Ein Beitrag zur Modellierung des Quellverhaltens von Elastomeren in organischen Fluiden

Frank Bernhard Neff, M.Sc.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik der Universität der Bundeswehr München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurswissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Mundt
Erstgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. mult. Holm Altenbach

Die Dissertation wurde am 30.01.2018 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 11.04.2018 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 18.04.2018 statt.

Kurzfassung

Polymere Werkstoffe spielen heutzutage eine bedeutende Rolle im alltäglichen Leben. Ob als Verpackungsmaterial, Klebstoffe, Konstruktionswerkstoffe oder Dämpfer und Lager – das Einsatzspektrum von Polymeren ist weitläufig. Diese Arbeit beschäftigt sich mit einer Untergruppe der Polymere – den Elastomeren – deren mechanische Werkstoffeigenschaften empfindlich durch Umwelteinflüsse wie das Umgebungsmedium, die Temperatur und Strahlung beeinflusst werden. Eine genaue Berechnung beziehungsweise mindestens eine gute Abschätzung des mechanischen Verhaltens eines Bauteils stellt daher nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen eine große Herausforderung und ein aktuelles Forschungsgebiet dar.

Zur Simulation des Werkstoffverhaltens werden Materialmodelle benötigt. Aufgrund der großen Bandbreite – sowohl an Eigenschaften der unterschiedlichen Polymertypen als auch der auf sie wirkenden Umwelteinflüsse – existiert kein allgemeingültiges Materialmodell für Polymere, diese müssen folglich für Untergruppen entwickelt beziehungsweise auch auf das Interessenfeld der Simulation zugeschnitten werden.

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines Ansatzes zur Materialmodellierung für aufquellende Elastomere, was vor allem im Hinblick auf die Simulation von Dichtungen einen möglichen Zugang zur Berechnung über die Finite-Elemente-Methode eröffnen soll. Die Modellierung der Materialeigenschaften erfolgt phänomenologisch und thermomechanisch konsistent unter Verwendung der kontinuumsmechanischen Theorie.

Zu diesem Zwecke werden verschiedene thermomechanisch konsistente Modellierungsansätze für Elastomere besprochen und Unterschiede in bereits existierenden Materialmodellen aufgezeigt. Zentraler Bestandteil der Arbeit ist die thermomechanisch konsistente Herleitung der Clausius-Duhem-Ungleichung für einen quellenden Werkstoff. Wesentlich ist hierbei die beidseitige Kopplung zwischen mechanischem Werkstoffverhalten und der Konzentration des durch das Elastomer aufgenommenen Fluids. Die Ansätze aus der mathematischen Modellierung werden durch experimentelle gewonnene Daten untermauert. Hierzu werden typische Versuche zum mechanischen Verhalten eines gewählten Modellwerkstoffes durchgeführt. Ebenso sind Versuche zum Quellverhalten des Werkstoffes in einem geeigneten Fluid dargestellt. Die gekoppelten Effekte werden durch kombinierte Versuchsdurchführungen herausgearbeitet. Anhand der vorhandenen Messergebnisse erfolgt die Identifikation der im Modell vorhandenen Materialparameter. Das aufgestellte Materialmodell ist numerisch umgesetzt, wodurch Versuche und Simulationsergebnisse gegenübergestellt, diskutiert und validiert werden. Darüber hinaus ist ein möglicher Anwendungsfall des Modells skizziert und als Beispielrechnung dargestellt.

Abstract

Nowadays polymeric materials are very important in daily life. The applicability of polymers is versatile, as can be seen in packaging materials, adhesives, construction materials or dampers and bearings. This work focuses on a subset of polymers – elastomers – which mechanical properties are influenced by environmental factors such as the surrounding fluid, temperature and radiation. An accurate calculation, or at least a decent estimation, of the mechanical behaviour of a component is therefore not only a major challenge for economical reasons, but is also of interest for current research.
Material models are needed to simulate mechanical behaviour. Due to the wide range – both of properties of different polymer types, and of the influencing factors acting on them – a universal material model for polymers does not exist. Therefore, it must be developed separately for each subgroup or tailored to the field of interest of the simulation.
The aim of this work is the development of an approach to model the swelling behaviour of elastomers. The material model enables a possible access to the calculation with the finite-element-method, especially with regard to the simulation of gaskets. The modelling of the material properties is carried out phenomenological and thermo-mechanically consistent using the theory of continuum mechanics.
Various thermo-mechanically consistent models for elastomers are discussed and differences between these existing models are determined. The central chapter of this work is the thermo-mechanical derivation of the Clausius-Duhem inequality for swelling materials. The essential point in this context is the mutual coupling between mechanical material behaviour and the concentration of the fluid absorbed by the elastomer. The approaches from the mathematical modelling are supported by experimental data. Therefore, typical experiments are carried out with one selected material to determine the mechanical behaviour. Additionally, experiments are carried out on the swelling behaviour of the material in a suitable fluid. The coupled effects are determined by combining experimental procedures. Based on the measurement results, material parameters are identified for the established model. Hence, the material model is numerically implemented, whereby experimental and simulation results are compared, discussed and validated. In addition, a possible application of the model is outlined and presented as an example simulation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung **1**
1.1. Hintergrund . . . 1
1.2. Ziel . . . 2
1.3. Aufbau der Arbeit . . . 2

2. Stand der Forschung **4**

3. Theoretische Grundlagen **11**
3.1. Theorie der polymeren Werkstoffe . . . 11
3.1.1. Übersicht und Charakterisierung von Polymerwerkstoffen . . . 11
3.1.2. Elastomere – eine Untergruppe der Polymere . . . 12
3.1.3. Naturkautschukvulkanisate . . . 15
3.1.4. Weichmacher in Elastomeren . . . 16
3.1.5. Quellung von Elastomeren . . . 18
3.1.6. Rheologische Modelle zum Materialverhalten von Elastomeren . . . 19
3.2. Kontinuumsmechanische Grundlagen . . . 21
3.2.1. Allgemeine Übersicht zur kontinuumsmechanischen Theorie . . . 21
3.2.2. Materieller Körper und Bewegung im Raum . . . 23
3.2.3. Deformation und Verzerrung . . . 24
3.2.4. Zeitliche Änderungen – Materielle Zeitableitung und Deformationsgeschwindigkeit . . . 26
3.2.5. Bilanz von physikalischen Feldgrößen – Masterbilanz . . . 28
3.3. Theoretische Beschreibung des diffusen Stofftransports . . . 29
3.3.1. Chemisches Potential . . . 30
3.3.2. Fick'sche Diffusionsgesetze . . . 31

