabelle 5.7 gegeben.

E_{01} [MPa]	E_d [J/mol]	ν_d [1/s]	α_{01} [–]
5.0	30000	10^{11}	0.0

Tabelle 5.1: Modellparameter zur Beschreibung des Kettenspaltungsprozesses.

Auf eine Berücksichtigung der viskoelastischen Eigenschaften wurde aus Übersichtlichkeitsgründen an dieser Stelle verzichtet. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass ein typischer Wert für den Elastizitätsmodul des Polyurethans mit 5.0 MPa angesetzt worden ist. Das thermische Dehnungselement hingegen ist bei diesem isothermen Versuch außer Acht gelassen worden. Weiterhin spielen die Modellparameter des Federlementes, welches den Netzwerkaufbau beschreibt, aufgrund der linear homogenen Abhängigkeit der Spannungsrate von der Dehnrate bei diesem Versuch keine Rolle.

Im folgenden sind Simulationen von Langzeitversuchen bei Temperaturen von $+80^\circ\text{C}$, $+90^\circ\text{C}$ und $+100^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 10^4 h durchgeführt worden. Die Abbildung 5.2 zeigt die starke Abhängigkeit der chemischen Spannungsrelaxation von der Temperatur. Je höher die Temperatur ist, desto eher setzt die chemische Spannungsrelaxation ein. Der Prozess wird also thermisch aktiviert und führt im simulierten Fall zur kompletten Degradation des polymeren Netzwerkes. Hierbei wird nochmals ersichtlich, dass der in der deformierten Konfiguration stattfindende, spannungsfreie Netzwerkaufbau keinen Einfluss auf den kontinuierlichen Relaxationsversuch hat.

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, braucht man auf der experimentellen Seite intermittierende Relaxationsversuche. Auf der Simulationsseite übernimmt diese Aufgabe das zweite Federelement, welches in der vorgestellten Konstellation in der Lage ist, den Netzwerkaufbau zu beschreiben. Die Modellparameter des für den Netzwerkabau verantwortlichen Modellteils sind beibehalten worden. Hinzu kommen nun die folgenden Parameter, die in Tabelle 5.2 aufgelistet worden sind. In der ersten Simulation wird für den Netzwerkaufbau der gleiche Elastizitätsmodul gewählt wie für den Netzwerkabau, in der zweiten Simulation ist das sich aufbauende Netzwerk weicher als das sich abbauende Netzwerk. Hinzu wurde die Reaktionskinetik dahingehend verändert, dass

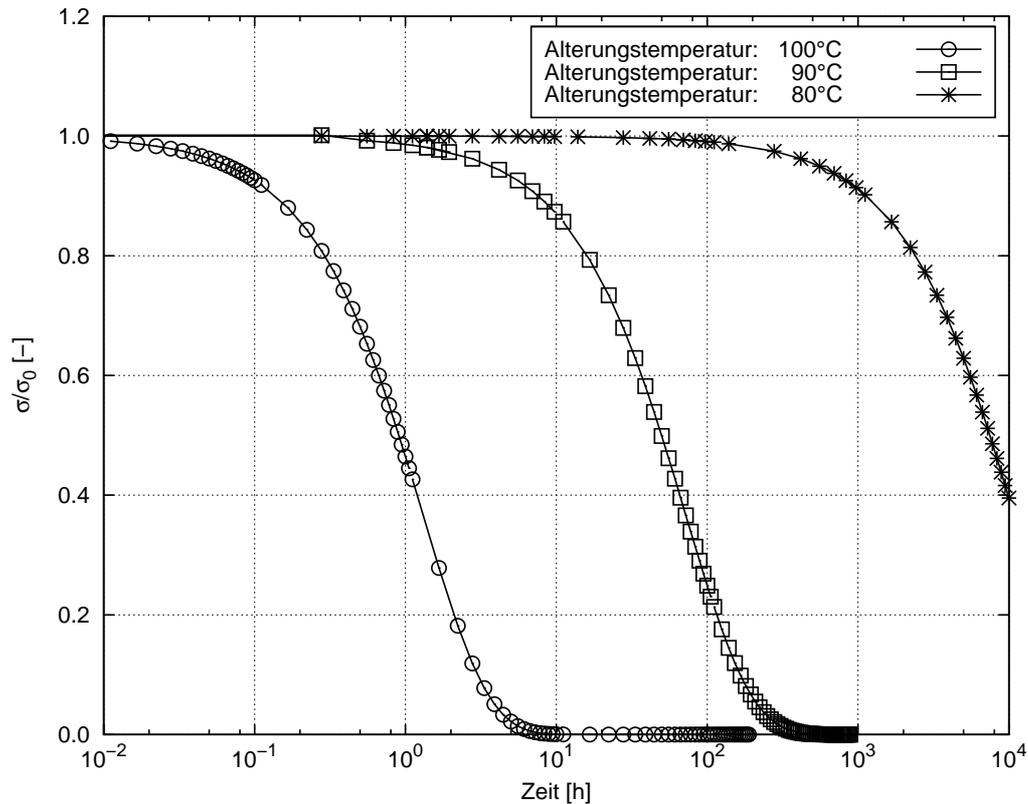


Abbildung 5.2: Simulation der chemischen Spannungsrelaxation unter verschiedenen isothermen Bedingungen.

der Netzwerkaufbau schneller anläuft als der Netzwerkkabbau. Die thermischen Dehn-elemente und die Viskoelastizität wurden wiederum außer Acht gelassen. Es herrschen isotherme Bedingungen.

In den Abbildungen 5.3 sind die Ergebnisse der intermittierenden Versuche über der Alterungsdauer dargestellt. Dabei sind konstante Temperaturen von $+80^{\circ}\text{C}$, $+90^{\circ}\text{C}$ und $+100^{\circ}\text{C}$ benutzt worden. Aufgetragen ist die normierte Spannung über der Zeit in Stunden. Die simulierte Zeitdauer der intermittierenden Versuche (Alterungsdauer) ist dabei in Zehnerpotenzen abgestuft worden. Zwischen den Simulationszeitpunkten ist dabei linear interpoliert worden.

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, dass sich das polymere Netzwerk zunächst aufbaut, d.h. die Spannung steigt mit der Alterungszeit. Nach einem Maximum fällt die Spannung wieder ab. Die Interpretation für diese Vorgänge lässt sich wie folgt führen: Zunächst dominiert der Netzwerkaufbau die Steifigkeit der Probe. Das führt zu einem Spannungszuwachs. Im Laufe der Zeit läuft dieser Prozess in eine Sättigung und der Netzwerkkabbau übernimmt die dominierende Rolle. Das führt zu einem Steifigkeitsverlust (Spannungsabfall). Sind beide Vorgänge abgeschlossen, so wird die Reststeifigkeit des Materials durch den Modellparameter E_{02} des Netzwerkaufbaus repräsentiert.

Zudem werden beide Reaktionen thermisch beeinflusst, d.h. eine Erhöhung der Tempe-

5 Modellierung und Simulation

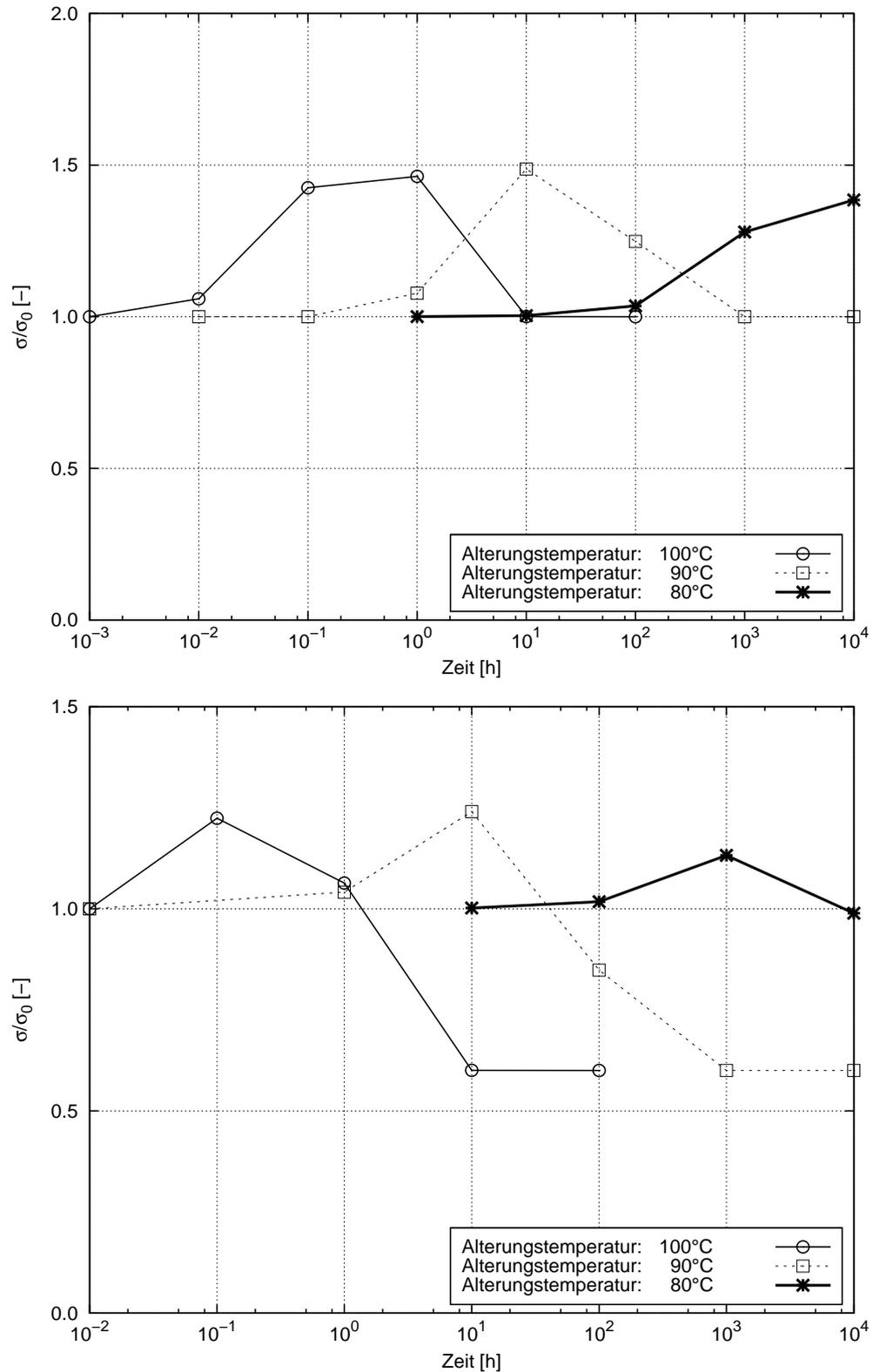


Abbildung 5.3: Simulation der intermittierenden Versuche bei unterschiedlichen Reaktionskinetiken: Abbau gleich Aufbau (oben) bzw. Abbau größer als Aufbau (unten).

Versuch	E_{02} [MPa]	E_r [J/mol]	ν_r [1/s]	α_{02} [-]
1	5.0	30000	10^{13}	0.0
2	3.0	32000	10^{13}	0.0

Tabelle 5.2: Modellparameter des sich neu aufbauenden Netzwerkes für den intermittierenden Versuch.

ratur führt auf eine Beschleunigung der Reaktionskinetik. Dieses Ergebnis steht qualitativ in Einklang mit den im Kapitel 4 gezeigten experimentell beobachteten Datenverlauf. Mit dem Modell ist es bei entsprechender Parameterwahl natürlich genauso möglich, zuerst eine Erweichung und dann eine Versteifung des Netzwerkes abzubilden. Hierzu müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten von Netzwerkab- und aufbau entsprechend gewählt werden.

Nach Diskussion der Simulationsrechnungen von chemischen Alterungsphänomenen soll nun die physikalische Alterung betrachtet werden. Zur Vereinfachung der Betrachtungsweise wird die chemische Alterung hierbei nicht berücksichtigt. Dieses ist gleichbedeutend mit der mathematischen Aussage $q_d = q_r = 0$ im Sinn von (5.7) und (5.13), d. h. es findet weder eine Kettenspaltung noch ein Netzwerkneuaufbau statt. Zur Modellierung der physikalischen Alterung wird somit nur der Elastizitätsmodul $E_{01} = 5.0$ MPa benötigt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und zum Aufzeigen der physikalischen Alterungseigenschaften wird zur Vereinfachung nur ein Maxwell-Element betrachtet. Dazu sind diejenigen Materialparameter, welche die Prozessabhängigkeit des freien Volumens beschreiben, in Anlehnung an die Arbeit von Greiner und Schwarzl [54] gewählt worden. Die Glasübergangstemperatur ist auf $\theta_G = 60^\circ\text{C}$ festgelegt worden. Dieser Wert entspricht den experimentellen Beobachtungen am gezeigten Polyurethansystem. Weitere Parameter, wie die Relaxationszeit τ , die Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{01} , α_1 und die viskoelastischen Parameter E_{01} , η_{01} sind so gewählt worden, dass sie den gewünschten Effekt auf einer möglichst engen Zeitskala abbilden. Dies vereinfacht die numerischen Simulationen und verkürzt die Rechenzeit. Die Zusammenfassung der verwendeten Modellparameter ist in Tabelle 5.3 gegeben.

α_{01} [1/K]	α_1 [1/K]	E_1 [MPa]	η_{01} [Ns/m ²]
0.0001	0.0003	10.0	1.0
f_{θ_G} [-]	α_f [1/K]	C_3 [-]	τ [s]
0.0157	3.55e-4	300.0	10000.0

Tabelle 5.3: Modellparameter zur Beschreibung des physikalischen Alterungsverhaltens.

Die Simulation der physikalischen Alterung wurde innerhalb eines FEM-Programmes als thermomechanisch gekoppeltes Anfangsrandwertproblem umgesetzt. Dabei wird die

5 Modellierung und Simulation

simulierte Probe bei 100°C für einen gewissen Zeitraum isotherm vorkonditioniert. Dieser Wert liegt oberhalb von T_g und führt dazu, dass die temperaturabhängige Viskosität des Modellmaterials klein wird und dient daher zum Löschen des Gedächtnisses. Anschließend wird die Temperatur mit einer linearen Funktion der Zeit auf 40°C reduziert und dann über die restliche Versuchsdauer konstant gehalten. Während dieses Simulationsvorganges können sich bei einer eingespannten Probe nur thermische Spannungen aufbauen. Diese Spannungen werden über die Parameter α_{01} , α_1 erfasst. Bei einer Lagerung ohne Zwangsbedingungen treten demzufolge keine Spannungen auf.

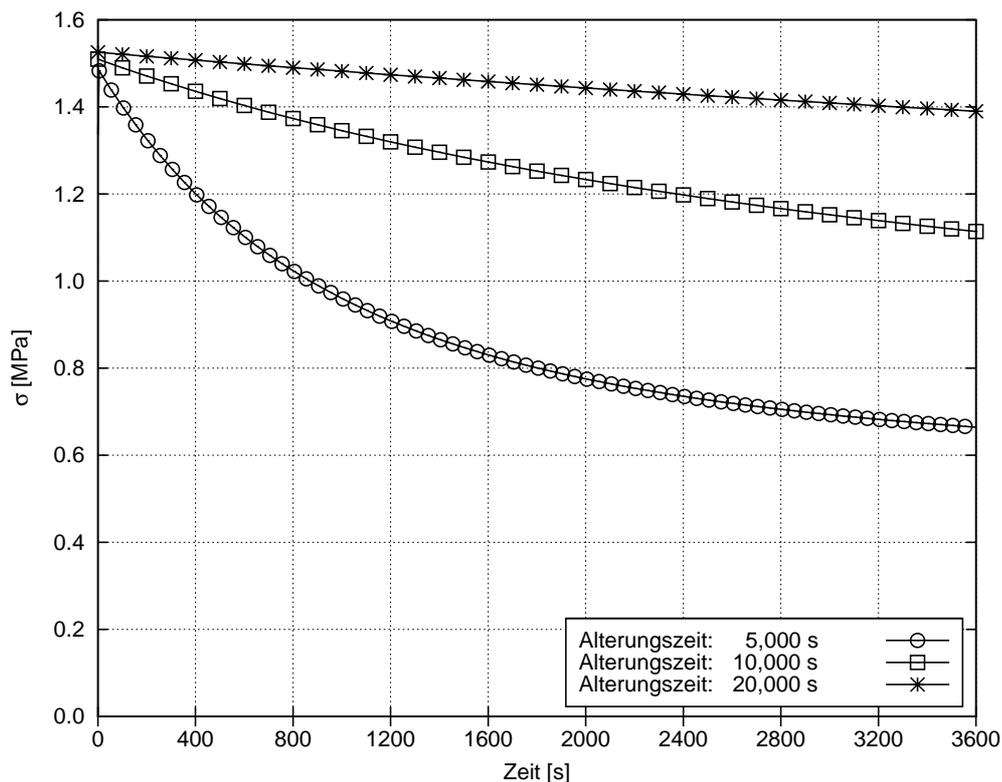


Abbildung 5.4: Physikalische Alterung: Simulation der Relaxationsversuche mit unterschiedlichen Alterungszeiten bei 40°C .

Nun werden drei unterschiedliche Relaxationsversuche simuliert. Alle drei Versuche haben die gleiche, eben beschriebene Vorgeschichte. Nur die Alterungszeit bei 40°C ist unterschiedlich. So wird auf die jeweilige Probe nach einer Alterungsdauer von 5.000 s, 10.000 s bzw. 20.000 s eine sprunghafte Deformation von 10 % aufgebracht und das Spannungsverhalten über der Zeit aufgetragen. Die Abbildung 5.4 zeigt die zugehörigen Simulationsergebnisse. Diese zeigen ein mit zunehmender Alterungsdauer verlangsamtes Relaxationsverhalten und sind im Einklang mit den in Kapitel 4 vorgestellten, ersten experimentellen Befunden.

Es ist allerdings zu beachten, dass die Materialparameter so gewählt worden sind, um innerhalb kurzer Simulationszeiten aufzuzeigen, dass das Modell in der Lage ist, die

physikalische Alterung zu beschreiben. Die Dauer der physikalischen Alterung liegt in der Realität auf viel größeren Zeitskalen und lässt sich durch Vergrößerung des Parameters τ beliebig einstellen. Eine Anpassung der Modellparameter an reale Messdaten soll zukünftig durchgeführt werden.

5.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Unterkapitel durchgeführten Untersuchungen haben sich mit physikalisch/chemischen Alterungsphänomenen beschäftigt, wie sie beispielsweise in polymeren Materialien auftreten. Es wurde ein rheologisches Materialmodell vorgestellt, welches sowohl chemische als auch physikalische Alterungserscheinungen darstellen kann. Die ersten Simulationsergebnisse sind vielversprechend und zeigen, dass das Modell in der Lage ist, die auftretenden Effekte zu erfassen. Der Vorteil des Modells liegt im modularen Aufbau begründet, der es erlaubt, Teilphänomene disjunkt voneinander zu modellieren. Die zugehörigen Parameter der Teilmodelle können somit auch unabhängig voneinander identifiziert werden.

Da es sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben um S2-Zugstäbe handelt und diese hinreichend dünn sind, konnte von einer homogenen Sauerstoffkonzentration und einem homogenen Temperaturverlauf in der Probe ausgegangen werden. Das Ziel muss es aber sein, Bauteile (z. B. Polymerlager) zu simulieren, welche eine endliche Dicke aufweisen. Hierzu müssen der inhomogene Diffusionsprozess und der inhomogene Temperaturverlauf in der Probe berücksichtigt werden. Dazu muss das vorgeschlagene Modell um eine Diffusions-Reaktionsgleichung ergänzt werden, wobei die Sauerstoffkonzentration in die Evolutionsgleichungen der Kettenspaltung und des Netzwerkaufbaus eingeht.

5.2 Thermo-oxidative Alterung von Elastomeren: Ein Modellierungsansatz für große Deformationen

In diesem Beitrag wird die chemische Alterung von Elastomeren in Luft modelliert. Ein repräsentatives Beispiel für dieses Phänomen ist beispielsweise die thermo-oxidative Alterung von Elastomerlagern in Kraftfahrzeugen. Als erstes wird ein experimenteller Datensatz vorgestellt, der zur Modellierung und Parameteranpassung herangezogen wird. Vom theoretischen Standpunkt aus wird ein konstitutiver Gleichungssatz unter Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik bereitgestellt. Das Modell zeigt eine physikalisch basierte Struktur, die eine eindeutige Identifizierung aller Modellparameter möglich macht und zu sinnvollen Simulationsergebnissen führt. Die hier vorgestellten experimentellen Befunde sowie die Theorie sind in [82] veröffentlicht worden.

5.2.1 Material und experimentelle Methoden

Zur experimentellen Untersuchung des Materials in Bezug auf die thermo-oxidative Alterung werden die folgenden Versuche herangezogen:

- kontinuierlicher Relaxationsversuch
- intermittierender Zugversuch

Alle Versuche werden für den Deformationszustand des uniaxialen Zuges durchgeführt. Die Materialproben haben einen rechteckigen Querschnitt mit den Abmessungen von 2.5 mm x 5 mm bei einer Ausgangslänge von $L_0 = 50$ mm. Sie bestehen aus Naturkautschuk mit einem Kohlenstofffüllgehalt von 60 phr. Während der Alterungsphase werden die Proben der Luft ausgesetzt. Die aufgezeichneten Spannungswerte P_{11} entsprechen der Zugspannungskomponente des 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensors \mathbf{P} , d.h. die aufgezeichnete Kraft wird auf die Querschnittsfläche der Probe in der undeformierten Lage bezogen.

Kontinuierlicher Relaxationsversuch

Der kontinuierliche Relaxationsversuch ist sehr nützlich, um den Netzwerkabbauprozess zu untersuchen. Dabei werden die zu untersuchenden Proben auf ein vorgegebenes Dehnungsniveau gestreckt und für eine ausreichend lange Zeitdauer (z.B. 500 h) bei erhöhter Temperatur (z.B. 80°C) gelagert. Nach Ablauf der physikalischen Relaxation infolge der Viskoelastizität des Materials wird ein starker Abfall der Spannung infolge von einsetzender chemischer Alterung beobachtet. Dieser Test ist unabhängig von dem der Netzwerke Neubildung, welche spannungsfrei in Bezug auf die jeweilige Dehnungskonfiguration abläuft.

Der Versuch wird unter Verwendung von drei verschiedenen Dehnungsniveaus ($\varepsilon = 20\%$, 35% und 50%) und drei verschiedenen, erhöhten Temperaturen ($\theta = 60^\circ\text{C}$, 80°C und 100°C) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist so konstruiert worden, dass jeweils



Abbildung 5.5: Versuchsaufbau zum gleichzeitigen Testen von drei Proben

drei Proben gleichzeitig untersucht werden können. Dies erlaubt eine Abschätzung eventueller Probenstreuungen, siehe Abb. 5.5.

Abbildung 5.6 zeigt die Spannungs-Zeitverläufe der Proben, welche bei einer Deformation von 20 % untersucht worden sind. Wie vorhergesagt, ist die physikalische Spannungsrelaxation am Anfang der Versuche sehr ausgeprägt ($t < 10^4$ s für 100°C, bzw. $t < 10^5$ s für 60°C). Dieser ersten Relaxationsphase folgt ein zweiter Bereich, in dem ein signifikanter Abfall der Spannung zu beobachten ist und dessen Ursache in dem chemisch bedingten Zerstörungsprozess des polymeren Ausgangsnetzwerkes zu finden ist.

Die Versuchskurve bei 100°C zeigt hingegen einen Spannungsanstieg in der finalen Phase des Versuches ($t > 7 * 10^5$ s), der so nicht erwartet worden ist. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei diesem Effekt um die chemische Schrumpfung des Materials handelt. Dieser Effekt ist im Hinblick auf die chemische Alterung sicherlich von Interesse, er wird aber in dem hier präsentierten Ansatz nicht berücksichtigt.

Abbildung 5.7 zeigt die Spannungs-Zeitverläufe für Dehnungen von 35 % und 50 %. Das Materialverhalten ist ähnlich zu den Beobachtungen bei 20 % Dehnung.

Die hier präsentierten Ergebnisse suggerieren, dass die Steifigkeit des Materials während der Alterung signifikant abnimmt, aber das Gegenteil war der Fall. Nachdem die Proben zum Versuchsende ausgespannt worden sind, fühlten sie sich steif und spröde an. Die Quantifizierung dieses Effektes obliegt dem nächsten Abschnitt.

Intermittierende Zugversuche

Dieses Experiment wird benötigt, um den Netzwerkneubildungsprozess zu untersuchen. Hierzu werden die Proben bei erhöhten Temperaturen lastfrei an der Luft gealtert. Zu vorher festgelegten Zeitpunkten wird dieser Alterungsvorgang unterbrochen, in dem man die Proben auf Raumtemperatur abkühlt und sie einem Kurzzeitversuch unterzieht. In unserem Fall ist das der uniaxiale Zugversuch in einem Deformationsbereich von 0 % bis 50 %. Während dieses Versuches geht man davon aus, dass der Alterungs-

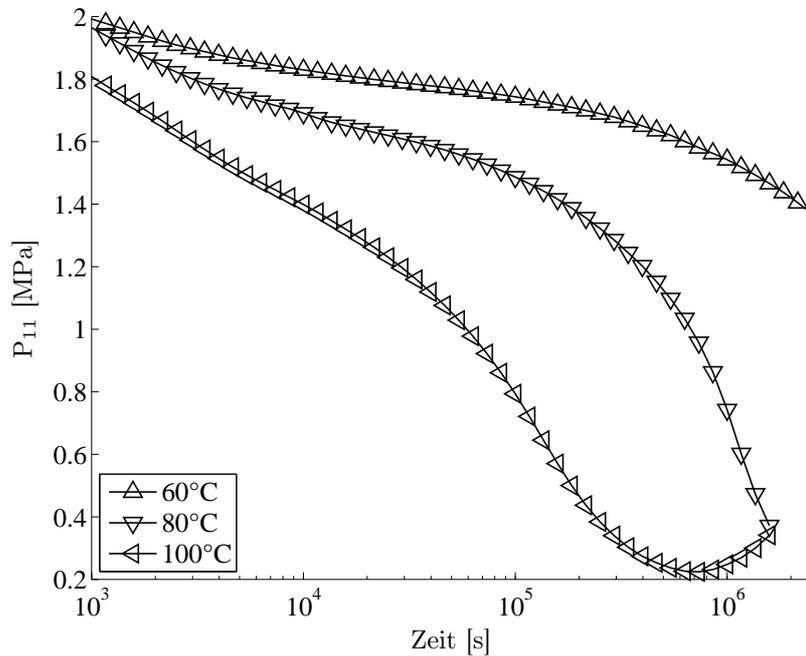


Abbildung 5.6: Kontinuierliche Relaxationsversuche bei einer Dehnung von $\varepsilon = 20\%$

zustand eingefroren ist. Die Deformationsrate wird klein gehalten ($0.1\%/s$), um viskoelastische Eigenschaften zu unterdrücken. Für jeden der Versuche wird eine neue, gealterte Probe verwendet, damit andere Einflüsse, wie z.B. der Mullins Effekt, die Ergebnisse nicht verfälschen.

Abbildung 5.8 zeigt das Spannungs-Dehnungsverhalten für Proben, die verschiedenen lange Alterungsphasen bei 100°C durchlaufen haben. Es hat sich herausgestellt, dass bereits kurze Alterungszeiten für einen signifikanten Anstieg in der Steifigkeit des Materials sorgen (bis zu $+70\%$). Weiterhin ist zu beobachten, dass die Rissdehnung mit zunehmender Temperatur und Alterungszeit abnimmt ($\theta = 100^\circ\text{C}$ und $d \geq 3$ Tage). Die Graphen aus Abbildung 5.9 ($\theta = 60^\circ\text{C}$ und 80°C) zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Graphen bei 100°C . Während der Netzwerkabbauprozess, der in den kontinuierlichen Relaxationsversuchen zu beobachten war (Abb. 5.6 und 5.7), bei niedrigeren Temperaturen weit weniger ausgeprägt ist, zeigt sich hier ein vollkommen anderes Bild. Selbst bei niedrigeren Temperaturen und in kurzen Zeiträumen (nur wenige Tage) ist ein Anstieg der Spannung zu beobachten. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Bildung eines neuen, sekundären Netzwerkes der dominierende Prozess in der Alterung des hier zu untersuchenden Werkstoffes ist. Um eine detailliertere Aussage über den Netzwerkneubildungsprozess machen zu können, sind eine Reihe weiterer Zugversuche durchgeführt worden, die aber aufgrund der besseren Übersichtlichkeit nicht in den Abbildungen 5.8 and 5.9 gezeigt werden. Zudem kann der Einfluss der Alterungszeit noch besser quantifiziert werden, wenn man sich die Spannung zu einem bestimmten Dehnungsniveau (hier $\varepsilon = 25\%$) anschaut und diese als Funktion der Alterungsdauer

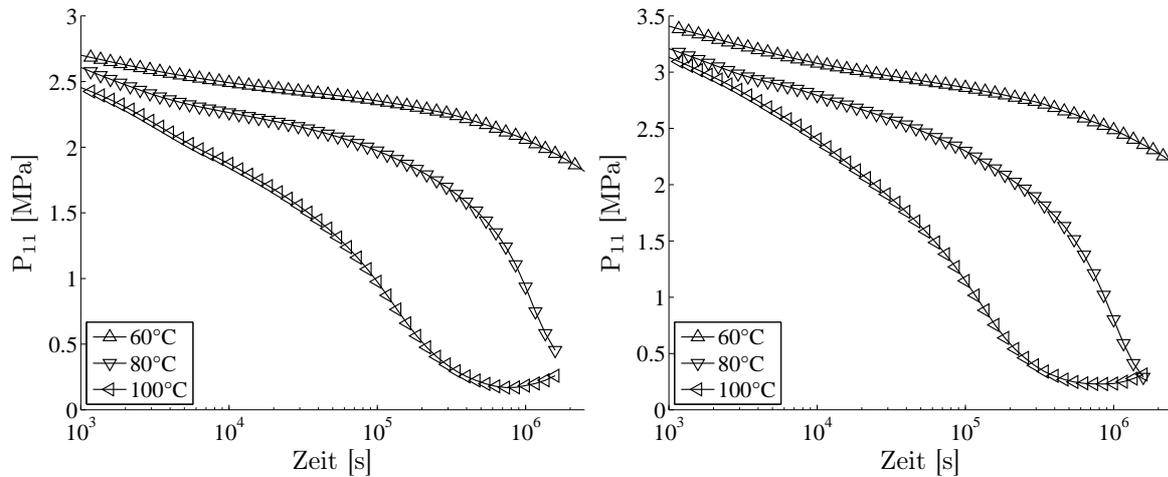


Abbildung 5.7: Kontinuierliche Relaxationsversuche bei Dehnungen von $\varepsilon = 35\%$ (links) und $\varepsilon = 50\%$ (rechts)

d und der Temperatur θ aufträgt, siehe Abb. 5.10.

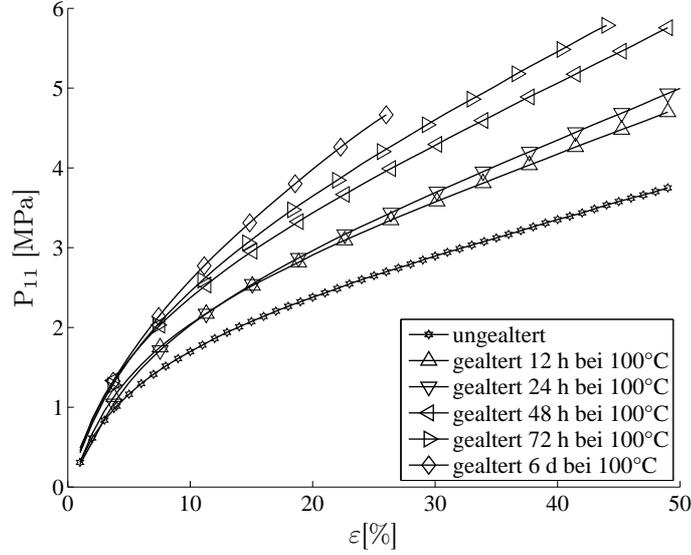
5.2.2 Theorie

Auf der Grundlage der vorgestellten experimentellen Befunde aus Abschnitt 5.4.1 wird nun ein konstitutiver Ansatz motiviert und eingeführt, der die Simulation des thermo-oxidativen Alterungsverhaltens von Elastomeren auf Basis der Prozesse des Netzwerkabbaus und Aufbaus ermöglicht.

Zu diesem Zweck werden die folgenden Annahmen und Einschränkungen gemacht:

- Das Material ist mit Sauerstoff gesättigt. Daher spielt der Diffusionsprozess in den Laborproben keine Rolle und die chemische Reaktion zwischen dem Feststoff und dem Sauerstoff verläuft homogen.
- Ferner werden keine Zeit- und Ortsabhängigkeiten der Temperatur berücksichtigt.
- Es wird angenommen, dass sich das Material inkompressibel verhält und dass der Alterungsprozess unabhängig von der Größe der Belastung abläuft, die auf die Proben aufgebracht wird.

Es wird von einer phänomenologischen Sichtweise ausgegangen, die es ermöglicht, das thermo-oxidative Alterungsverhalten auf relativ einfache Weise durch die Modellierung von zwei konkurrierenden Mechanismen zu beschreiben, dem Netzwerkabbauprozess und dem Netzwerkaufbauprozess. Als Prozessvariablen werden der rechte Cauchy-Green-Tensor \mathbf{C} sowie die internen Variablen q_d und q_r berücksichtigt. Während die interne Variable q_d den Abbau des vorhandenen Polymernetzwerkes beschreibt, bildet die interne Variable q_r den Aufbau des sekundären Netzwerkes ab. Die Entwicklung dieser Variablen wird über die Einführung von Evolutionsgleichungen beschrieben.