4. Kontinuumsmechanische Materialmodellierung **33**
4.1. Kinematik . . . 35
4.1.1. Deformationen und Verzerrungen . . . 35
4.1.2. Zeitliche Änderung der Deformationen und Verzerrungen . . . 38
4.2. Bilanzgleichungen . . . 39
4.2.1. Massenbilanz . . . 40
4.2.2. Impulsbilanz . . . 41
4.2.3. Drehimpulsbilanz . . . 43

4.2.4. Bilanz der inneren Energie 45
4.2.5. Bilanz der Entropie 48
4.2.6. Bilanzgleichungen in Bezug auf die Referenzkonfiguration 49
4.3. Konstitutive Beziehungen 51
4.4. Ansatz für die freie Helmholtz'sche Energiedichte 58
4.4.1. Ansatz für den mechanischen Gleichgewichtsanteil 59
4.4.2. Ansatz für den mechanischen Nichtgleichgewichtsanteil 60
4.4.3. Ansatz für den Anteil aufgrund der Mischung 61
4.5. Zusammenfassung des Materialmodells 61

5. Versuche und Parameteridentifikation 63
5.1. Versuchsanlagen 63
5.1.1. Zug-/Druck-Prüfanlage 63
5.1.2. Masse-/Auftriebsbestimmung 64
5.2. Proben- und Versuchsvorbereitung 66
5.2.1. Auswahl der Probengeometrie 66
5.2.2. Vorversuche 67
5.2.3. Modellwerkstoff: NR FKM3 68
5.2.4. Quellungsmedium: Oktan 69
5.3. Versuchsdurchführung 69
5.3.1. Massen-/Volumenzunahme 69
5.3.2. Gleichgewichtsspannung – Multihysteresen-Versuch 72
5.3.3. Überspannung – Relaxationsversuch 78
5.3.4. Zug-/Druckhalteversuch 82

6. Simulation und Anwendung des Modells 87
6.1. Implementierung des Materialmodells 87
6.1.1. Eindimensionale Modellierung, Finite-Differenzen-Verfahren . . . 87
6.1.2. Dreidimensionale Modellierung, Finite-Elemente-Methode 88
6.2. Validierungsrechnung 90
6.2.1. Uniaxiale Druckversuche 91
6.2.2. Uniaxialer Zugversuch 91
6.2.3. Diffusionsversuch 93
6.2.4. Druckhalteversuch 94
6.2.5. Transientes Quellen 96
6.3. Idealisiertes Beispiel für die Anwendung 98

7. Abschließende Betrachtung 102
7.1. Zusammenfassung 102
7.2. Ausblick 105

Abbildungsverzeichnis 107

Tabellenverzeichnis **109**

Literaturverzeichnis **110**

A. Anhang **118**
A.1. Gradient 118
A.2. Divergenz 118
A.3. Deformationsgradient 119

Abkürzungen und Nomenklatur

Abkürzungen

Die folgende Auflistung stellt die wichtigsten verwendeten Abkürzungen dar:

NR	Natural Rubber
SVR	Standard Vietnamese Rubber
TTR	Thai Tested Rubber
phr	Parts per hundred rubber
FEM	Finite-Elemente-Methode
MATLAB	Software MATLAB® zur nummerischen Berechnung von MathWorks Inc.
COMSOL	Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics® von COMSOL Multiphysics GmbH
ZK	Zwischenkonfiguration
viZK	Volumetrisch-isochore Zwischenkonfiguration
ieiZK	Isochore elastisch-inelastische Zwischenkonfiguration
WIWeB	Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe
CBS	Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid
TBzTD	Tetrabenzylthiuramdisulfid
ODPA	Substituerte Diphenylamine
ESZ	Ebener Spannungszustand
EVZ	Ebener Verzerrungszustand

Nomenklatur

Im Folgenden werden beispielhaft einige der verwendeten Formelzeichen erläutert. Die Bedeutung der jeweiligen Formelzeichen wird an den entsprechenden Textstellen erklärt. Anhand ihrer Darstellung werden in der vorliegenden Arbeit unterschieden:

Skalare Größen

Skalare Größen werden in normaler, kursiver Schrift gesetzt. Ein Skalar ist eine mathematische Größe, die als das Produkt eines Zahlenwertes mit einer Einheit festgelegt ist.

p	Druck	[Pa]
m	Masse	[kg]
V	Volumen	[m^3]
t	Zeit	[s]
ρ	Massendichte	$\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\right]$
U	Innere Energie	[J]
H	Enthalpie	[J]
Q	Wärmeleistung	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}}\right]$
P_{ext}	Mechanische Leistung	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s}}\right]$
e	Innere Energiedichte	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$
s	Entropiedichte	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}\,\mathrm{m}^3}\right]$
θ	Absolute Temperatur	[K]
t	Zeit	[s]
h	Enthalpiedichte	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$
r	Volumetrische Wärmeleistung	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$
λ	Streckung in einer Raumrichtung	[1]
ψ	Freie Helmholtz'sche Energiedichte	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}\right]$
μ	Chemisches Potential	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg}}\right]$
D	Diffusionskoeffizient	$\left[\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}\right]$
R	Universelle Gaskonstante	$\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\,\mathrm{K}}\right]$
M	Molare Masse	$\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}\right]$
$J = \det(\mathbf{F})$	Determinante des Deformationsgradienten	[1]
β	Quellungskoeffizient	$\left[\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}\right]$
ν	Einflussfaktor auf Diffusion	[1]

c_A	Umgebungskonzentration	[1]
η	Viskosität	[Pa s]
τ	Relaxationszeit	[s]

Vektoren

Vektoren (Tensoren erster Stufe) werden in fetten Kleinbuchstaben geschrieben. Neben Betrag und Einheit sind sie durch eine Richtung charakterisiert.

$\mathbf{e}$	Basisvektor Koordinatensystem	[1]
$\mathbf{X}$	Ortsvektor (materiell)	[m]
$\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$	Bewegungsfunktion	[1]
$\mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$	Ortsvektor (räumlich)	[m]
$\mathbf{c}$	Beliebiger Ortsvektor	[m]
$\dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{v}$	Materieller Geschwindigkeitsvektor	$\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{f}$	Massenstromvektor (räumlich)	$\left[\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{p}$	Impulsvektor (räumlich)	$\left[\frac{\mathrm{kg\ m}}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{n}$	Oberflächennormalenvektor (räumlich)	[N s]
$\mathbf{i}$	Impulsvektor	$\left[\frac{\mathrm{J\ m}}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{t}$	Cauchy-Spannungsvektor (räumlich)	[Pa]
$\mathbf{d}_c$	Drehimpulsvektor	[N s]
$\mathbf{q}$	Spezifischer Wärmestromvektor (räumlich)	$\left[\frac{\mathrm{J\ m}}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{u}$	Verschiebungsvektor	$\left[\frac{\mathrm{J\ m}}{\mathrm{s}}\right]$

Tensoren zweiter Stufe

Tensoren zweiter Stufe werden in fetten Großbuchstaben dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine mathematische Funktion, die einen Vektor auf einen anderen abbildet.

$\mathbf{F}$	Deformationsgradient	[1]
$\mathbf{U}$	Rechter Strecktensor	[1]
$\mathbf{V}$	Linker Strecktensor	[1]

$\mathbf{R}$	Rotationstensor	[1]
$\mathbf{C}$	Rechter Cauchy-Green-Deformationstensor	[1]
$\mathbf{B}$	Linker Cauchy-Green-Deformationstensor	[1]
$\mathbf{E}$	Green-Lagrangescher-Verzerrungstensor	[1]
$\mathbf{A}$	Euler-Almansi-Verzerrungstensor	[1]
$\mathbf{\Gamma}$	Verzerrungstensor bezogen auf Zwischenkonfiguration	[1]
$\mathbf{L}$	Räumlicher Geschwindigkeitsgradient	$\left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{W}$	Wirbeltensor	$\left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{D}$	Deformationsgeschwindigkeitstensor	$\left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right]$
$\mathbf{T}$	Cauchy-Spannungstensor	[Pa]
$\mathbf{P}$	Erster Piola-Kirchhoff-Spannungstensor	[Pa]
$\bar{\mathbf{T}}$	Zweiter Piola-Kirchhoff-Spannungstensor	[Pa]

Funktionen, Rechenoperationen, Symbole

$\mathbf{A}^T$	Transponierter Tensor $\mathbf{A}$
$\mathbf{A}^{-1}$	Inverser Tensor $\mathbf{A}$
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$	Einfache Überschiebung zweier Tensoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$
$\mathbf{A} : \mathbf{B}$	Doppelte Überschiebung zweier Tensoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$
$\mathrm{Grad}\,(*)$	Gradient in Bezug auf die Referenzkonfiguration
$\mathrm{grad}\,(*)$	Gradient in Bezug auf die Momentankonfiguration
$\mathrm{Div}\,(*)$	Divergenzoperator in Bezug auf die Referenzkonfiguration
$\mathrm{div}\,(*)$	Divergenzoperator in Bezug auf die Momentankonfiguration
$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} = (\dot{*})$	Materielle Zeitableitung
$(\bar{*})$	Physikalische Größe auf die Referenzkonfiguration bezogen
$(*)_s$	Physikalische Größe der Elastomerphase
$(*)_l$	Physikalische Größe der Fluidphase
$\mathcal{P}$	Materieller Punkt im Sinne der Kontinuumsmechanik

$\mathcal{B}$	Materieller Körper
$\partial\mathcal{B}$	Oberfläche des materiellen Körpers
$\mathbb{E}^3$	Dreidimensionaler euklidischer Raum
$\mathbb{V}^3$	Dreidimensionaler Vektorraum mit kartesischer Basis

1. Einleitung

1.1. Hintergrund

Polymere Werkstoffe spielen heutzutage eine bedeutende Rolle im alltäglichen Leben. Ob als Verpackungsmaterial, Getränkeflaschen, Kleidung, Klebstoffe, Konstruktionswerkstoffe oder Dämpfer und Lager – das Einsatzspektrum von Polymeren ist weitläufig. Als Untergruppe der Polymere werden die Elastomere vor allem in Anwendungen eingesetzt, die eine hohe Elastizität und gute Eigenschaften zur Entkopplung von Schwingungen erfordern, wie zum Beispiel Motorlager, Dichtungen und Reifen. Aufgrund ihres chemischen Aufbaus haben Umwelteinflüsse wie das Umgebungsmedium, die Temperatur und Strahlung einen starken Einfluss auf polymere Werkstoffe und beeinflussen das mechanische Werkstoffverhalten empfindlich.
Über den Einsatzzeitraum eines Polymers verändern diese äußeren Faktoren das Materialverhalten bis hin zum Verlust der benötigten Eigenschaften. Eine genaue Berechnung beziehungsweise mindestens eine gute Abschätzung der erwartbaren Lebensdauer eines Bauteils, das aus einem polymeren Werkstoff gefertigt wurde, stellt daher nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen eine große Herausforderung und ein aktuelles Forschungsgebiet dar. Treten diese Umwelteinflüsse als reversible Prozesse auf, so wird von physikalischer Alterung gesprochen (zum Beispiel Diffusionsprozesse, Kristallisation). Irreversible Änderungen werden als chemische Alterung (Nachvulkanisation, Zersetzung und Neubildung von Polymerstrukturen) bezeichnet. Zusätzlich zu den Alterungseffekten aufgrund der Umwelteinflüsse können ebenfalls reversible oder irreversible Effekte (Mullins-Effekt, dissipative Effekte) auftreten.
In der Produktentwicklung rückten in den vergangenen Jahrzehnten Computersimulationen immer stärker in den Fokus. Dadurch soll beispielsweise der Entwicklungsprozess optimiert und verhältnismäßig aufwendige Bauteilversuche reduziert werden. Zur Simulation des Werkstoffverhaltens werden Materialmodelle benötigt, die von aus Laborversuchen gewonnenen Werkstoffparametern abhängen. Aufgrund der großen Bandbreite – sowohl an Eigenschaften der unterschiedlichen Polymertypen als auch der auf sie wirkenden Umwelteinflüsse – existiert kein allgemeingültiges Materialmodell für Polymere. Folglich müssen Materialmodelle für Untergruppen entwickelt beziehungsweise auch auf das Interessenfeld der Simulation zugeschnitten werden.