 Abbildung 5.8: Intermittierende Zugversuche, $\theta = 100^\circ\text{C}$

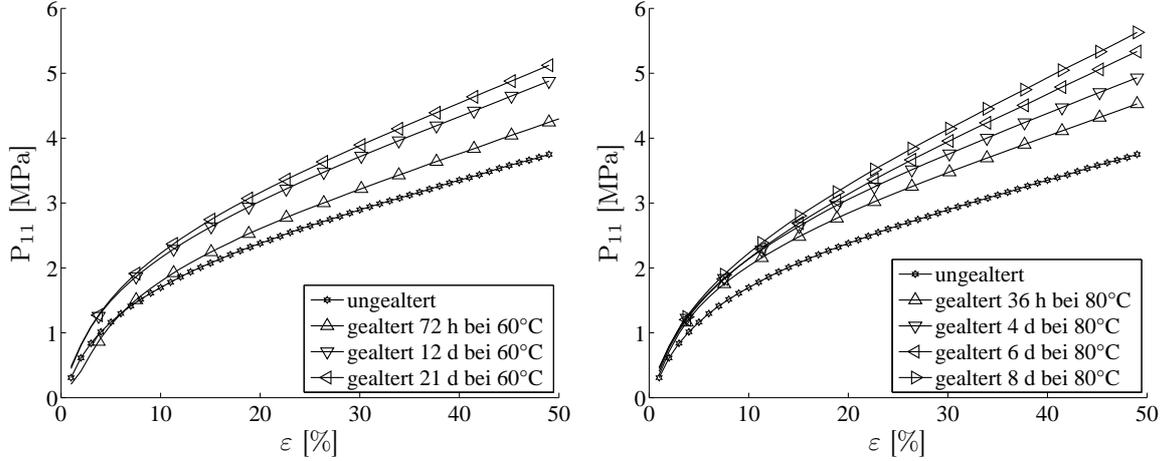
Ein sehr guter Übersichtsartikel über die Verwendung von internen Zustandsvariablen ist beispielsweise die Arbeit von Horstemeyer [71]. Die Formulierung des Materialmodells geht von der Möglichkeit aus, isochore und volumetrische Deformationsanteile zu trennen. Dies motiviert den isochor-volumetrischen Split des Deformationsgradienten $\mathbf{F} = \bar{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{F}}$ [48] mit $\bar{\mathbf{F}} = J^{1/3} \mathbf{I}$ und $J = \sqrt{\det \mathbf{C}}$. Dazu werden die bekannten Beziehungen zwischen dem isochoren, rechten Cauchy-Green Tensor $\hat{\mathbf{C}}$, seiner ersten und zweiten Invarianten $I_{\hat{\mathbf{C}}}, II_{\hat{\mathbf{C}}}$ sowie deren Ableitungen nach dem rechten Cauchy-Green Tensor \mathbf{C} benötigt:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{C}} &= J^{-2/3} \mathbf{C}, & I_{\hat{\mathbf{C}}} &= J^{-2/3} I_{\mathbf{C}}, & II_{\hat{\mathbf{C}}} &= J^{-4/3} II_{\mathbf{C}} \\ \frac{\partial I_{\hat{\mathbf{C}}}}{\partial \mathbf{C}} &= J^{-2/3} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} I_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right) \\ \frac{\partial II_{\hat{\mathbf{C}}}}{\partial \mathbf{C}} &= -\frac{2}{3} J^{-4/3} II_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} + J^{-4/3} (I_{\mathbf{C}} \mathbf{I} - \mathbf{C}) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Form der Clausius-Planck-Ungleichung lautet

$$-\rho_0 \dot{\Psi} + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} \geq 0, \quad (5.21)$$

mit der Dichte der Referenzkonfiguration ρ_0 , dem 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor $\bar{\mathbf{T}}$ und der materiellen Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors $\dot{\mathbf{E}} = 1/2 \dot{\mathbf{C}}$. Der Doppelpunkt kennzeichnet das zweifache Skalarprodukt der zugehörigen Basisvektoren. Ausgehend von diesen Überlegungen wird eine additive Aufspaltung der spezifischen freien Helmholtz Energiefunktion Ψ in einen volumetrischen Anteil Ψ_{vol} , in einen Netzwerkabbauanteil Ψ_d und in einen Aufbauanteil Ψ_r motiviert. Letzterer beschreibt den Netzwerkneubildungsprozess. Für den Volumenanteil der freien Energie


 Abbildung 5.9: Intermittierende Zugversuche, $\theta = 60^\circ\text{C}$ (links) und $\theta = 80^\circ\text{C}$ (rechts)

wird der Ansatz von Simo [169] verwendet. Er folgt der Gleichung

$$\rho_0 \Psi_{vol} = \frac{1}{2} K ((J - 1)^2 + (\ln J)^2) \quad (5.22)$$

und beinhaltet den Kompressionsmodul K als Materialparameter, der aus physikalischer und numerischer Sicht ca. drei Zehnerpotenzen höher gewählt werden sollte als die anderen elastischen Materialparameter, um die Abbildung nahezu inkompressiblen Materialverhaltens zu ermöglichen. Für den Teil der freien Energiefunktion, welcher den Netzwerkabbauprozess beschreiben soll, wird ein Reihenansatz von Mooney [125] verwendet,

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi_d &= c_{10}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + c_{20}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^2 + c_{30}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^3 \\ &+ c_{11}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) (\mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + c_{01}(q_d) (\mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3), \end{aligned} \quad (5.23)$$

wobei die eingeführten Materialparameter c_{ij} in geeigneter Weise in Abhängigkeit der inneren Variablen q_d zu formulieren sind. Um sicherzustellen, dass der Netzwerkeubildungsprozess spannungsfrei abläuft, wird in Anlehnung an die Arbeiten von [73] und [113] eine hypoelastische Formulierung angesetzt. Zu diesem Zweck muss der entsprechende Teil der freien Energie als ein Geschichtsfunktional in integraler Form formuliert werden

$$\rho_0 \Psi_r = \frac{1}{2} \int_0^t \left(\overset{4}{\Gamma}'(s) : [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] \right) : [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] ds. \quad (5.24)$$

Dabei wird der zeitabhängige Tensor 4. Stufe $\overset{4}{\Gamma}(t)$ mit den folgenden mathematischen Beziehungen eingeführt:

$$\overset{4}{\Gamma}(t) = q_r(t) \frac{\partial^2 w}{\partial \mathbf{E}^2} = 2 q_r(t) \frac{\partial^2 w}{\partial \mathbf{C}^2} \quad (5.25)$$

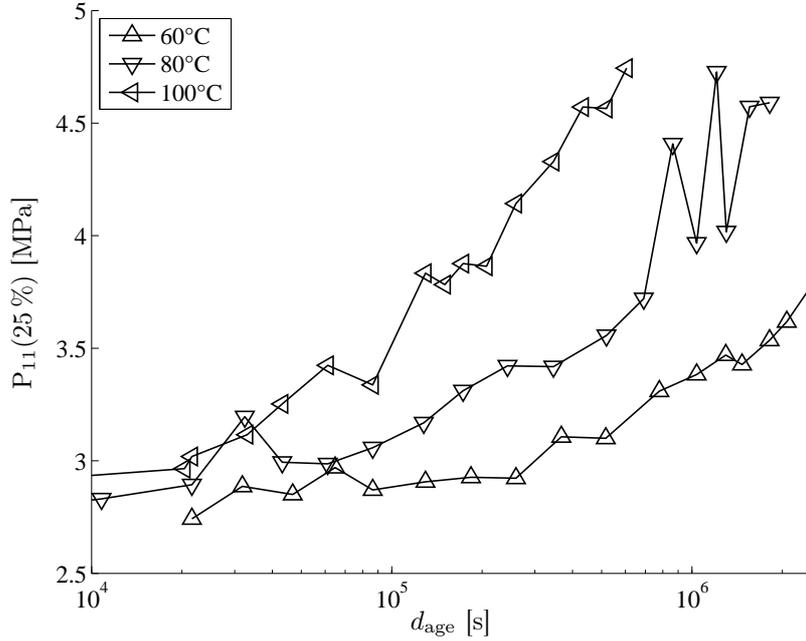


Abbildung 5.10: Intermittierende Zugversuche, Spannungswerte bei $\varepsilon = 25\%$

In dieser Gleichung stellt die Variable w die Dehnungsenergiedichte des Netzwerkneubildungsprozesses dar. Ähnlich wie bei der Gleichung (5.23) wird auch hier ein Mooney-Ansatz gewählt

$$\begin{aligned} w = & d_{10} (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + d_{20} (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^2 + d_{30} (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^3 \\ & + d_{11} (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) (\mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + d_{01} (\mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) . \end{aligned} \quad (5.26)$$

Auf der Grundlage dieser Definitionen werden die zeitlichen Ableitungen der einzelnen Anteile der spezifischen freien Energiefunktion berechnet

$$\begin{aligned} \rho_0 \dot{\Psi}_{vol} &= \frac{J}{2} K \left((J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right) \mathbf{C}^{-1} : \dot{\mathbf{C}} , \\ \rho_0 \dot{\Psi}_d &= [c_{10}(q_d) + 2 c_{20}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + 3 c_{30}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^2 \\ &+ c_{11}(q_d) (\mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)] J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right) : \dot{\mathbf{C}} \\ &+ [c_{11}(q_d) (\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + c_{01}(q_d)] J^{-\frac{4}{3}} \left(\mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{I} - \mathbf{C} - \frac{2}{3} \mathbf{II}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right) : \dot{\mathbf{C}} \\ &+ \frac{\partial \rho_0 \Psi_d}{\partial q_d} \dot{q}_d , \\ \rho_0 \dot{\Psi}_r &= \left(\int_0^t \mathbf{\Gamma}'(s) : [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] ds \right) : \dot{\mathbf{E}} . \end{aligned} \quad (5.27)$$

Setzt man diese Ausdrücke in die isotherme Form der Dissipationsungleichung (5.21) ein, so führt die Standard-Argumentation auf einen additiven Split des Spannungstensors in drei Anteile

$$\bar{\mathbf{T}} = \bar{\mathbf{T}}_{vol} + \bar{\mathbf{T}}_d + \bar{\mathbf{T}}_r \quad (5.28)$$

mit

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{T}}_{vol} &= JK \left((J-1) + \frac{1}{J} \ln J \right) \mathbf{C}^{-1}, \\ \bar{\mathbf{T}}_d &= 2 [c_{10}(q_d) + 2c_{20}(q_d) (\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} - 3) + 3c_{30}(q_d) (\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} - 3)^2 \\ &\quad + c_{11}(q_d) (\mathbf{II}_{\dot{\mathbf{C}}} - 3)] J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{C}^{-1} \right) \\ &\quad + 2 [c_{11}(q_d) (\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} - 3) + c_{01}(q_d)] J^{-\frac{4}{3}} \left(\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{I} - \mathbf{C} - \frac{2}{3} \mathbf{II}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{C}^{-1} \right), \\ \bar{\mathbf{T}}_r &= \int_0^t \mathbf{\Gamma}'^4(s) : [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] ds. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Die integrale Form von Gleichung (5.29)₃ wird nun umformuliert unter Nutzung der zeitlichen Ableitung

$$\dot{\bar{\mathbf{T}}}_r = \mathbf{\Gamma}^4(t) : \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{\Gamma}^4(t) : \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}} = q_r(t) \left(\frac{\partial w}{\partial \mathbf{C}} \right)^\bullet. \quad (5.30)$$

Damit ist gewährleistet, dass der Netzwerkneubildungsprozess spannungsfrei abläuft. Zudem zeigt dieser Ansatz, dass der besagte Neubildungsprozess keinen Beitrag zur Dissipationsungleichung liefert. Darüber hinaus ist es möglich, die Berechnung des Tensors vierter Stufe zu vermeiden, indem man einige clevere mathematische Beziehungen ausnutzt. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5.26) und mit den zeitlichen Ableitungen

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{I}}_{\dot{\mathbf{C}}} &= \text{tr } \dot{\mathbf{C}}, \\ \dot{\mathbf{I}}_{\dot{\mathbf{C}}} &= J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{C}^{-1} \right) : \dot{\mathbf{C}}, \\ \dot{\mathbf{II}}_{\dot{\mathbf{C}}} &= (\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{I} - \mathbf{C}) : \dot{\mathbf{C}}, \\ \dot{\mathbf{II}}_{\dot{\mathbf{C}}} &= J^{-\frac{4}{3}} \left(\mathbf{I}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{I} - \mathbf{C} - \frac{2}{3} \mathbf{II}_{\dot{\mathbf{C}}} \mathbf{C}^{-1} \right) : \dot{\mathbf{C}}, \\ j &= \frac{1}{2} J \mathbf{C}^{-1} : \dot{\mathbf{C}}, \end{aligned} \quad (5.31)$$

5 Modellierung und Simulation

erhält man folgenden Ausdruck

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{T}}_r &= q_r(t) \left[\left((2d_{20} + 6d_{30}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3))\dot{\mathbf{I}}_{\mathbf{C}} + d_{11}\dot{\mathbf{I}}_{\mathbf{C}} \right) J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3}\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{C}^{-1} \right) \right. \\
&+ (d_{10} + 2d_{20}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3) + 3d_{30}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3)^2 + d_{11}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3)) \\
&\quad \left. \frac{d \left[J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3}\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{C}^{-1} \right) \right]}{dt} \right. \\
&+ d_{11}\dot{\mathbf{I}}_{\hat{\mathbf{C}}} J^{-\frac{4}{3}} \left(\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{I} - \mathbf{C} - \frac{2}{3}\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{C}^{-1} \right) \\
&\quad \left. + (d_{11}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3) + d_{01}) \frac{d \left[J^{-\frac{4}{3}} \left(\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{I} - \mathbf{C} - \frac{2}{3}\mathbf{I}_{\mathbf{C}}\mathbf{C}^{-1} \right) \right]}{dt} \right].
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Letztendlich muss noch die Dissipationsrestungleichung ausgewertet werden

$$-\frac{\partial \rho_0 \Psi_d}{\partial q_d} \dot{q}_d \geq 0. \tag{5.33}$$

Aus physikalischer Sicht ist es sinnvoll, die folgenden Annahmen für die interne Variable q_d , die den Abbauprozess beschreibt, zu fordern:

$$\dot{q}_d \geq 0, \quad 0 \leq q_d \leq 1, \quad \frac{\partial c_{ij}(q_d)}{\partial q_d} \leq 0. \tag{5.34}$$

Diese Anforderungen werden durch den einfachen Ansatz

$$c_{ij}(q_d) = c_{ij}(1 - q_d), \quad q_d(0) = 0, \quad c_{ij}(1) = 0 \tag{5.35}$$

erfüllt. Da der Netzwerkabbau von der Temperatur θ des Festkörpers abhängt, wird die zugehörige Evolutionsgleichung wie folgt formuliert:

$$\dot{q}_d = \nu_d e^{-\frac{E_d}{R\theta}} (1 - q_d). \tag{5.36}$$

Gleichung (5.36) beinhaltet die Modellparameter ν_d und E_d . R repräsentiert wiederum die universelle Gaskonstante. Auf eine Deformationsabhängigkeit der Variablen q_d wird aus physikalischen Gründen verzichtet. Bezüglich des Netzwerkneubildungsprozesses, der durch die Entwicklungsgleichung der internen Variablen q_r abgebildet wird, kann in ähnlicher physikalisch sinnvoller Weise argumentiert werden, so dass die folgenden Bedingungen eingehalten werden müssen

$$\dot{q}_r \geq 0, \quad 0 \leq q_r \leq 1, \quad q_r(0) = 0. \tag{5.37}$$

Die zugehörige Temperaturabhängigkeit dieser Evolutionsgleichung wird in Analogie zu Gleichung (5.36) formuliert

$$\dot{q}_r = \nu_r e^{-\frac{E_r}{R\theta}} (1 - q_r), \tag{5.38}$$

mit den zusätzlichen Modellparametern ν_r und E_r . Dieses Modell wird in den Finite Elemente Code PANDAS [43] implementiert, um Simulationen komplexer Strukturen zu ermöglichen. Dabei wird Gleichung (5.29₁) als eine Art Strafterm verwendet, um das Materialverhalten als nahezu inkompressibel abbilden zu können. Alle zeitabhängigen Gleichungen, d.h. (5.32),(5.36),(5.38), werden numerisch mit dem Euler-Rückwärts-Verfahren gelöst.

5.2.3 Parameteridentifikation und Simulation

Um die Aussagekraft der Theorie aus Kapitel 5.2.2 aufzuzeigen, werden nun die Experimente aus Kapitel 5.4.1 simuliert. Dazu werden die konstitutiven Gleichungen im Hinblick auf den uniaxialen Zugversuch reformuliert, was zu einer erheblichen Vereinfachung bei der Anpassung der Modellparameter führt.

Kontinuierlicher Relaxationsversuch

Wie zuvor beschrieben, hat die Netzwerkneubildung bei diesem Versuch keinen Einfluss auf das Ergebnis ($P_{11} = P_{11}^-$), da die Dehnung konstant gehalten wird. Dies erlaubt die Separation der beiden Effekte und führt somit auf eine einfachere Identifikation der zugehörigen Modellparameter. Die zeitabhängige Spannungsfunktion kann niedergeschrieben werden zu

$$P_{11}(t, \lambda_1, \theta) = [1 - q_d(t, \theta)] \cdot P_{11,0}^-(\lambda_1, \theta), \quad (5.39)$$

worin der Ausdruck $P_{11,0}^-(\lambda_1, \theta)$ die Gleichgewichtsspannung des ungealterten Materials bei der gewählten Dehnung von $\lambda_1 = 1 + \varepsilon_1$ und Temperatur θ darstellt. Unter Berücksichtigung isothermer Bedingungen ($\theta = \text{const.}$) ist es möglich, die Evolutionsgleichung für q_d (Gleichung 5.36) analytisch zu lösen

$$q_d(t, \theta) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_d(\theta)}}, \quad (5.40)$$

mit der Funktion $\tau_d(\theta) = \left(\nu_d e^{-\frac{E_d}{R\theta}}\right)^{-1}$, welche ein Maß für die Dauer der chemischen Relaxation des Materials ist, die durch den Netzwerkabbauprozess herbeigeführt wird. Die Vorgehensweise bei der Parameteridentifikation lässt sich in zwei Schritte einteilen:

- Identifikation von $P_{11,0}^-$ und $\tau_d(\theta)$ für jeden kontinuierlichen Langzeitrelaxationsversuch. Wie aus den experimentellen Daten ersichtlich ist, kann $P_{11,0}^-$ nicht direkt bestimmt werden, da sich die Prozesse der physikalischen Relaxation zum Anfang der Versuche mit der chemischen Alterung überlagern. Aus diesem Grund wird $P_{11,0}^-$ als Fitparameter für jede Kurve benutzt.
- Identifikation der Modellparameter E_d und ν_d unter Berücksichtigung der zuvor identifizierten Relaxationszeiten $\tau_d(\theta)$.

ε [%]	$\theta=60^\circ\text{C}$	$\theta=80^\circ\text{C}$	$\theta=100^\circ\text{C}$
20	1.070×10^7	1.095×10^6	1.830×10^5
35	9.962×10^6	1.031×10^6	1.656×10^5
50	9.819×10^6	7.327×10^5	1.625×10^5

Tabelle 5.4: τ_d für die kontinuierlichen Relaxationsversuche

Die identifizierten Werte für τ_d sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Auf den ersten Blick ist es ein wenig überraschend, dass die Relaxationszeiten von der aufgetragenen Dehnung abhängen (niedrigere Relaxationszeiten mit zunehmender Dehnung). Auf der einen Seite könnte man über die experimentelle Streuung der Messdaten nachdenken. Auf der anderen Seite, wenn man die chemischen Prozesse der Alterung berücksichtigt, macht diese Tendenz durchaus einen Sinn. Aufgrund der Dicke der Proben (2.5 mm) kann man erwarten, dass der Diffusionsprozess des Sauerstoffes in den Festkörper hinein einen Einfluss auf das Alterungsverhalten hat. Wenn Zugproben auf große Dehnungen gestreckt werden, verlieren sie aufgrund ihrer inkompressiblen Eigenschaften an Querschnitt. Das führt dazu, dass eine schnellere, homogene Durchalterung des Probenquerschnittes denkbar wäre.

Nichts desto trotz soll in diesem Beitrag ein phänomenologischer Ansatz verwendet werden, der zunächst den reinen temperaturabhängigen Alterungsprozess abbilden kann, es für die Zukunft aber offen lässt, derartige Prozesse (Sauerstoffdiffusion) zu berücksichtigen. Aus diesem Grund wird in den nächsten Schritten die Alterung bei $\varepsilon=20\%$ betrachtet, die mit der Gleichung

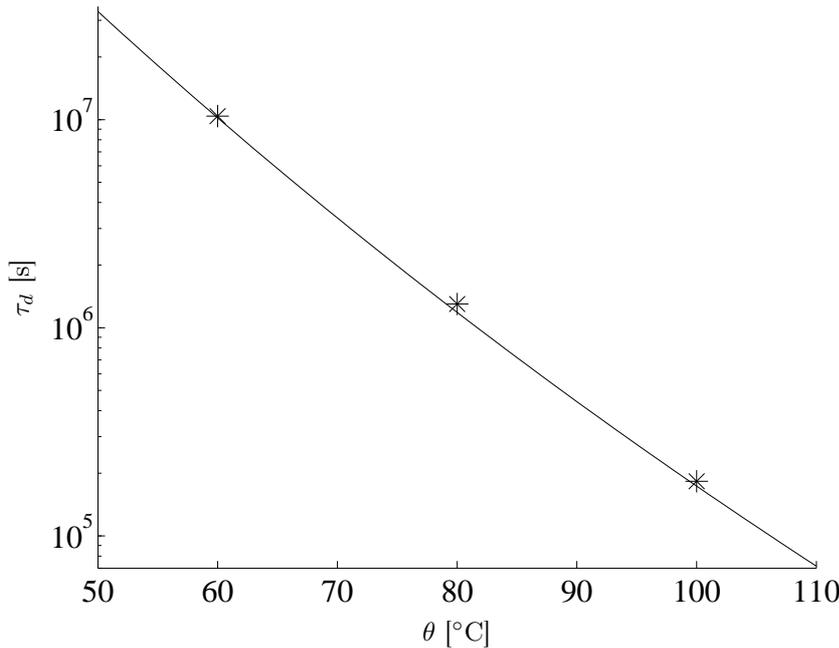
$$\tau_d(\theta) = \left(\nu_d e^{-\frac{E_d}{R\theta}} \right)^{-1} \quad (5.41)$$

beschrieben werden kann. Das Ergebnis für $\tau_d(\theta)$ bei $\varepsilon=20\%$ ist der Abbildung 5.11 zu entnehmen. Ein Blick auf die Modellparameter in Tabelle 5.5 führt zu der Annahme, dass die Parameter ν_d und E_d als unabhängig von der aufgetragenen Dehnung angesehen werden können.

ε [%]	E_d [J mol ⁻¹]	ν_d [s ⁻¹]
20	1.0528×10^5	3.1508×10^9
35	1.0506×10^5	3.1508×10^9
50	1.0451×10^5	3.1508×10^9

Tabelle 5.5: Modellparameter des Netzwerkabbauprozesses

Mit diesen identifizierten Parametern ist es nun möglich, die chemischen Relaxationsversuche bei einer Dehnung von $\varepsilon=20\%$ zu simulieren, siehe Abbildung 5.12. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die experimentellen Daten, während die durchgezogenen Linien die Simulationsergebnisse repräsentieren. Bemerkung: Zur Identifikation der

Abbildung 5.11: τ_d bei einer Dehnung von $\varepsilon = 20\%$

Modellparameter werden nur die markierten Punkte des Experiments verwendet. Da das Modell erstellt worden ist, um die Alterungseigenschaften, die die Gleichgewichtsspannung betreffen, abbilden zu können, werden die viskoelastischen Effekte infolge der physikalischen Relaxation in der Anfangsphase der Versuche bei der Anpassung der Modellparameter nicht berücksichtigt. Zudem wird das Ansteigen der Kurve bei 100°C zum Ende des Versuches ignoriert, da die chemische Schrumpfung nicht Bestandteil der Modellierung ist.

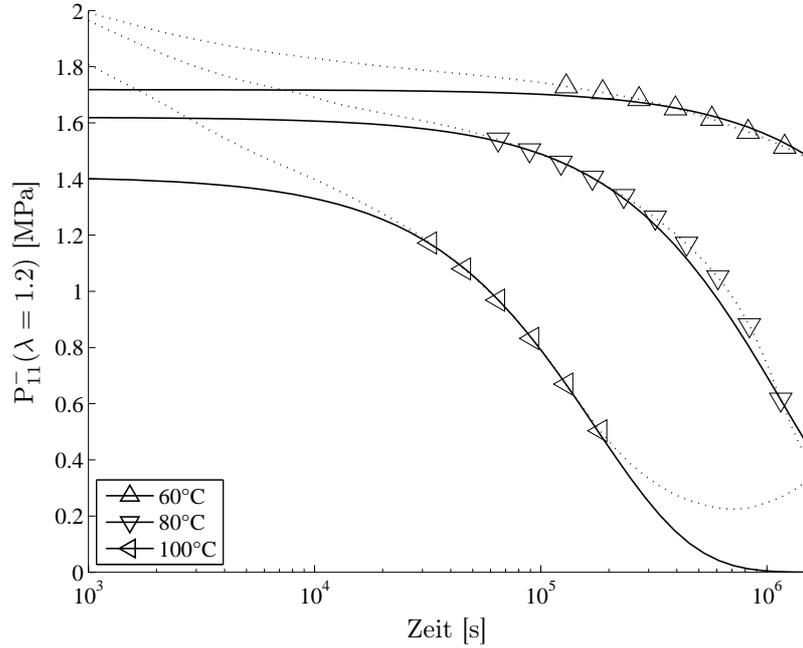
Alles in allem zeigen die Simulationsergebnisse eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Simulationen bei 60°C und 80°C zeigen zwar ein wenig mehr Abweichung als die Simulation bei 100°C , aber wenn man zu Grunde legt, dass lediglich zwei Modellparameter zur Anpassung der Daten verwendet worden sind, ist das Gesamtergebnis sehr zufriedenstellend.

Intermittierende Zugversuche

Auf Basis der ermittelten Parameter für den Netzwerkabbauprozess werden im nächsten Schritt die zugehörigen Parameter des Teilmodells für die Netzwerkneubildung identifiziert.

In ganz ähnlicher Weise zur vorangegangenen Identifikation werden als erstes die chemischen Relaxationszeiten τ_r bestimmt.

Hierzu werden die Daten der Spannung $P_{11}^+(\lambda, d, \theta)$ benötigt, welche nur den Aufbauprozess über die Entwicklung der inneren Variable q_r beschreiben. Der Einfluss des Netzwerkabbauprozesses soll ausgeblendet werden. Dies wird erreicht, in dem die Spannung zu einem gewissen Dehnungsniveau ε_1 (siehe Abbildung 5.10) betrachtet wird und


 Abbildung 5.12: Simulation der kontinuierlichen Relaxationsversuche bei $\varepsilon = 20\%$

man davon den Beitrag des sich abbauenden Netzwerkes abzieht. Es gilt

$$P_{11}^+(\lambda_1, d, \theta) = P_{11}(\lambda_1, d, \theta) - [1 - q_d(d, \theta)] \cdot P_{11,0}^-(\lambda_1), \quad (5.42)$$

wobei die Werte $P_{11,0}^-(\lambda_1)$ direkt aus der Kurve der ungealterten Probe entnommen werden und die Variable q_d unter Zuhilfenahme der Parameter E_d und ν_d berechnet werden, welche im vorangegangenen Schritt identifiziert worden sind. Unter Verwendung der Beziehung

$$P_{11}^+(\lambda_1, d, \theta) = q_r(d, \theta) \cdot P_{11,\infty}^+(\lambda_1) \quad (5.43)$$

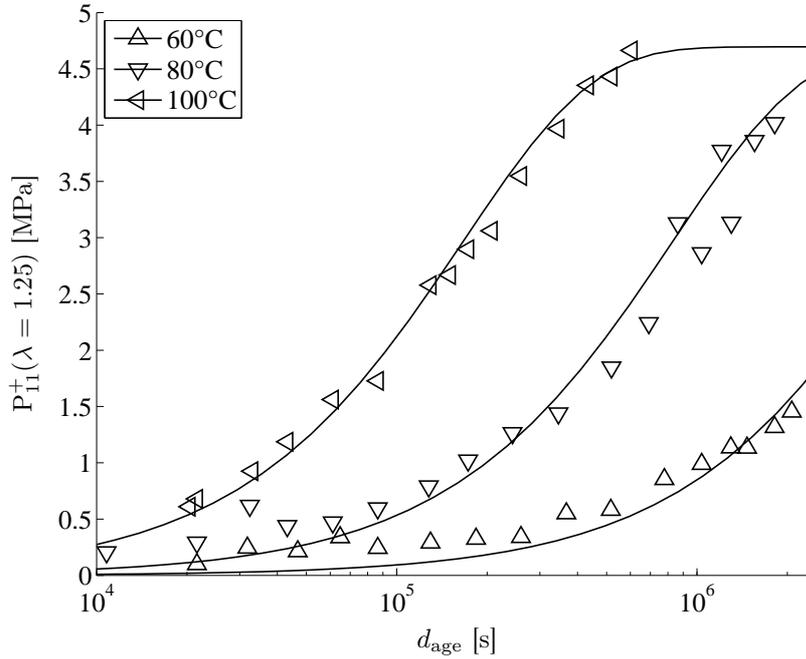
mit

$$q_r(d, \theta) = 1 - e^{-\frac{d}{\tau_r(\theta)}} \quad (5.44)$$

und

$$\tau_r(\theta) = \left(\nu_r e^{-\frac{E_r}{R\theta}} \right)^{-1}, \quad (5.45)$$

wird nahezu die gleiche Vorgehensweise wie in Abschnitt 5.2.3 durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Spannung $P_{11,\infty}^+(\lambda_1)$ des komplett neu aufgebauten, sekundären Netzwerkes ($q_r = 1$) und den Relaxationszeiten $\tau_r(\theta)$ als Fittingparameter, können die Modellparameter E_r und ν_r in einem weiteren Schritt angepasst werden. Abbildung 5.13 zeigt die gemäß (5.42) umgerechneten experimentellen Daten (Dreiecke) für P_{11}^+ und die zugehörigen Simulationen mit den ermittelten Parametern (durchgezogene Linien). Dieses Prozedere wird für verschiedene Streckungen λ_i durchgeführt und führt dazu, dass jeder Satz an Kurven zu einem bestimmten Deformationszustand einen Span-


 Abbildung 5.13: Intermittierende Zugversuche, Spannung bei $\varepsilon_1 = 25\%$, Simulation

nungswert des komplett neu gebildeten Netzwerkes $P_{11,\infty}^+(\lambda_i)$ liefert. Diese Vorgehensweise erlaubt die Konstruktion der Spannungs-Dehnungsbeziehung $P_{11,\infty}^+(\lambda)$, die über ein erweitertes Mooney-Rivlin-Modell mit 5 Parametern angepasst wird. Setzt man weiterhin die Inkompresibilität des Materials voraus, so ergibt sich folgende Spannungs-Dehnungsbeziehung für den uniaxialen Zugversuch:

$$\begin{aligned}
 P_{11,\infty}^+(\lambda) = & d_{10} \frac{\partial I_C}{\partial \lambda} + d_{20} 2(I_C - 3) \frac{\partial I_C}{\partial \lambda} + d_{30} 3(I_C - 3)^2 \frac{\partial I_C}{\partial \lambda} \\
 & + d_{11} \left(\frac{\partial I_C}{\partial \lambda} (II_C - 3) + (I_C - 3) \frac{\partial II_C}{\partial \lambda} \right) + d_{01} \frac{\partial II_C}{\partial \lambda}.
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

Abbildung 5.14 zeigt das Ergebnis dieser Anpassung. Um letztendlich die Spannungs-Dehnungsbeziehungen gealterter Proben zu simulieren, wie sie in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zu finden sind, werden im letzten Schritt die beiden angepassten Mechanismen überlagert:

$$P_{11}(\lambda, d, \theta) = [1 - q_d(d, \theta)] \cdot P_{11,0}^-(\lambda) + q_r(d, \theta) \cdot P_{11,\infty}^+(\lambda). \tag{5.47}$$

Die Tatsache, dass diese Gleichungen im Gegensatz zu den theoretischen Ausführungen aus Abschnitt 5.2.2 eine recht einfache Gestalt aufweisen, liegt darin begründet, dass die Alterung hier in der undeformierten Lage ($\varepsilon = 0$ bzw. $\lambda = 1$) und unter isothermen Bedingungen ($\theta = \text{konst.}$) stattfindet.

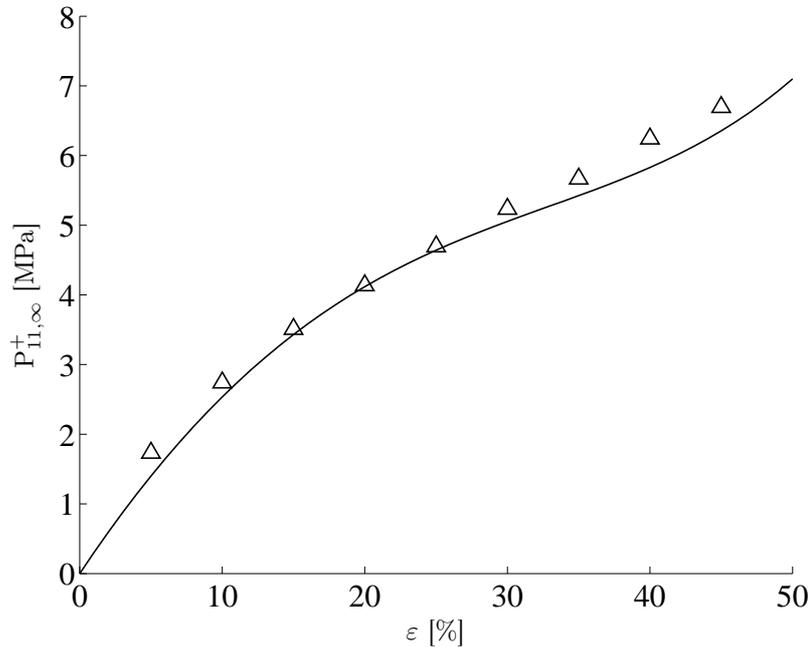


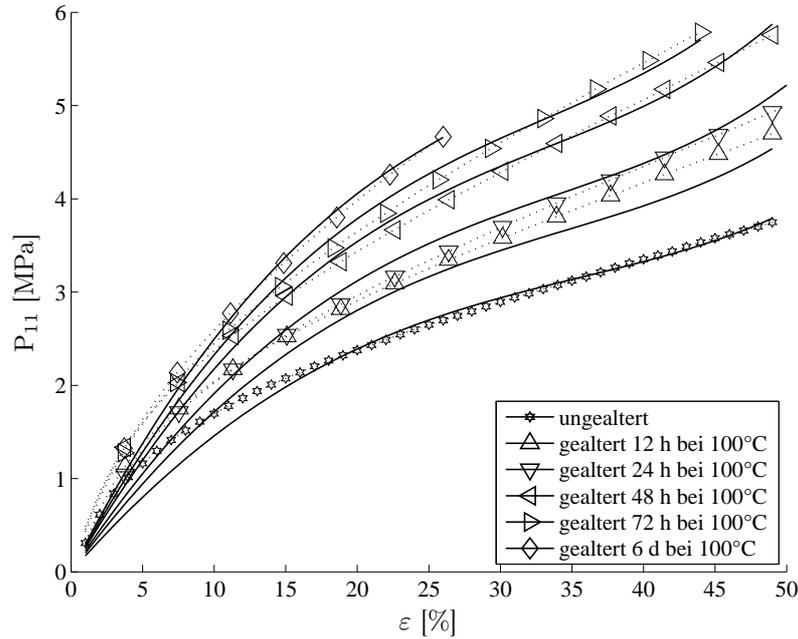
Abbildung 5.14: Spannungs-Dehnungsbeziehung des neu aufgebauten Polymernetzwerkes $P_{11,\infty}^+$

Der Spannungsbeitrag des sich degenerierenden Polymernetzwerkes $P_{11,0}^-(\lambda)$ wird durch Anpassung monotoner Zugversuche der ungealterten Probe durch ein erweitertes Mooney-Rivlin Modell mit den Parametern c_{10} , c_{20} , c_{30} , c_{11} und c_{01} ermöglicht. Dabei wird davon ausgegangen, dass viskoelastische Effekte durch die Wahl der Verzerrungsgeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 0.1\%/s$ vernachlässigt werden können.

Schließlich erhält man die in Tabelle 5.6 gelisteten Modellparameter. Dabei ist zu beachten, dass zwar einige der Mooney-Rivlin Parameter negativ sind, dies jedoch gegen keine physikalischen Gesetze verstößt, da die Spannung monoton mit zunehmender Deformation im betrachteten Deformationsbereich ansteigt.

Die Simulationen der intermittierenden Zugversuche sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die experimentell beobachtete Versteifung des Materials mit dem hier präsentierten Modell in einem guten Verhältnis abgebildet werden kann. Die Qualität der Simulationen für kurze Alterungszeiten bei hohen Temperaturen (12h bei 100°C) sowie bestimmte Zeitintervalle bei niedrigeren Temperaturen lassen noch Raum für Verbesserungen offen. Darüber hinaus zeigen die Simulationen eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei größeren als bei kleineren Deformationen. Nichts desto trotz kann man alles in allem die klare Aussage treffen, dass das vorgestellte Modell sehr gut in der Lage ist, den thermo-oxidativen Alterungsprozess des untersuchten Elastomers abzubilden.

Bei der Beurteilung der Abweichungen zwischen Simulation und Experiment ist es wichtig anzumerken, dass der Alterungsprozess bisher nur in Abhängigkeit der Tempe-

Abbildung 5.15: Simulation intermittierender Zugversuche, $\theta = 100^\circ\text{C}$

ratur modelliert worden ist. Unter Berücksichtigung viskoelastischer Effekte sowie der Diffusionsprozesse, die in die beiden Evolutionsgleichungen für die Variablen q_d und q_r eingehen, lassen sich an verschiedenen Stellen Verbesserungen herbeiführen.

c_{10}	c_{20}	c_{30}	c_{11}	c_{01}	E_d [J mol $^{-1}$]	ν_d [s $^{-1}$]
0.86	-0.47	0.74	-0.73	2.05	1.05×10^5	3.15×10^9
d_{10}	d_{20}	d_{30}	d_{11}	d_{01}	E_r [J mol $^{-1}$]	ν_r [s $^{-1}$]
1.08	-0.46	1.58	-1.77	4.04	7.37×10^4	8.36×10^4

Tabelle 5.6: Kompletter Satz an Modellparametern (c_{ij} und d_{ij} in [MPa])

5.2.4 Zusammenfassung

Das in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellte und erläuterte Verfahren zur Erfassung und Modellierung von thermo-oxidativen Alterungsprozessen in Elastomeren zeigt, dass die gewählten Methoden und Modellansätze die grundlegenden Effekte in geeigneter Weise beschreiben können.

Insbesondere die Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dass sowohl der Netzwerkkabbau- als auch der Netzwerkneubildungsprozess berücksichtigt werden müssen. Obwohl die

5 Modellierung und Simulation

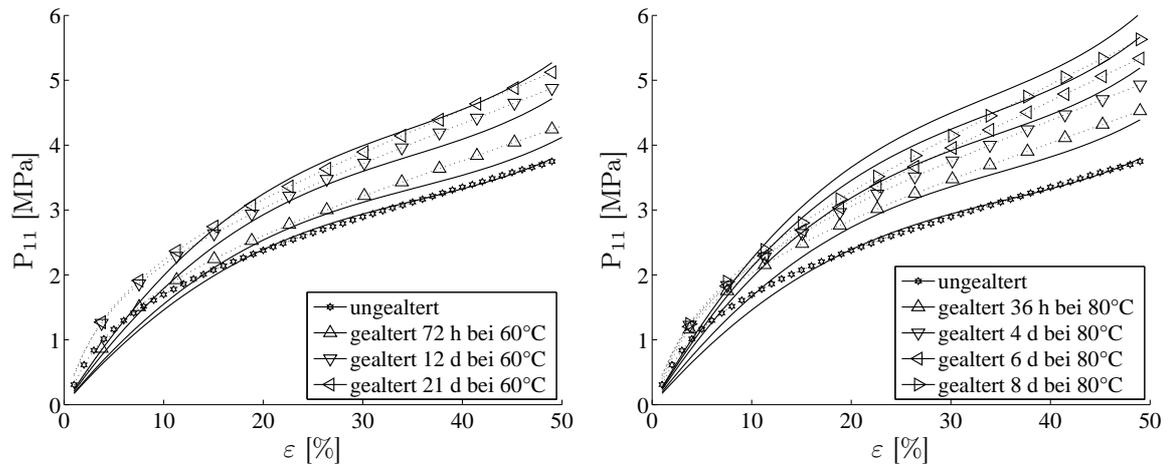


Abbildung 5.16: Simulation intermittierender Zugversuche, $\theta = 60^\circ\text{C}$ (links) und $\theta = 80^\circ\text{C}$ (rechts)

kontinuierliche chemische Spannungsrelaxation eine Erweichung des Materials aufzeigte, wurde in intermittierenden Experimenten beobachtet, dass der Netzwerkneubildungsprozess der dominierende von Beiden ist.