1.2. Ziel

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Entwicklung eines Ansatzes zur Materialmodellierung für aufquellende Elastomere. Dabei müssen durch das Modell verschiedene, sich im Laborversuch darstellende Effekte abbildbar sein. Die Modellierung der Materialeigenschaften erfolgt schließlich phänomenologisch und thermomechanisch konsistent unter Verwendung der kontinuumsmechanischen Theorie. Vor allem im Hinblick auf die Simulation von Dichtungen, die in Kontakt mit organischen Flüssigkeiten stehen, soll diese Arbeit einen möglichen Zugang zur Berechnung über die *Finite-Elemente-Methode* eröffnen.

1.3. Aufbau der Arbeit

Nach kurzer Einführung in die Thematik, der Darstellung der Zielsetzung und des Aufbaus der Arbeit wird im nachfolgenden Unterkapitel 2 der aktuelle Forschungsstand herausgestellt. Zu diesem Zwecke werden verschiedene thermomechanisch konsistente Modellierungsansätze für Elastomere besprochen. Darüber hinaus wird auf typische Effekte eingegangen, die Elastomere zeigen. Ebenso werden zur Beschreibung von Quellungseffekten die Diffusion und der Massentransport berücksichtigt. Des Weiteren werden Unterschiede in bereits existierenden Materialmodellen zum Quellverhalten von Elastomeren aufgezeigt.
Kapitel 3 beschäftigt sich dann mit der Theorie zu polymeren Werkstoffen, der Kontinuumsmechanik und dem Massentransport. Dieses Kapitel dient dem Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit angewendeten Theorien und schafft die Grundlage zu den Berechnungen im sich anschließenden Kapitel.
Im zentralen Kapitel 4 dieser Arbeit erfolgt die thermomechanisch konsistente Herleitung der Clausius-Duhem-Ungleichung für einen quellenden Werkstoff. Hier erfahren im Speziellen das viskoelastische Materialverhalten und die Inkompressibilität eines elastomeren Werkstoffs Berücksichtigung. Die wesentlichen Punkte hierbei umfassen die beidseitige Kopplung zwischen mechanischem Werkstoffverhalten und der Konzentration des durch das Elastomer aufgenommenen Fluids.
In Kapitel 5 werden die Ansätze aus der mathematischen Modellierung durch experimentelle Daten untermauert. Hierzu werden typische Versuche zum mechanischen Verhalten eines gewählten Modellwerkstoffes durchgeführt. Ebenso sind Versuche zum Quellverhalten des Werkstoffes in einem geeigneten Fluid dargestellt. Die gekoppelten Effekte werden durch kombinierte Versuchsdurchführungen herausgearbeitet. Anhand der vorhandenen Messergebnisse erfolgt die Identifikation der im Modell vorhandenen Materialparameter.
Kapitel 6 behandelt anschließend die nummerische Umsetzung des aufgestellten Materialmodells für den einfachen eindimensionalen Fall sowie in einer Finiten-Elemente-Software. Hierbei werden Versuche und Simulationsergebnisse gegenübergestellt, disku-

tiert und validiert. Darüber hinaus ist ein möglicher Anwendungsfall des Modells skizziert und als Beispielrechnung dargestellt.
Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Bewertung und der ausblickenden Betrachtung in Kapitel 7 ab.

2. Stand der Forschung

Seit Jahrhunderten ist der Umgang mit aus Naturstoffen hergestellten Materialien – polymeren Werkstoffen – bekannt. So entdeckte C. Goodyear 1839 aus Zufall die Vulkanisation von Kautschuk mit Schwefel. Die daraus entstandene Substanz ist als Gummi oder *Natural Rubber* (NR) bekannt und gehört zu der in dieser Arbeit betrachteten Untergruppe der Polymere, den Elastomeren. Schnell wurde erkannt, dass die Werkstoffeigenschaften durch die Zugabe von Füllstoffen wie zum Beispiel Ruß angepasst werden können. Ebenso haben unterschiedliche Füll- und Zusatzstoffe wie auch die Prozessführung der Vulkanisation einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten des entstandenen Werkstoffs und eröffnen eine Vielzahl an Einsatzmöglichkeiten, wie sie beispielsweise in [32], [69], [96] und [118] beschrieben werden. Die empirisch gewonnenen Erkenntnisse zu polymeren Werkstoffen wurden von H. Staudinger aufgenommen, der mit seinen Arbeiten die chemischen Polymerwissenschaften gründete, [117]. Dies kann als Anfangspunkt eines noch immer aktuellen, akademisch und industriell relevanten Arbeitsgebietes aufgefasst werden.
Beginnend mit Modellierungsansätzen für elastomere Werkstoffe, über die Einordnung der Quellung in die Polymerwissenschaften und die Materialmodellierung, bis hin zur thermomechanischen Beschreibung sowie der Betrachtung des diffusen Massentransports soll dieses Kapitel einen Überblick über die relevanten Forschungsgebiete der Materialmodellierung von Elastomeren und deren Effekte zeichnen. Eine detaillierte Zusammenfassung aller Forschungsarbeiten zu diesem Thema ist jedoch nahezu unmöglich, weshalb dieser Teil keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Mit der Forcierung der polymeren Werkstoffe als Forschungsgebiet entwickelten sich die Bestrebungen, das Werkstoffverhalten auch mathematisch zu modellieren. Ein schwach vernetztes Polymer – ein Elastomer – verhält sich viskoelastisch. Dieses Verhalten wurde in vielen Arbeiten thematisiert, wobei W. Nowacki [97], A. V. Tobolsky [120] und J. D. Ferry [39] Mitte des 20. Jahrhunderts Modelle vorschlugen, die in den darauffolgenden Jahren unter anderem durch N. W. Tschoegl [128], G. A. Holzapfel [58], P. Haupt [54] und A. Lion [79] weiterentwickelt wurden.
Zur phänomenologischen Beschreibung der Viskoelastizität etablierte sich die Trennung der mechanischen Eigenschaften in einen zeitunabhängigen Anteil, der sogenannten Grundelastizität, und einen zeitabhängigen viskosen Anteil. Bei linear viskoelastischem Materialverhalten, das viele Polymere unter kleiner Deformation charakterisiert, gilt für die Grundelastizität ein linearer Spannungs-Dehnungs-Zusammenhang. Auch der viskose Anteil verhält sich bei beispielsweise sprunghaft aufgebrachter Dehnung linear

elastisch. Wird die Dehnung nach diesem Sprung konstant gehalten, so relaxiert die Spannung des viskosen Anteils über die Zeit gegen Null ab. Die Bezeichnung dieses Anteils in verschiedenen Literaturquellen als *Überspannung* ist durch diese Beschreibung offensichtlich. Die Superposition beider Anteile führt zu einer linearen Abhängigkeit des Materialverhaltens von der Belastungsgeschichte, siehe auch [51]. Lineare Viskoelastizität modelliert sich anschaulich mittels der Rheologie, also Reihen- beziehungsweise Parallelschaltung von idealen Elementen aus linear elastischen Federn sowie Dämpfern. Daraus lassen sich direkt Differentialgleichungen zur Beschreibung der Spannung beziehungsweise Dehnung ableiten. Die Rheologie wird darüber hinaus in vielen Arbeiten zur Veranschaulichung und Herleitung der Materialmodelle genutzt. An dieser Stelle sei auf den guten Überblick zu diesem Thema in [99] verwiesen. Da diese Theorie der linearen Viskoelastizität vor allem für die Beschreibung von großen Deformationen, wie sie bei der hoch elastischen Stoffgruppe der Elastomere typischer Weise auftreten, nicht ausreicht, muss diese auf nichtlineares Verhalten erweitert werden. Auch bei großen Deformationen ist die separierte Betrachtung zwischen Grundelastizität und viskosem Anteil üblich. Der entsprechende Ansatz zur Separierung in der kontinuumsmechanischen Formulierung folgt aus der Platizitätstheorie [73] und gründet auf der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten. J. Lubliner [82] wendet diese Idee schließlich in Bezug auf das viskoelastische Verhalten von Gummi an. Die rheologischen Modelle können also auch im nichtlinearen Bereich zur Anschauung genutzt werden, allerdings verhalten sich die konstituierenden Elemente nichtlinear, [65], [76].
Der grundelastische Anteil muss für große Deformationen die gummitypische Nichtlinearität zwischen Dehnung und Spannungsantwort abbilden. Diese Gummielastizität oder Hyperelastizität wurde erstmals von M. Mooney [91] und R. S. Rivlin [111] für große Deformationen phänomenologisch modelliert. Parallel zu diesen phänomenologischen Arbeiten entwickelten P. J. Flory und L. R. G. Treloar Modelle, die auf der statistischen Betrachtung der Mikrostrukturen eines Elastomers gründen, [44], [122], [123]. Diese Ansätze setzen die im Material gespeicherte mechanische Energie in einen funktionalen Zusammenhang mit den Hauptinvarianten des Deformationstensors. Dahingegen schlug R. W. Ogden einen Ansatz der Energiefunktion in Abhängigkeit der Eigenwerte des Deformationstensors vor, [98]. Weitere Modelle, die auf mikroskopischer Betrachtung gründen, wurden beispielsweise von E. M. Arruda und M. C. Boyce [8] oder M. Kaliske [66] etabliert. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf die Arbeit von G. Marckmann [85] verwiesen, die eine Vielzahl der vorgeschlagenen Modelle aufgreift und zusammenfasst. Phänomenologische Ansätze zur Modellierung des viskosen Anteils der nichtlinearen, finiten Viskoelastizität finden sich in [59]. Die phänomenologische Betrachtungsweise des zeitabhängigen viskosen Anteils beruht im Allgemeinen auf der Einführung von inneren Variablen, deren zeitliche Evolution die viskose Materialantwort liefert. Die Fundamente hierzu wurden von B. D. Colemann und W. Noll sowie M. E. Gurtin gelegt, [20], [22], [21]. Weiterführende Modellierungsansätze griffen die Beschreibung durch innere Variablen auf, wobei an dieser Stelle eine Auswahl gegeben sei, [6], [56], [63], [67], [76], [114]. Neben der makroskopischen