Das in diesem Beitrag vorgestellte Konzept bietet große Chancen für die Entwicklung von High-Tech-Polymerprodukten. Wenn man Elastomerprodukte wie z.B. Reifen und Motorenlager entwickelt, ist es sehr wichtig, sich mit dem Langzeitverhalten dieser Bauteile auszukennen. Eine Änderung der Materialsteifigkeit kann enorme Auswirkungen auf die verschiedensten Eigenschaften im Betrieb haben, wie z.B. das vibroakustische Materialverhalten (Endkopplungswirkung von Elastomerlagern geht verloren) oder auch die Änderung von Eigenfrequenzen. Man kann sich vorstellen, dass alle diese Anforderungen direkt nach der Herstellung erfüllt werden. Chemische Alterungsprozesse im Betrieb können allerdings dazu führen, dass das Produkt nach längerem Gebrauch außerhalb der Spezifikation liegt.

Das theoretische Konzept aus Abschnitt 5.2.2 bietet nicht nur die Möglichkeit, die Lebensdauer von Elastomerprodukten abzuschätzen, es zeigt auch Änderungen der Materialeigenschaften während der Einsatzdauer auf. Dies ermöglicht eine Konzipierung bzw. Optimierung der Materialeigenschaften, so dass diese über längere Zeiträume konstant bleiben.

Nicht zuletzt ist zu betonen, dass das hier vorgestellte Konzept eine Erweiterung um zusätzliche Aspekte der Alterung ermöglicht. Dies liegt in der modularen Struktur des Modells begründet.

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell zur Beschreibung der thermooxidativen Alterung in Elastomeren

In diesem Beitrag geht es um die Modellierung der chemo-thermomechanischen Alterung von Elastomeren. Dieses Alterungsphänomen gehört zu den irreversiblen chemischen Alterungsprozessen. In einen Festkörper diffundiert ein anderes Medium hinein und löst nach einer gewissen Zeit eine chemische Reaktion mit dem Festkörper aus. Dieser Prozess ist bei Bauteilen finiter Dicke inhomogen und kann thermisch aktiviert werden, d.h. eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Beschleunigung des Alterungsprozesses. Aufbauend auf diesen Kenntnissen wird mit Hilfe der Mehrphasenkontinuumsmechanik ein um den Diffusions-Reaktionsprozess erweitertes, thermomechanisch gekoppeltes Materialmodell formuliert, das neben der Viskoelastizität zusätzlich chemische Abbau- und Aufbauprozesse im polymeren Netzwerk über Evolutionsgleichungen beschreiben kann. Die thermomechanische Konsistenz dieses Modells wird unter Zuhilfenahme des Entropieprinzips von Liu-Müller ausgewertet. Der Satz an partiellen Differentialgleichungen, Konstitutivgleichungen und Evolutionsgleichungen wird numerisch als gekoppeltes Mehrfeldproblem mit der Methode der Finiten Elemente gelöst. Die Arbeit schließt mit aussagekräftigen Simulationen von illustrativen Beispielen ab. Die Inhalte des hier vorliegenden Kapitels wurden in [83] veröffentlicht.

5.3.1 Modellierung

Die Ausgangslage lässt sich wie folgt beschreiben: Es liegt ein polymerer Festkörper vor, der nahezu inkompressibel ist. Dieser Festkörper wird dem Medium „Sauerstoff“ ausgesetzt, welcher in den Festkörper hinein diffundiert und sich intermolekular einlagert. Nach einer gewissen Initialisierungszeit beginnt der Sauerstoff mit dem Festkörper zu reagieren.

Aus kontinuumsmechanischer Sicht besteht das Material aus zwei Phasen, einer Festkörperphase und einer Gasphase. Der mikroskopische Aufbau des Gemisches soll nicht betrachtet werden, so dass ein verschmiertes Mehrphasenmodell zur Modellierung angesetzt wird. Dazu werden die Mischungstheorie und das Konzept der Volumenanteile verwendet [179, 180, 128, 17, 184].

Formulierung des Problems

Zur Formulierung des Mehrphasenproblems wird auf die Arbeiten von Hutter [76] sowie die Bücher von Greve [56] und Müller [131] zurückgegriffen. Es wird davon ausgegangen, dass die Dichte des Festkörper-Gasgemisches ungefähr der Dichte des Festkörpers entspricht, da der Sauerstoffanteil als Spurenelement im Festkörper angesehen wird und seine Partialdichte demzufolge vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund ist es für Diffusionsmodelle sinnvoll, neben der Partialmassenbilanz der Gasphase die Massenbilanz, die Impulsbilanz und die Energiebilanz der Mischung zu betrachten, siehe [56, 76].

Bilanzgleichungen des Mehrphasenmodells

Die Massenbilanz der Mischung für inkompressible Materialien folgt über die Dichtekonzanz zu

$$\rho = \rho_0, \frac{d\rho}{dt} = 0 \Rightarrow \operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (5.48)$$

Hierin beschreibt ρ_0 die Dichte des Materials in der Referenzkonfiguration und ρ die entsprechende Dichte in der Momentankonfiguration. Der Ausdruck $\operatorname{div} \mathbf{v}$ beschreibt die Divergenz des Geschwindigkeitsvektors in Eulerscher Darstellung. Die Massenbilanz des Sauerstoffes wird umformuliert in eine Massenbilanz der Sauerstoffkonzentration. Hierzu wird die dimensionslose Sauerstoffkonzentration $c^g = \rho^g/\rho$ eingeführt, in dem die Partialdichte ρ^g des Sauerstoffes mit der im Rahmen dieser Näherung konstanten Dichte ρ der Mischung skaliert wird.

$$\rho \frac{dc^g}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{j}^g - \hat{c}^g = 0 \quad (5.49)$$

Diese Bilanz beschreibt die zeitliche und räumliche Änderung der Sauerstoffkonzentration im Festkörper und stellt eine Reaktions-Diffusionsgleichung dar, wobei der Reaktionsterm dem Ausdruck \hat{c}^g entspricht. Der Diffusionsfluss \mathbf{j}^g wird als Produkt aus der partialen Dichte ρ^g und der Diffusionsgeschwindigkeit \mathbf{d}^g des Gases gebildet. Die Diffusionsgeschwindigkeit \mathbf{d}^g selbst wird als Differenz aus der Partialgeschwindigkeit \mathbf{v}^g der Gasphase und der baryzentrischen Geschwindigkeit \mathbf{v} des Gemisches formuliert, wobei die baryzentrische Geschwindigkeit mit den zuvor getroffenen Annahmen ungefähr der Festkörpergeschwindigkeit entspricht.

$$\mathbf{j}^g = \rho^g \mathbf{d}^g = \rho^g (\mathbf{v}^g - \mathbf{v}) \quad (5.50)$$

Die konstitutiven Beziehungen für die chemische Reaktion \hat{c}^g und die Diffusion \mathbf{j}^g sollen während der Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik bestimmt werden. Als weitere Bilanzen folgen die Impulsbilanz der Mischung

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} - \rho \mathbf{b} = \mathbf{0} \quad (5.51)$$

mit der zeitlichen Änderung der baryzentrischen Geschwindigkeit \mathbf{v} , der Divergenz des Spannungstensors $\boldsymbol{\sigma}$ und den spezifischen Fernwirkungskräften $\rho \mathbf{b}$. Die Bilanz der inneren Energie der Mischung folgt zu

$$\rho \frac{de}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{q} - \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \rho r = 0 \quad (5.52)$$

mit der zeitlichen Änderung der spezifischen inneren Energie e , dem Wärmestromvektor \mathbf{q} , der Spannungsleistung $\boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}$ und der spezifischen Strahlungswärme ρr . Als letzte Bilanz wird die Entropiebilanz der Mischung als Ungleichung formuliert.

$$\rho \frac{ds}{dt} + \operatorname{div} \boldsymbol{\phi}^s - \rho \eta^s = \rho \hat{\eta} \geq 0 \quad (5.53)$$

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

Diese Ungleichung beinhaltet die zeitliche Änderung der Entropie s , den Entropiefluss ϕ^s , die Entropiezufuhr η^s und die Entropieproduktion $\hat{\eta}$.

Als unabhängige Variablen des Materialmodells werden die Sauerstoffkonzentration c^g , das Verzerrungsfeld $\boldsymbol{\varepsilon}$ sowie die Temperatur θ gewählt.

$$\{c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta\} \quad (5.54)$$

Es handelt sich bei dieser Problemstellung somit um ein Mehrfeldproblem mit zwei skalaren Feldern und einem Vektorfeld als unabhängige Variablen. Die abhängigen Variablen, für die konstitutive Beziehungen formuliert werden müssen, lassen sich wie folgt zusammen fassen:

$$\Pi := \{\mathbf{j}^g, \hat{c}^g, \boldsymbol{\sigma}, e, \mathbf{q}, s, \phi^s\} \quad (5.55)$$

Um die Materialtheorie möglichst allgemein zu formulieren, wird von der Äquiprärenzregel Gebrauch gemacht, d.h. dass alle abhängigen Feldgrößen Π von demselben Variablensatz abhängen:

$$\Pi = \hat{\Pi}(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \text{grad } c^g, \text{grad } \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i) \quad (5.56)$$

Neben den unabhängigen Variablen $c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta$, den räumlichen Gradienten der Sauerstoffkonzentration $\text{grad } c^g$ und der Temperatur $\text{grad } \theta$ sind die skalaren, inneren Variablen q_d und q_r sowie die tensorwertige innere Variable $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ eingeführt worden. q_d beschreibt den Netzwerkabbau, q_r den Netzwerkaufbau und mit $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ wird das viskoelastische Materialverhalten abgebildet. Letztere Größe $\boldsymbol{\varepsilon}_i$ kann als inelastische Dehnung eines Maxwell-Elementes interpretiert werden. Die im Folgenden formulierte Theorie lässt aber grundsätzlich beliebig viele, parallel geschaltete Maxwell-Elemente zu. Für die inneren Variablen $q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i$ müssen später Evolutionsgleichungen formuliert werden [60]. Hierzu werden der Äquiprärenzregel folgend zunächst folgende Abhängigkeiten angenommen:

$$\begin{aligned} \dot{q}_d &= \dot{q}_d(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \text{grad } c^g, \text{grad } \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i) \\ \dot{q}_r &= \dot{q}_r(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \text{grad } c^g, \text{grad } \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i) \\ \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i &= \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \text{grad } c^g, \text{grad } \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i) \end{aligned} \quad (5.57)$$

Das Mehrphasenmodell soll nun mit Hilfe der spezifischen freien Helmholtz Energie formuliert werden. Diese wird über die Legendre Transformation eingeführt. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen spezifischer Entropie, innerer Energie, freier Energie und thermodynamischer Temperatur.

$$\Psi = e - \theta s \quad (5.58)$$

Es wird die totale Zeitableitung der freien Helmholtz Energie Ψ gebildet

$$\frac{d\Psi}{dt} = \frac{de}{dt} - \theta \frac{ds}{dt} - s \dot{\theta}, \quad (5.59)$$

und nach Auflösen nach der Entropierate

$$\frac{ds}{dt} = \left(\frac{de}{dt} - \frac{d\Psi}{dt} - s \dot{\theta} \right) \frac{1}{\theta} \quad (5.60)$$

wird das erhaltene Ergebnis in die Entropieungleichung eingesetzt.

$$\frac{\rho}{\theta} \left(\frac{de}{dt} - \frac{d\Psi}{dt} - s\dot{\theta} \right) + \operatorname{div} \boldsymbol{\phi}^s - \rho \eta^s = \rho \hat{\eta} \geq 0 \quad (5.61)$$

Auswertung der Entropieungleichung nach Liu-Müller

Die Auswertung der Entropieungleichung soll nach dem Prinzip von Liu-Müller erfolgen [115, 131], welches folgende Grundannahmen voraussetzt: Sämtliche in der Entropieungleichung auftretenden Größen sind objektiv. Die Entropie s und der Entropiefluss $\boldsymbol{\phi}^s$ hängen vom gleichen Satz an Materialparametern ab, siehe Gleichung (5.55) und (5.56). Die Impulszufuhr $\rho \mathbf{b}$ und Wärmezufuhr ρr sind fest vorgegebene Größen. Der Entropiefluss $\boldsymbol{\phi}^s$ und die Entropiezufuhr η^s werden frei gelassen, wobei die Ungleichung $\rho \hat{\eta} \geq 0$ für alle thermodynamischen Prozesse erfüllt sein muss. Das betrifft neben der Lösung der partiellen Differentialgleichungen auch die Konstitutivgleichungen. Alle Bilanzen werden mit Lagrange-Multiplikatoren versehen und der Entropieungleichung additiv hinzugeführt. Aus rechen-technischen Gründen werden ohne Beschränkung der Allgemeinheit Minuszeichen eingeführt. Die Bilanzen sind Nebenbedingungen, die bei der Entropieauswertung betrachtet werden müssen. Die Lagrange Parameter müssen während der Auswertung bestimmt werden und können allgemein beliebig von den anderen Größen abhängen. Daraus entsteht der folgende Ausdruck für die Entropieungleichung

$$\begin{aligned} & \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{de}{dt} - \frac{d\Psi}{dt} - s\dot{\theta} \right) + \operatorname{div} \boldsymbol{\phi}^s - \rho \eta^s - \Lambda^\rho \operatorname{div} \mathbf{v} \\ & - \Lambda^{c^g} \left(\rho \frac{dc^g}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{j}^g - \hat{c}^g \right) - \boldsymbol{\Lambda}^v \cdot \left(\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} - \rho \mathbf{b} \right) \\ & - \Lambda^e \left(\rho \frac{de}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{q} - \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho r \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (5.62)$$

mit den skalaren bzw. vektoriellen Lagrange-Parametern Λ^ρ , Λ^{c^g} , $\boldsymbol{\Lambda}^v$ und Λ^e . Bevor die totalen räumlichen und zeitlichen Ableitungen der einzelnen Terme dieser Ungleichung gebildet werden, können folgende Vereinfachungen im voraus angewendet werden. Da diese Ungleichung für beliebige Beschleunigungen $\dot{\mathbf{v}}$ erfüllt sein muss, muss der zugehörige Lagrange Parameter verschwinden, d. h. $\boldsymbol{\Lambda}^v = \mathbf{0}$. Ebenso verfährt man mit dem Ausdruck

$$\rho \left(\frac{1}{\theta} - \Lambda^e \right) \frac{de}{dt} \geq 0. \quad (5.63)$$

Auch dieser Teil der Entropieungleichung muss für beliebige positive oder negative zeitliche Änderungen der inneren Energie e erfüllt sein, so dass $\Lambda^e = 1/\theta$ folgt. Damit sind die beiden ersten Lagrange-Parameter bestimmt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Liu-Müller. Die genannten Autoren haben diesen Sachverhalt allerdings über weitaus komplexere Rechnungen nachgewiesen, siehe [130]. $\Lambda^e = 1/\theta$ wird auch

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

Kältefunktion genannt. Die Entropieungleichung nimmt mit den beiden bestimmten Lagrange Parametern die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\rho}{\theta} \frac{d\Psi}{dt} - \frac{\rho}{\theta} s \dot{\theta} + \operatorname{div} \boldsymbol{\phi}^s - \rho \eta^s - \Lambda^p \operatorname{div} \mathbf{v} \\
 & - \Lambda^{c^g} \left(\rho \frac{dc^g}{dt} + \operatorname{div} \mathbf{j}^g - \hat{c}^g \right) \\
 & - \frac{1}{\theta} \operatorname{div} \mathbf{q} + \frac{1}{\theta} \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{1}{\theta} \rho r \geq 0
 \end{aligned} \tag{5.64}$$

Für die Entropiezufuhr folgt durch Auswertung der Ungleichung (5.62) die Bedingung

$$\rho \left(-\eta^s + \frac{r}{\theta} \right) = 0, \tag{5.65}$$

d.h., dass die Entropiezufuhr η^s aus dem Quotienten von Strahlungswärme r und absoluter Temperatur θ bestimmt wird. Mit der Umschreibung des Ausdruckes $\operatorname{div} \mathbf{v} = \mathbf{1} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = 0$, des totalen Differentials der freien Helmholtzschen Energiedichte

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Psi}{dt} &= \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \dot{c}^g + \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi}{\partial \operatorname{grad} c^g} \cdot (\operatorname{grad} c^g) \dot{} \\
 &+ \frac{\partial \Psi}{\partial \operatorname{grad} \theta} \cdot (\operatorname{grad} \theta) \dot{} + \frac{\partial \Psi}{\partial q_d} \dot{q}_d + \frac{\partial \Psi}{\partial q_r} \dot{q}_r + \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i,
 \end{aligned} \tag{5.66}$$

und der Berechnung der Terme $\operatorname{div} \mathbf{j}^g$, $\operatorname{div} \boldsymbol{\phi}^s$ sowie $\operatorname{div} \mathbf{q}$

$$\begin{aligned}
 \operatorname{div}(\bullet) &= \frac{\partial(\bullet)}{\partial c^g} \cdot \operatorname{grad} c^g + \frac{\partial(\bullet)}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} : \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{\varepsilon} + \frac{\partial(\bullet)}{\partial \theta} \cdot \operatorname{grad} \theta \\
 &+ \frac{\partial(\bullet)}{\partial \operatorname{grad} c^g} : \operatorname{grad} \operatorname{grad} c^g + \frac{\partial(\bullet)}{\partial \operatorname{grad} \theta} : \operatorname{grad} \operatorname{grad} \theta \\
 &+ \frac{\partial(\bullet)}{\partial q_d} \cdot \operatorname{grad} q_d + \frac{\partial(\bullet)}{\partial q_r} \cdot \operatorname{grad} q_r + \frac{\partial(\bullet)}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} : \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{\varepsilon}_i
 \end{aligned} \tag{5.67}$$

ergibt sich die Entropieungleichung in der folgenden Form:

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} - \rho \Lambda^{c^g} \right] \dot{c}^g + \left[-\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \Lambda^\rho \mathbf{1} + \frac{1}{\theta} \boldsymbol{\sigma} \right] : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \left[-\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \frac{\rho}{\theta} s \right] \dot{\theta} \\
 & - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \text{grad } c^g} \cdot (\text{grad } c^g) \cdot - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \text{grad } \theta} \cdot (\text{grad } \theta) \cdot \\
 & - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial q_d} \dot{q}_d - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial q_r} \dot{q}_r - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i + \Lambda^{c^g} \hat{c}^g \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial c^g} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial c^g} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial c^g} \right] \cdot \text{grad } c^g + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \right] : \cdot \text{grad } \boldsymbol{\varepsilon} \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \theta} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \theta} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \theta} \right] \cdot \text{grad } \theta + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} \right] : \cdot \text{grad } \boldsymbol{\varepsilon}_i \quad (5.68) \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \text{grad } c^g} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \text{grad } c^g} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad } c^g} \right] : \text{grad grad } c^g \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \text{grad } \theta} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \text{grad } \theta} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad } \theta} \right] : \text{grad grad } \theta \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial q_d} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial q_d} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial q_d} \right] \cdot \text{grad } q_d \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial q_r} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial q_r} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial q_r} \right] \cdot \text{grad } q_r \geq 0
 \end{aligned}$$

Jeder Skalarpunkt zwischen den Termen entspricht der Überschiebung zweier Basisvektoren. Bei zwei bzw. drei Skalarpunkten handelt es sich somit um zweifache und dreifache Überschiebungen. Es gilt nun, diese Ungleichung auszuwerten. Da die Variablen \dot{c}^g , $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$, $\dot{\theta}$, $(\text{grad } c^g) \cdot$, $(\text{grad } \theta) \cdot$, $\text{grad } \boldsymbol{\varepsilon}$, $\text{grad } \boldsymbol{\varepsilon}_i$, $\text{grad grad } c^g$, $\text{grad grad } \theta$, $\text{grad } q_d$, $\text{grad } q_r$ unabhängig vom Variablensatz Π sind, können sie allgemein beliebige Werte annehmen. Um den 2. Hauptsatz der Thermodynamik nicht zu verletzen, müssen die Klammerterme identisch Null gesetzt werden. Es ergibt sich folgender Satz an Gleichungen für die partiellen Ableitungen der spezifischen freien Helmholtz Energie

$$\begin{aligned}
 -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} - \rho \Lambda^{c^g} &= 0 \\
 -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \Lambda^\rho \mathbf{1} + \frac{1}{\theta} \boldsymbol{\sigma} &= \mathbf{0} \\
 -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \frac{\rho}{\theta} s &= 0 \\
 -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \text{grad } c^g} &= \mathbf{0} \\
 -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \text{grad } \theta} &= \mathbf{0}, \quad (5.69)
 \end{aligned}$$

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

und entsprechend für die Ableitung der Flussgrößen:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \phi^s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial \phi^s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial \phi^s}{\partial \text{grad } c^g} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \text{grad } c^g} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad } c^g} &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial \phi^s}{\partial \text{grad } \theta} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \text{grad } \theta} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \text{grad } \theta} &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial \phi^s}{\partial q_d} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial q_d} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial q_d} &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial \phi^s}{\partial q_r} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial q_r} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial q_r} &= \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{5.70}$$

Alle weiteren Terme lassen sich in der Dissipationsrestungleichung wie folgt zusammen fassen:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial q_d} \dot{q}_d - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial q_r} \dot{q}_r - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i + \Lambda^{c^g} \hat{c}^g \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial c^g} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial c^g} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial c^g} \right] \cdot \text{grad } c^g \\
 & + \left[\frac{\partial \phi^s}{\partial \theta} - \Lambda^{c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \theta} - \frac{1}{\theta} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \theta} \right] \cdot \text{grad } \theta \geq 0
 \end{aligned} \tag{5.71}$$

Wertet man die Gleichungen (5.69) aus, so ergibt sich, dass die freie Energiefunktion Ψ nicht von $\text{grad } c^g$, $\boldsymbol{\varepsilon}$ und $\text{grad } \theta$ abhängen darf, d. h. $\Psi = \hat{\Psi}(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i)$. Weiterhin lassen sich folgende Beziehungen herleiten

$$\begin{aligned}
 \Lambda^{c^g} &= -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \\
 \boldsymbol{\sigma} &= \Lambda^p \theta \mathbf{1} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \\
 s &= -\frac{\partial \Psi}{\partial \theta}
 \end{aligned} \tag{5.72}$$

Aus Gleichung (5.72)₁ folgt, dass ebenso der Lagrange-Parameter Λ^{c^g} die Abhängigkeiten $\Lambda^{c^g} = \hat{\Lambda}^{c^g}(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i)$ haben muss. Nun ist es an der Zeit, eine Beziehung zwischen dem Entropiefluss ϕ^s , dem Diffusionsstrom \mathbf{j}^g und dem Wärmestromvektor \mathbf{q} aufzustellen. Dieser Zusammenhang muss sowohl die Gleichungen (5.70) als auch die Restungleichung (5.71) erfüllen. Ein möglicher und sinnvoller Ansatz folgt aus der

Auswertung der Gleichungen (5.70), die wie folgt umformuliert werden können:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] + \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \mathbf{j}^g &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] + \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} \mathbf{j}^g &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial}{\partial \text{grad } c^g} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial}{\partial \text{grad } \theta} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial}{\partial q_d} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] + \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial q_d} \mathbf{j}^g &= \mathbf{0} \\
 \frac{\partial}{\partial q_r} \left[\boldsymbol{\phi}^s - \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \right] + \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial q_r} \mathbf{j}^g &= \mathbf{0}
 \end{aligned} \tag{5.73}$$

Dabei wurde ausgenutzt, dass der Lagrange-Parameter Λ^{c^g} nicht von $\text{grad } c^g$ und $\text{grad } \theta$ abhängt, wohl aber von den anderen Größen. Aus den Gleichungen (5.73) lässt sich für den Entropiefluss $\boldsymbol{\phi}^s$ der Ansatz

$$\boldsymbol{\phi}^s = \Lambda^{c^g} \mathbf{j}^g + \frac{1}{\theta} \mathbf{q} = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \mathbf{j}^g + \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \tag{5.74}$$

motivieren, dessen Abhängigkeiten wie folgt definiert sind:

$$\boldsymbol{\phi}^s = \hat{\boldsymbol{\phi}}^s(c^g, \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, q_d, q_r, \boldsymbol{\varepsilon}_i, \mathbf{j}^g, \mathbf{q}) \tag{5.75}$$

Mit dem Ansatz aus Gleichung (5.74) erhält man für die Gleichungen (5.73) die folgenden Beziehungen:

$$\frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} = 0, \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} = 0, \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial q_d} = 0, \frac{\partial \Lambda^{c^g}}{\partial q_r} = 0 \tag{5.76}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (5.72)₁ lassen sich die Terme aus (5.76) in Abhängigkeit der gemischten, partiellen Ableitungen der Helmholtz Energie umschreiben zu

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \boldsymbol{\varepsilon}} = 0, \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} = 0, \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial q_d} = 0, \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial q_r} = 0. \tag{5.77}$$

Diese Aussagen motivieren den additiven Split der freien Energiefunktion Ψ in einen thermomechanischen Anteil $\Psi_{mech}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_i, \theta, q_d, q_r)$ und in einen chemothermischen Anteil $\Psi_{ct}(c^g, \theta)$.

Nun werden die für die Restgleichung (5.71) benötigten partiellen Ableitungen des Ansatzes aus Gleichung (5.74) gebildet

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \boldsymbol{\phi}^s}{\partial c^g} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial c^g} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (c^g)^2} \mathbf{j}^g - \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial c^g} \right) \\
 \frac{\partial \boldsymbol{\phi}^s}{\partial \theta} &= \frac{1}{\theta^2} \left[\theta \left(\frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \theta} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \theta} \mathbf{j}^g - \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \frac{\partial \mathbf{j}^g}{\partial \theta} \right) - \left(\mathbf{q} - \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \mathbf{j}^g \right) \right]
 \end{aligned} \tag{5.78}$$

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

und anschließend eingesetzt. Unter Verwendung von Gleichung (5.72)₁ und durch Multiplikation mit der absoluten Temperatur θ erhält man für die Restungleichung schließlich den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 & -\rho \frac{\partial \Psi}{\partial q_d} \dot{q}_d - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial q_r} \dot{q}_r - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_i} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_i - \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \dot{c}^g - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (c^g)^2} \mathbf{j}^g \cdot \text{grad } c^g \\
 & + \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \mathbf{j}^g - \mathbf{q} \right) - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \theta} \mathbf{j}^g \right] \cdot \text{grad } \theta \geq 0.
 \end{aligned} \tag{5.79}$$

5.3.2 Ein thermorheologisch motivierter Ansatz für die freie Helmholtz-Energiefunktion

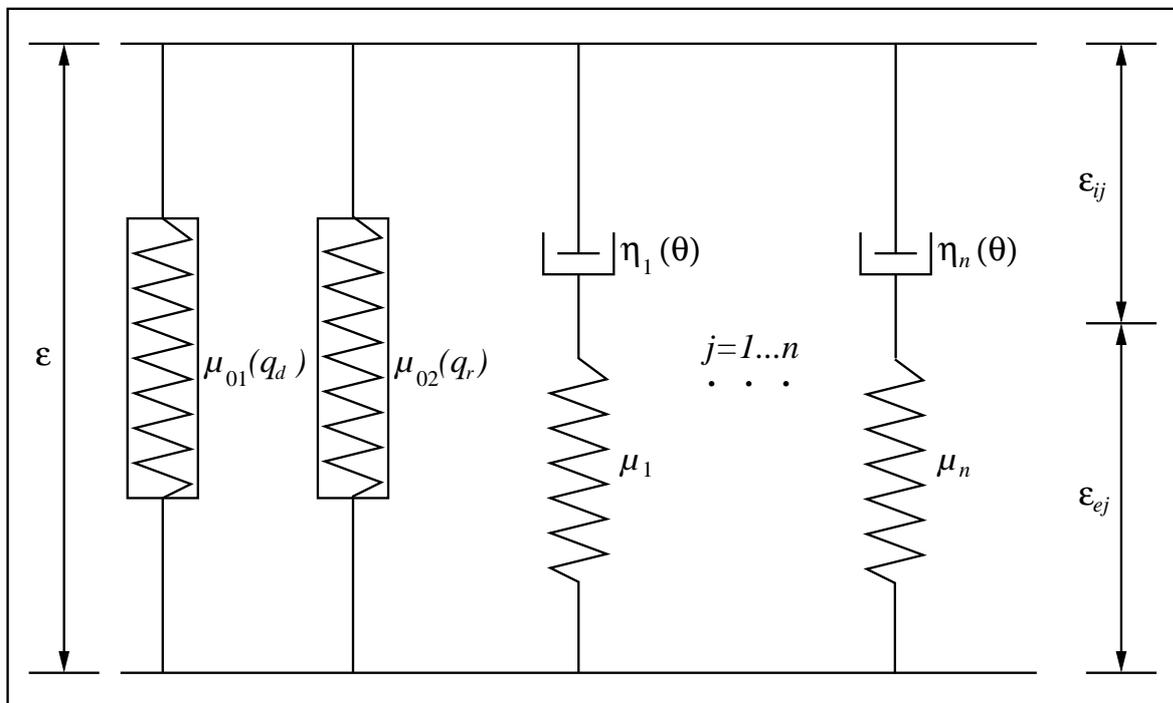


Abbildung 5.17: Ein rheologisches Modell zur Beschreibung von chemischen und physikalischen Alterungseffekten in Abhängigkeit der Temperatur.

Um einen Ansatz für die spezifische freie Helmholtz Energie zu wählen, wird das in Abbildung 5.17 gezeigte rheologische Modell als Motivation eingeführt. Zwei parallele Federn werden parallel zu einer Reihe von Maxwell-Elementen geschaltet. Die Maxwell-Elemente werden dazu benutzt, die temperaturabhängige Viskoelastizität zu erfassen. Da bei Elastomeren die Grundelastizität weitaus stärker ausgeprägt ist als die Geschwindigkeitsabhängigkeit, wird ein möglicher Einfluss der chemischen Alterung auf die Maxwell-Elemente hier nicht betrachtet. Diese Überlegungen stimmen mit experimentellen Befunden von Tobolsky überein [175]. Der chemische Alterungsprozess wird

über die beiden links im Bild befindlichen Federn modelliert. Die erste Feder repräsentiert den Netzwerkabbau, d.h. den Steifigkeitsverlust des Materials in Bezug auf eine gegebene Konfiguration. Dieser wird über die Funktion $\mu_{01}(q_d)$ beschrieben. Das zweite Federelement beschreibt den Netzwerkaufbau in Bezug auf eine gegebene deformierte- oder undeformierte Konfiguration. Diese Steifigkeitszunahme wird über die Abhängigkeit des Schermoduls μ_{02} von der inneren Variable q_r dargestellt. Der viskoelastische Teil des Modells spiegelt die Standardaufspaltung der Verzerrung der Viskoelastizität in elastische Federanteile und inelastische Dämpferanteile wieder. Diese Aufspaltung gilt für jedes Maxwell-Element, $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}_{ej} + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}$. Allgemein setzt sich die Gesamtspannung aus den Teilspannungen der Grundelastizität $\boldsymbol{\sigma}_{eqj}$, denen der Viskoelastizität $\boldsymbol{\sigma}_{neqj}$ und aus dem thermodynamischen Druck zusammen. Letzterer folgt aus der Inkompressibilitätsnebenbedingung (5.72)₂ mit der Definition des thermodynamischen Druckes zu $-p := \Lambda^\rho \theta$.

$$\boldsymbol{\sigma} = -p \mathbf{1} + \sum_{j=1}^2 \boldsymbol{\sigma}_{eqj} + \sum_{j=1}^n \boldsymbol{\sigma}_{neqj}. \quad (5.80)$$

Experimentelle Befunde zeigen [175, 84], dass das chemische Alterungsverhalten bis zu einer Deformation von ca. 200 % nahezu unbeeinflusst von der mechanischen Deformation bleibt. Thermische Volumendehnungen sollen aus Übersichtlichkeitsgründen zunächst vernachlässigt werden, können aber jederzeit in das Modell integriert werden. Für den mechanischen Anteil der freien Energiefunktion wir ein additiver Split in zwei Gleichgewichtsanteile Ψ_{eq}^j und n Nichtgleichgewichtsanteile Ψ_{neq}^j gewählt. Letztere beschreiben das viskoelastische Materialverhalten.

$$\rho \Psi_{mech}(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_i, q_d, q_r) = \sum_{j=1}^2 \rho \Psi_{eq}^j + \sum_{j=1}^n \rho \Psi_{neq}^j \quad (5.81)$$

Dafür wird der Standardansatz

$$\sum_{j=1}^n \rho \Psi_{neq}^j = \sum_{j=1}^n \mu_j \boldsymbol{\varepsilon}_{ej}^D : \boldsymbol{\varepsilon}_{ej}^D \quad (5.82)$$

verwendet, dessen zeitliche Ableitung die Terme

$$\sum_{j=1}^n \rho \dot{\Psi}_{neq}^j = \sum_{j=1}^n 2 \mu_j (\boldsymbol{\varepsilon}^D - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^D) : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D - \sum_{j=1}^n 2 \mu_j (\boldsymbol{\varepsilon}^D - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^D) : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{ij}^D \quad (5.83)$$

ergeben. Es werden an Stelle der vollständigen Verzerrungstensoren deren Deviatoren benutzt. Somit hat das Modell eine volumetrisch-deviatorische Aufspaltung und der Parameter p entspricht dem thermodynamischen Druck, der aus der Zwangsbedingung der Inkompressibilität resultiert. Aus der Annahme der Inkompressibilität folgt weiterhin, dass die Spur der Verzerrungstensoren Null ist, d.h. $\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} = \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}_{ej} = \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = 0$. Aus diesem Grunde entsprechen die deviatorischen Tensoren und ihre zeitlichen Ableitungen den Verzerrungstensoren selbst, d.h. $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D$, $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{ij} = \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{ij}^D$, und die Auswertung des 2.

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

Hauptsatzes der Thermodynamik unter Berücksichtigung der Gleichungen (5.72) und (5.79) kann ohne weitere Umstellungen erfolgen.