Modellierung betrachteten S. Reese und C. Miehe sowohl die phänomenologische Modellierung als auch Modellansätze, die auf mikroskopischen Skalen entwickelt wurden, [87], [88], [89], [104], [105].
Gefüllte Elastomere zeigen über das viskoelastische Verhalten hinaus noch weitere Effekte, wie die dehnungsinduzierte Entfestigung bei zyklischer Belastung. Dieses Verhalten wurde erstmals durch L. Mullins [94] beschrieben und dementsprechend benannt: *Mullins-Effekt*. Über die mikroskopische Interpretation beziehungsweise die molekularen Ursachen bestehen derzeit immer noch unterschiedliche Auffassungen, [15], [48], [95], [135]. Die vorliegende Arbeit berücksichtigt den Mullins-Effekt in der Modellierung nicht. Daher wird der interessierte Leser beispielsweise auf die Arbeit von N. Diercks [30] verwiesen. Bei der dieser Arbeit zugeordneten Versuchsdurchführung muss also darauf geachtet werden, dass der Mullins-Effekt durch geeignete Vorkonditionierung zu einem untergeordneten Einflussfaktor reduziert wird.
Ebenso sei an dieser Stelle der bei dynamischer Belastung auftretende *Payne-Effekt* angesprochen. Dieser durch A. R. Payne [101] beschriebene Effekt stellt die dynamischen Materialparameter wie Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Anregungsamplitude. Auch dieser Effekt wird in der vorliegenden Arbeit modellierungstechnisch nicht berücksichtigt. Es sei wiederum auf eine Auswahl von Modellansätzen hingewiesen, [57], [75], [110].
Aufgrund der viskosen Eigenschaften des Materials dissipiert ein Teil der Energie, die durch die mechanische Belastung in das Material eingebracht wurde. Diese entstandene Wärmeenergie erhöht die Temperatur des Materials. Da vor allem der viskose Anteil eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, besteht somit eine starke Kopplung. Vor allem im Hinblick auf große dynamische Lasten kann diese thermo-mechanische Kopplung nicht vernachlässigt werden. Die Erhöhung der Temperatur beschleunigt wiederum thermisch aktivierte Alterungsprozesse, sodass das Material deutlich schneller seine mechanischen Eigenschaften verändert. Aus diesem Grund beschäftigen sich mehrere Forschungsarbeiten mit der Modellierung der thermo-mechanischen Kopplung, [64], [78].
Ein weiterer signifikanter Effekt bei polymeren Werkstoffen stellt die Alterung dar. Diesbezüglich wurde von G. W. Ehrenstein und S. Pongratz [37] ein Standardwerk verfasst, nach dem die Alterungsprozesse in chemische und physikalische Alterung aufgeteilt werden können. Die Oxidation, die eine Änderung der chemischen Struktur des Polymers verursacht, gehört zu den wichtigsten Forschungsgebieten in dieser Hinsicht. Da chemische Alterung in der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen wird, sei der interessierte Leser auf die Zusammenfassung in [63] hingewiesen.
Naturkautschukvulkanisate zeigen neben den obengenannten Effekten auch dehnungsinduzierte Kristallisation. Diese verursacht bei großen Dehnungen einen deutlichen Anstieg der Festigkeit sowie eine gute Resistenz gegenüber der Rissausbreitung. Auf dieses Verhalten gründet allein ein eigenes Forschungsgebiet, [45], [121], [124]. Ein Ansatz zur phänomenologischen Modellierung ist beispielsweise durch [80] gegeben. Obwohl in dieser Arbeit große Deformationen in die Betrachtung fallen, liegen diese noch nicht in

dem für die dehnungsinduzierte Kristallisation relevanten Größenbereich. Dieser liegt in der Regel oberhalb von mehreren 100 Prozent Dehnung. Folglich kann auf eine nähere Betrachtung dieses Effekts verzichtet werden.
Bei der thermischen Beschreibung von Polymeren ist es unerlässlich, auf den Glasübergang einzugehen. Dieser Übergang darf nicht mit den thermodynamischen Phasenübergängen wie dem Aufschmelzen einer festen in die flüssige Phase verwechselt werden. Vielmehr findet der Glasübergang deutlich unterhalb der Schmelztemperatur eines amorphen Festkörpers statt. Im Allgemeinen wird von einem thermo-viskoelastischen Zeitskaleneffekt gesprochen. Bei Abkühlung steigt die Viskosität in einem engen Bereich, der um eine für den Werkstoff kennzeichnende Glasübergangstemperatur liegt, deutlich an. Dies hat einen gravierenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, sodass sich das Material unterhalb des Glasübergangs steif und spröde verhält, wohingegen es oberhalb elastisch und eher zäh ist. Da dies eine grundlegende Eigenschaft von amorphen Materialien darstellt, finden sich neben den fundamentalen Werken [25], [26], [33] viele weitere Veröffentlichungen, die sich mit diesem Thema befassen. Eine Auswahl sei durch [18], [90], [52] gegeben. Für Elastomere befindet sich der Glasübergang deutlich unterhalb des thermischen Einsatzbereiches [32], sodass in der vorliegenden Arbeit der Glasübergang eine untergeordnete Rolle spielt.
Ebenso breit gefächert wie die Modellansätze zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens von Polymeren beziehungsweise Elastomeren sind auch die Werke zu möglichen Laborversuchen. Vor allem die Aufteilung in Grundelastizität und in einen viskosen Anteil lässt sich durch eine gezielte Versuchsdurchführung bei der Charakterisierung von Materialparametern vollziehen. An dieser Stelle sei auf eine Übersicht geeigneter Versuchsanordnungen aus den Arbeiten [30], [71] verwiesen.

Das Quellverhalten von Polymeren beziehungsweise Elastomeren ist ebenfalls seit fast einem Jahrhundert Gegenstand der Forschung. Quellung ist definiert als die Aufnahme eines Mediums (Lösungsmittels) durch eine Werkstoffmatrix (Polymernetzwerk) unter Veränderung des Volumens. Dieser Effekt lässt sich auch in vielen Bereichen des alltäglichen Lebens finden. Beispielsweise quillt das Stärkenetzwerk eines Reiskorns beim Kochen auf, sodass es flexibel wird. Holz oder andere organische Stoffe, die zu musealen Zwecken konserviert werden sollen, nehmen hygrophil Luftfeuchtigkeit auf und ändern dabei ihre Eigenschaften. Vor allem durch den Wechsel zwischen Quellung und Schwindung beziehungsweise Schrumpfung (dem reziproken Prozess zur Quellung) können Risse entstehen, die das Exponat zerstören [68]. In der Biologie und Medizin spielen Quellungseffekte ebenfalls eine Rolle - beispielsweise in der Entwicklung von Medikamenten. Eine Wirkstoffkapsel quillt durch die Körpersäfte auf. Dieser Vorgang setzt einen gegenläufigen Diffusionsprozess in Gang, der eine dosierte Abgabe von Wirkstoff aus der Kapsel ermöglicht [84].
Quellung kann sowohl der physikalischen Alterung, als auch der chemischen Alterung zugeordnet werden. Reagiert das eindringende Medium mit der Matrix beziehungsweise bilden sich kovalente Bindungen zwischen den Matrixmolekülen und dem Medium aus,

so ändert sich also irreversibel der strukturelle Aufbau des Polymers. Es liegt chemische Alterung vor [37]. Gehen die Moleküle schwächere Bindungsformen wie beispielsweise Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Matrix ein, so kann durch eine geeignete Randbedingung das Medium die Matrix wieder reversibel verlassen. Hier lässt sich von physikalischer Alterung sprechen, da sich durch das penetrierende Medium die chemische Struktur des Polymers nicht ändert und lediglich Makromolekülketten neu angeordnet werden [102]. Alles in Allem handelt es sich bei der Quellung von Polymeren um eine Mischung von Stoffen. Mischungsprozesse sind vor allem im Fachbereich der Thermodynamik von großem Interesse und werden darin der expliziten mathematischen Betrachtung unterzogen.

Die Entstehung des Fachgebiets der Thermodynamik lässt sich auf N. L. S. Carnot Anfang des 19. Jahrhunderts zurückführen. In den folgenden Jahrzehnten wurde diese *allgemeine Energielehre* [9] auf phänomenologischer Basis weiterentwickelt. Durch diesen Rahmen der klassischen Thermodynamik lässt sich die energetische Wechselwirkung (thermisch, mechanisch, strahlend) eines betrachteten Systems einer homogenen Phase mit seiner Umgebung in Gleichgewichtszuständen beschreiben. Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte sich aus der kinetischen Gastheorie eine zweite Rahmentheorie: die statistische Thermodynamik. Hier sind die makroskopischen Eigenschaften über den molekularen Aufbau und die atomaren Wechselwirkungen statistisch verknüpft. Da die Theorie der klassischen Thermodynamik zur Beschreibung von realen irreversiblen Prozessen nicht ausreicht, wurde diese Anfang des 20. Jahrhunderts unter anderem durch L. Onsager zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse erweitert und schließlich in die rationale Thermodynamik überführt. In dieser Theorie wird die Materie nicht mehr als einzelne Phase, sondern als Kontinuum zusammengefasst und über orts- beziehungsweise zeitabhängige Feldgrößen beschrieben. Zur näheren Einführung in die geschichtliche Entwicklung der Thermodynamik sei auf [9], [46], [93] verwiesen.
Auch die mathematisch-physikalische Beschreibung der Quellung von Polymeren lässt sich über die Rahmentheorien der klassischen, der rationalen und der statistischen Thermodynamik durchführen. Grundsätzlich stellt der Quellgrad – das Verhältnis aus dem Volumen des ungequollenen Polymernetzwerks und dem Volumen des gequollen Netzwerks – eine charakterisierende Größe zur Beschreibung der Quellung dar. Die klassische Thermodynamik berücksichtigt eine Abfolge von Phasengleichgewichten. Diese Phasengleichgewichte der heterogenen Mischung, Polymer-Lösungsmittel, besitzen Gleichgewichtsquellgrade. Hierzu wurden Versuche an vernetzten und unvernetzten Polymeren in flüssigem Lösungsmittel durch J. W. Breitenbach und H. P. Frank [14] durchgeführt und durch G. Rehage [107], [108], [109] im Sinne der klassischen Thermodynamik interpretiert, vergleiche auch [68]. Im Speziellen ist eine Abhängigkeit des Gleichgewichtsquellgrads von den intensiven Zustandsgrößen Druck und Temperatur dargestellt. In einer späteren Veröffentlichung verknüpft und diskutiert G. Rehage seine Theorie aus der klassischen Thermodynamik mit den Erkenntnissen der statistischen Betrachtung [106]. Die Beschreibung von Quellung durch die Rahmentheorie der

statistischen Thermodynamik geht auf P. J. Flory und M. L. Huggins zurück. Beide voneinander unabhängig entwickelten Theorien [43], [60], [61] werten die statistische Besetzungswahrscheinlichkeit von Gitterstellen durch Lösungsmittelmoleküle in einem langkettigen Polymernetzwerk aus. Diese ersten statistischen Modelle beziehen sich auf hochverdünnte Polymerlösungen, sprich unvernetzte Polymerketten. In Bezug auf vernetzte Polymere, zu denen auch Elastomere gehören, schlugen P. J. Flory und jr. J. Rehner eine Überlagerung von zwei Effekten vor, [44]: zum einen die Mischung des Lösungsmittels mit dem Polymer, die eine volumetrische Ausdehnung verursacht, und zum anderen eine elastische, rückstellende Antwort des Polymers aufgrund der volumetrischen Dehnung. Diese Formulierung wurde auch durch L. R. G. Treloar aufgegriffen [124]. Die Formulierung von Mischungen in Bezug auf die rationale Thermodynamik gründet auf C. Truesdell, [125]. Jeder Phase dem Lösungsmittel sowie dem Polymer werden Feldgrößen zugewiesen, die kontinuierlich über Raum und Zeit definiert sind. Die zeitlichen Änderungen der Feldgrößen werden jeweils bilanziert. Dabei sind die Feldgrößen der einzelnen Phasen über Austauschterme miteinander verknüpft, was zu der Definition eines Feldgrößensatzes für die Mischung der Phasen führt. Diese Theorie ermöglicht die Beschreibung von Mischungen aus beliebig vielen Phasen und bildet einen fundamentalen Bestandteil der Multiphasen-Kontinuumsmechanik [36], [92].

Der Massentransport von Lösungsmittel in das Polymernetzwerk wird durch diffuse Prozesse charakterisiert, [129]. Diffuser Massentransport erfolgt aufgrund molekularer Bewegung und ist daher mit dem Wärmetransport verwandt. Die Grundgleichungen zur mathematischen Beschreibung des diffusen Massentransports gehen auf die Arbeit von A. Fick Mitte des 19. Jahrhunderts zurück, [40]. In Anlehnung an das Fourier'sche Wärmeleitungsgesetz postulierte A. Fick die beiden Diffusionsgesetze, die heute als erstes und zweites Fick'sches Gesetz bekannt sind. Die Wärmeleitungsgleichung nach J. Fourier sowie das zweite Fick'sche Gesetz bezeichnen parabolische Differentialgleichungen, die den zeitlichen Ausgleich eines Gradienten des Temperaturfeldes beziehungsweise des Feldes des chemischen Potentials beschreiben. Somit führt ein Gradient in diesen Feldern zu einem ausgleichenden Wärme- beziehungsweise Massenstrom, der diesem Gradient entgegengerichtet ist. Die intensive Diskussion der mathematischen Lösung dieser parabolischen Differentialgleichung wurde durch J. Crank vorgenommen, [23]. Hier sind viele noch heute verwendete analytische Lösungswege der Diffusionsgleichung hergeleitet – vor allem in Bezug auf unterschiedliche Anfangs- und Randbedingungen. Die Verknüpfung zur thermodynamischen Theorie ist offensichtlich, da daraus die treibende Feldgröße der Diffusion – das chemische Potential – festgelegt und berechenbar ist. Im Zuge von Versuchen zum Massentransport in Polymeren Mitte des 20. Jahrhunderts stellte sich heraus, dass nicht alle beobachteten Phänomene durch die Fick'sche Formulierung modellierbar sind. Vor allem im glasartigen Bereich beziehungsweise um die Glasübergangstemperatur treten Ausprägungen von Konzentrationsprofilen auf, die nicht dem Fick'schen Verlauf entsprechen. Diese Ausprägung wurde von T. Alfrey et al. [2] als *Case II Diffusion* bezeichnet. Hierbei entsteht innerhalb des Polymers