Für den Gleichgewichtsanteil der Spannung wird eine additive Aufspaltung in einen Netzwerkbau-Anteil Ψ_{eq1}^- und in einen Netzwerkaufbau-Anteil Ψ_{eq2}^+ vorgeschlagen. Der Netzwerkbau wird über die freie Energiefunktion

$$\rho \Psi_{eq1}^- = \mu_{01}(q_d) \boldsymbol{\varepsilon}^D : \boldsymbol{\varepsilon}^D \quad (5.84)$$

beschrieben, deren zeitliche Ableitung auf den Ausdruck

$$\rho \dot{\Psi}_{eq1}^- = 2 \mu_{01}(q_d) \boldsymbol{\varepsilon}^D : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D + \frac{\partial \mu_{01}(q_d)}{\partial q_d} (\boldsymbol{\varepsilon}^D : \boldsymbol{\varepsilon}^D) \dot{q}_d \quad (5.85)$$

führt. Der Netzwerkaufbau wird über eine Ratenformulierung in Anlehnung an die Modellierungsansätze von Hossain et al. [72, 73], Steinke et al. [172], Lion und Jöhlich [113] gewählt. Dazu muss die zugehörige freie Energie in integraler Form als Geschichtsfunktional aufgestellt werden.

$$\rho \Psi_{eq2}^+(t) = \int_0^t \left(\frac{d}{ds} \mu_{02}(q_r(s)) \right) [\boldsymbol{\varepsilon}^D(t) - \boldsymbol{\varepsilon}^D(s)] : [\boldsymbol{\varepsilon}^D(t) - \boldsymbol{\varepsilon}^D(s)] ds \quad (5.86)$$

Mit der Anwendung der partiellen Integration auf diesen Ausdruck sowie unter Berücksichtigung von $\mu_{02}(0) = 0$ bzw. $q_r(0) = 0$ folgt

$$\rho \Psi_{eq2}^+(t) = \int_0^t 2 \mu_{02}(q_r(s)) [\boldsymbol{\varepsilon}^D(t) - \boldsymbol{\varepsilon}^D(s)] : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D(s) ds. \quad (5.87)$$

Unter Zuhilfenahme der Rechenregel

$$\mathcal{F} = \int_0^t \mathcal{F}(t, s) ds \rightarrow \dot{\mathcal{F}} = \mathcal{F}(t, t) + \int_0^t \frac{d}{dt} \mathcal{F}(t, s) ds \quad (5.88)$$

wird die Zeitableitung von Gleichung (5.87) gebildet zu

$$\rho \dot{\Psi}_{eq2}^+(t) = \int_0^t 2 \mu_{02}(q_r(s)) \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D(s) ds : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D(t). \quad (5.89)$$

Setzt man die erhaltenen Terme in die Entropieungleichung (5.79) und in die Konstitutivbeziehungen (5.72) ein, so ergeben sich die folgenden Spannungs-Dehnungsbeziehungen

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_{eq1} &= 2 \mu_{01}(q_d) \boldsymbol{\varepsilon}^D \\ \boldsymbol{\sigma}_{eq2} &= \int_0^t 2 \mu_{02}(q_r(s)) \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^D(s) ds \\ \boldsymbol{\sigma}_{neq} &= \sum_{j=1}^n 2 \mu_j (\boldsymbol{\varepsilon}^D - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^D) \end{aligned} \quad (5.90)$$

5 Modellierung und Simulation

Die integrale Form von Gleichung (5.90)₂ wird über die zeitliche Differentiation in eine Ratenformulierung umformuliert,

$$\dot{\sigma}_{eq2} = 2 \mu_{02}(q_r(t)) \dot{\epsilon}^D(t), \quad (5.91)$$

so dass gewährleistet ist, dass der Netzwerkaufbau spannungsfrei erfolgen kann. Dieser Ansatz zeigt zudem, dass der Netzwerkaufbau keinen Beitrag zur Dissipationsungleichung beiträgt. Somit verbleiben für die Dissipationsrestungleichung die folgenden, auszuwertenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} & + \frac{\partial \mu_{01}(q_d)}{\partial q_d} (\epsilon^D : \epsilon^D) \dot{q}_d + \sum_{j=1}^n 2 \mu_j (\epsilon^D - \epsilon_{ij}^D) : \dot{\epsilon}_{ij}^D \\ & - \frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \dot{c}^g - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (c^g)^2} \mathbf{j}^g \cdot \text{grad } c^g \\ & + \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \mathbf{j}^g - \mathbf{q} \right) - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \theta} \mathbf{j}^g \right] \cdot \text{grad } \theta \geq 0 \end{aligned} \quad (5.92)$$

Als erstes soll der Netzwerkabbauprozess betrachtet werden. Es ist aus physikalischer Sicht sinnvoll, die folgenden Annahmen für die entsprechende Evolutionsvariable q_d des Netzwerkabbaus zu fordern:

$$\dot{q}_d \geq 0, \quad 0 \leq q_d \leq 1, \quad \frac{\partial \mu_{01}(q_d)}{\partial q_d} \leq 0. \quad (5.93)$$

Diese Forderungen werden durch den einfachen Ansatz

$$\mu_{01}(q_d) = \mu_{01} (1 - q_d), \quad q_d(0) = 0, \quad \mu_{01}(1) = 0 \quad (5.94)$$

erfüllt. Da der Netzwerkabbauprozess sowohl von der Temperatur θ als auch von der Sauerstoffkonzentration c^g im Festkörper abhängt, wird die zugehörige Evolutionsgleichung wie folgt formuliert:

$$\dot{q}_d = \nu_d c^g e^{-\frac{E_d}{R\theta}} (1 - q_d). \quad (5.95)$$

Dabei werden wie in den vorangegangenen Kapiteln die Modellparameter ν_d und E_d sowie die universelle Gaskonstante R eingeführt. Auf eine Deformationsabhängigkeit wurde verzichtet, da diese erst ab ca. 200% auftritt, siehe [175]. Für den Netzwerkabbauprozess, der durch die Evolutionsgleichung für die innere Variable q_r repräsentiert wird, kann in ähnlicher Weise physikalisch argumentiert werden, so dass für diese Variable folgende Bedingungen eingehalten werden müssen

$$\dot{q}_r \geq 0, \quad 0 \leq q_r \leq 1, \quad \frac{\partial \mu_{02}(q_r)}{\partial q_r} \geq 0. \quad (5.96)$$

Diese Bedingungen werden mit dem Ansatz

$$\mu_{02}(q_r) = \mu_{02} q_r, \quad q_r(0) = 0, \quad \mu_{02}(0) = 0 \quad (5.97)$$

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

und der zugehörigen Evolutionsgleichung

$$\dot{q}_r = \nu_r c^g e^{-\frac{E_r}{R\theta}} (1 - q_r) \quad (5.98)$$

sichergestellt, wobei zwei zusätzliche Modellparameter ν_r and E_r eingeführt werden. Auch hier ist neben der Temperaturabhängigkeit die Abhängigkeit des Netzwerkaufbaus von der Sauerstoffkonzentration berücksichtigt worden. Dabei ist anzumerken, dass sowohl in (5.95) als auch in (5.102) lineare Abhängigkeiten von der Sauerstoffkonzentration angenommen werden. Falls experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die Abhängigkeit von c^g eine andere Form hat, so kann das Modell jederzeit modifiziert werden.

Der zweite Term der Restungleichung (5.92)₂ beinhaltet die zu bestimmenden Evolutionsgleichungen für die temperaturabhängigen Dämpfungselemente. Hier wird der übliche Standardansatz für die Evolutionsgleichung der inelastischen Dehnungsrate $\dot{\epsilon}_{ij}$ zu

$$\dot{\epsilon}_{ij}^D = \frac{2\mu_j}{\eta_j(\theta)} (\epsilon^D - \epsilon_{ij}^D), \quad \eta_j(\theta) \geq 0. \quad (5.99)$$

gewählt, wobei mit $\eta_j(\theta)$ eine Viskositätsfunktion eingeführt wird, die positiv sein muss. Für die Temperaturabhängigkeit dieser Funktion wird die so genannte WLF-Gleichung gewählt, die es ermöglicht, das thermoviskoelastische Materialverhalten abzubilden.

$$\eta_j(\theta) = \eta_{0j} e^{-\frac{C_1(\theta - \theta_G)}{C_2 + (\theta - \theta_G)}} \quad (5.100)$$

Hierin beschreibt der Parameter θ_G die Glasübergangstemperatur des Materials, η_{0j} die dazu korrespondierende Viskosität, und $C_1 = 17.5$, $C_2 = 52$ K die Standard-Konstanten der WLF-Gleichung, siehe [54]. Um die Komplexität des Materialmodells in Grenzen zu halten, wird auf eine Abhängigkeit der viskoelastischen Materialeigenschaften vom chemischen Alterungsprozess verzichtet. Eine Erweiterung der Form $\eta_{0j} = \eta_{0j}(q_d, q_r)$ ist jederzeit möglich, falls die Experimente dies aufzeigen werden.

Nach diesen Überlegungen und Auswertungen verbleibt der folgende Ausdruck der Restungleichung

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \hat{c}^g - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (c^g)^2} \mathbf{j}^g \cdot \text{grad } c^g \\ & + \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial c^g} \mathbf{j}^g - \mathbf{q} \right) - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial c^g \partial \theta} \mathbf{j}^g \right] \cdot \text{grad } \theta \geq 0, \end{aligned} \quad (5.101)$$

welcher diskutiert werden soll. Betrachtet man isotherme und sauerstoffgesättigte Proben, dann sind $\text{grad } \theta = \mathbf{0}$ sowie $\text{grad } c^g = \mathbf{0}$. Für die Massenbilanz des Sauerstoffes, Gleichung (5.49), bedeutet dies, dass durch die thermooxidative Alterung einer sauerstoffgesättigten Probe eine Abnahme des Sauerstoffes im Festkörper hervorgerufen wird, da dieser während des Alterungsprozesses verbraucht wird. Die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonzentration, $\partial c^g / \partial t$, ist also negativ. Um dieses auf Grundlage von Gleichung (5.49) modellieren zu können, muss der Reaktionsterm \hat{c}^g negativ sein.

5 Modellierung und Simulation

Um die thermomechanische Konsistenz des Modells nicht zu verletzen, muss in der Restungleichung (5.101) die Ableitung der spezifischen freien Helmholtz Energie nach der Sauerstoffkonzentration positiv oder Null sein, d. h. $\partial\Psi/\partial c^g \geq 0$.

Allgemein ist der chemothermische Anteil der freien Energie eine Funktion der Prozessvariablen c^g und θ , der mit Hilfe von kalorimetrischen Messungen experimentell bestimmt werden kann. An dieser Stelle sollen mögliche Ansätze erörtert werden. Die einfachste Annahme ist, dass die Sauerstoffkonzentration im Festkörper die freie Helmholtz Energie nicht beeinflusst, d. h. $\partial\Psi/\partial c^g = 0$. In diesem Fall ist das Materialmodell thermomechanisch konsistent, wenn man z. B. die folgenden Gleichungen formuliert.

$$\begin{aligned}\hat{c}^g &= -k c^g \\ \mathbf{q} &= -\lambda_\theta \text{grad } \theta \\ \mathbf{j}^g &= -\lambda_{c^g} \text{grad } c^g\end{aligned}\tag{5.102}$$

Der Diffusionsstrom und der Wärmestrom sind dabei entkoppelt und es werden die drei Modellparameter oder Materialfunktionen k , λ_θ und λ_{c^g} eingeführt, die die Reaktionskinetik sowie die Diffusion von Temperatur und Sauerstoff beschreiben und alle größer oder gleich Null sein müssen. Für die Größe k lässt sich auf Basis der von Steinke et al. [171] erzielten experimentellen Ergebnisse ein Ansatz motivieren, bei dem k eine Funktion der Temperatur θ und der inneren Variablen q_d und q_r ist. Es ist zum Einen physikalisch plausibel, dass der Sauerstoffverbrauch eine Funktion der absoluten Temperatur sein muss, da die thermooxidative Alterung bei höheren Temperaturen schneller abläuft, ergo thermisch aktivierbar ist. Zum Anderen weisen die Ergebnisse von Steinke et al. [171] darauf hin, dass der Sauerstoffverbrauch mit der Alterungszeit langsam abnimmt. Wenn der Prozess der Kettenspaltung, ausgedrückt durch die innere Variable q_d , und der des Netzwerkaufbaus, ausgedrückt durch die Variable q_r abgeschlossen ist, dann findet keine Reaktion und damit kein weiterer Sauerstoffverbrauch mehr statt. Diesem Sachverhalt kann man mit der Gleichung

$$k = [\alpha_{10} (1 - q_d) + \alpha_{20} (1 - q_r)] e^{-\frac{\Delta E}{R\theta}}\tag{5.103}$$

gerecht werden. Sind die beiden beschriebenen Alterungsprozesse der Kettenspaltung und der Netzwerkneubildung abgeschlossen, so gilt $q_d = 1$ und $q_r = 1$. Damit folgt $k = 0$ und aus der Diffusions-Reaktions-Gleichung wird eine Diffusionsgleichung. Es kann also noch weiterer Sauerstoff in das Bauteil hinein diffundieren, eine chemische Reaktion wird aber nicht mehr ausgelöst.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den chemothermischen Anteil der freien Energie durch ein Polynom zu beschreiben. Dieses Polynom hat sowohl lineare als auch nichtlineare Terme in der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur.

$$\Psi_{ct} = \alpha c^g + \beta \theta + \gamma \theta c^g + \frac{1}{2} \delta (c^g)^2 + \frac{1}{2} \xi \theta^2 + \frac{1}{2} \phi c^g \theta^2 + \frac{1}{2} \zeta (c^g)^2 \theta + \dots\tag{5.104}$$

Dabei werden eine Reihe von Modellparametern α , β , γ , δ , ξ , ϕ , ζ eingeführt, deren Vorzeichen und Bedeutung während der thermomechanischen Auswertung diskutiert

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

wird. Die Bedingung $\partial\Psi/\partial c^g \geq 0$ führt zunächst auf die Aussage $\alpha, \gamma, \delta, \phi, \zeta \geq 0$. Der Reaktionsterm wird nach Auswertung der Restungleichung wie folgt definiert:

$$\hat{c}^g = -k \left(\alpha + \gamma \theta + \delta c^g + \frac{1}{2} \phi \theta^2 + \zeta c^g \theta \right). \quad (5.105)$$

Aus physikalischer Sicht ist es sinnvoll, dass der Reaktionsprozess eine homogene Funktion der Sauerstoffkonzentration ist, ergo muss $\alpha = 0, \gamma = 0$ und $\phi = 0$ gelten. Für die Materialfunktion k wird wieder der Ansatz aus Gleichung (5.103) verwendet. Durch weitere Auswertung der Restungleichung und unter Berücksichtigung der bereits erhaltenen Ergebnisse kann analog zu (5.102) nun wieder ein Satz von Gleichungen aufgestellt werden, der die thermomechanische Konsistenz des Modells sicherstellt.

$$\begin{aligned} \hat{c}^g &= -k(\theta, q_d, q_r) [\delta c^g + \zeta c^g \theta] \\ \mathbf{q} &= -\lambda_\theta \text{grad } \theta - \lambda_{c^g} [\delta^2 + \zeta \delta \theta] c^g \text{grad } c^g \\ \mathbf{j}^g &= -\lambda_{c^g} [\delta + \zeta \theta] \text{grad } c^g \end{aligned} \quad (5.106)$$

Im Vergleich zu (5.102)₂ ist in der Materialgleichung (5.106)₂ für den Wärmestrom ein zusätzlicher Term enthalten, dessen Richtung durch den negativen Gradienten der Sauerstoffkonzentration bestimmt ist. Im physikalischen Sinne bedeutet dies, dass die Moleküle, die in den Festkörper hinein diffundieren, gleichzeitig Wärme transportieren. Aufgrund des Ansatzes (5.104) für den chemothermischen Anteil der spezifischen freien Energie ist der Diffusionsprozess des Sauerstoffes, ausgedrückt durch Gleichung (5.106)₃, abhängig von der Temperatur. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll der Gleichungssatz (5.106) verwendet werden.

5.3.3 Numerische Umsetzung

Die erhaltenen Gleichungen der letzten Unterkapitel sollen nun als gekoppeltes Mehrfeldproblem in ein Finite Elemente Programm umgesetzt werden. Dazu muss zunächst die Bilanz der inneren Energie, Gleichung (5.52), umformuliert werden. Hierzu wird die Legendre-Transformationsgleichung (5.58) nach der Zeit differenziert und ebenso wie das totale Differential der freien Helmholtz-Energie, Gleichung (5.66), in die Bilanz der inneren Energie eingesetzt. Mit dem Zusammenhang $s = -\partial\Psi/\partial\theta$ und anschließender Differentiation nach der Zeit lässt sich die folgende Gleichung für die materielle Zeitableitung der spezifischen Entropie s herleiten.

$$\dot{s} = \xi \dot{\theta} + \zeta c^g \dot{c}^g \quad (5.107)$$

Nach wenigen Rechenschritten ergibt sich die Bilanzgleichung der inneren Energie zu

$$\begin{aligned} &\text{div } \mathbf{q} + \rho \xi \theta \dot{\theta} + 2 \rho \zeta \theta c^g \dot{c}^g - \rho r \\ &- \sum_{j=1}^n \frac{4 \mu_j}{\eta_j(\theta)} (\boldsymbol{\varepsilon}^D - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^D)^2 - \mu_{01} \boldsymbol{\varepsilon}^D : \boldsymbol{\varepsilon}^D \dot{q}_d = 0, \end{aligned} \quad (5.108)$$

wobei für den Wärmestromvektor \mathbf{q} das Konstitutivgesetz nach Gleichung (5.106)₂ angesetzt wird. Diese Gleichung erlaubt die Berechnung des Temperaturfeldes θ .

Die chemische Feldgleichung in Form der Massenbilanz für die Sauerstoffkonzentration (5.49) wird unter Berücksichtigung des gewählten Ansatzes der freien Energiefunktion und der Konstitutivgleichung für die Reaktionskinetik (5.106)₁ sowie für den Sauerstoffdiffusionsstrom (5.106)₃ wie folgt umgeformt:

$$\rho \dot{c}^g + \operatorname{div} \mathbf{j}^g + k(\theta, q_d, q_r) [\delta c^g + \zeta c^g \theta] = 0 \quad (5.109)$$

Als letzte Feldgleichung fehlt noch die Impulsbilanz, die für quasi-statische Prozesse die folgende Form besitzt:

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0} \quad (5.110)$$

Fernwirkungskräfte werden vernachlässigt und das chemothermisch gekoppelte Konstitutivgesetz ist durch die Gleichungen (5.80) und (5.90) gegeben. Die Inkompressibilitätsnebenbedingung beinhaltet den unbestimmten hydrostatischen Druck p , der aus der Zwangsbedingung der Inkompressibilität resultiert. Um den numerischen Aufwand zu reduzieren, kann man an Stelle des unbestimmten Druckterms einen kompressiblen Erweiterungsterm einführen, mit dem näherungsweise inkompressibles Verhalten beschrieben werden kann. Mit dem volumetrischen Term $K \operatorname{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}) \mathbf{I}$ kann nahezu inkompressibles Materialverhalten simuliert werden, wenn der Kompressionsmodul K etwa vier Zehnerpotenzen höher gewählt wird als die Schermoduln der Grundelastizität und Viskoelastizität. Das Produkt aus dem Kompressionsmodul K und der Spur des Verzerrungstensors $\boldsymbol{\varepsilon}$ entspricht dann dem hydrostatischem Druck p .

Um die Gleichungen in ein Finite-Elemente Programm zu implementieren, müssen diese in die schwache Form überführt werden. Dies geschieht durch eine standardisierte Prozedur: Multiplikation der Gleichungen mit Testfunktionen, Integration über das Volumen und Anwendung des Gauß'schen Integralsatzes. Die detaillierte Beschreibung der Umsetzung von Mehrfeldproblemen kann der interessierte Leser beispielsweise in Kuhl [98] oder bei Bathe [12] nachlesen. Nach mehreren Rechenschritten gelangt man zum schwach formulierten gekoppelten Mehrfeldproblem:

$$\begin{aligned} & \int_B \operatorname{grad} \delta \mathbf{u} : \boldsymbol{\sigma} \, dv = \int_{\Gamma_u} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{t}^* \, da \\ - \int_B \delta c^g [\rho \dot{c}^g + k(\delta + \zeta \theta) c^g] \, dv + \int_B \operatorname{grad} \delta c^g \cdot \mathbf{j}^g \, dv &= \int_{\Gamma_{c^g}} \delta c^g j^* \, da \\ - \int_B \delta \theta [\rho \xi \theta \dot{\theta} + 2 \rho \zeta \theta c^g \dot{c}^g] \, dv + \int_B \operatorname{grad} \delta \theta \cdot \mathbf{q} \, dv & \\ + \int_B \delta \theta \left[\sum_{j=1}^n \frac{4 \mu_j}{\eta_j(\theta)} (\boldsymbol{\varepsilon}^D - \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^D)^2 - \mu_{01} \boldsymbol{\varepsilon}^D : \boldsymbol{\varepsilon}^D \dot{q}_d \right] \, dv &= \int_{\Gamma_\theta} \delta \theta q^* \, da \end{aligned} \quad (5.111)$$

Dabei wurden entsprechend den Feldvariablen \mathbf{u}, θ, c^g die Testfunktionen $\delta \mathbf{u}, \delta \theta, \delta c^g$ verwendet. Die rechte Seite der Gleichungen entspricht den Neumann-Randbedingungen

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

für die jeweiligen Felder. Es können sowohl Dirichlet als auch Neumann-Randbedingungen auf dem Rand Γ vorgeschrieben werden, wobei der folgende mathematische Zusammenhang Gültigkeit besitzt.

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \bar{\mathbf{u}} \quad \text{auf } \Gamma_D^u \quad \text{und} \quad \mathbf{t} = \mathbf{t}^* \quad \text{auf } \Gamma_N^u, \\ \theta &= \theta^* \quad \text{auf } \Gamma_D^\theta \quad \text{und} \quad q = q^* \quad \text{auf } \Gamma_N^\theta, \\ c^g &= c^{g^*} \quad \text{auf } \Gamma_D^{c^g} \quad \text{und} \quad j = j^* \quad \text{auf } \Gamma_N^{c^g}, \end{aligned} \quad (5.112)$$

mit

$$\begin{aligned} \Gamma_D^u \cup \Gamma_N^u &= \Gamma_D^\theta \cup \Gamma_N^\theta = \Gamma_D^{c^g} \cup \Gamma_N^{c^g} = \partial B, \\ \Gamma_D^u \cap \Gamma_N^u &= \Gamma_D^\theta \cap \Gamma_N^\theta = \Gamma_D^{c^g} \cap \Gamma_N^{c^g} = \emptyset. \end{aligned} \quad (5.113)$$

Der Gleichungssatz ist in dieser Form in das Finite Elemente Programm PANDAS [43] implementiert worden und soll nun im nächsten Abschnitt auf zwei verschiedene Problemstellungen angewendet werden.

5.3.4 Simulationen

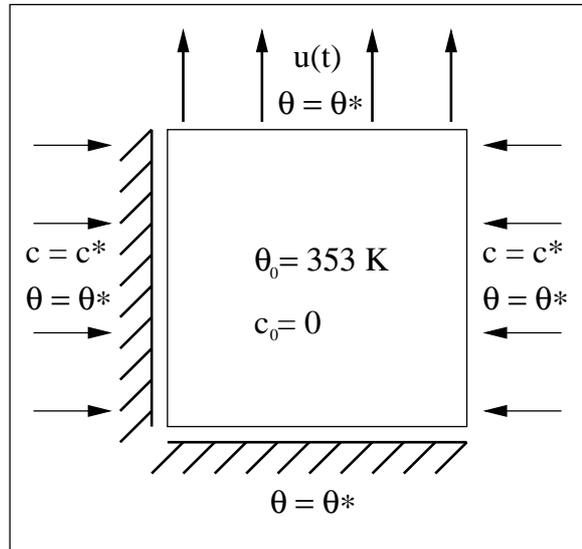


Abbildung 5.18: Anfangsrandwertproblem

Das zugehörige Anfangsrandwertproblem für die erste Simulation entspricht einem alternden und mechanisch belasteten Zugstab mit der Länge von 50 mm und der Breite von 4 mm. Die zugehörigen Randbedingungen können der Abbildung 5.18 entnommen werden. Dieser Zugstab wird auf eine Temperatur von 353 K aufgeheizt und dann isotherm über den Versuchszeitraum gehalten. Im Umgebungsmedium herrscht eine Sauerstoffkonzentration von 1 %, die als Dirichlet-Randbedingung für die Feldvariable

5 Modellierung und Simulation

der Sauerstoffkonzentration in die Rechnung einfließt, d.h. $c^{g^*} = 0.01$. Die Probe selbst beinhaltet zum Zeitpunkt $t = t_0$ keinen Sauerstoff, d.h. $c_0 = 0$. Zudem wird eine Verschiebung in Zugrichtung von 2 % über einen Zeitraum von 200 Stunden aufgebracht. Nach diesen 200 Stunden wird die Verschiebung wieder auf den Wert Null gebracht.

Da die Glasübergangstemperatur des gewählten Elastomers bei 273 K liegt und die Versuchstemperatur bei 353 K, spielen viskoelastische Effekte keine Rolle. Aufgrund der isothermen Verhältnisse muss das Wärmeleitproblem nicht gelöst werden. Das Ma-

K [MPa]	μ_{01} [MPa]	E_d [J/mol]	ν_d [1/s]	α_{10} [kg h/m ⁵]	δ [J/kg]
50,000	5.0	6,000	5.0	0.1	1.0
R [J/mol K]	μ_{02} [MPa]	E_r [J/mol]	ν_r [1/s]	α_{20} [kg h/m ⁵]	θ_G [K]
8.314	5.0	6,000	5.0	0.1	273.0
$\lambda_{c,g}$ [kg h/m ³]	ρ [kg/m ³]	ζ [J/kg K]	ξ [J/kg K ²]	D_E [J/mol]	μ_j, η_{0j}
0.02	920	0.0	1.0	0.0	—

Tabelle 5.7: Modellparameter der durchgeführten Simulationen.

terial wird als quasi-inkompressibel modelliert, die zugehörigen Materialparameter sind der Tabelle 5.7 zu entnehmen. Da es sich in dieser ersten Simulation um eine Substanzprobe im Kleinmaßstab handelt, kann man von einer Sauerstoffsättigung und somit von homogenen Zuständen in der Probe ausgehen. Die Materialparameter der Kettenspaltung und des Netzwerkneuaufbaus sind identisch gewählt worden, d.h. dass das sekundäre, sich spannungsfrei neu bildende Polymernetzwerk die gleiche Steifigkeit besitzt wie das sich abbauende Netzwerk. Die Abbildung 5.19 zeigt den Spannungsverlauf in der Probe über der Zeit t in Stunden und bestätigt die eben genannten Fakten. Anfangs baut sich das primäre Netzwerk um ca. 0.3 MPa von 0.4 MPa auf ca. 0.1 MPa ab. Gleichzeitig baut sich das sekundäre Netzwerk spannungsfrei auf. Nach der Rücknahme der Deformation zum Zeitpunkt $t = 200$ h zeigt die Probe eine Druckspannung von ca. -0.3 MPa, die aus dem sekundären Netzwerk rührt.

In der Anwendungspraxis im Ingenieurwesen will man natürlich gerne Bauteile größerer Dicke untersuchen und simulieren, bei denen der Alterungs- und Diffusionsprozess inhomogen abläuft. Dafür soll ein quaderförmiges Schiffsmotorenlager mit den Abmessungen von 700 mm auf 300 mm betrachtet werden. Dieses Schiffsmotorenlager wird mit einer konstanten Druckdeformation von 15 mm belastet, die beispielsweise aus dem Eigengewicht des Motors resultiert. Es gelten die Materialparameter aus Tabelle 5.7 und es herrschen die gleichen isothermen Bedingungen bei einer Temperatur von 353 K. Die Randbedingungen für die Sauerstoffkonzentration sind die gleichen wie bei der ersten Simulation und der Abbildung 5.18 zu entnehmen. Aufgrund der großen Abmessungen der Probe findet nun ein inhomogener Diffusionsprozess in den Festkörper statt, siehe Abbildung 5.20. Nach einer Zeit von 10 h ist der Sauerstoff nur in die Randschicht des Bauteiles eingedrungen und im Laufe der Zeit diffundiert der Sauerstoff immer tiefer in das Bauteil hinein.

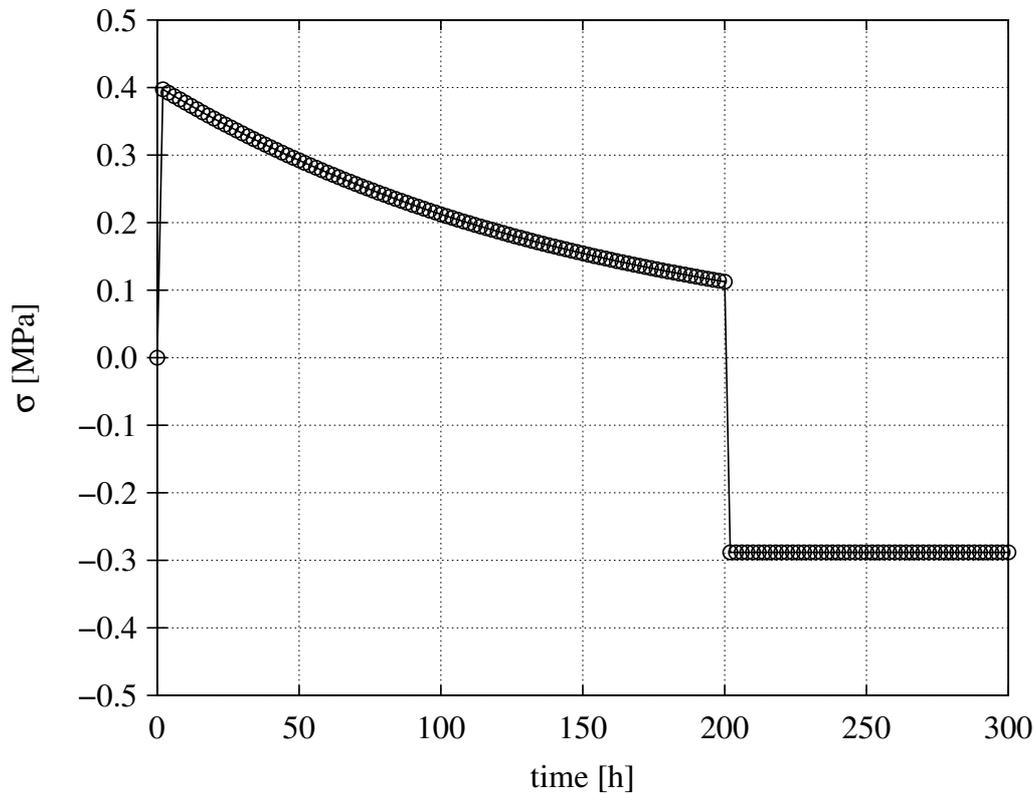


Abbildung 5.19: Spannungsverlauf einer homogen alternden Substanzprobe.

Der Netzwerkabbau im Bauteil findet nach einer gewissen Initialisierungsphase, d.h. zeitversetzt zur Sauerstoffdiffusion, statt und ist durch den Spannungsabfall im Bauteil nach Abbildung 5.21 zu erklären. In den ersten 100 h passiert praktisch nichts im Bauteil, die Spannung liegt konstant bei -0.1 MPa (weiße Bilder). Nach einer Zeit von ca. 500 h findet der Prozess der Kettenspaltung statt, der an die Sauerstoffkonzentration gekoppelt ist und demzufolge auch von außen nach innen in das Bauteil vordringt. Mit der Zeit ist immer weniger Querschnitt vorhanden, der die Vorlast bzw. Deformation tragen kann und nach einer Zeit von ca. 300 h bei einer Temperatur von 353 K verliert das Bauteil jegliche Steifigkeit.

5.3.5 Diskussion und Ausblick

Dieses Kapitel hat sich mit dem chemisch induzierten Alterungsverhalten von Elastomeren beschäftigt. Nach einer ausführlichen Einleitung in den Stand der Forschung wird auf der Grundlage der Mehrphasenkontinuumsmechanik und der Mischungstheorie ein chemo-thermomechanisches Materialmodell formuliert, welches die gekoppelte Sauerstoffdiffusion- und -reaktion in Festkörpern beschreiben kann. Dieses Modell wird thermomechanisch konsistent entwickelt, wobei das von Liu und Müller entwickelte Entropieprinzip [115, 128, 131, 130] zur Anwendung kommt. Die Materialgleichungen

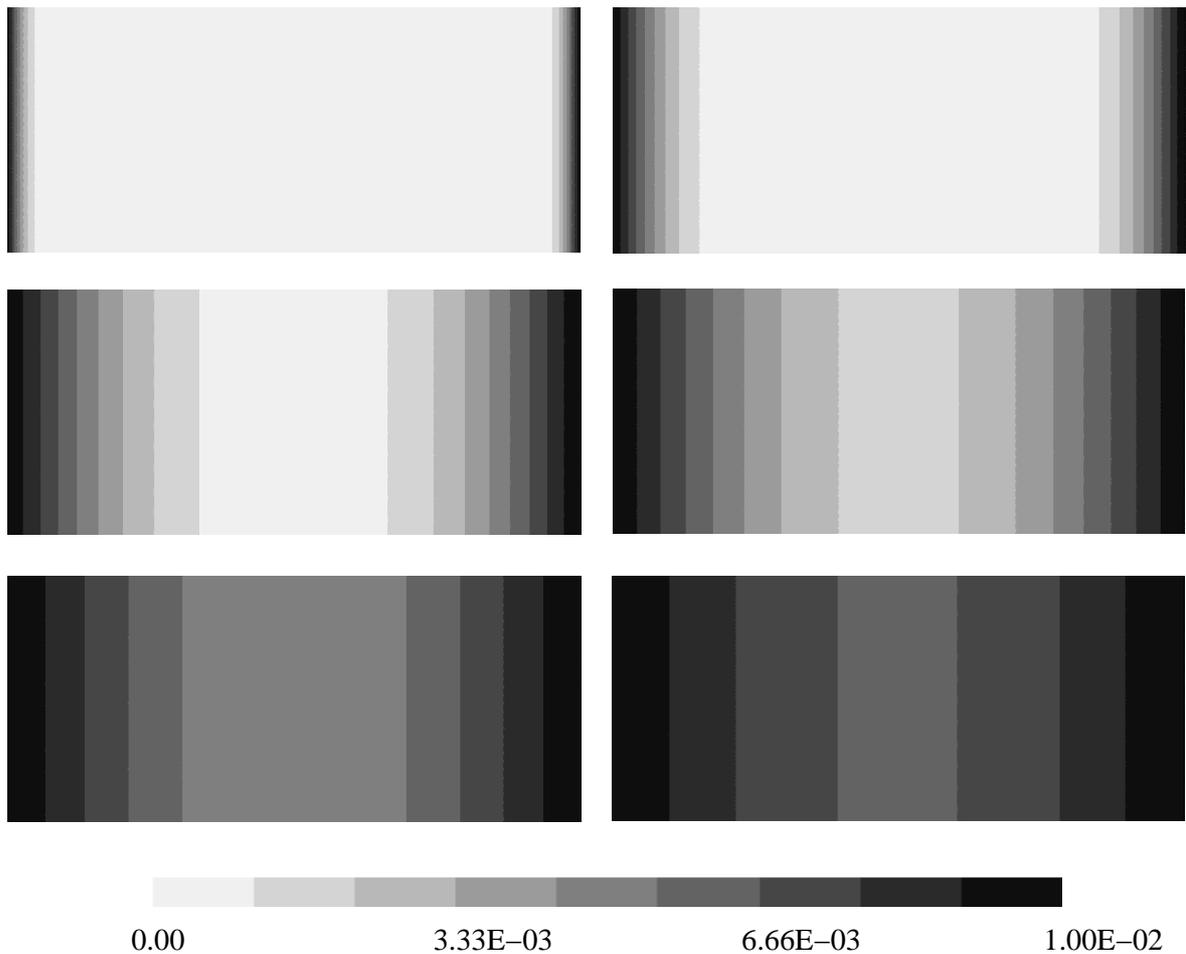


Abbildung 5.20: Sauerstoffkonzentration c^g in dem Bauteil zu den Zeitpunkten 10 h, 100 h, 500 h, 1000 h, 2000 h und 3000 h (von oben links nach unten rechts).

und Evolutionsgleichungen für den Spannungstensor werden anhand eines rheologischen Modells motiviert und aufgestellt. Insbesondere wird der Reaktionsterm, der den Sauerstoffverbrauch im Festkörper beschreibt, an die Kettenspaltung und den Netzwerkeubildungsprozess gekoppelt.

Im Anschluss daran wird der Gleichungssatz als gekoppeltes Mehrfeldproblem in die für die Finite Elemente Methode benötigte schwache Form überführt und in das Forschungsprogramm PANDAS implementiert. Anhand eines physikalisch plausiblen Materialparametersatzes wird die Anwendbarkeit des Modells an zwei ausgewählten Beispielen demonstriert. Zum Einen wird der aus der Literatur bekannte chemische Langzeitrelaxationsversuch von Tobolsky et al. [175] simuliert, siehe Abbildung 5.19. Das Modell beschreibt den Kettenabbau und die Bildung des sekundären Netzwerkes als homogenes, sauerstoffgesättigtes Problem unter isothermen Bedingungen. Die Initialisierungsphase bis zum Eintritt der chemischen Reaktion kann durch die geeignete

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

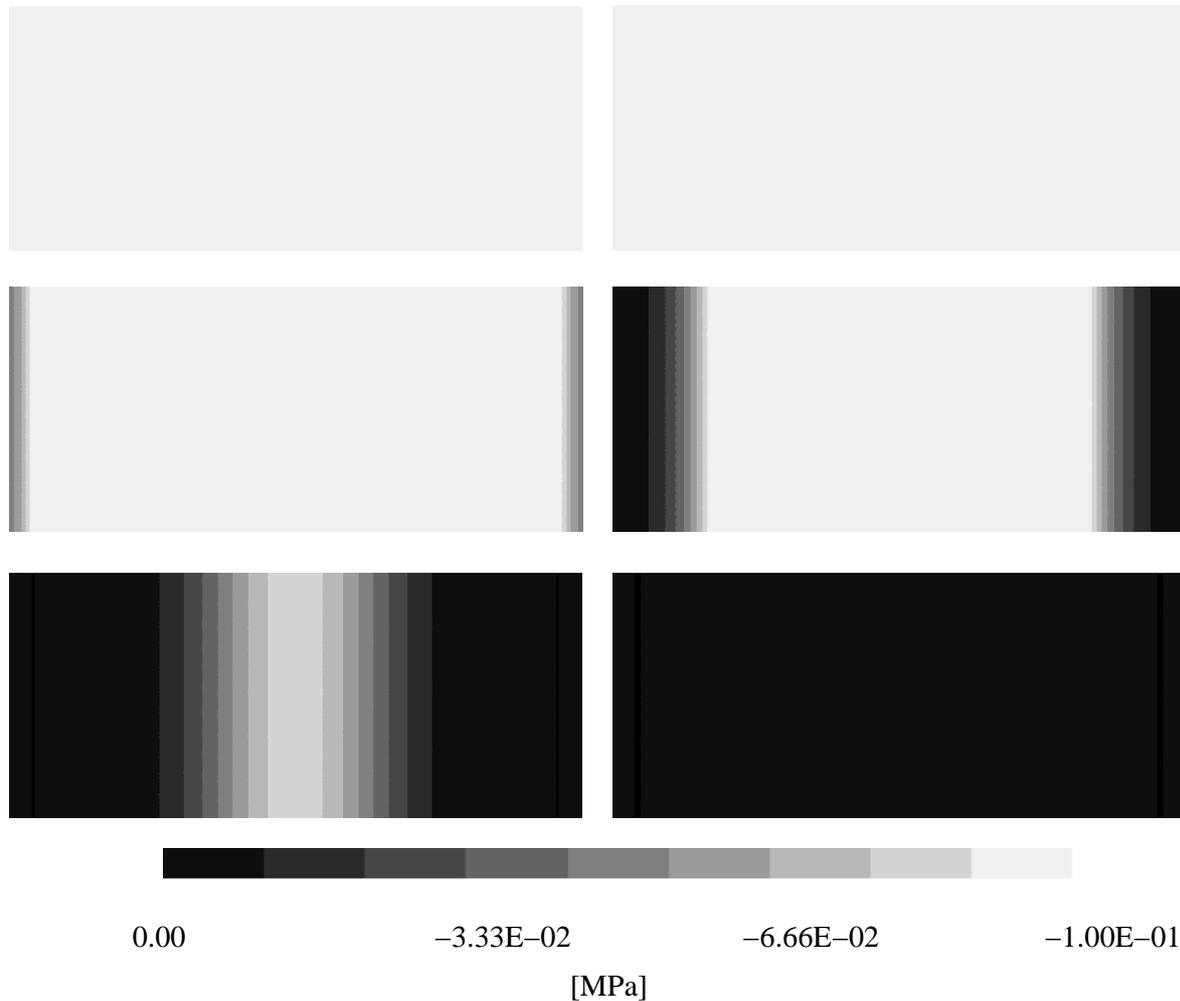


Abbildung 5.21: Spannungsverteilung σ_{22} in dem Bauteil aufgrund des Netzwerkabbaus zu den Zeitpunkten 10 h, 100 h, 500 h, 1000 h, 2000 h und 3000 h (von oben links nach unten rechts).

Wahl der Modellparameter E_d und ν_d an gegebene Versuchsdaten angepasst werden. Zudem ist es möglich, den Netzwerkneubildungsprozess so zu modellieren, dass er auf einer anderen Zeitskala als der Netzwerkabbau stattfindet. Alternativ kann das Modell auch so parametrisiert werden, dass die Intensität der Kettenspaltung von der des Netzwerkabbaus verschieden ist.

Zum Anderen ist die Sauerstoffdiffusion und die damit verbundene Reaktion mit dem Festkörper anhand eines belasteten Gummiblocks finiter Dicke unter isothermen Verhältnissen simuliert worden. Dieses Bauteil wird z. B. durch das Eigengewicht eines Schiffsmotors belastet und erhält somit eine konstante Vordeformation. Anschließend findet über einen Zeitraum von mehreren Monaten der Sauerstoffdiffusionsprozess statt. Die Abbildung 5.20 zeigt den Diffusionsprozess in Abhängigkeit der Zeit, wobei angenommen wird, dass der Festkörper eine maximale Sauerstoffkonzentration von 1 %

des Gesamtvolumens aufnehmen kann. Der Sauerstoff dringt über die Außenflächen in den Festkörper ein. Der Reaktionsprozess beginnt nach einer Initialisierungsphase und ist über die Evolutionsgleichungen an die Kettenspaltung und den Netzwerkneuaufbau gekoppelt, siehe Gleichung (5.103). Mit dem Beginn der Kettenspaltung wird folglich Sauerstoff verbraucht und die Reaktion setzt ein. Die Auswirkungen für die mechanische Steifigkeit des Bauteiles lassen sich der Abbildung 5.21 entnehmen. Zunächst herrschen homogene Spannungsverhältnisse, das Bauteil ist belastet und trägt mit seinem vollen Querschnitt. Nach einer gewissen Alterungszeit und nach Ablauf der Initialisierungsphase zerstört der Sauerstoff die Kettenmoleküle des Polymers. Das hat zur Folge, dass in diesem Teil des Polymerlagers die Spannungen abgebaut werden und nur noch der jungfräuliche Teil des Lagers das Gewicht des Motors aufnehmen kann. Es trägt also nur noch ein Teil des Querschnittes. Dieser Vorgang dauert so lange an, bis sämtliche Ketten zerstört sind, das Lager wird also unbrauchbar. In dem vorliegenden Fall sind die Modellparameter so eingestellt worden, dass das Lager bei einer Temperatur von 353 K und einer Alterungszeit von ca. 3000 Stunden versagt. Die Berechnung des Alterungsverhaltens unter beliebigen Temperaturwechselbeanspruchungen ist problemlos möglich, verlängert allerdings die Rechenzeit. Weitere Simulationen von technisch relevanten Randwertproblemen sind grundsätzlich durchführbar, sollen aber ohne experimentellen Hintergrund an dieser Stelle nicht erfolgen.

Bei kritischer Betrachtung lassen sich zum vorgestellten Ansatz folgende Aussagen tätigen: Das Modell kann weitgehend beliebige Temperatur- und Diffusions-Reaktionsprozesse in Kopplung mit der mechanischen Deformation beschreiben. Dabei liegt der Sauerstoff im Festkörper als Spurenelement vor, der das Volumen des Festkörper-Gasgemisches nur unwesentlich beeinflusst. Falls die anstehenden experimentellen Untersuchungen es erfordern, muss das Modell um entsprechende Phasen erweitert werden. Beispielsweise sollte bei der Lagerung der Proben in Seewasser neben der Sauerstoffdiffusion auch die chemisch induzierte Quellung, die durch die fluide Phase hervorgerufen wird, berücksichtigt werden. Ein weiterer zu untersuchender Arbeitspunkt betrifft die stark unterschiedlichen Zeitskalen des Modells. Falls isotherme Verhältnisse herrschen und die Temperatur hinreichend groß ist, braucht lediglich das chemo-mechanische Problem gelöst werden. Die Zeitskala liegt hier zwischen Tagen und Monaten, so dass die Zeitschrittweite entsprechend groß gewählt werden kann. Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich der Glasübergangstemperatur spielen allerdings viskoelastische Effekte eine große Rolle. Das Modell ist so konzipiert, dass auch die Viskoelastizität modelliert werden kann. Eine Kopplung zwischen Viskoelastizität und Alterung ist allerdings aufgrund mangelnder experimenteller Hinweise bis jetzt nicht berücksichtigt worden, da die Viskoelastizität im Gegensatz zur thermooxidativen Alterung auf Zeitskalen zwischen Sekunden bis Stunden abläuft. Das hat simulationstechnisch die Folge, dass die Zeitschrittweite bei viskoelastischen Problemen genauso wie bei Temperaturproblemen dementsprechend kleiner zu wählen ist. Das Resultat wäre bei simultaner Lösung beider Probleme eine deutliche Verlängerung der Simulationszeit. Hier sollen in der nahen Zukunft Untersuchungen und Lösungsvorschläge erarbeitet werden, um zeitintensive Berechnungen möglichst zu vermeiden.

5.3 Ein chemo-thermomechanisch gekoppeltes Mehrphasenmodell

Das hier vorliegende Modellierungskonzept soll in den kommenden Jahren experimentell abgesichert werden. Dazu werden die Modellannahmen zu konkretisieren und die eingeführten Materialparameter anzupassen sein.

5.4 Ein thermomechanisch gekoppeltes Modell zur Beschreibung der dissipativen Erwärmung von Elastomeren

Das an dieser Stelle zu entwickelnde Modell soll für viskoelastische Werkstoffe eingesetzt werden, die großen Deformationen unterliegen und sich bei Wechselbelastungen infolge der dissipierten Energie erwärmen. Demzufolge wird das Modell so gekoppelt, dass diese in Wärme umgewandelte Energie die Wärmeleitungsgleichung in Form des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik beeinflusst. Zur Formulierung thermomechanisch konsistenter Materialmodelle wird die Clausius-Duhem Ungleichung ausgewertet, nachdem ein meist experimentell motivierter Ansatz für die freie, spezifische Helmholtz Energie gewählt worden ist, siehe z.B. [60]. In vielen Anwendungen spielt der Einfluss der Temperatur und insbesondere der der dissipativen Erwärmung nur eine untergeordnete Rolle und wird bei der Modellierung vernachlässigt. Andererseits gibt es durchaus Anwendungen, in denen die Temperatur und dissipative Erwärmung eine wichtige Rolle spielt. In den Arbeiten von Lion [105] und Dippel [37] werden zum Beispiel Temperatureffekte experimentell gemessen und untersucht, die sich infolge dissipativer Erwärmung ergeben.

In Lagerbauteilen von Kraftfahrzeugen haben temperaturinduzierte Effekte enormen Einfluss auf das mechanische Verhalten und spielen eine entscheidende Rolle bei der sich ergebenden Lebensdauer bzw. Einsatzdauer. Der typische Temperaturbereich, der für Kraftfahrzeuge relevant ist, liegt im Bereich von -20°C im Winter bis hin zu über 100°C in der direkten Umgebung des Motors. Auch große dynamische Amplituden und höhere Frequenzen können eine Erwärmung von Lagern bis zu einer Temperatur von über 80°C hervorrufen und die Einsatz- und Lebensdauer damit maßgebend beeinflussen. Fundamentale Aspekte in Bezug auf die dissipative Erwärmung werden in den Arbeiten von Lin [102, 103] diskutiert. Temperaturabhängige elastische und viskoelastische Modellierungsansätze sind z. B. in den Arbeiten von Chadwick [23], Lion [106], Cho [24], Khan [91], Dippel [37], Reese [150], Xu [185], Anand [5] oder Rodas [159] zu finden. Nichts desto trotz gibt es noch viele offene Fragen, die in Zukunft geklärt werden sollen.

Hier soll dieser Beitrag ansetzen. Im nächsten Abschnitt wird die dissipative Erwärmung von Elastomeren anhand einiger weniger Beispiele experimentell beleuchtet. Darauf aufbauend wird ein thermomechanisch gekoppeltes Materialmodell motiviert und entwickelt, welches die experimentell beobachteten Effekte qualitativ abbilden kann. Aussagekräftige Simulationsbeispiele und eine abschließende Diskussion runden den Beitrag ab.

5.4.1 Experimentelle Motivation

Da der Fokus dieser Betrachtung in der Entwicklung eines neuen, konsistenten Materialmodells für die dissipative Erwärmung von gefüllten, thermoviskoelastischen Elas-

tomeren liegt, sollen nur ein paar wenige Experimente aufgeführt werden. Zu weiteren Vertiefung wird auf die Arbeiten von Lion [105], Khan [91], Jöhlitz [85] oder Dippel [37] und die darin befindlichen Zitierungen verwiesen.

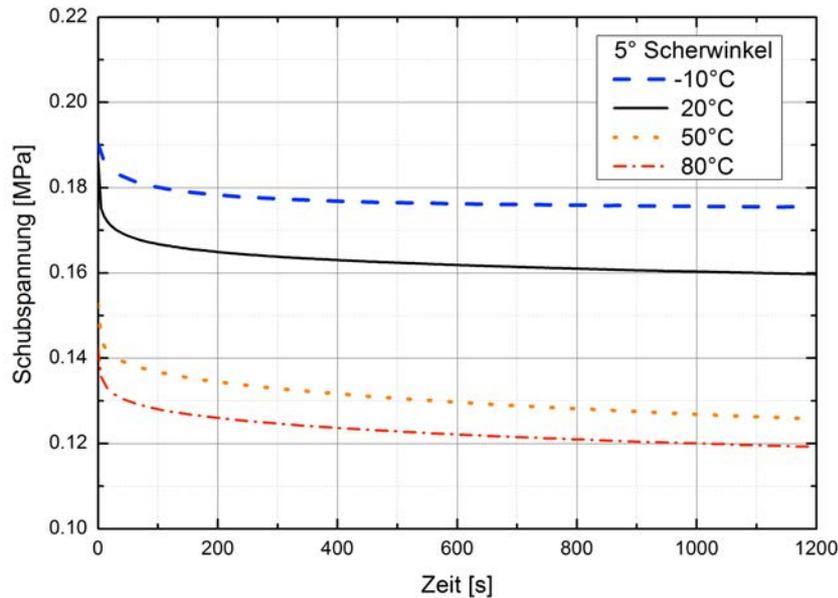


Abbildung 5.22: Relaxationsscherversuche unter einem Scherwinkel von 5° bei konstanten Temperaturen; je höher die Temperatur, desto schneller die Spannungsrelaxation

Das untersuchte Elastomer kommt aus der Fahrzeugindustrie und wird für Lagerbuchsen eingesetzt. Es handelt sich um einen rußgefüllten Naturkautschuk mit einer Shore-A Härte von 60 und einem Rußfüllergehalt von 50 phr. Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Materialeigenschaften werden zunächst Relaxationsversuche unter einem konstanten Scherwinkel von 5° durchgeführt. Die Experimente werden bei verschiedenen konstanten Temperaturen von -10°C , 20°C , 50°C und 80°C durchgeführt. Die gewählten Temperaturen befinden sich alle weit über der Glasübergangstemperatur und die Haltezeiten werden mit 1200 s angesetzt. Die aus den Experimenten hervorgehenden Relaxationskurven aus Abbildung 5.22 zeigen, dass das Relaxationsverhalten im betrachteten Zeitintervall mit zunehmender Temperatur ausgeprägter bzw. schneller verläuft. Um diesen Effekt im Rahmen der Thermoviskoelastizität zu interpretieren, wird die im Vergleich zur Viskoelastizität nur schwach ausgeprägte Entropieelastizität des Elastomers, die eine lineare Temperaturabhängigkeit liefert, vernachlässigt. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Spannung im Versuch zur höchsten Temperatur bei 80°C nach 1200 s nahezu ihren Gleichgewichtswert angenommen hat. Die Konsequenz aus diesen getroffenen Annahmen führt dazu, dass die entropieelastische Gleichgewichtsspannung bei -10°C nur ungefähr $(273.15\text{ K} - 10\text{ K}) / (273.15\text{ K} + 80\text{ K}) \approx 0.75$ von dem Wert bei 80°C ausmacht, was auf einen absoluten Wert von 0.09 MPa führt. Diese Abschätzung rechtfertigt die Vorgehensweise, die Temperaturabhängig-

keit des Elastomers der Nichtgleichgewichtsspannung zuzuordnen. Eine Nichtberücksichtigung der Temperaturabhängigkeit würde allerdings eine zu starke Vereinfachung bedeuten.

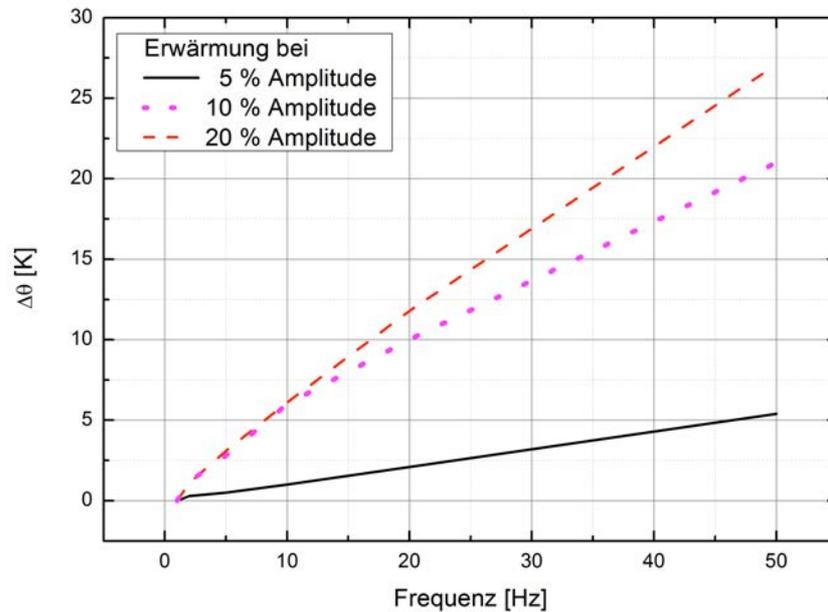


Abbildung 5.23: Eigenerwärmung bei dynamischen Zugversuchen mit verschiedenen Frequenzen und Amplituden von 5, 10 and 20%; erwärmte Oberflächentemperatur in Relation zur Starttemperatur von 23°C

Eine andere wichtige Fragestellung betrifft die Ursache der Proben temperatur. Im Gleichgewichtszustand liegt der Haupteinfluss bei der Temperatur des umgebenden Mediums, z.B. heiße Luft oder ein kühlendes Fluid. Wenn sich die externe Temperatur nicht ändert und die mechanischen Prozesse quasi-statisch ablaufen, wird die Probe im isothermen Zustand bleiben. Falls aber die Belastungsprozesse hinreichend schnell oder die Randbedingungen der Probe bzw. des Bauteiles adiabatisch sind und sich das Material entropieelastisch verhält und thermische Expansionen zeigt, so lässt sich der so genannte Gough-Joule Effekt beobachten (siehe [178]). In diesem Fall ist die Proben temperatur eine eindeutige Funktion der Deformation, die sich reversibel verhält. Ist das Elastomer zudem gefüllt, dann zeigt es außerdem viskoelastische Dissipationseffekte, die bei dynamischer Belastung zu einer ausgeprägten Selbsterwärmung in Abhängigkeit der Frequenz und der Amplitude führen. Generell wird davon ausgegangen, dass sich alle genannten Effekte überlagern. In Abbildung 5.23 sind experimentelle Studien zur Eigenerwärmung einer Standard S2-Zugprobe mit einem Querschnitt von 4 mm x 2 mm zu finden. Aufgetragen ist die Veränderung der Oberflächentemperatur als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Anregungsamplituden. Dabei wird die Oberflächentemperatur mit einer Infrarot-Wärmebildkamera gemessen und es wird so lange gewartet, bis sich ein stationärer Wert einstellt. Die Dehnungsamplitude variiert zwischen den Werten von 5% und 20%, wobei die statische Vordeformation mit 30% angesetzt wird.

Anhand dieser Daten ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss des Temperaturanstieges nicht vernachlässigbar ist und mit steigender Frequenz und Amplitude ein immer ausgeprägteres Verhalten aufweist.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Befunde lässt sich schlussfolgern, dass eine dynamische, lang andauernde Last eine signifikante Selbsterwärmung bei Elastomeren hervorruft, die wiederum ihre mechanischen Eigenschaften ändert. Es ist offensichtlich, dass die Formulierung eines beidseitig gekoppelten, thermomechanischen Materialmodells von Nöten ist.

5.4.2 Kinematik

Aus kinematischer Sicht wird zur Beschreibung des thermoviskoelastischen Materialverhaltens ein zweifacher multiplikativer Split des Deformationsgradienten \mathbf{F} durchgeführt. Zum Einen erfolgt eine Aufteilung in einen volumetrischen Anteil $\bar{\mathbf{F}}$ und einen isochoren Anteil $\hat{\mathbf{F}}$. Zum Anderen wird der isochore Deformationsgradient $\hat{\mathbf{F}}$ in einen isochoren elastischen Anteil $\hat{\mathbf{F}}_e$ und einen isochoren inelastischen Anteil $\hat{\mathbf{F}}_i$ aufgeteilt.

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \hat{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}} \\ \hat{\mathbf{F}} &= \hat{\mathbf{F}}_e \cdot \hat{\mathbf{F}}_i \\ \mathbf{F} &= \hat{\mathbf{F}}_e \cdot \hat{\mathbf{F}}_i \cdot \bar{\mathbf{F}}\end{aligned}\tag{5.114}$$

Dabei ist der volumetrische Anteil von \mathbf{F} über

$$\bar{\mathbf{F}} = J^{\frac{1}{3}} \mathbf{I}\tag{5.115}$$

und der isochore Anteil durch

$$\hat{\mathbf{F}} = J^{-\frac{1}{3}} \mathbf{F}\tag{5.116}$$

definiert. $\varepsilon_v = J - 1 = \det \mathbf{F} - 1$ beschreibt die Volumendehnung, wobei für den isochoren Anteil $\det \hat{\mathbf{F}} = 1$ gilt. Als Verzerrungsmaße der Referenzkonfiguration werden der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{C} sowie der Green-Lagrange Verzerrungstensor \mathbf{E} eingeführt.

$$\begin{aligned}\mathbf{C} &= \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \\ \mathbf{E} &= \frac{1}{2} (\mathbf{C} - \mathbf{I})\end{aligned}\tag{5.117}$$

Auf der aktuellen Konfiguration operieren der linke Cauchy-Green Deformationstensor \mathbf{B} sowie der Euler-Almansische Verzerrungstensor \mathbf{A} .

$$\begin{aligned}\mathbf{B} &= \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \\ \mathbf{A} &= \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1})\end{aligned}\tag{5.118}$$

Zwischen den beiden Konfigurationen lassen sich die Tensoren \mathbf{E} und \mathbf{A} durch die Operationen push forward und pull back ineinander überführen.

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1} \\ \mathbf{E} &= \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}\end{aligned}\tag{5.119}$$

Der multiplikative Split des Deformationsgradienten impliziert die Einführung von so genannten fiktiven Zwischenkonfigurationen. Der volumetrisch-isochore Split motiviert die isochor-volumetrische Zwischenkonfiguration IVZK, der elastisch-inelastische Split des isochoren Deformationsgradienten eine weitere, elastisch-inelastische Zwischenkonfiguration EIZK. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes soll die Abbildung 5.24 dienen.

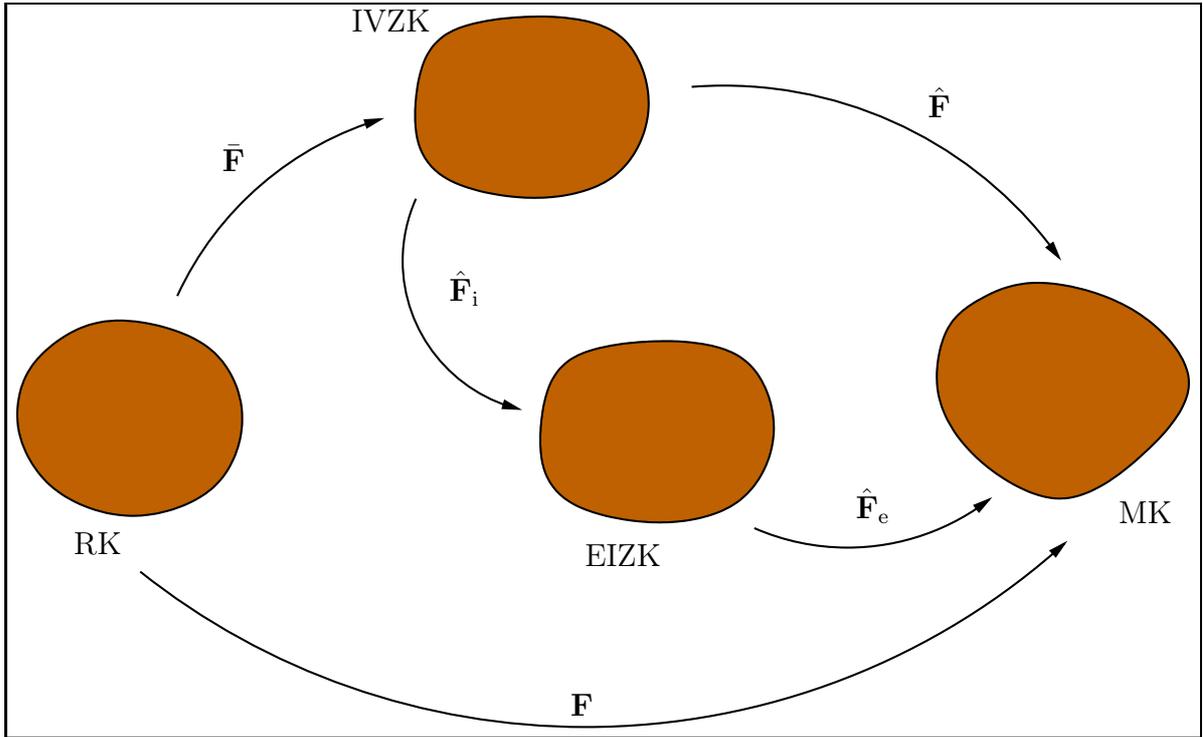


Abbildung 5.24: Multiplikativer Split des Deformationsgradienten und Einführung von Zwischenkonfigurationen

Auf der isochor-volumetrischen Zwischenkonfiguration IVZK entsteht durch den volumetrischen push forward des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors \mathbf{E} ein neuer Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}_{IV}$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{\Gamma}_{IV} &= \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} = \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \frac{1}{2} (\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I}) \bar{\mathbf{F}}^{-1} \\
 &= \frac{1}{2} J^{-\frac{2}{3}} (\mathbf{C} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{C}} - \mathbf{I}) + \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \bar{\mathbf{B}}^{-1}) \\
 &= \hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} + \bar{\mathbf{\Gamma}}_{IV} .
 \end{aligned} \tag{5.120}$$

Somit kann der auf der IVZK entstandene Verzerrungstensor additiv in einen isochoren Anteil $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV}$ und einen volumetrischen Anteil $\bar{\mathbf{\Gamma}}_{IV}$ aufgeteilt werden. Hier wird entgegen der bekannten Theorie (siehe z.B. [60]) auf den thermisch-mechanischen Split des Deformationsgradienten verzichtet. Vielmehr sollen bei diesem Ansatz die Anteile der

thermischen Volumendehnung in den volumetrischen Teil des Deformationsgradienten integriert werden. Es gelten weiterhin folgende mathematische Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{C}} &= \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \bar{\mathbf{F}} = J^{\frac{2}{3}} \mathbf{I} \\ \hat{\mathbf{C}} &= \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}} = J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{C}\end{aligned}\quad (5.121)$$

sowie

$$\det \hat{\mathbf{C}} = 1 \Rightarrow \left(\det \hat{\mathbf{C}} \right) \dot{} = \frac{\partial \det \hat{\mathbf{C}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} = \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} = 0 \quad (5.122)$$

ergo sind die beiden Tensoren $\hat{\mathbf{C}}^{-1}$ und $\dot{\hat{\mathbf{C}}}$ orthogonal zueinander. Ausgehend von dieser fiktiven isochoren-volumetrischen Zwischenkonfiguration wird nun eine weitere Zwischenkonfiguration eingeführt, die isochore elastisch-inelastisch Zwischenkonfiguration EIZK, siehe Abbildung 5.24. Ausgangspunkt ist der multiplikative Split des isochoren Deformationsgradienten $\hat{\mathbf{F}}$ in einen isochoren elastischen Anteil $\hat{\mathbf{F}}_e$ und in einen isochoren inelastischen Anteil $\hat{\mathbf{F}}_i$,

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{F}}_e \cdot \hat{\mathbf{F}}_i. \quad (5.123)$$

Die Motivation hierzu liefert eine Reihenschaltung aus einer Feder und einem Dämpfer, das so genannte Maxwell Element, mit dem viskoelastisches Materialverhalten in Form einer Nichtgleichgewichts- oder Überspannung abgebildet werden kann. Das auf der EIZK operierende Verzerrungsmaß $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{EI}$ ergibt sich nun durch den push forward des isochoren Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV}$ über die Operation

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{\Gamma}}_{EI} &= \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} &&= \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}} - \mathbf{I} \right) \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} \\ &= \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{F}}_e^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_e - \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} \right) &&= \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{C}}_e - \mathbf{I} \right) + \frac{1}{2} \left(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{B}}_i^{-1} \right) \\ &= \hat{\mathbf{\Gamma}}_e + \hat{\mathbf{\Gamma}}_i\end{aligned}\quad (5.124)$$

mit dem rechten isochoren, elastischen Deformationstensor $\hat{\mathbf{C}}_e = \hat{\mathbf{F}}_e^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_e$ und dem linken isochoren, inelastischen Deformationstensor $\hat{\mathbf{B}}_i = \hat{\mathbf{F}}_i \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^T$. Das Vorgehen gewährleistet wieder den additiven Split der zugehörigen Deformationsmaße auf dieser Konfiguration. Physikalisch beschreibt der erste Anteil die Deformation der Feder und der zweite Anteil die Deformation im Dämpfer des Maxwell-Elementes.

Auch hier lässt sich aus Überlegungen zur Volumenerhaltung der isochoren Deformationstensoren eine weitere mathematische Bedingung ableiten. Ausgehend vom isochoren, inelastischen Deformationsgradienten $\hat{\mathbf{F}}_i$ folgt

$$\det \hat{\mathbf{F}}_i = 1 \Rightarrow \left(\det \hat{\mathbf{F}}_i \right) \dot{} = \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} : \dot{\hat{\mathbf{F}}}_i = \text{tr} \left(\hat{\mathbf{L}}_i : \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \right) = \text{tr} \left(\hat{\mathbf{L}}_i \right) = 0 \quad (5.125)$$

mit dem räumlichen isochoren, inelastischen Geschwindigkeitsgradienten $\hat{\mathbf{L}}_i$. Die Bedingung, dass die Spur von $\hat{\mathbf{L}}_i$ gleich Null ist, sorgt später für eine deviatorische Form der zugehörigen Evolutionsgleichung. Mit der Definition des räumlichen isochoren, inelastischen Deformationsgeschwindigkeitstensors folgt:

$$\hat{\mathbf{D}}_i = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i^T \right) \Rightarrow \text{tr} \hat{\mathbf{D}}_i = 0 \quad (5.126)$$

5.4.3 Spannungstensoren

Dieses Unterkapitel soll nun die zur Modellierung benötigten Spannungstensoren und ihre Zusammenhänge darstellen. Auf der RK operiert der Spannungstensor $\bar{\mathbf{T}}$, der sich durch Rücktransport des Cauchyschen Spannungstensors \mathbf{T} aus der Beziehung

$$\bar{\mathbf{T}} = J\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T} \quad (5.127)$$

ergibt. Der Cauchysche Spannungstensor ist in volumetrisch-isochorer Aufteilung als

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mathbf{T}^D \quad (5.128)$$

gegeben. Der Faktor p entspricht im Falle einer Inkompressibilität dem hydrostatischem Druck. Der Zusammenhang zwischen Cauchy und 2. Piola Kirchhoff Spannung kann unter Verwendung des Konzeptes der dualen Variablen, siehe [62], hergeleitet werden. In Analogie kann damit auch der Spannungstensor \mathbf{T}_{IV} auf der isochoren volumetrischen Zwischenkonfiguration aufgestellt werden:

$$\mathbf{T}_{IV} = \hat{J}\hat{\mathbf{F}}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-T} \quad (5.129)$$

Dabei gilt $\hat{J} = \det \hat{\mathbf{F}} = 1$. Ausgehend von diesen Überlegungen wird nun ein neuer Spannungstensor auf der IVZK definiert, der sich aus dem Rücktransport des Deviators der Cauchy Spannungen ergibt

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{J}\hat{\mathbf{F}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^D \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-T}. \quad (5.130)$$

Unter Berücksichtigung der isochoren volumetrischen Zerlegung des Deformationsgradienten \mathbf{F} kann der 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor wie folgt dargestellt werden:

$$\bar{\mathbf{T}} = -p J^{\frac{1}{3}} \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J^{\frac{1}{3}} \hat{\mathbf{T}}. \quad (5.131)$$

Damit soll nun die Spannungsleistung $\bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}}$ bezüglich der Referenzkonfiguration ausgerechnet werden. Nach wenigen Rechenschritten und Zusammenfassungen ergibt sich folgende Darstellung:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} &= -\frac{p}{3} \dot{J} \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \left(\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} \right) - p J \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}_{IV} \\ &\quad + J \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}_{IV} + \frac{J}{3} \hat{\mathbf{T}} : \left(\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} \right). \end{aligned} \quad (5.132)$$

Unter Ausnutzung der Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \left(\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} \right) &= \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{C}} = \text{tr} \left(\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{C}} \right) &= 3 \\ \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}_{IV} &= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} &= 0 \\ \hat{\mathbf{T}} : \left(\mathbf{I} + 2\hat{\mathbf{\Gamma}}_{IV} \right) &= \hat{J}\hat{\mathbf{F}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^D \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-T} : \hat{\mathbf{C}} = \text{tr} \mathbf{T}^D &= 0 \end{aligned} \quad (5.133)$$

kann die Spannungsleistung letztendlich vereinfacht werden zu

$$\bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} = -p \dot{J} + J \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}_{IV}. \quad (5.134)$$

Dieser Ausdruck spielt im nächsten Unterkapitel bei der Herleitung des Materialmodells eine wichtige Rolle und wurde erstmalig in der Arbeit von Lion et al. [108] verwendet.

5.4.4 Materialmodell

Das in diesem Unterkapitel zu entwickelnde Materialmodell soll thermo-viskoelastische Elastomere abbilden. Der Ausgangspunkt ist die Clausius-Duhem Ungleichung in Größen der Referenzkonfiguration

$$-\rho_0 \dot{\Psi} + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \rho_0 s \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \text{Grad } \theta \geq 0 \quad (5.135)$$

mit der spezifischen freien Helmholtz Energie Ψ , der Entropie s , der absoluten Temperatur θ , dem Wärmeflussvektor \mathbf{q}_0 und der Dichte ρ_0 . Der Ansatz der freien Helmholtzischen Energiefunktion Ψ für thermo-viskoelastische Materialien wird in den Prozessvariablen $J, \theta, \hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}_e$ formuliert. Dabei macht man von einer konstitutiven Annahme gebrauch, bei der ein additiver und physikalisch plausibler Split vorgenommen wird.

$$\Psi = \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}(J, \theta) + \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}(\hat{\mathbf{C}}) + \Psi_{\text{neq}}(\hat{\mathbf{C}}_e) \quad (5.136)$$

Diese Annahme setzt voraus, dass die Temperaturabhängigkeit des isochoren, mechanischen Materialverhaltens, welches die Grundelastizität betrifft, vernachlässigt wird. Folglich bleibt die Entropieelastizität des Elastomers unberücksichtigt. Demzufolge ergibt sich die Zeitableitung zu

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}(J, \theta)}{\partial J} \dot{J} + \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}(J, \theta)}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}(\hat{\mathbf{C}})}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} + \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}(\hat{\mathbf{C}}_e)}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_e. \quad (5.137)$$

Unter Berücksichtigung des Splits der Spannungsleistung aus Kapitel 5.4.3, Gleichung (5.134), und unter Verwendung der folgenden Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}}_{\text{IV}} &= \frac{1}{2} \dot{\hat{\mathbf{C}}} \\ \dot{\hat{\mathbf{C}}}_e &= \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} - \hat{\mathbf{L}}_i^T \cdot \hat{\mathbf{C}}_e - \hat{\mathbf{C}}_e \cdot \hat{\mathbf{L}}_i \\ \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_e &= \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \left(\hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} \right) - \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \left(\hat{\mathbf{C}}_e \cdot \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i^T \cdot \hat{\mathbf{C}}_e \right) \end{aligned} \quad (5.138)$$

lässt sich der 2. Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt umschreiben

$$\begin{aligned} & - \left(p + \rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}}{\partial J} \right) \dot{J} - \left(\rho_0 s + \rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \text{Grad } \theta \\ & + \left(\frac{1}{2} J \hat{\mathbf{T}} - \rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} - \rho_0 \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} \right) : \dot{\hat{\mathbf{C}}} \\ & + \rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \left(\hat{\mathbf{C}}_e \cdot \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{C}}_e \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (5.139)$$

Die Auswertung dieser Ungleichung erfolgt nach der Argumentation von Coleman und Noll [28] und unter Berücksichtigung der isochoren Gestalt von $\hat{\mathbf{C}}$. Es ergeben sich

5 Modellierung und Simulation

folgende konstitutiven Zusammenhänge

$$\begin{aligned}
 p &= -\rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}}{\partial J} \\
 \rho_0 s &= -\rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}}{\partial \theta} \\
 \mathbf{q}_0 &= -\lambda_\theta \text{Grad } \theta \\
 J \hat{\mathbf{T}} &= 2 \rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} + 2 \rho_0 \hat{\mathbf{F}}_i^{-1} \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} \cdot \hat{\mathbf{F}}_i^{-T} + \Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}
 \end{aligned} \tag{5.140}$$

mit dem Wärmeleitkoeffizienten λ_θ im Fourierschen Wärmeleitgesetz. Da von der Deformationsrate $\dot{\hat{\mathbf{C}}}$ nur 5 Komponenten frei gewählt werden können und die 6. Komponente aus der Inkompressibilitätsnebenbedingung des Tensors folgt, wurde hier bei der Auswertung von Gleichung (5.140)₄ unter Berücksichtigung von Gleichung (5.122) der Term $\Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}$ eingeführt. Die Funktion Φ muss so bestimmt werden, dass der Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ nach Transport auf die MK eine deviatorische Form besitzt. Durch Berechnung von

$$\mathbf{T}^D = \hat{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^T \tag{5.141}$$

und anschließender Spurbildung $\text{tr } \mathbf{T}^D = \mathbf{I} : \mathbf{T}^D = 0$ lässt sich die Funktion Φ zu

$$\Phi = -\frac{2}{3} \left(\frac{\partial \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \hat{\mathbf{C}} + \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \hat{\mathbf{C}}_e \right) \tag{5.142}$$

ermitteln. Es verbleibt nun noch die Auswertung des Dissipationsresttermes. Unter der Annahme, dass Ψ_{neq} eine isotrope Tensorfunktion ist und der Tensor $\hat{\mathbf{C}}_e$ symmetrisch ist, gilt

$$\hat{\mathbf{C}}_e \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} = \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} \cdot \hat{\mathbf{C}}_e \tag{5.143}$$

und somit für die Restungleichung

$$\rho_0 \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \left(\hat{\mathbf{C}}_e \cdot \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{C}}_e \right) = 2 \rho_0 \hat{\mathbf{C}}_e \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \hat{\mathbf{D}}_i \geq 0 \tag{5.144}$$

mit

$$\hat{\mathbf{D}}_i = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{L}}_i^T \right). \tag{5.145}$$

Für die Restungleichung lässt sich durch Einführung einer temperaturabhängigen Proportionalitätsfunktion $\eta(\theta)$ eine Evolutionsgleichung für den Tensor $\hat{\mathbf{D}}_i$ ableiten. $\eta(\theta) > 0$ hat die physikalische Bedeutung einer Viskositätsfunktion. Somit folgt

$$\hat{\mathbf{D}}_i = \frac{1}{\eta(\theta)} 2 \rho_0 \hat{\mathbf{C}}_e \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} + \beta \mathbf{I}. \tag{5.146}$$

Auch hier gilt: Die Funktion β muss so bestimmt werden, dass die Nebenbedingung $\text{tr } \hat{\mathbf{D}}_i = 0$ erfüllt wird, ergo muss die inelastische Deformationsrate $\hat{\mathbf{D}}_i$ eine deviatorische Form besitzen. Über die Berechnung von $\text{tr } \hat{\mathbf{D}}_i = 0$ erhält man

$$\beta = -\frac{2\rho_0}{3\eta(\theta)} \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \hat{\mathbf{C}}_e \quad (5.147)$$

und letztendlich

$$\hat{\mathbf{D}}_i = \frac{2\rho_0}{\eta(\theta)} \left(\hat{\mathbf{C}}_e \cdot \frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \Psi_{\text{neq}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_e} : \hat{\mathbf{C}}_e \right) \mathbf{I} \right). \quad (5.148)$$

Damit steht nun ein Satz an allgemeinen Konstitutivgleichungen und Evolutionsgleichungen für die Beschreibung von inkompressiblen, thermo-viskoelastischen Materialien zur Verfügung.

5.4.5 Berechnung der Modellgleichungen für das Neo-Hooke Modell

Der nächste Punkt ist die Konkretisierung eines Werkstoffgesetzes. Hierzu soll das aus der Literatur bekannte Neo-Hooke Stoffmodell [125] Anwendung finden. Der Ansatz für die freie Helmholtz Energiefunktion Ψ wird wie folgt gewählt:

$$\begin{aligned} \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}(J, \theta) &= \frac{1}{2} K [(J-1)^2 + (\ln J)^2] - K \alpha (J-1) (\theta - \theta_0) - \rho_0 c(\theta) \\ \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{iso}}(\hat{\mathbf{C}}) &= c_{10} (\text{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) \\ \rho_0 \Psi_{\text{neq}}(\hat{\mathbf{C}}_e) &= c_{10}^e (\text{I}_{\hat{\mathbf{C}}_e} - 3). \end{aligned} \quad (5.149)$$

Gleichung (5.149)₁ beinhaltet einen volumetrischen, mechanischen Term mit dem Kompressionsmodul K in Anlehnung an die Arbeit von Simo und Taylor [169], einen thermisch-mechanischen Koppelterm mit dem Temperatúrausdehnungskoeffizienten α und eine Funktion $c(\theta)$, die sich aus experimentellen Beobachtungen ermitteln lässt und im Zusammenhang mit der isochoren Wärmekapazität des Werkstoffes steht. Die beiden weiteren Gleichungen stellen den klassischen Ansatz des Neo-Hookeschen Stoffgesetzes dar und beschreiben geometrisch nichtlineares Materialverhalten für die Grundelastizität und die Viskoelastizität. Unter Berücksichtigung der Zusammenhänge aus Gleichung (5.140) ergibt die Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermomechanik

$$\begin{aligned} p &= -K \left[(J-1) + \frac{\ln J}{J} \right] + K \alpha (\theta - \theta_0) \\ s &= \frac{1}{\rho_0} \left(K \alpha (J-1) + \rho_0 \frac{\partial c(\theta)}{\partial \theta} \right) \\ \hat{\mathbf{T}} &= 2 J^{-1} c_{10} \mathbf{I} + 2 J^{-1} c_{10}^e \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} - \frac{2}{3} J^{-1} \left(c_{10} \text{tr } \hat{\mathbf{C}} + c_{10}^e \text{tr } \hat{\mathbf{C}}_e \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \end{aligned} \quad (5.150)$$

Letzte Gleichung für die Spannungen wird nun genutzt, um den 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor $\bar{\mathbf{T}}$ auf der Referenzkonfiguration zu berechnen. Unter Berücksichtigung der Transportvorschriften und der Beziehungen

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{T}} &= J \mathbf{F}^{-1} \cdot (-p \mathbf{I} + \mathbf{T}^D) \cdot \mathbf{F}^{-T} = -p J \mathbf{C}^{-1} + J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T}^D \cdot \mathbf{F}^{-T} \\ \mathbf{T}^D &= \hat{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^T \\ \bar{\mathbf{F}}^{-T} &= \bar{\mathbf{F}}^{-1} = J^{-\frac{1}{3}} \mathbf{I} \\ \hat{\mathbf{C}}^{-1} &= J^{\frac{2}{3}} \mathbf{C}^{-1} \\ \text{tr } \hat{\mathbf{C}}_e &= \text{tr} \left(\hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \cdot \hat{\mathbf{C}} \right)\end{aligned}\tag{5.151}$$

lässt sich der 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor zu folgendem Ausdruck berechnen:

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{T}} &= -p J \mathbf{C}^{-1} + 2 c_{10} J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \left(\text{tr } \hat{\mathbf{C}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) \\ &\quad + 2 c_{10}^e J^{-\frac{2}{3}} \left(\hat{\mathbf{C}}_i^{-1} - \frac{1}{3} \text{tr} \left(\hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \cdot \hat{\mathbf{C}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right)\end{aligned}\tag{5.152}$$

Die Evolutionsgleichung auf der EIZK hat bei dem gewählten Ansatz die Form

$$\hat{\mathbf{D}}_i = \overset{\Delta}{\hat{\mathbf{T}}}_i = \frac{2 c_{10}^e}{\eta(\theta)} \left(\hat{\mathbf{C}}_e - \frac{1}{3} \text{tr} \left(\hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \right) \mathbf{I} \right).\tag{5.153}$$

Mit der Definition der Relaxationszeit $r(\theta) = \frac{\eta(\theta)}{c_{10}^e}$ und der Umrechnung

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_i = 2 \hat{\mathbf{F}}_i^T \cdot \hat{\mathbf{D}}_i \cdot \hat{\mathbf{F}}_i\tag{5.154}$$

folgt für die Evolutionsgleichung eine Darstellung in der materiellen Zeitableitung des inelastischen, isochoren rechten Cauchy-Green Deformationstensors zu

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_i = \frac{4}{r(\theta)} \left(\hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3} \text{tr} \left(\hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \right) \hat{\mathbf{C}}_i \right).\tag{5.155}$$

Diese Evolutionsgleichung wird im Rahmen einer finiten Elemente Berechnung nach der Methode von Shutov et al. [168] gelöst. Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit des viskoelastischen Materialverhaltens wird über die Einführung der Standard WLF-Gleichung [182] mit den Parametern $C_1 = 17.5$, $C_2 = 52$ K und der Glasübergangstemperatur $\theta_G = 240$ K sichergestellt. Letzterer wurde mittels DSC-Messung an dem hier untersuchten Elastomer bestimmt.

$$\eta(\theta) = \eta_0 \exp \left(-\frac{C_1(\theta - \theta_G)}{C_2 + \theta - \theta_G} \right)\tag{5.156}$$

Die thermomechanische Kopplung des Materialmodells erfolgt über die zusätzliche Betrachtung und Lösung der Wärmeleitungsbilanz in Form des 1. Hauptsatzes der Thermomechanik. Ausgehend von der Bilanz der inneren Energie ϵ wird über die Einführung der Legendre Transformation $\epsilon = \Psi + \theta s$ die Wärmeleitungsbilanz hergeleitet:

$$\rho_0 \dot{\Psi} + \rho_0 \dot{\theta} s + \rho_0 \theta \dot{s} = \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \text{Div } \mathbf{q}_0.\tag{5.157}$$

Nach Berechnung der Spannungsleistung und einsetzen der zeitlichen Ableitung der freien Energiefunktion Ψ lässt sich dieser Ausdruck umformen und vereinfachen. Das Ergebnis hat folgende Gestalt

$$\rho_0 \theta \dot{s} + \text{Div } \mathbf{q}_0 - c_{10}^e \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \cdot \hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_i = 0 \quad (5.158)$$

Der erste Term beinhaltet die zeitliche Änderung der Entropie, der zweite Term die Divergenz des Wärmestromes und der dritte Term sorgt für die dissipative Erwärmung des Materials unter vorgegebener Belastung, z.B. bei zyklischen Belastungen. Mit der Bildung der Zeitableitung

$$\dot{s} = \frac{1}{\rho_0} \left(K \alpha \dot{J} + \rho_0 \frac{\partial^2 c(\theta)}{\partial \theta^2} \dot{\theta} \right), \quad (5.159)$$

unter Einbeziehung des Fourier'schen Wärmeleitgesetzes und mit dem folgenden, experimentell motivierten Ansatz der Funktion $c(\theta)$ mit den Eigenschaften

$$\frac{\partial^2 c(\theta)}{\partial \theta^2} = \frac{A}{\theta} + B, \quad (5.160)$$

lässt sich die Wärmeleitungsgleichung letztendlich in folgender, finaler Form niederschreiben:

$$K \alpha \theta \dot{J} + \rho_0 (A + B \theta) \dot{\theta} - \lambda_\theta \text{Div Grad } \theta - c_{10}^e \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} \cdot \hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_i^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_i = 0. \quad (5.161)$$

Der erste Term dieser nichtlinearen partiellen Differentialgleichung beschreibt den thermoelastischen Kopplungseffekt von Elastomeren, A und B sind eingeführte Materialparameter, die sich über kalorische Experimente bestimmen lassen und auch bestimmt worden sind und λ_θ ist der Wärmeleitwert des Elastomers.

5.4.6 Ergebnisse und Diskussion

Um Validationsrechnungen durchzuführen, wird das präsentierte Materialmodell in das Finite Elemente Programm PANDAS implementiert, siehe [43]. Dazu werden die lokalen Bilanzgleichungen der inneren Energie (5.158) und des Impulses in die schwache Form überführt. Dies geschieht durch Multiplikation mit Testfunktionen und Integration über das Volumen des zu simulierenden Körpers. Eine Zusammenstellung der

ρ_0	K	α	$A + B \theta$	λ_θ	c_{10}	c_{10}^e	η_0
kg/m ³	MPa	1/K	J/kg·K	W/m·K	MPa	MPa	MPa s
1130	1000	2.155×10^{-4}	$540 + 3.6 \theta$	0.225	0.686	0.4	5×10^4

Tabelle 5.8: Verwendete Modellparameter

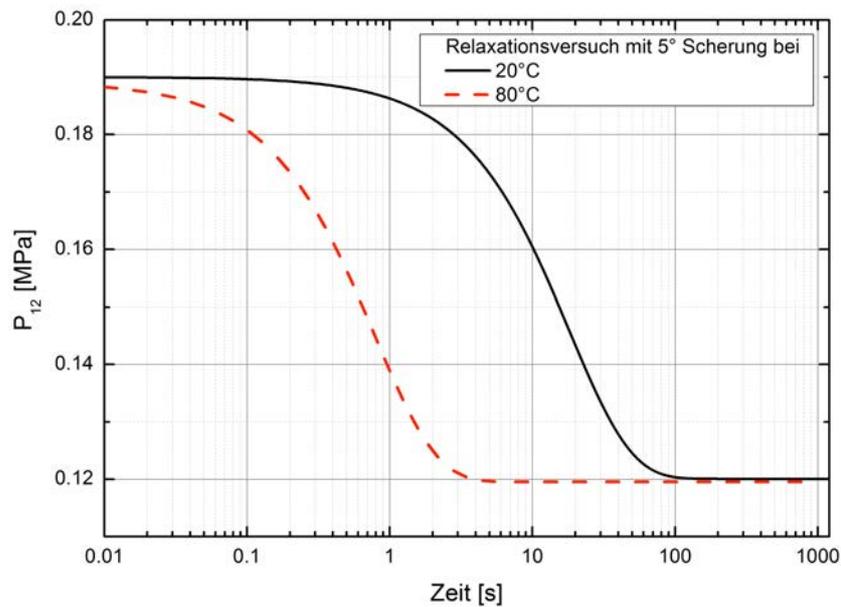


Abbildung 5.25: FE-Berechnungen von Relaxationsversuchen unter einem Scherwinkel von 5° und verschiedenen Temperaturen von 20°C und 80°C

verwendeten Material- und Modellparameter ist in Tabelle 5.8 gegeben. Die Dichte ρ_0 , der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α , die kalorischen Parameter A und B sowie die Wärmeleitfähigkeit λ_θ sind über entsprechende Experimente an dem Material aus Abschnitt 5.4.1 angepasst worden. Zur Vereinfachung wird der elastische Parameter c_{10} , der das Gleichgewichtsverhalten des Materials beschreibt, als temperaturunabhängig angesehen. Der Einfluss der Temperaturabhängigkeit auf das mechanische Verhalten des Elastomers wird in der Formulierung der Viskositätsfunktion $\eta(\theta)$ berücksichtigt. Diese Formulierung führt auf niedrigere Viskositäten mit steigender Temperatur. Um das Elastomer als nahezu inkompressibel zu modellieren, wird der Kompressionsmodul K ca. drei Zehnerpotenzen höher angesetzt als der Schermodul.

Mit dem hier präsentierten Satz an Parametern kann das Modell nun qualitativ validiert werden, in dem einige Simulationen von Standard Experimenten durchgeführt werden. Als Geometrie wird ein einfacher Würfel mit 30×50 Elementen in der Ebene (ebener Verzerrungszustand) verwendet, der mit verschiedenen Randbedingungen beaufschlagt wird. Die Ansatzfunktionen werden sowohl für das Verschiebungsfeld als auch für das Temperaturfeld als linear angesetzt.

Die ersten berechneten Randwertprobleme befassen sich mit dem Relaxationsexperiment unter isothermen Bedingungen. Dazu wird eine Scherung von $\tan \alpha = \gamma = u/h = 0.000875$ auf die Probenoberseite aufgebracht und konstant gehalten. Dies entspricht einem Scherwinkel von $\alpha = 5^\circ$. Infolge des viskoelastischen Materialverhaltens nimmt die Scherspannung nun mit der Zeit ab, nachdem die Deformation aufgebracht worden ist. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur verläuft die Spannungsrelaxation schneller.

Da aber die Hauptaufmerksamkeit dieses Beitrages auf der Eigenerwärmung von Elastomeren unter zyklischer Belastung liegt, werden weitere Simulationen diesbezüglich durchgeführt. Wie aus Abschnitt 5.4.1 hervorgeht, ist der Erwärmungsprozess sowohl frequenz- als auch amplitudenabhängig. Gleichung (5.158) beinhaltet beide genannten Effekte. Der Grund der Eigenerwärmung liegt in der Nichtgleichgewichtsspannung, der inelastischen Deformation und der Rate, mit der sie aufgebracht wird. Unter einer konstanten Frequenz wird eine Erhöhung der Amplitude zu höheren inelastischen Deformationsraten führen, genauso wie dies bei einer Steigerung der Frequenz unter konstanter Amplitude der Fall ist.

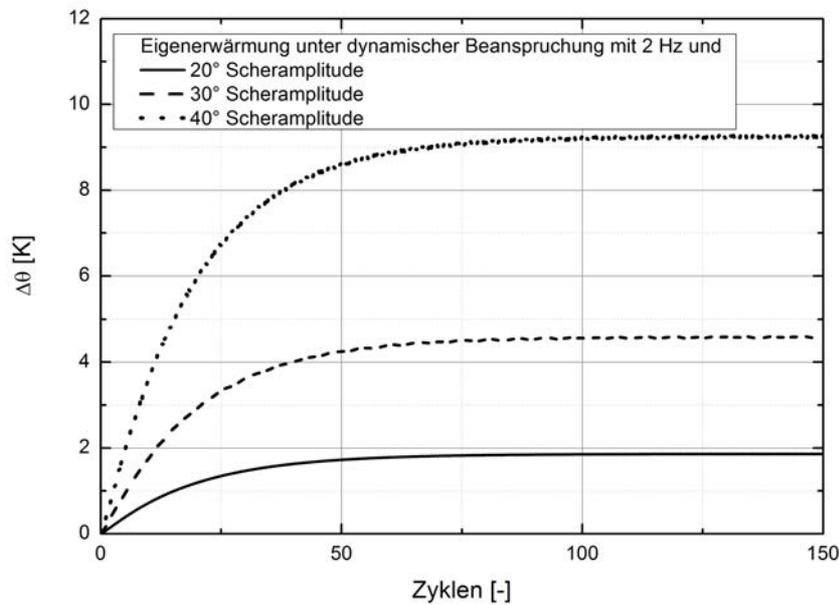


Abbildung 5.26: FE-Berechnung: dynamische Scherversuche unter einer konstanten Frequenz von 2 Hz und mit Amplituden von 20°, 30° und 40°

Ersterer Fall ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Hier wird die Entwicklung der Temperatur über die Anzahl der sinusförmigen Belastungszyklen mit $u(t) = u_0 \sin(2\pi f t)$ bei einer Frequenz von $f = 2$ Hz und Amplituden von $u_0 = \gamma h = h \tan \alpha$ aufgetragen. Die zugehörigen Scherwinkel α betragen 20°, 30° und 40° und die Probenhöhe ist zu $h = 0.01$ m gewählt worden. In jeder Simulation werden die Randbedingungen der Probe am linken und rechten Rand als adiabat angenommen, wohingegen am oberen und unteren Rand konstante Temperaturrandbedingungen vorgeschrieben werden. Die beiden isothermen Randbedingungen werden so gewählt, dass sie der Ausgangstemperatur der Probe entsprechen. Folglich findet der Wärmetransport in einer Richtung statt und das zugehörige Temperaturprofil ist inhomogen, siehe Abbildung 5.27. In Bezug auf die geplotteten Daten in Abbildung 5.26 ist zu sagen, dass hier der Mittelpunkt der simulierten Probe als repräsentativ für das jeweilige Randwertproblem gewählt worden ist. Das Modell und die zugehörigen Simulationen sagen voraus, dass eine Erhöhung der Amplitude zu einer größeren Eigenerwärmung des Elastomers führt. Weiterhin ist er-

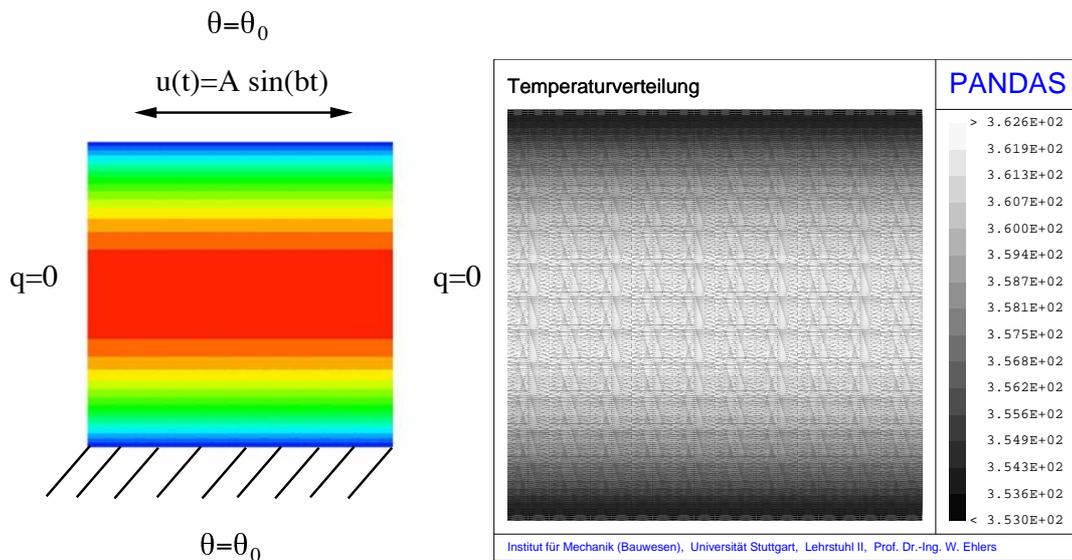


Abbildung 5.27: FE-Berechnung der inhomogenen Temperaturverteilung in der Probe bei zyklischen Scherversuchen (rechts) und zugehöriges Anfangswertproblem (links)

sichtlich, dass der Eigenerwärmungsprozess nichtlinear verläuft. Der Grund dafür liegt im Wärmetransport über den oberen und unteren Rand der Probe. Nach einigen Zyklen führt die Interaktion zwischen der Eigenerwärmung der Probe und der Wärmeabgabe an das Umgebungsmedium über den oberen bzw. unteren Rand auf einen stationären Prozess.

Die nächsten Simulationen betreffen die Abhängigkeit der Eigenerwärmung von der Frequenz, siehe Abbildung 5.28. Unter Berücksichtigung eines konstanten Scherwinkels von 40° und drei verschiedenen Frequenzen von 2 Hz, 4 Hz und 20 Hz wird gezeigt, dass eine Erhöhung der Frequenz einen vergleichbaren Einfluss auf die Eigenerwärmung hat, wie es bei der Erhöhung der Amplituden und gleich bleibender Frequenz der Fall ist.

5.4.7 Zusammenfassung und Beurteilung

Auf der Grundlage von experimentellen Untersuchungen ist gezeigt worden, dass das Temperaturverhalten von Elastomeren eine wichtige Rolle bei der Modellierung einnimmt. Relaxationsversuche haben gezeigt, dass die viskoelastischen Materialeigenschaften signifikant beeinflusst werden. Mit weiteren zyklischen, dynamischen Versuchen ist der Einfluss der Eigenerwärmung unter Zuhilfenahme einer Infrarotkamera untersucht worden. Dieser Effekt darf bei der Modellierung nicht vernachlässigt werden und ist sowohl amplituden- als auch frequenzabhängig.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen ist ein makroskopisches, phänomenologisches Materialmodell entwickelt worden, welches unter Berücksichtigung großer auftretender Deformationen (geometrische Nichtlinearität) sowohl die thermoviskoelastischen Eigenschaften von Elastomeren als auch den Eigenerwärmungsprozess unter zyklischer

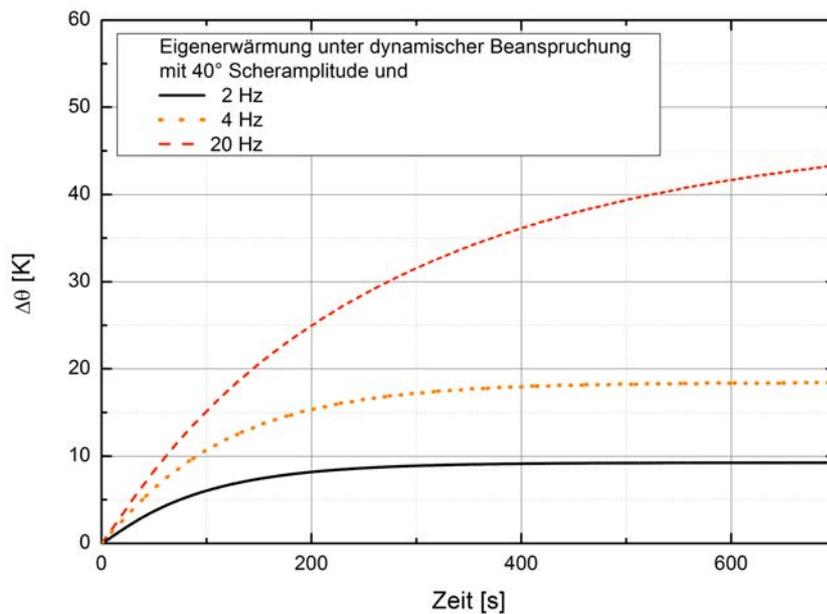


Abbildung 5.28: FE-Berechnung: dynamische Scherversuche bei einer konstanten Amplitude von 40° und Frequenzen von 2 Hz, 4 Hz und 20 Hz

Belastung berücksichtigt.

Das Modell ist zur Durchführung qualitativer Simulationen verwendet worden und zeigt, dass es alle relevanten Effekte in geeigneter Weise abbilden kann. In einem weiteren Schritt ist dieses Modell nun quantitativ an experimentelle Daten anzupassen. Dazu sollen sowohl einfache Zug- und Scherexperimente als auch komplexe dynamische Versuche verwendet werden. Um den Eigenerwärmungsprozess möglichst realitätsnah zu simulieren, sollten die thermischen Randbedingungen zum Umgebungsmedium in Abhängigkeit des Wärmeflusses formuliert werden. Hierzu werden dann die entsprechenden Wärmeübergangskoeffizienten benötigt.

Ein weiterer kritischer Punkt betrifft die Simulationszeit der dynamischen Randwertprobleme. Unter Berücksichtigung des derzeitigen Standes brauchen Simulationen, wie sie in den Abbildungen 5.26 und 5.28 zu sehen sind, eine Berechnungszeit von ca. drei Stunden. Im Hinblick auf komplexe Bauteile aus dem Fahrzeugbereich, wo mit einer bedeutend höheren Anzahl an Freiheitsgraden gerechnet wird, ist im Hinblick auf die kommerzielle Nutzung der Routine noch Verbesserungspotential vorhanden.

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

In vielen Bereichen industrieller Anwendungen und insbesondere im Leichtbau hat die Klebetechnik ein enormes Maß an Bedeutung eingenommen. Dabei werden die Fügepartner, in Fachkreisen auch Substrate genannt, mit Polymerwerkstoffen zusammengefügt. Gängige Kleber aus der Luftfahrtindustrie und auch aus dem Automobilbereich sind so genannte Epoxidkleber, die sich durch ihre enorme Belastbarkeit und Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Aber auch die Klebetechnik birgt ihre Gefahren. Eine unsachgemäße Oberflächenbehandlung der Substrate oder auch eine Kontamination kann zu erheblichen Beeinträchtigungen der Klebeverbindung im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften oder auch im Hinblick auf ihre Einsatzdauer führen. Aus praktischen Erfahrungen der Klebeindustrie ist bekannt, dass auch Klebungen Alterungserscheinungen zeigen. Insbesondere ist die Verbindungsstelle zwischen Polymer und Substrat ein erheblicher Faktor für das Diffusionsverhalten externer Umgebungsmedien in die Klebung hinein. Man spricht davon, dass eine Klebung von der Randschicht her altert und auch dort das Versagen eintritt.

Hier soll das vorliegende Modell anknüpfen. In der Dissertation von Johlitz [78] wurde bereits ein erweitertes kontinuumsmechanisches Materialmodell entwickelt, welches Maßstabeffekte in Klebungen abbilden kann. Diese Maßstabeffekte basieren auf der Entstehung von Randschichten an der Kontaktfläche zwischen den Substraten und dem Klebstoff. Dabei zeichnen sich die Randschichten dadurch aus, dass sie andere mechanische Materialeigenschaften aufzeigen als das reine Bulkmaterial. Auf Basis dieser Erkenntnis wird nun das bereits aus diversen Veröffentlichungen [81, 86] bekannte Klebschichtmodell mit dem neu entwickelten Alterungsmodell [83] gekoppelt. Anschließend erfolgt eine Implementierung der gekoppelten partiellen Differentialgleichungen in die FEM und einige Simulationsbeispiele runden den Beitrag ab. Das Modell nebst seiner Simulationsergebnisse wurde in [36] veröffentlicht.

5.5.1 Einführung und Motivation

In der heutigen Zeit spielen Klebungen eine wichtige Rolle im Bereich der industriellen Anwendung, wie z.B. der Automobilindustrie, der Luftfahrt und in vielen anderen Bereichen. Die Mannigfaltigkeit der Ausgangsmonomere und Füllstoffe, die verwendet werden können, machen Klebungen zu einer attraktiven Verbindungstechnologie. Durch das Einstellen von unterschiedlichen Steifigkeiten, Glasübergangstemperaturen, elektrischen Widerständen und Aushärtprozessen können Klebstoffe fast für jede Anwendung der Füge-technologie hergestellt werden.

Mit der zunehmenden Etablierung dieser noch recht jungen Füge-technik in die verschiedensten industriellen Bereiche erhält aber auch gleichzeitig die mahnende Stimme, dass man nur sehr wenig über das Langzeit- bzw. Alterungsverhalten von Klebungen weiss. Gut bekannt ist, dass Polymere aus Makromolekülen bestehen, welche aus Kohlenstoffketten mit unterschiedlichen Seitengruppen und/oder ungesättigten Bindungen

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

bestehen. Die damit verbundene Reaktivität führt zu der Tatsache, dass die Polymerkomponente oder auch die Klebung in der Lage ist, mit den umgebenden Medium wie Sauerstoff, Ozon, Wasser, Strahlung und vielen anderen zu reagieren. Dieser chemische Alterungseffekt ist in der Regel irreversibel und kann thermisch beschleunigt werden. Er führt zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Klebung und ist ausschlaggebend dafür, dass die Lebensdauer von geklebten Bauteilen begrenzt ist.

Während des Aushärtprozesses eines adhesiven Verbundes finden verschiedene Reaktionen und physikalische Interaktionen der Fügepartner mit dem Polymer statt. Wie aus der Literatur bekannt ist [16, 78, 134], führt dies zur Entstehung von Randschichten, den so genannten Interphasen. Diese Randschicht existiert nur bei der Kombination von Polymer und Fügepartner. Sie ist inhomogen und beinhaltet sowohl chemische, mechanische als auch physikalische Eigenschaften, die sich von dem reinen Klebstoff als Bulkmaterial stark unterscheiden können. Das hier angesprochene Phänomen ist auch aus der Interaktion zwischen Füllstoffen und dem Polymer bekannt.

Aufgrund der sich unterscheidenden chemo-physikalischen Eigenschaften des Bulkmaterials vom Interphasenmaterial wird nun ein inhomogener Diffusionsprozess vom Umgebungsmedium in die Klebung hinein stattfinden, und zwar wird die Diffusion in der Randschicht anders ablaufen als im Polymerbulk. Da die Diffusionsgeschwindigkeit ein Indikator für den chemischen Alterungsprozess ist, lässt sich durch die geschickte Kombination der Diffusions-Reaktionsgleichung mit der Gleichung für einen Strukturparameter $\kappa(\mathbf{X})$ [35, 81], der den inhomogenen Aufbau einer Klebung beschreibt, das inhomogene Alterungsverhalten einer Klebung von der Randschicht her mathematisch beschreiben. Dieser dimensionslose Strukturparameter folgt einer homogenen stationären Helmholtz Differentialgleichung und liegt zwischen dem Wert Null im Polymerbulk und dem Wert Eins in der Randschicht, folglich beschreibt er den gradierten Aufbau der Klebung.

Die chemischen Alterungserscheinungen werden wieder auf Basis der beiden konkurrierenden Prozesse des Netzwerkabbaus und Netzwerkaufbaus modelliert, wie es aus den anderen Arbeiten dieses Kapitels bekannt ist. Deshalb soll hier nicht erneut darauf eingegangen werden. Es sei nur soviel gesagt, dass die Kombination der Alterungsvariablen $q_d(\mathbf{X}, t, \dots)$ bzw. $q_r(\mathbf{X}, t, \dots)$ mit dem Strukturparameter $\kappa(\mathbf{X}, \mathbf{t})$ eine inhomogene Beschreibung der Alterung der Klebung in Abhängigkeit der Alterungszeit und des Abstandes zum Substrat ermöglicht.

5.5.2 Modellierung

In den folgenden Ausführungen wird davon ausgegangen, dass der Leser bzw. die Leserin bereits über das Basiswissen der Kontinuumsmechanik aus Kapitel 3 verfügt. Für eine tiefer gehende Studie wird auf die Fachbücher von Haupt und Holzapfel verwiesen [60, 70].

Als erstes wird die Inkompressibilität des Materials in Form der Gleichung

$$\det \mathbf{F} = 1 \tag{5.162}$$

5 Modellierung und Simulation

angenommen, worin \mathbf{F} für den Deformationsgradienten steht. Unter Vernachlässigung von Fernwirkungskräften und für quasi-statische Belastungen lässt sich die Impulsbilanz zu

$$\text{Div } \mathbf{P} = \mathbf{0} \quad (5.163)$$

aufstellen mit dem 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor \mathbf{P} . Die Diffusions-Reaktionsgleichung des Sauerstoffes als Spurenelement im Festkörper ist durch die Gleichung

$$\rho_0 \dot{c}^g + \text{Div } \mathbf{j}^g - \hat{c}^g = 0 \quad (5.164)$$

gegeben mit der Sauerstoffkonzentration c^g , einem Reaktionsterm \hat{c}^g und einem Flussterm \mathbf{j}^g , welche im Rahmen dieses Beitrages noch genauer spezifiziert werden.

In einem nächsten Schritt wird die Bilanzgleichung des Strukturparameters κ eingeführt. Der Strukturparameter selbst liegt zwischen den Werten 0 und 1, wobei der Wert 0 das reine Bulkmaterial und der Wert 1 die reine Interphase beschreibt. Die dazugehörige Differentialgleichung ist vom Typ einer stationären Helmholtzgleichung.

$$\text{Div } \boldsymbol{\zeta}^\kappa - \hat{\kappa} = 0 \quad (5.165)$$

mit dem Flussterm $\boldsymbol{\zeta}^\kappa$ und dem Produktionsterm $\hat{\kappa}$

$$\boldsymbol{\zeta}^\kappa = -\beta \text{Grad } \kappa \quad \hat{\kappa} = \alpha \kappa. \quad (5.166)$$

Die Konstanten α und β sind dabei Modellparameter. Dies führt auf die Gleichung

$$\text{Div Grad } \kappa - \frac{\alpha}{\beta} \kappa = 0. \quad (5.167)$$

Hier muss angemerkt werden, dass die Feldgröße κ keine Prozessvariable darstellt. Nachdem die Klebung hergestellt und ausgehärtet ist, stellt sich die Interphase bzw. Randschicht als konstant in Raum und Zeit ein. Die Randbedingungen für κ und die zugehörige Differentialgleichung repräsentieren somit den inhomogenen Aufbau einer Klebung in Abhängigkeit der Schichtdicke.

Setzt man zur Vereinfachung isotherme Prozesse ohne Wärmestrahlung voraus, dann kann die Bilanz der inneren Energie wie folgt formuliert werden

$$\rho_0 \dot{e} = \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}}, \quad (5.168)$$

mit dem 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor $\bar{\mathbf{T}} = \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{P}$ und der Verzerrungsrate $\dot{\mathbf{E}}$ des zugehörigen Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors $\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I})$. Die Entropiegleichung, welche die Entropieproduktion \hat{s} während eines thermodynamischen Prozesses beschreibt, ergibt sich zu

$$\rho_0 \dot{s} + \text{Div } \boldsymbol{\phi}^s - \rho_0 \eta^s = \rho_0 \hat{s} \geq 0. \quad (5.169)$$

Hierin beschreiben $\boldsymbol{\phi}^s$ den Entropiefluss und η^s die spezifische Entropiezufuhr. Aus thermodynamischer Sicht werden die beiden genannten Größen wie folgt beschrieben:

$$\eta^s = \frac{r}{\theta} = 0 \quad (5.170)$$

$$\boldsymbol{\phi}^s = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c} \mathbf{j}^g, \quad (5.171)$$

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

mit der absoluten Temperatur θ in Kelvin, der Wärmestrahlung r , die hier zu Null gesetzt wird und der freien Energie Ψ_c , welche dem chemischen Potential entspricht. Diese Annahme wird durch die Arbeit von Jöhlich et al. [83] untermauert, in der durch thermomechanische Auswerterechnungen gezeigt wurde, dass der Entropiefluss nur eine Funktion des chemischen Potentials ist. Mit diesen Annahmen lässt sich die Entropieungleichung umformen zu

$$\rho_0 \dot{s} - \frac{1}{\theta} \text{Div} \left(\frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \mathbf{j}^g \right) = \rho_0 \hat{s} \geq 0. \quad (5.172)$$

Um die Bilanzgleichungen der inneren Energie und der Entropie zu kombinieren, wird die Legendre-Transformation benutzt. Sie gibt den Zusammenhang zwischen freier Energie, innerer Energie, absoluter Temperatur und der Entropie wieder. Die Legendre-Transformation und ihre zugehörige Zeitableitung

$$\begin{aligned} \Psi &= e - \theta s \\ \dot{\Psi} &= \dot{e} - \theta \dot{s} \\ \Leftrightarrow \dot{s} &= (\dot{e} - \dot{\Psi}) \frac{1}{\theta} \end{aligned} \quad (5.173)$$

werden in die oben dargestellte Entropiebilanz in Form der Clausius-Duhem-Ungleichung eingesetzt. Unter Berücksichtigung der Annahme aus Gleichung (5.168) ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} &\frac{\rho_0}{\theta} (\dot{e} - \dot{\Psi}) - \frac{1}{\theta} \text{Div} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \mathbf{j}^g \geq 0 \\ \Rightarrow &-\rho_0 \dot{\Psi} + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \text{Div} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \mathbf{j}^g \geq 0 \\ \Rightarrow &-\rho_0 \dot{\Psi} + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \mathbf{j}^g \cdot \text{Grad} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} - \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \text{Div} \mathbf{j}^g \geq 0 \end{aligned} \quad (5.174)$$

Als Prozessvariablen (auch unabhängige Variablen genannt) werden der rechte Cauchy-Green Deformationstensor \mathbf{C} und die Sauerstoffkonzentration c^g sowie zwei innere Variablen q_d und q_r gewählt. Als Konsequenz ergibt sich daraus aus numerischer Sicht ein Mehrfeldproblem mit der skalarwertigen Feldfunktion c^g und der vektorwertigen Feldfunktion \mathbf{u} . Die Variablen, für welche im Rahmen der thermodynamischen Auswertung Konstitutivgleichungen formuliert werden müssen, ergeben sich zu

$$\Pi := \left\{ \mathbf{j}^g, \hat{c}^g, \bar{\mathbf{T}} \right\}. \quad (5.175)$$

Aufgrund der Äquiprärenzregel hängen zunächst alle Variablen Π vom gleichen Satz an Prozessvariablen ab, d.h.

$$\Pi = \hat{\Pi} \left(c^g, \mathbf{C}, q_d, q_r \right). \quad (5.176)$$

5 Modellierung und Simulation

Wie in Johlitz et al. [83] gezeigt wurde, hängt Π nicht von Grad c^g ab. Für die Alterungsvariablen q_d und q_r können Evolutionsgleichungen in Abhängigkeit der Prozessvariablen Π formuliert werden. Der hier beschriebene Sachverhalt kann in Form eines rheologischen Modells motiviert werden, siehe Abb. 5.29. Dabei werden zwei modifizierte Federelemente parallel geschaltet, die die elastischen Materialeigenschaften in Abhängigkeit des Alterungszustandes beschreiben können. Zudem hängt der Teil des Modells, der den Netzwerkabbau beschreibt, noch zusätzlich von dem lokalen Wert der inhomogenen Feldfunktion κ ab. Die daraus resultierende Konsequenz ist, dass dadurch inhomogene Diffusionsprozesse von Gasen oder Fluiden in das Polymer hinein modelliert werden können, so dass die Klebung von der Randschicht her altern kann. Als

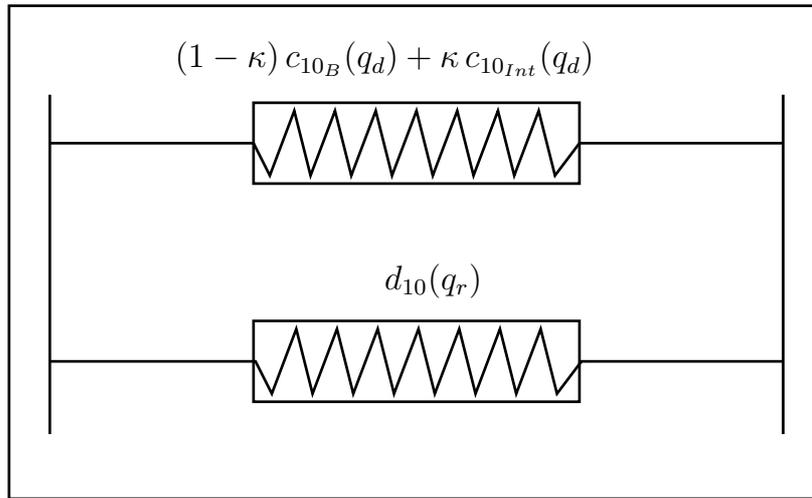


Abbildung 5.29: Rheologisches Modell von zwei modifizierten Federelementen, eine in Abhängigkeit des Netzwerkabbaus q_d und des Strukturparameters κ , die andere in Abhängigkeit des sich neu aufbauenden Netzwerkes, beschrieben durch q_r

Ansatz der freien Helmholtz Energiefunktion wird in Anlehnung an [83] ein additiver Split in mechanische und chemische Anteile gewählt

$$\Psi = \Psi_{mech}(\mathbf{C}, q_d, q_r) + \Psi_c(c^g). \quad (5.177)$$

Der mechanische Anteil wird wiederum weiter aufgeteilt, und zwar in einen volumetrischen Anteil Ψ_{vol} (siehe [169]), einen Anteil Ψ^- , der das degenerierende Netzwerk beschreibt und einen Anteil Ψ^+ , der das neu gebildete Netzwerk beschreibt.

$$\Psi_{mech} = \Psi_{vol} + \Psi^+ + \Psi^- \quad (5.178)$$

$$\rho_0 \Psi_{vol} = \frac{1}{2} K \left((J - 1)^2 + (\ln J)^2 \right) \quad (5.179)$$

$$\rho_0 \Psi^- = \left[(1 - \kappa) c_{10_B}(q_d) + \kappa c_{10_{Int}}(q_d) \right] (I_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) \quad (5.180)$$

$$\rho_0 \Psi^+ = \frac{1}{2} \int_0^t \left(\overset{4}{\mathbf{\Gamma}}(s) : (\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)) \right) : (\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)) ds, \quad (5.181)$$

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

worin der vierstufige Tensor $\overset{4}{\mathbf{\Gamma}}$ über folgende Beziehung beschrieben werden kann

$$\overset{4}{\mathbf{\Gamma}}(t) = 2q_r(t) \frac{\partial^2 \omega}{\partial \mathbf{C}^2} \quad (5.182)$$

und ω die korrespondierende Verzerrungsenergie beschreibt

$$\omega = d_{10}(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3). \quad (5.183)$$

Um den Ansatz möglichst einfach zu gestalten, werden in (5.180) und (5.183) Ansätze des Neo-Hookeschen Stoffgesetzes gewählt [155]. Der Deformationstensor $\hat{\mathbf{C}}$ repräsentiert den isochoren Anteil der Deformation

$$\hat{\mathbf{C}} = J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{C}, \quad (5.184)$$

so dass die zugehörige erste Invariante und ihre Ableitung folgendermaßen definiert sind:

$$\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} = J^{-\frac{2}{3}} \mathbf{I}_{\mathbf{C}}, \quad \frac{\partial \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}}{\partial \mathbf{C}} = J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right). \quad (5.185)$$

Zur Auswertung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik wird die totale Zeitableitung der freien Energiefunktion benötigt. Diese ergibt sich zu

$$\rho_0 \dot{\Psi}_{vol} = \frac{1}{2} K \left((J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right) \mathbf{C}^{-1} : \dot{\mathbf{C}} \quad (5.186)$$

$$\rho_0 \dot{\Psi}^- = \left((1 - \kappa) c_{10B}(q_d) + \kappa c_{10Int}(q_d) \right) J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right) : \dot{\mathbf{C}} + \frac{\partial \rho_0 \Psi^-}{\partial q_d} \dot{q}_d \quad (5.187)$$

$$\rho_0 \dot{\Psi}^+ = \left(\int_0^t \overset{4}{\mathbf{\Gamma}}(s) : (\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)) ds \right) : \dot{\mathbf{E}}. \quad (5.188)$$

Die Auswertung dieser Ungleichung erfolgt in Anlehnung an die Arbeit von Coleman und Noll [27]. Somit können Spannungstensoren für den volumetrischen Anteil, den netzwerkabbauenden Anteil sowie für den Netzwerkneubildungsprozess formuliert werden:

$$\bar{\mathbf{T}}_{vol} = J K \left((J - 1) + \frac{1}{J} \ln J \right) \mathbf{C}^{-1} \quad (5.189)$$

$$\bar{\mathbf{T}}_d = 2 \left((1 - \kappa) c_{10B}(q_d) + \kappa c_{10Int}(q_d) \right) J^{-\frac{2}{3}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right) \quad (5.190)$$

$$\bar{\mathbf{T}}_r = \int_0^t \overset{4}{\mathbf{\Gamma}}(s) : (\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)) ds \quad (5.191)$$

Aus numerischer Sicht muss für den hypoelastischen Ansatz, sprich für die Gleichung (5.191) eine Evolutionsgleichung gelöst werden. Nach einigen mathematischen Umfor-

5 Modellierung und Simulation

mungen kann diese Gleichung wie folgt entwickelt werden:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{T}}_r &= \dot{\mathbf{\Gamma}}^4(t) : \dot{\mathbf{E}} \\ &= q_r(t) d_{10} \left[-\frac{1}{3} J^{-\frac{2}{3}} (\mathbf{C}^{-1} : \dot{\mathbf{C}}) \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_C \mathbf{C}^{-1} \right) \right. \\ &\quad \left. + J^{-\frac{2}{3}} \left(-\frac{1}{3} \text{tr}(\dot{\mathbf{C}}) \mathbf{C}^{-1} + \frac{1}{3} \mathbf{I}_C \mathbf{C}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{C}} \cdot \mathbf{C}^{-1} \right) \right].\end{aligned}\quad (5.192)$$

In einem letzten Schritt wird die Restungleichung ausgewertet.

$$-\frac{\partial \rho_0 \Psi_c}{\partial c^g} \dot{c}^g - \frac{\partial \rho_0 \Psi^-}{\partial q_d} \dot{q}_d - \mathbf{j}^g \cdot \text{Grad} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} - \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \text{Div} \mathbf{j}^g \geq 0 \quad (5.193)$$

Für den zweiten Term können einige physikalisch sinnvollen Annahmen getroffen werden. Der Netzwerkabbauprozess, beschrieben durch die innere Variable q_d , steigt kontinuierlich im Laufe des Alterungsprozesses an. Er startet bei dem Wert Null und endet maximal bei dem Wert Eins. Aufgrund der Tatsache, dass dieser Degenerationsprozess die Steifigkeit des Materials reduziert, muss für die Materialparameter des Bulks und der Interphase folgende Ungleichung erfüllt werden

$$\frac{\partial c_{10B}}{\partial q_d} \leq 0 \quad \text{and} \quad \frac{\partial c_{10Int}}{\partial q_d} \leq 0. \quad (5.194)$$

Dies wird über den linearen Ansatz

$$c_{10B}(q_d) = c_{10B}(1 - q_d) \quad q_d(0) = 0, \quad c_{10B}(q_d = 1) = 0 \quad (5.195)$$

$$c_{10Int}(q_d) = c_{10Int}(1 - q_d) \quad \dot{q}_d \geq 0, \quad c_{10Int}(q_d = 1) = 0 \quad (5.196)$$

erfüllt. Die Evolutionsgleichungen für die inneren Variablen q_r und q_d werden in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration c^g formuliert [83]

$$\dot{q}_d = \nu_d c^g \exp\left(-\frac{E_d}{R\theta}\right) (1 - q_d) \quad (5.197)$$

$$\dot{q}_r = \nu_r c^g \exp\left(-\frac{E_r}{R\theta}\right) (1 - q_r), \quad \dot{q}_r \geq 0 \quad q_r(0) = 0, \quad (5.198)$$

wobei E_d , E_r , ν_d und ν_r als zu identifizierende Modellparameter eingeführt werden. Der übrig gebliebene Anteil von Gleichung (5.193),

$$-\rho_0 \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \dot{c}^g - \mathbf{j}^g \cdot \text{Grad} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} - \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \text{Div} \mathbf{j}^g \geq 0, \quad (5.199)$$

kombiniert mit Gleichung (5.164), führt auf die Ungleichung

$$-\frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \dot{c}^g - \mathbf{j}^g \cdot \text{Grad} \frac{\partial \Psi_c}{\partial c^g} \geq 0. \quad (5.200)$$

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

Durch die Wahl des Ansatzes

$$\Psi_c = \frac{1}{2} k (c^g)^2 \quad (5.201)$$

für den chemischen Anteil der freien Energiefunktion, kann (5.200) wie folgt umgeschrieben werden:

$$-k c^g \hat{c}^g - k \mathbf{j}^g \cdot \text{Grad } c^g \geq 0 \quad (5.202)$$

Diese Ungleichung ist für die folgenden Beziehungen erfüllt:

$$\hat{c}^g = -k(\hat{\Pi}, \kappa) c^g \quad (5.203)$$

$$\mathbf{j}^g = -\lambda_c(\hat{\Pi}, \kappa) \text{Grad } c^g \quad (5.204)$$

In diesem Beitrag wird der Diffusionskoeffizient λ_c als lineare Funktion des Strukturparameters formuliert:

$$\lambda_c = \lambda_{c_B}(1 - \kappa) + \lambda_{c_{Int}}\kappa. \quad (5.205)$$

Auf Basis dieser Gleichung kann die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in die Klebung hinein gezielt modelliert werden. Sie hängt damit vom inhomogenen Aufbau der Klebung ab. Es ist nun zum Beispiel möglich, einen Gradienten im Diffusionsprozess einzustellen, der es erlaubt, dass der Sauerstoff entlang der Randschicht zwischen Substrat und Klebstoff viel schneller in die Klebung diffundiert als im Bulkmaterial. Somit muss der Alterungsprozess einer Klebung nicht zwangsläufig von der Oberfläche her starten, sondern vielmehr innerhalb der Adhäsionszone.

5.5.3 Simulationen

Um den Gleichungssatz im Rahmen der Methode der finiten Elemente numerisch zu lösen, müssen die Gleichungen (5.163), (5.164) und (5.165) zunächst in eine integrale bzw. schwache Form überführt werden. Dazu werden sie mit so genannten Testfunktionen multipliziert, die in diesem Fall zu $\delta \mathbf{u}$, δc^g und $\delta \kappa$ gewählt werden. Nach der Integration über das Volumen des Körpers und diverser mathematischer Umformungen ergibt sich das zu implementierende, gekoppelte Mehrfeldproblem zu

$$\int_{\partial\Omega} \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta \mathbf{u} \, da = \int_{\Omega} \text{Grad } \delta \mathbf{u} : \mathbf{P} \quad (5.206)$$

$$\int_{\partial\Omega} \bar{\mathbf{s}} \delta \kappa \, da = \int_{\Omega} \boldsymbol{\zeta} \cdot \text{Grad } \delta \kappa \, dv - \int_{\Omega} \hat{\kappa} \delta \kappa \, dv \quad (5.207)$$

$$\int_{\partial\Omega} \delta c^g \bar{\mathbf{j}}^g \, da = \int_{\Omega} \delta c^g \rho_0 \dot{c}^g + \int_{\Omega} \text{Grad } \delta c^g \cdot \mathbf{j}^g \, dv - \int_{\Omega} \delta c^g k c^g \, dv. \quad (5.208)$$

Die Symbole $\bar{\mathbf{t}}$, $\bar{\mathbf{s}}$ und $\bar{\mathbf{j}}$ beschreiben die Neumann-Randbedingungen an der Oberfläche des Körpers. Die Implementierung und Lösung erfolgt wieder durch den Forschungscode PANDAS [43]. Wie es für Klebungen üblich ist, wird ein zweidimensionaler einfacher

5 Modellierung und Simulation

Scherversuch simuliert, der einem ebenen Verzerrungszustand unterliegt. Im folgenden wird der in Tabelle 5.9 dargestellte Parametersatz benutzt. Die Modellparameter für die Diffusion und die Alterung werden so gewählt, dass der Skaleneffekt nicht zu groß wird. Die thermischen und mechanischen Parameter hingegen basieren auf einer Reihe von Versuchen an Elastomeren, die in der Vergangenheit am Institut durchgeführt worden sind. Die Modellparameter, welche den Strukturparameter betreffen, wurden aus Johlitz [78] entnommen.

K [MPa]	c_{10_B} [MPa]	$c_{10_{Int}}$ [MPa]	d_{10} [MPa]	R [J/mol*K]
5.000	5,0	2,0	0,2	8,314
ν_d [-]	ν_r [-]	E_d [J/mol]	E_r [J/mol]	θ [K]
$3,15 \cdot 10^{12}$	$8,36 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^5$	$7,37 \cdot 10^4$	333,0
λ_{C_B} [m ² /s]	$\lambda_{C_{Int}}$ [m ² /s]	ρ_0 [g/cm ³]	α [MPa]	β [N]
$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,2	657,0	1,0

Tabelle 5.9: Parametersatz

Die durchgeführten Rechnungen, die im folgenden beschrieben werden, sind an einer Geometrie von 2 mm Höhe und 1 mm Breite durchgeführt worden. Das entspricht einem Ausschnitt aus der Klebung. Für den Schertest wurde der untere Rand der Probe eingespannt und der obere Rand mit einer Dirichlet-Randbedingung der Form $\bar{u}_y = 0,1$ mm belastet. Diese mechanische Randbedingung wird nach diversen Alterungszeiten aufgebracht und ausgewertet. Die Sauerstoffkonzentration des Umgebungsmediums wird über die Randbedingung $\bar{c} = 7\%$ angesetzt. Der ortsabhängige Verlauf der Strukturparameters κ hingegen wird über die komplette Simulationsdauer als stationär angesehen, siehe Abb. 5.30.

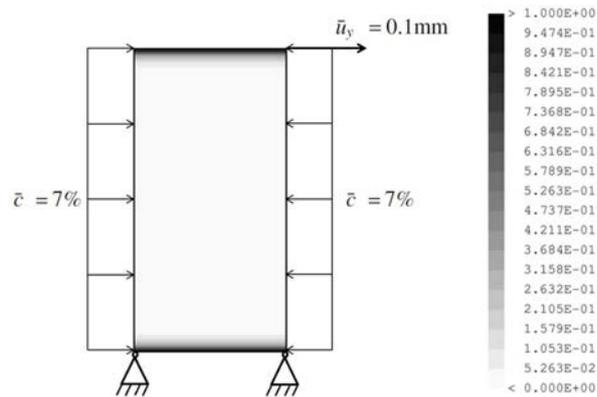


Abbildung 5.30: Strukturparameter $\kappa[-]$ sowie chemische und mechanische Randbedingungen

Während der lastfreien Alterungsphase beginnt der Sauerstoff in das Material hinein zu diffundieren. Aufgrund der eingestellten Modellparameter erfolgt dies umso schneller,

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

je größer der Wert des Strukturparameters κ ist. In Abbildung 5.31 ist dieser Prozess über die komplette Simulationszeit, aufgeteilt in zeitlichen Abschnitten von 1.000 s bis 100.000 s, dargestellt. Der Diffusionsvorgang beginnt somit in der Interaktionszone zwischen Substrat und Polymer und verlagert sich erst später in das Bulkmaterial der Klebung hinein.

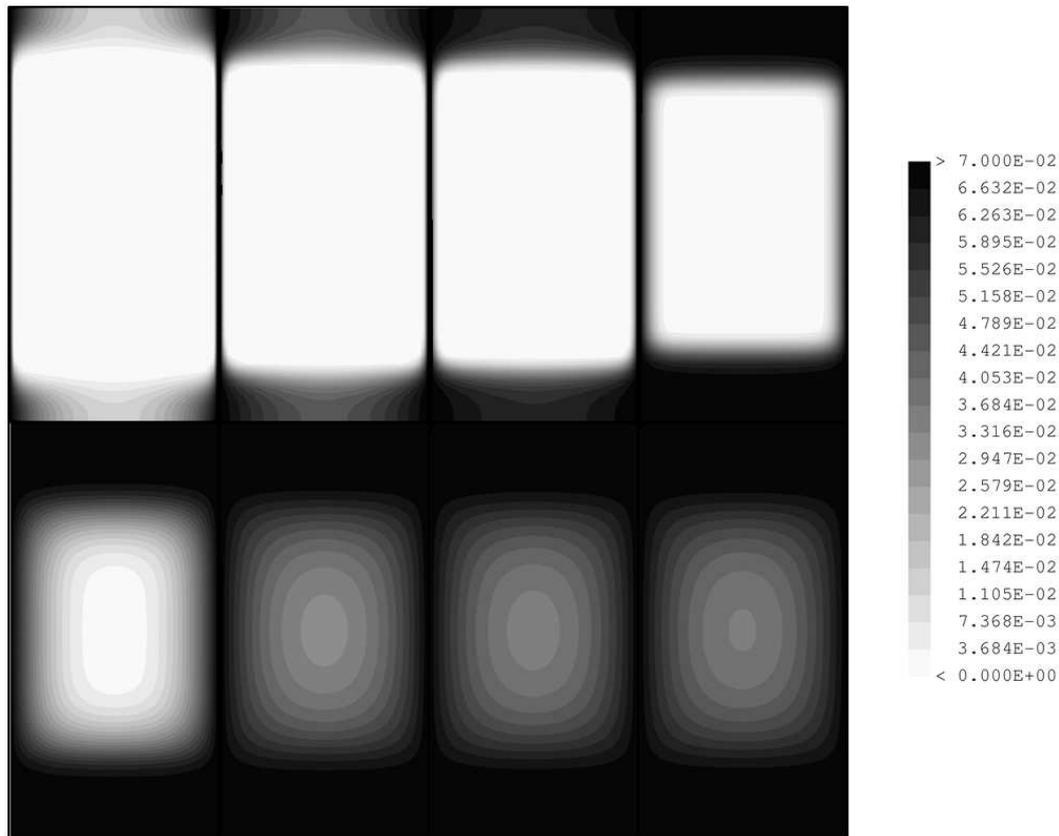


Abbildung 5.31: Sauerstoffkonzentration $c^g[-]$ nach 1 s, 5 s, 10 s, 100 s, 1.000 s, 10.000 s, 60.000 s und 100.000 s

Als Folge der ansteigenden Sauerstoffkonzentration im Festkörper setzt der Alterungsprozess ein. Demzufolge steigen die Variablen q_d und q_r , welche die Prozesse des Netzwerkabbaus und Aufbaus wiedergeben sollen, an. Aufgrund der Wahl der Modellparameter ($q_d > q_r$) verläuft der Degenerationsprozess stärker als der Neubildungsprozess. Für beide Anteile ist der entwickelte Wert in der ersten Sekunde vernachlässigbar klein, so dass die Abbildung 5.32a mit den Resultaten ab 10.000 s startet, Abbildung 5.32b mit den Resultaten ab 60.000 s.

Als Schlussfolgerung aus dem chemischen Prozess lässt sich die Aussage treffen, dass die nach diversen Zeitintervallen aufgebrachten Scherdeformationen bzw. die sich daraus ergebenden Scherspannungen über der Alterungszeit abnehmen. Dieser Sachverhalt liegt im Netzwerkabbauprozess begründet und ist nach 10.000 s signifikant sichtbar, wie die Darstellung 5.33 zeigt.

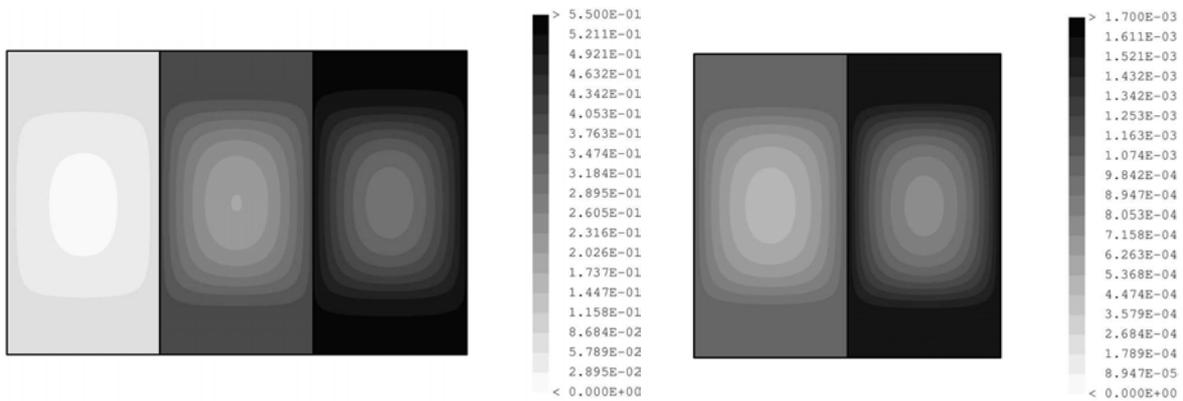


Abbildung 5.32: a) Entwicklung der inneren Variablen q_d [-] für den Netzwerkabbauf nach 10.000 s, 60.000 s und 100.000 s; b) Entwicklung der inneren Variablen q_r [-] für den Netzwerkaufbau nach 60.000 s und 100.000 s

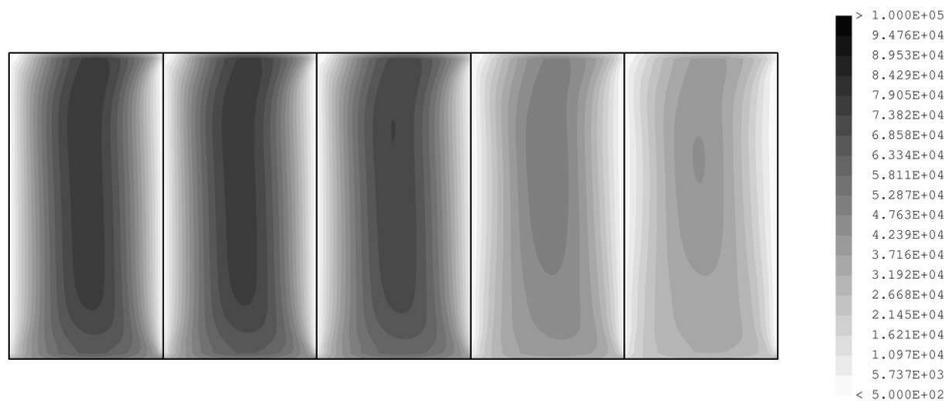


Abbildung 5.33: Spannung P_{12} [Pa] nach 1.000 s, 2.000 s, 10.000 s, 60.000 s und 100.000 s

5.5.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die an Polymer-Bulkproben ermittelten und experimentell abgesicherten Alterungseffekte des Netzwerkaufbaus und Netzwerkabbaus auf Klebungen übertragen. Diese Effekte können entweder zu einer Versprödung als auch zu einer Erweichung des Materials führen, je nachdem welche Kombination aus Umgebungsmedium und Polymer vorliegt. Bei den Klebungen kommt jetzt noch hinzu, dass der Alterungsprozess abhängig ist von der Distanz zur adhesiven Zone zwischen Substrat und Polymer. Das liegt in der Tatsache begründet, dass sich diese Zone (auch Randschicht genannt) in ihrer Reaktivität, Diffusität und Steifigkeit von der des reinen Polymermaterials (Bulkmaterials) unterscheidet.

Aus diesem Grund wurde ein phänomenologisches Alterungsmodell eingeführt, welches den inhomogenen Aufbau einer Klebung auf Basis der Einführung eines Strukturpa-

5.5 Ein chemomechanisches Modell zur Beschreibung der Alterung in Klebungen

rameters berücksichtigt. Dieser Strukturparameter bzw. dessen inhomogene feldliche Verteilung wurde dann genutzt, um die Geschwindigkeit von Diffusionsprozessen räumlich zu steuern und somit den Alterungsprozess maßgeblich zu beeinflussen. Als Umgebungsmedium wurde Sauerstoff gewählt, es wäre aber auch jedes andere Medium wie Ozon oder eine umgebende Flüssigkeit vorstellbar. Die Simulationsergebnisse geben einen ersten Eindruck darüber, welche Möglichkeiten sich durch dieses Vorgehen eröffnen.

Man muss hierbei aber klar und kritisch anmerken, dass es sich um ein Modell mit mehr oder weniger frei gewählten Modellparametern handelt. Eine Anpassung des hier vorliegenden Ansatzes bedarf eine Reihe von verschiedensten Alterungsexperimenten an Klebungen und setzt Expertenwissen voraus, wie es nur Fachleute aus der Klebetechnik mitbringen. Aus diesem Grunde muss klar gestellt werden, dass eine Modellanpassung nur in Kooperation mit einem Institut stattfinden kann, welches über das notwendige Know-how verfügt, Klebungen mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen.

6 Abschließende Bemerkungen

Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, dass für Polymere wichtige Forschungsgebiet der Lebensdauerabschätzung zu erschließen. Dabei wird insbesondere der Anwendungsbezug nicht aus dem Auge gelassen, der die Entwicklung von umsetzbaren und vor allem auf modernen Computern rechenbaren Modellen zur Lebensdauerprognose fordert.

Ausgehend von fundierten und abgesicherten experimentellen Datensätzen, welche die kalorischen und mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Polymergruppen in Bezug auf die Alterungsursachen und Alterungseffekte aufzeigen, werden modular aufgebaute Modellierungsansätze entwickelt und konsistent hergeleitet. Dem folgt die numerische Umsetzung meist gekoppelter Differentialgleichungssysteme mit der Finiten Elemente Methode und die Simulation illustrativer Beispiele. Ein Teil der Modelle ist bereits an experimentelle Daten angepasst worden, andere Modellansätze zeigen lediglich das prinzipielle, theoretische Vorgehen zur mathematischen Beschreibung und Umsetzung komplexer und gekoppelter Alterungseffekte.

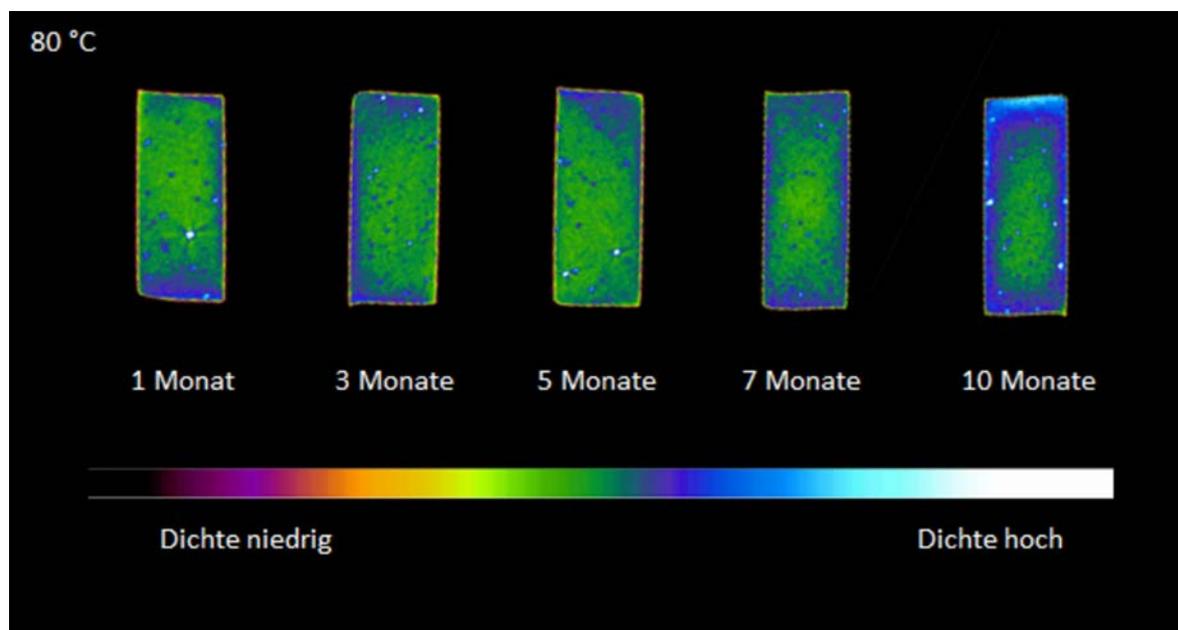


Abbildung 6.1: Computertomographische Untersuchungen von gealterten Elastomerproben bei +80°C.

Die in den letzten gut vier Jahren entstandenen Konzepte und Ideen können aber nur der Anfang auf diesem äußerst komplexen Forschungsgebiet sein. Gewisse Annahmen,

6 Abschließende Bemerkungen

wie z.B. die Homogenität der Alterung von Proben im Labormaßstab müssen aufgrund aktueller und noch nicht veröffentlichter Forschungsergebnisse mit der Computertomographie (CT) kritisch hinterfragt werden. Die Abbildung 6.1 zeigt die CTs von lastfrei ausgelagerten Elastomerproben in Umgebungsluft bei +80°C und einer Dauer von bis zu 10 Monaten. Der Werkstoff wird in der Automobilindustrie genutzt und beinhaltet ein Alterungsschutzmittel. Dieses Alterungsschutzmittel fungiert als Radikalfänger. Die CT ermöglicht es, einen Index der Dichte des Materials zu ermitteln, mit dem Alterungszonen detektiert werden können. Es ist bei diesem Werkstoff deutlich zu erkennen, dass zum Einen ein erkennbarer Dichteunterschied erst nach 7-10 Monaten Alterungsdauer eintritt. Zum Anderen wird aber auch deutlich, dass die Dichteänderung des Materials alles andere als homogen verläuft. Die Annahme der homogenen Alterung bei der Modellierung von Proben im Kleinmaßstab sollte deshalb nicht gleich verworfen werden, aber mit der jetzt zur Verfügung stehenden Technik können derartige Annahmen in Zukunft leicht überprüft werden.

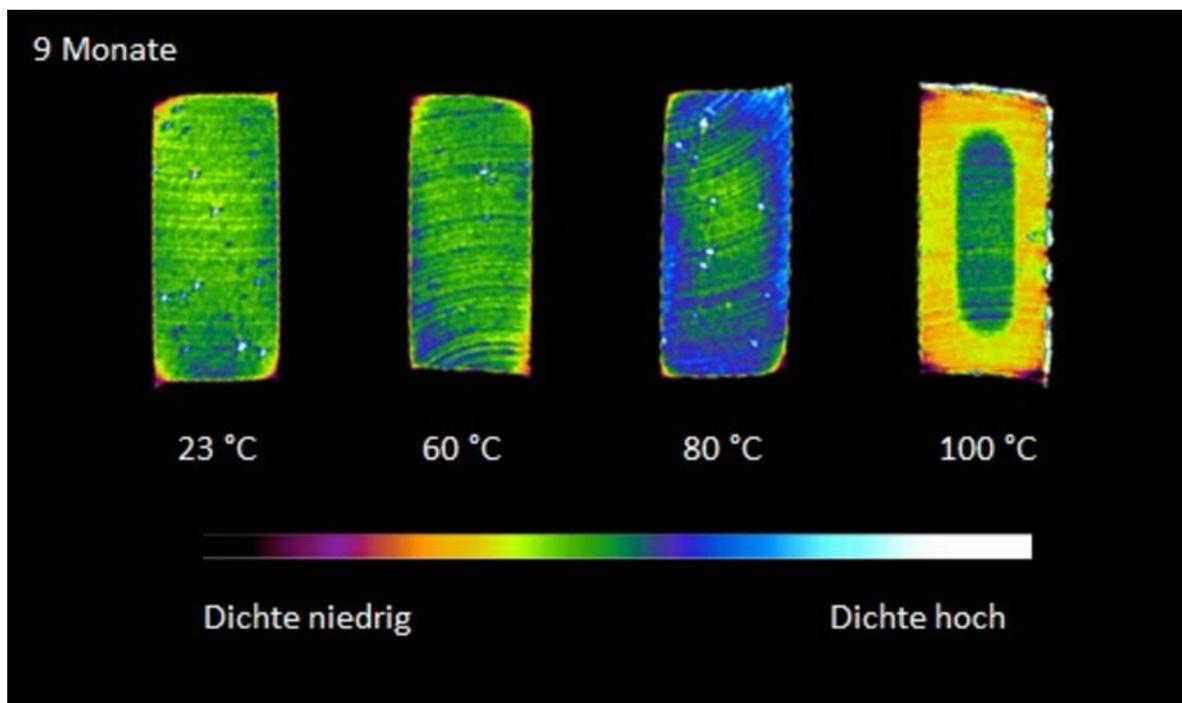


Abbildung 6.2: Computertomographische Untersuchungen von 9 Monate gealterten Elastomerproben bei verschiedenen Temperaturen.

Die oben beschriebenen Ausführungen werden durch die Abbildung 6.2 untermauert. Hier sind weitere Elastomerproben bei verschiedenen Temperaturen 9 Monate lang ausgelagert und mit der CT untersucht worden. Während das Alterungsschutzmittel bis zu einer Temperatur von +60°C hervorragend funktioniert und keine Dichteunterschiede in den Proben zu erkennen sind, ist dies bei +80°C bzw. +100°C nicht mehr der Fall. Hier treten deutliche Dichteunterschiede und somit Alterungseffekte auf, die

sich bei +100°C sogar umkehren, d.h. der Kern des Werkstoffes versprödet und die Außenschicht wird degradiert. Das Beispiel zeigt, dass bei der Verwendung erhöhter Temperaturen höchste Vorsicht geboten ist. Zu hohe Temperaturen können Effekte bzw. chemische Vorgänge herbeiführen, die der Werkstoff während seiner Einsatzdauer im Temperatureinsatzbereich nie erfährt.

Die hier gemachten, aktuellen Erfahrungen werden in der Literatur durch den Begriff des DLO-Effektes (Diffusion-Limited Oxidation) erklärt, nur dass sie in der Regel erst bei Bauteilen mit größeren Abmessungen zur Geltung kommen. Diese Erkenntnisse und die in der Arbeit beschriebenen Experimente und Modellierungsansätze sollen das Fundament für die derzeit anstehenden Forschungsaktivitäten bilden.

Dabei handelt es sich unter Anderem um ein von der DFG gefördertes Projekt, in dem es um die Modellierung der chemo-thermomechanischen Alterung von Elastomeren geht. Dieses Phänomen gehört bekanntlich zu den irreversiblen Alterungsprozessen. In einen Festkörper diffundiert ein anderes Medium hinein und löst nach einer gewissen Zeit, der Initialisierungsphase, eine chemische Reaktion mit dem Festkörper aus. Dieser Prozess ist bei Bauteilen endlicher Dicke inhomogen und kann thermisch aktiviert werden, d.h. eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Beschleunigung des Alterungsprozesses.

Aufbauend auf den nun vorliegenden Erkenntnissen sollen experimentelle Alterungsuntersuchungen an Nitrilkautschuk (NBR) durchgeführt werden. Da dieses Material häufig für Dichtungen eingesetzt wird, sollen Mineralöle bei verschiedenen konstanten Temperaturen als Umgebungsmedien dienen. Der Aufbau der experimentellen Datenbasis erfolgt zum Einen durch Verwendung von Proben im Labormaßstab (mit zusätzlicher Prüfung der Homogenität der Alterungsprozesse), aber zum Anderen auch durch Proben mit endlichen Abmessungen, um inhomogene Diffusions-Reaktionsprozesse zu erfassen. Dazu wird das NBR bei konstanten Temperaturen einer Reihe von mechanischen, kalorimetrischen, chemoanalytischen und spektroskopischen Untersuchungen unterzogen.

Der damit gewonnene Datensatz dient dem Aufbau und der Anpassung eines zu entwickelnden chemomechanisch gekoppelten Materialmodells, welches neben den für Elastomere typischen viskoelastischen Materialeigenschaften zusätzlich das Diffusions-Reaktionsverhalten des Festkörpers mit dem Umgebungsmedium erfasst, Quellprozesse berücksichtigt sowie chemische Abbau- und Aufbauprozesse im polymeren Netzwerk beschreiben kann. Zur Validierung soll mit dem fertig gestellten Modell ein typischer Alterungsprozess eines geeigneten Bauteiles simuliert werden. Gerade die Kooperation mit den Fachleuten aus der chemischen Analytik und der damit verbundene Einsatz weiterer, hochmoderner Prüfverfahren soll das weitere Verständnis zur Erfassung komplexer Alterungsvorgänge schulen.

Insbesondere soll die Mikro-Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (μ -ATR-FTIR) durchgeführt werden. Untersuchungen von Elastomeren mittels μ -ATR-FTIR-Spektroskopie geben unter anderem Informationen über die Oxidation des Polymers im Laufe der Alterung. Diese Daten sind äußerst wichtig zur Entwicklung der Modelle für die oxidativen Alterungsvorgänge. Die Untersuchung be-

6 Abschließende Bemerkungen

ruht auf der Tatsache, dass während der Alterung eine Oxidation des Polymers eintritt, die zur Bildung von Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen führt. Diese rufen charakteristische Banden im IR-Spektrum hervor, über die der Fortschritt der Alterung verfolgt werden kann. Auf Grund der sehr kleinen Messfläche (Kreisrund mit Durchmesser ca. $100\ \mu\text{m}$) ermöglicht die μ -ATR-FTIR-Spektroskopie das Erstellen von Tiefenprofilen eines Elastomerbauteils nach der Anfertigung von Anschnitten oder Dünnschnitten. Darüber hinaus kann zudem an einem IR-Mikroskop mit FPA-Detektor (Focal Plane Array) gemessen werden. Das eröffnet die Möglichkeit, eine Auflösung im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ zu erreichen und somit alterungsbedingte Konzentrationsgradienten aufzulösen. Weitere Forschungsvorhaben beschäftigen sich mit dem Quellverhalten von Polymeren und dessen Modellierung im Rahmen der Mehrphasenkontinuumsmechanik oder mit der inhomogenen Alterung von Verbundwerkstoffen, z.B. Klebungen. Hinzu kommen weitere experimentelle Analysen zur adäquaten Zeitraffung von Alterungsvorgängen im Hinblick auf eine hinreichend genaue und gute Lebensdauerprognose.

Der Verfasser ist davon überzeugt, in den nächsten, weiteren drei bis vier Jahren entscheidend dazu beitragen zu können, die Lebensdauer von polymeren Werkstoffen durch aussagekräftige Simulationen am Computer vernünftig vorausberechnen zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Alcoutlabi and J. J. Martinez-Vega. Application of fractional calculus to viscoelastic behaviour modelling and to the physical ageing phenomenon in glassy amorphous polymers. *Polymer*, 39:6269–6277, 1998.
- [2] J. Altenbach and H. Altenbach. *Einführung in die Kontinuumsmechanik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [3] N.M. Alves, J.F. Mano, and J.L.G. Ribelles. Structural relaxation in a polyester thermoset as seen by thermally stimulated recovery. *Polymer*, 42:4173–4180, 2001.
- [4] A.F.M.S. Amin, A. Lion, S. Sekita, and Y. Okui. Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification. *Int. J. Plast.*, 22:1610–1657, 2006.
- [5] L. Anand, N. M. Ames, V. Srivastava, and S. A. Chester. A thermo-mechanically coupled theory for large deformations of amorphous polymers. Part i: Formulation. *Int. J. Plasticity*, 25:1474–1494, 2009.
- [6] L. Anand and M. E. Gurtin. A theory of amorphous solids undergoing large deformations, with application to polymeric glasses. *Int. J. Solids Struct.*, 40:1465–1487, 2003.
- [7] R.D. Andrews, A.V. Tobolsky, and E.E. Hanson. The theory of permanent set at elevated temperatures in natural and synthetic rubber vulcanizates. *J. Appl. Phys.*, 17:352–361, 1946.
- [8] E. M. Arruda and M. C. Boyce. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 41:389–412, 1993.
- [9] R. J. Atkin. Continuum theories of mixtures: basic theory and historical development. 1975.
- [10] G. Ayoub, F. Zaïri, C. Frédérix, F. M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, R. Seguela, and J. M. Lefebvre. Effects of crystal content on the mechanical behaviour of polyethylene under finite strains: Experiments and constitutive modelling. *Int. J. Plasticity*, 27:492–511, 2011.

- [11] G. Ayoub, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, and J.M. Gloaguenb. Modelling large deformation behaviour under loading–unloading of semicrystalline polymers: Application to a high density polyethylene. *Int. J. Plasticity*, 26:329–347, 2010.
- [12] K. J. Bathe. *Finite-Elemente-Methoden*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [13] G. Becker and D. Braun. *Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe-Chemie, Physik, Technologie*. Carl Hanser Verlag, München, 1996.
- [14] D. Besdo and J. Ihlemann. A phenomenological constitutive model for rubberlike materials and its numerical applications. *Int. J. Plast.*, 19:1019–1036, 2003.
- [15] G.W. Blum, J.R. Shelton, and H. Winn. Rubber oxidation and ageing studies. *Ind. Eng. Chem.*, 43(464-471), 1951.
- [16] J. Bouchet, A. A. Roche, and E. Jacquelin. How do residual stresses and inter-phase mechanical properties affect practical adhesion of epoxy diamine/metallic substrate system. *J. Adhesion Sci. Technol.*, 12:1603–1623, 2002.
- [17] R. M. Bowen. Theory of mixture. *Continuum physics*, III:1–127, 1976.
- [18] R. M. Bowen. Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures. *Int. J. Engng. Sci.*, 18:1129–1148, 1980.
- [19] R. M. Bowen. Compressible porous media models by use of the theory of mixtures. *Int. J. Engng. Sci.*, 20:697–735, 1982.
- [20] M.C. Boyce, S. Socrate, and P.G. Liana. Constitutive model for the finite deformation stress–strain behavior of polyethylenterephthalat above the glass transition. *Polymer*, 41:2183–2201, 2000.
- [21] J. Budzien, D.R. Rottach, J.G. Curro, C.S. Lo, and A.P. Thompson. A new constitutive model for the chemical ageing of rubber networks in deformed states. *Macromolecules*, 41:9896–9903, 2008.
- [22] F. Bueche. Mullins effect and rubber-filler interaction. *J. Appl. Polymer Sci.*, 5:271–281, 1961.
- [23] P. Chadwick. Thermo-mechanics of rubberlike materials. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, 276:371–403, 1974.
- [24] H. Cho, S. Bartyczak, W. Mock, and M. C. Boyce. Dissipation and resilience of elastomeric segmented copolymers under extreme strain rates. *Polymer*, 54:5952–5964, 2013.
- [25] M. Cizemecioglu, R.F. Fedors, S.D. Honk, and J. Moacanin. Effect of physical ageing on stress relaxation of polymethylmethacrylate. *Polym. Eng. Sci.*, 21:940–942, 1981.

- [26] B. D. Coleman and M. E. Gurtin. Thermodynamics with internal variables. *J. Chem. Phys.*, 47:597–613, 1967.
- [27] B. D. Coleman and W. Noll. Foundations of linear viscoelasticity. *Reviews of Modern Physics*, 33:239–249, 1961.
- [28] B. D. Coleman and W. Noll. The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 13:167–178, 1963.
- [29] C. Cunnat. The dnlr approach and relaxation phenomena. part i – historical account and dnlr formalism. *Mech. Time-Depend. Mat.*, 5:39–65, 2001.
- [30] R. Dargazany, V. N. Khîem, and M. Itskov. A generalized network decomposition model for the quasi-static inelastic behaviour of filled elastomers. *Int. J. Plasticity*, page in press, 2014.
- [31] R.O. Davies and G.O. Jones. The irreversible approach to equilibrium in glasses. *Proc. R. Soc. Lon. Ser.-A*, 217:26–42, 1953.
- [32] R.O. Davies and G.O. Jones. Thermodynamic and kinetic properties of glasses. *Adv. Phys.*, 2(7):370–410, 1953.
- [33] R. de Boer and W. Ehlers. On the problem of fluid- and gas-filled elasto-plastic solids. *Int. J. Solids Struct.*, 22:1231–1242, 1986.
- [34] S. Diebels. *Mikropolare Zweiphasenmodelle: Formulierung auf der Basis der Theorie Poröser Medien*. Institut für Mechanik (Bauwesen), Universität Stuttgart, 2000.
- [35] B. Dippel. *Glasgefüllte Polymere - Experimente, Modellierung und FE-Umsetzung*. Lehrstuhl für Technische Mechanik, Universität des Saarlandes, 2011.
- [36] B. Dippel, M. Johlitz, and A. Lion. Ageing of polymer bonds: A coupled chemomechanical modelling approach. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 26:247–257, 2014.
- [37] B. Dippel, M. Johlitz, and A. Lion. Thermo-mechanical couplings in elastomers - experiments and modelling. *Z. Angew. Math. Mech.*, DOI:10.1002/zamm.201400110, 2014.
- [38] J. Duarte and M. Achenbach. On the modelling of rubber ageing and performance changes in rubbery components. *Kaut. Gummi Kunstst.*, 60:172–175, 2007.
- [39] J.R. Dunn, J. Scalan, and W.F. Watson. Stress relaxation during the thermal oxidation of vulcanized natural rubber. *T. Faraday Soc.*, 55:667–675, 1959.
- [40] R.T. Dunwoody. A thermomechanical theory of diffusion in solid-fluid mixtures. *Arch. ration. Mech. An.*, 38:348–371, 1970.

- [41] W. Ehlers. Compressible, incompressible and hybrid two-phase models in porous media theories. In Y.C. Angel, editor, *Anisotropy and Inhomogeneity in elasticity and plasticity*, volume 158 of *AMD(ASME)*, pages 25–38. Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [42] W. Ehlers. Foundations of multiphasic and porous materials. In W. Ehlers and J. Bluhm, editors, *Porous Media: Theory, Experiments and Numerical Applications*, pages 3–86. Springer-Verlag, Berlin, 2002.
- [43] W. Ehlers and P. Ellsiepen. PANDAS: Ein FE-System zur Simulation von Sonderproblemen der Bodenmechanik. In P. Wriggers, U. Meißner, E. Stein, and W. Wunderlich, editors, *Finite Elemente in der Baupraxis: Modellierung, Berechnung und Konstruktion*, Beiträge zur Tagung FEM '98 an der TU Darmstadt am 5. und 6. März 1998, pages 431–400. Ernst & Sohn, Berlin, 1998.
- [44] W. Ehlers and J. Kubik. On finite dynamic equations for fluid-saturated porous media. *Acta Mech.*, 105:101–117, 1993.
- [45] G.W. Ehrenstein and S. Pongratz. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Carl Hanser Verlag, 2007.
- [46] P. Elsner, P. Eyerer, and T. Hirth. *Dominghaus-Kunststoffe*. Springer Verlag, 2012.
- [47] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [48] P. J. Flory. Thermodynamic relations for high elastic materials. *T. Faraday Soc.*, 57:829–838, 1961.
- [49] L. F. Francis, A. V. McCormick, D. M. Vaessen, and J. A. Payne. Development and measurement of stress in polymer coatings. *J. Mat. Sci.*, 37:4717–4731, 2002.
- [50] A. N. Gent. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 69:59–61, 1996.
- [51] B. Gernoth. Experimentelle untersuchung des physikalischen alterungsverhaltens von amorphen polymerbeschichtungen zur ermittlung eines kontinuumsmechanischen materialmodells. Master's thesis, Universität der Bundeswehr München, 2011.
- [52] S. Göktepe and C. Miehe. A micro-macro approach to rubber-like materials. Part III: The micro-sphere model of anisotropic Mullins-type damage. *J. Mech. Phys. Solids*, 53:2259–2283, 2005.
- [53] S. Govindjee and J. Simo. A micro-mechanically based continuum damage model for carbon black-filled rubbers incorporating mullins' effect. *J. Mech. Phys. Solids*, 39:87–112, 1997.

- [54] R. Greiner and F.R. Schwarzl. Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers. *Rheol. Acta*, 23:378–395, 1984.
- [55] R. Greiner and F.R. Schwarzl. Volume relaxation and physical aging of amorphous polymers i. theory of volume relaxation after single temperature jumps. *Colloid Polym. Sci.*, 169:39–47, 1989.
- [56] R. Greve. *Kontinuumsmechanik*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2003.
- [57] I. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, and B. Petroff. The phenomenology of Metastable Liquids and the Glass Transition. *J. Eng. Thermophys.*, 16:205–223, 2007.
- [58] I. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, and B. Petroff. Phenomenological theories of glass transition – Classical approaches, new solutions and perspectives. *J. Non-Cryst. Solids*, 354:311–324, 2008.
- [59] J. A. C. Harwood, L. Mullins, and A. R. Payne. Stress softening in natural rubber vulcanizates Part II: Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers. *J. Appl. Polymer Sci.*, 9:3011–3021, 1965.
- [60] P. Haupt. *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [61] P. Haupt and A. Lion. On finite linear viscoelasticity of incompressible isotropic materials. *Acta Mech.*, 159:87–124, 2002.
- [62] P. Haupt and Ch. Tsakmakis. On the application of dual variables in continuum mechanics. *Continuum Mech. Therm.*, 1:165–196, 1989.
- [63] T. Herrmann, M. Gedan-Smolka, and C. Winkler. Spannungsrisse in Pulverbeschichtungen. *Journal für Oberflächentechnik*, 12:28–32, 2008.
- [64] T. Herrmann and M. Wittner. Spannungsrisse in Pulverlacken durch Polymerversprödung. *Journal für Oberflächentechnik*, 2:34–39, 2005.
- [65] A. Herzig. Experimentelle charakterisierung der chemischen alterung von polyurethan am druckverformungsrest. Master’s thesis, Universität der Bundeswehr München, 2012.
- [66] A. Herzig, M. Johlitz, and A. Lion. An experimental set-up to analyse the oxygen consumption of elastomers during ageing by using a differential oxygen analyser. *Continuum Mech. Therm.*, pages DOI 10.1007/s00161–014–0396–z, 2014.
- [67] I.M. Hodge. Enthalpy relaxation and recovery in amorphous solids. *J. Non-Cryst. Solids*, 169:211–266, 1994.
- [68] I.M Hodge. Physical ageing in polymer glasses. *Science*, 267:1945–1947, 1995.

- [69] P. Höfer and A. Lion. Modelling of frequency- and amplitude-dependent material properties of filler-reinforced rubber. *J. Mech. Phys. Solids*, 57:500–520, 2009.
- [70] G. A. Holzapfel. *Nonlinear Solid Mechanics*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [71] M. F. Horstemeyer and D. J. Bammann. Historical review of internal state variable theory for inelasticity. *Int. J. Plasticity*, 26:1310–1334, 2010.
- [72] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. A small-strain model to simulate the curing of thermosets. *Comput. Mech.*, 43:769–779, 2008.
- [73] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity. *Comput. Mech.*, 44:621–630, 2009.
- [74] Y. Huang, X. Wang, and D.R. Paul. Physical ageing of thin glassy polymer films - free volume interpretation. *J. Membrane Sci.*, 277:219–229, 2006.
- [75] J.M. Hutchinson. Physical ageing of polymers. *Prog. Polym. Sci.*, 20:703–760, 1995.
- [76] K. Hutter and K. Jöhnk. *Continuum Methods of Physical Modeling*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2004.
- [77] J. Ihlemann. *Kontinuumsmechanische Nachbildung hochbelasteter technischer Gummiwerkstoffe*. Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- [78] M. Johlitz. *Experimentelle Untersuchung und theoretische Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen*. Saarbrücker Reihe, Band 12, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Shaker Verlag, Aachen, 2008.
- [79] M. Johlitz. *Materialmodellierung*. Skript, Lehrstuhl für Technische Mechanik, Universität des Saarlandes, 2009.
- [80] M. Johlitz. On the representation of ageing phenomena. *J. Adhesion*, 88(7):620–648, 2012.
- [81] M. Johlitz, S. Diebels, J. Batal, H. Steeb, and W. Possart. Size effects in polyurethane bonds: Experiments, modelling and parameter identification. *J. Mat. Sci.*, 43:4768–4779, 2008.
- [82] M. Johlitz, N. Diercks, and A. Lion. Thermo-oxidative aging of elastomers: A modelling approach based on a finite strain. *Int. J. Plasticity*, 63:138–151, 2014.
- [83] M. Johlitz and A. Lion. Chemo-thermomechanical ageing of elastomers based on multiphase continuum mechanics. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 25(5):605–624, 2013.

- [84] M. Johlitz, J. Retka, and A. Lion. Chemical ageing of elastomers: Experiments and modelling. In S. Jerrams and N. Murphy, editors, *Constitutive Models for Rubber VII*, volume 7, pages 113–118, 2011.
- [85] M. Johlitz, D. Scharding, S. Diebels, J. Retka, and A. Lion. Modelling of the thermo-viscoelastic material behaviour of polyurethane close to the glass transition temperature. *Z. Angew. Math. Mech.*, 90:387–398, 2009.
- [86] M. Johlitz, H. Steeb, R. Jänicke, and S. Diebels. Effective properties and size effects in filled polymers. *GAMM-Mitteilungen*, 31, No. 2:210–224, 2008.
- [87] H.J. Jun, K.S. Lee, S.C. Yoon, H.S. Kim, and Y.W. Chang. Finite-element analysis for high-temperature deformation of bulk metallic glasses in a supercooled liquid region based on the free volume constitutive model. *Acta Mater.*, 58:4267–4280, 2010.
- [88] M. Kaliske and G. Heinrich. An extended tube-model for rubber elasticity: Statistical-mechanical theory and finite element implementation. *Rubber Chem. Technol.*, 72:602–632, 1999.
- [89] J. Keck. *Zur Beschreibung finiter Deformation von Polymeren, Experimente, Modellbildung, Parameteridentifikation und Finite-Elemente-Formulierung*. Dissertation, Bericht-Nr. I-5 des Instituts für Mechanik (Bauwesen), Lehrstuhl I, Universität Stuttgart, 1998.
- [90] J.L. Keddie, R.A.L. Jones, and R.A. Cory. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *Europhys. Lett.*, 27:59–64, 1994.
- [91] A. S. Khan, O. Lopez-Pamies, and R. Kazmi. Thermo-mechanical large deformation response and constitutive modeling of viscoelastic polymers over a wide range of strain rates and temperatures. *Int. J. Plast.*, 22:581–601, 2006.
- [92] A.S. Khan and O. Lopez-Pamies. Time and temperature dependent response and relaxation of a soft polymer. *Int. J. Plasticity*, 18:1359–1372, 2002.
- [93] D. Klee, J. Lahann, and W. Plüster. Dünne Beschichtungen auf Biomaterialien. *Medizintechnik - Life Science Engineering*, IV:707–721, 2008.
- [94] Y.P. Koh, G.B. McKenna, and S.L. Simon. Calorimetric glass transition temperature and absolute heat capacity of polystyrene ultrathin films. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 44:3518–3527, 2006.
- [95] E. Krempl and F. Khan. Rate (time)-dependent deformation behaviour: an overview of some properties of metals and solid polymers. *Int. J. Plasticity*, 19:1069–1095, 2003.
- [96] S. Krishnaswamy and M. F. Beatty. The Mullins effect in compressible solids. *Int. J. Engng. Sci.*, 38:1397–1414, 2000.

Literaturverzeichnis

- [97] E. Kröner. Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und eigenspannungen. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 4:273–334, 1960.
- [98] D. Kuhl. *Modellierung und Simulation von Mehrfeldproblemen der Strukturmechanik*. Shaker Verlag, Aachen, 2005.
- [99] E. H. Lee. Elastic-plastic deformation at finite strain. *J. Appl. Mech.*, 36:1–6, 1969.
- [100] E. H. Lee and D. T. Liu. Finite-strain elastic-plastic theory with application to plane-wave analysis. *J. Appl. Phys.*, 38(1):19–27, 1967.
- [101] A.V. Lesikar and C.T. Moynihan. The order parameter model of liquids and glasses with applications to dielectric relaxation. *J. Chem. Phys.*, 73:1932–1939, 1980.
- [102] R. C. Lin and W. Brocks. On a finite strain viscoplastic theory based on a new internal dissipation inequality. *Int. J. Plasticity*, 20:1281–1311, 2004.
- [103] R. C. Lin, W. Brocks, and J. Betten. On internal dissipation inequalities and finite strain inelastic constitutive laws: Theoretical and numerical comparisons. *Int. J. Plasticity*, 22:1825–1857, 2006.
- [104] A. Lion. A constitutive model for carbon black filled rubber, experimental results and mathematical representation. *Continuum Mech. Thermodyn.*, 8:153–169, 1996.
- [105] A. Lion. On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures. *J. Mech. Phys. Solids*, 45:1805–1834, 1997.
- [106] A. Lion. A physically based method to represent the thermo-mechanical behaviour of elastomers. *Acta Mech.*, 123:1–25, 1997.
- [107] A. Lion. *Thermomechanik von Elastomeren*. Berichte des Instituts für Mechanik der Universität Kassel (Bericht 1/2000), 2000.
- [108] A. Lion, B. Dippel, and C. Liebl. Thermomechanical material modelling based on a hybrid free energy density depending on pressure, isochoric deformation and temperature. *Int. J. Solids Struct.*, 51:729–739, 2014.
- [109] A. Lion and M. Johlitz. On the representation of chemical ageing of rubber in continuum mechanics. *Int. J. Solids Struct.*, 49(10):1227–1240, 2012.
- [110] A. Lion and C. Kardelky. The payne effect in finite viscoelasticity: constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales. *Int. J. Plasticity*, 20:1313–1345, 2004.

- [111] A. Lion, C. Liebl, S. Kolmeder, and J. Peters. Representation of the glass-transition in mechanical and thermal properties of glass-forming materials: a three-dimensional theory based on thermodynamics with internal state variables. *J. Mech. Phys. Solids*, 58:1338–1360, 2010.
- [112] A. Lion and J. Peters. Coupling effects in dynamic calorimetry: frequency-dependent relations for specific heat and thermomechanical responses - a one-dimensional approach based on thermodynamics with internal state variables. *Thermochim. Acta*, 500:76–87, 2010.
- [113] A. Lion, J. Peters, and S. Kolmeder. Simulation of temperature history-dependent phenomena of glass-forming materials based on thermodynamics with internal state variables. *Thermochim. Acta*, page in press, 2011.
- [114] A. Lion, J. Retka, and M. Rendek. On the calculation of predeformation-dependent dynamic modulus tensors in finite nonlinear viscoelasticity. *Mech. Res. Commun.*, 36:653–658, 2009.
- [115] I. S. Liu. Method of Lagrangian multipliers for exploitation of the entropy principle. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 46:131–148, 1972.
- [116] V. Lorenzo, A. Diaz-Lantada, P. Lafont, H. Lorenzo-Yustos, C. Fonseca, and J. Acosta. Physical ageing of a pu-based shape memory polymer: influence on their applicability to the development of medical devices. *Materials and Design*, 30:2431–2434, 2009.
- [117] S.C.H. Lu and K.D. Pister. Decomposition of deformation and representation of the free energy function for isotropic thermoelastic solids. *Int. J. Solids Struct.*, 11:927–934, 1975.
- [118] J. Lubliner. A model of rubber viscoelasticity. *Mech. Res. Commun.*, 12:93–99, 1985.
- [119] S.R. Lustig, J.M. Caruthers, and N.A. Peppas. Continuum thermodynamics and transport theory for polymer-fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 47(12):3037–3057, 1992.
- [120] H.E.H. Meijer and L.E. Govaert. Mechanical performance of polymer systems: the relation between structure and properties. *Prog. Polym. Sci.*, 30:915–938, 2005.
- [121] C. Miehe and S. Göktepe. A micro-macro approach to rubber-like materials. Part II: The micro-sphere model of finite rubber viscoelasticity. *J. Mech. Phys. Solids*, 53:2231–2258, 2005.
- [122] C. Miehe, S. Göktepe, and J. Mendez Diez. Finite viscoplasticity of amorphous glassy polymers in the logarithmic strain space. *Int. J. Solids Struct.*, 46:181–202, 2009.

- [123] C. Miehe, S. Göktepe, and F. Lulei. A micro-macro approach to rubber-like materials. Part I: The non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *J. Mech. Phys. Solids*, 52:2617–2660, 2004.
- [124] C. Miehe and J. Keck. Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation. *J. Mech. Phys. Solids*, 48:323–365, 2000.
- [125] M. Mooney. A theory of large elastic deformation. *J. Appl. Phys.*, 11:582–592, 1940.
- [126] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder, and J. Tucker. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *J. Phys. Chem.*, 78:2673–2677, 1974.
- [127] C.T. Moynihan and P.K. Gupta. The order parameter model for structural relaxation in glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 29:143–158, 1978.
- [128] I. Müller. A thermodynamic theory of mixtures of fluids. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 28:1–39, 1968.
- [129] I. Müller. The coldness, a universal function in thermoelastic bodies. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 41:319–332, 1971.
- [130] I. Müller. *Thermodynamics*. Pitman, Boston, 1985.
- [131] Ingo Müller. *Thermodynamik, Die Grundlagen der Materialtheorie*. Bertelsmann Universitätsverlag Düsseldorf, 1973.
- [132] L. Mullins. Effect of stretching on the properties of rubber. *Rubber Chem. Technol*, 21:281–300, 1948.
- [133] L. Mullins and N. R. Tobin. Stress softening in rubber vulcanizates Part I: Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. *J. Appl. Polymer Sci.*, 9:2993–3009, 1965.
- [134] M. Munz. Evidence for a three-zone interphase with complex elastic-plastic behaviour: nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite. *J. Physics D: Appl. Phys.*, 39:4044–4058, 2006.
- [135] O.S. Narayanaswamy. A model of structural relaxation in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54:491–498, 1971.
- [136] O.S. Narayanaswamy. Thermorheological simplicity in the glass transition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 71:900–904, 1988.
- [137] T.D. Nguyen, H.J. Qi, F. Castro, and K.N. Long. A thermoviscoelastic model for amorphous shape memory polymers incorporating structural and stress relaxation. *J. Mech. Phys. Solids*, 56:2792–2814, 2008.

- [138] S. Ore. A modification of the method of intermittent stress relaxation measurements on rubber vulcanisates. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2:318–321, 1959.
- [139] R. Österlöf, H. Wentzel, L. Kari, N. Diercks, and D. Wollscheid. Constitutive modelling of the amplitude and frequency dependency of filled elastomers utilizing a modified Boundary Surface Model. *Int.J. Solids. Struct.*, 2014. published online.
- [140] A. R. Payne. A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates. *J. Appl. Polymer Sci.*, 3:127, 1960.
- [141] A. R. Payne. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. *J. Appl. Polymer Sci.*, 6:57–63, 1962.
- [142] D.Y. Perera. Physical ageing of organic coatings. *Prog. Org. Coat.*, 47:61–76, 2003.
- [143] J. Perez, J.Y. Cavaille, R.D. Calleja, J.L.G. Ribelles, M.M. Pradas, and A.R. Greus. Physical ageing of amorphous polymers - theoretical analysis and experiments on polymethylmethacrylate. *Die Makromolekulare Chemie*, 192:2141–2161, 1991.
- [144] K.V. Pochiraju and G.P. Tandon. Modeling thermo-oxidative layer growth in high-temperature resins. *J. Eng. Mater-T ASME*, 128:107–116, 2006.
- [145] W. Possart, C. Bockenheimer, and D. Fata. Durability and ageing in epoxy films on aluminium new aspects. *Proc., 26th Annual Meeting of The Adhesion Society*, page 130, 2003.
- [146] W. Possart and J. K. Krüger. Adhesion, network formation and properties of curing adhesives in the interphase to metals. *Proc. Oral Pres., The 2nd World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-II) and 25th Annual Meeting of The Adhesion Society*, page 104, 2002.
- [147] H.J. Qi, T.D. Nguyen, F. Castro, C.M. Yakacki, and R. Shandas. Finite deformation thermo-mechanical behaviour of thermally induced shape memory polymers. *J. Mech. Phys. Solids*, 56:1730–1751, 2008.
- [148] N.X. Quang, I. Samohýl, and H.S. Thoang. Irreversible (rational) thermodynamics of mixtures of a solid substance with chemical reacting fluids. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 53(8):1620–1635, 1988.
- [149] S. Raab, A.M. Ahmed, and J.W. Provan. Thin film pmma precoating for improved implant bone-cement fixation. *J. Biomed. Mater. Res.*, 16:679–704, 1982.
- [150] S. Reese. A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. *Int. J. Plasticity*, 19:909–940, 2003.

- [151] S. Reese, M. Böl, and D. Christ. Finite element-based multi-phase modelling of shape memory polymer stents. *Comput. Method Appl. M.*, 199:1276–1286, 2010.
- [152] S. Reese and S. Govindjee. Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 1:357–396, 1998.
- [153] S. Reese and S. Govindjee. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects. *Int. J. Solids Structures*, 35:3455–3482, 1998.
- [154] M. Rendek and A. Lion. Amplitude dependence of filler-reinforced rubber: Experiments, constitutive modelling and fem – implementation. *Int. J. Solids Struct.*, 47:2918–2936, 2010.
- [155] R. S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials iv: Further developments of the general theory. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, A241:379–397, 1948.
- [156] R. S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials IV: Further developments of the general theory. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, A241:379–397, 1948.
- [157] R. S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials V: The problem of flexure. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, A195:463–473, 1948.
- [158] R. S. Rivlin. Large elastic deformation of isotropic materials VI: further results in the theory of torsion, shear and flexure. *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A*, 242:173–195, 1949.
- [159] C. O. Rodas, F. Zaïri, and M. Naït-Abdelaziz. A finite strain thermo-viscoelastic constitutive model to describe the self-heating in elastomeric materials during low-cycle fatigue. *J. Mech. Phys. Solids*, 64:396–410, 2014.
- [160] R.J. Roe and G.M. Millman. Physical Aging in Polystyrene: Comparison of the Changes in Creep Behavior with the Enthalpy Relaxation. *Polym. Eng. Sci.*, 23:318–322, 1983.
- [161] C.B. Roth and J.R. Dutcher. Glass transition and chain mobility in thin polymer films. *J. Electroanal. Chem.*, 584:13–22, 2005.
- [162] I. Samohýl and X.Q. Nguyen and M. Šípek. Irreversible (rational) thermodynamics of fluid-solid mixtures. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 50(11):2346–2363, 1985.
- [163] J. Scalan and W.F. Watson. The interpretation of stress relaxation measurements made on rubber during ageing. *T. Faraday Soc.*, 54:740–750, 1957.

- [164] A. Schönhals and E. Donth. Analyse einiger Aspekte der physikalischen Alterung von amorphen Polymeren. *Acta Polym.*, 37:475–480, 1986.
- [165] K. Sedlan. *Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen, Experimentelle Untersuchung und Modellbildung*. Dissertation, Berichte des Instituts für Mechanik (2/2001), Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [166] M. H. B. M. Shariff. Strain energy function for filled and unfilled rubberlike material. *Rubber Chem. Technol.*, 73:1–21, 2000.
- [167] J.A. Shaw, S.A. Jones, and A. Wineman. Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures: experiments and simulations. *J. Mech. Phys. Solids*, 53:2758–2793, 2005.
- [168] A.V. Shutov, R. Landgraf, and J. Ihlemann. An explicit solution for implicit time stepping in multiplicative finite strain viscoelasticity. *Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg.*, 265:213–225, 2013.
- [169] J. C. Simo and R. L. Taylor. Penalty function formulations for incompressible nonlinear elastostatics. *Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg.*, 35:107–118, 1982.
- [170] L.P. Smith. *The language of rubber: an introduction to the specification and testing of elastomers*. Butterworth-Heinemann publication house, 1993.
- [171] L. Steinke, J. Spreckels, M. Flamm, and M. Celina. Model for heterogeneous aging of rubber products. *Plast. Rubber Compost.*, 40(4):175–179, 2011.
- [172] L. Steinke, U. Veltin, M. Flamm, A. Lion, and M. Celina. Numerical analysis of the heterogeneous ageing of rubber products. In S. Jerrams and N. Murphy, editors, *Constitutive Models for Rubber VII*, volume 7, pages 155–160, 2011.
- [173] L.C.E. Struik. Physical ageing in amorphous glassy polymers. *Ann. NY Acad. Sci.*, 279:78–85, 1976.
- [174] M.R. Tant and G.L. Wilkes. An overview of the non-equilibrium behaviour of polymer glasses. *Polym. Eng. Sci.*, 21:874–895, 1981.
- [175] A. V. Tobolsky. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Berliner Union Stuttgart, 1967.
- [176] A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman, and J. H. Dillon. Stress relaxation of natural and synthetic rubber stocks. *J. Appl. Phys.*, 15:380–395, 1944.
- [177] A.Q. Tool. Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range. *J. Am. Ceram. Soc.*, 29:240–253, 1946.
- [178] L.R.G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*, volume Third Edition. Clarendon Press Oxford, 1975.

- [179] C. Truesdell. Sulle basi delle termomeccanica. *rend. Lincei*, 22:33–38, 158–166, 1957.
- [180] C. A. Truesdell and R. Toupin. *The classical field theories*. In S. Flügge (Herausgeber), *Handbuch der Physik III/1*, Springer-Verlag, Berlin, 1960.
- [181] A. Vandenbroucke, H. Laurent, N. A. Hocine, and G. Rio. A Hyperelastic-Visco-Hysteresis model for an elastomeric behaviour: Experimental and numerical investigations. *Comp. Mater. Sci.*, 48:495–503, 2010.
- [182] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77(14):3701–3707, 1955.
- [183] D. Wollscheid and A. Lion. Predeformation- and frequency-dependent material behaviour of filler-reinforced rubber: Experiments, constitutive modelling and parameter identification. *Int. J. Solids Struct.*, 50:1217–1225, 2013.
- [184] R. Woltman. *Beiträge zur hydraulischen Architektur*, volume 3. Johann Christian Dietrich Göttingen, 1794.
- [185] W. Xu, X. Sun, B. J. Koeppel, and H. M. Zibb. A continuum thermo-inelastic model for damage and healing in self-heating glass materials. *Int. J. Plasticity*, 62:1–16, 2014.
- [186] O. H. Yeoh and P. D. Flemming. A new attempt to reconcile the statistical and phenomenological theories of rubber elasticity. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35:1919–1931, 1997.
- [187] C. Ziegler, V. Mehling, H. Baaser, and O. Häusler. Simulation of relaxation and set in elastomer components using the multi-axial freudenberg-ageing model. In *Proceedings of the International Rubber Conference Nürnberg*, 2009.