eine scharfe Konzentrationsfront. Weitere fundamentale Untersuchungen durch D. S. Cohen [19] und D. A. Edwards [35] beschäftigten sich mit dem Prozess der Case II Diffusion und führten den Begriff der *anormalen Diffusion* ein, die als dritter Diffusionsvorgang in Polymeren um den Glasübergang wirkt. Der technische Einsatzbereich der in dieser Arbeit betrachteten Gruppe von Elastomeren liegt oberhalb der Glasübergangstemperatur. In diesem Bereich lässt sich der Massentransport durch die Fick'schen Diffusionsgesetze beziehungsweise eine Erweiterung beschreiben, weshalb im Folgenden nicht weiter auf anormale Diffusion und Case II Diffusion eingegangen wird. Durch die volumetrische Ausdehnung aufgrund von Fluidaufnahme sowie durch das Aufbringen einer mechanischen Last werden Druckspannungen in das Elastomer eingebracht. Die Betrachtung in Bezug auf das chemische Potential ist daher nicht mehr isobar. Die Fick'schen Gesetze müssen somit um diesen Spannungseinfluss erweitert werden [116], [28].

3. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel führt die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit ein. Zuerst wird dabei eine Einordnung des Werkstoffes vorgenommen, auf den sich diese Arbeit bezieht. Das dafür vorgesehene Unterkapitel wurde unter Verwendung der Literaturquellen [32], [69], [113], [118] erstellt. Zusätzlich ist hier die phänomenologische Modellierung über rheologische Modelle umrissen. Folgend wird auf die zur Modellierung herangezogene kontinuumsmechanische Betrachtungsweise eingegangen. Es erfolgt die Einführung fundamentaler Größen und Beziehungen der Kontinuumsmechanik in Bezug auf die in dieser Arbeit angewandte Theorie. Die verwendeten Grundlagenwerke dieses Abschnitts umfassen [3], [50], [54], [58]. Zuletzt werden der Massentransport sowie die thermodynamische Betrachtung des gequollenen Materials theoretisch eingeordnet. In diesem Zusammenhang seien die Werke [9], [10], [23] und [103] genannt.

3.1. Theorie der polymeren Werkstoffe

3.1.1. Übersicht und Charakterisierung von Polymerwerkstoffen

Als Polymere werden landläufig makromolekulare Stoffe bezeichnet, deren Molmasse zwischen $1\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}$ und $10000\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{mol}}$ liegt. Diese meist als Fadenmoleküle vorliegenden Makromoleküle bestehen im Grunde aus den atomaren Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese Grundelemente werden durch andere Bindungspartner wie beispielsweise Sauerstoff oder Schwefel ergänzt. Aufgrund der Größe eines Fadenmoleküls ist ersichtlich, dass nahezu unbegrenzte Bindungs- beziehungsweise Anordnungsmöglichkeiten bestehen, sodass unterschiedlichste makroskopische Eigenschaften auftreten können. Die Einteilung von makromolekularen Stoffen erfolgt in der Literatur typischerweise nach drei Gesichtspunkten:

1. Einteilung nach der Entstehung (natürlich, synthetisch)
2. Einteilung nach Verwendungszweck (Spritzguss, Folien, Klebstoffe, et cetera)
3. Einteilung nach der molekularen Struktur (Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere)

Die dritte dieser Möglichkeiten stellt den wichtigsten Aspekt in Bezug auf die Einordnung dar, weshalb darauf im Folgenden noch näher eingegangen werden soll. Zuvor ist jedoch der Begriff Polymer, der sich ebenso auf den molekularen Aufbau des Werkstoffes

bezieht, zu erklären. Das so genannte Monomer (gr. monos „ein“, meros „Teil“) bildet die Grundeinheit eines Polymers (gr. ploy „viel“). Folglich beschreibt ein Polymer die über gerichtete kovalente Bindungen erfolgte Verknüpfung von Monomeren, die sich regelmäßig wiederholt. Diese entstandene Kette aus Monomeren wird auch als Polymerkette bezeichnet. Die Anzahl von Monomeren, die eine Polymerkette bilden, beschreibt den Polymerisationsgrad. Da bei der Herstellung von Polymeren eine scharfe Festlegung auf den Polymerisationsgrad nicht möglich ist, wird eine schwache Bedingung daran formuliert. So muss der Polymerisationsgrad so hoch sein, dass das Hinzufügen oder Wegnehmen eines Monomers keinen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften des Polymers hat, [69]. Im dreidimensionalen Raum erhält man so ein Geflecht aus Polymerketten, die untereinander Wechselwirkungen ausbilden. Dieses Geflecht kann amorph – also ungeordnet – aber auch teilkristallin vorliegen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, über die Zugabe von weiteren Stoffen, die kovalente Bindungen an der Polymerkette eingehen, Vernetzungen zwischen den Polymerketten herzustellen. Jede dieser Anordnungen beziehungsweise Vernetzungen weist unterschiedliche makroskopische Eigenschaften auf, was eine Charakterisierung in drei Polymerarten aufgrund der molekularen Struktur ermöglicht. Der *Thermoplast* besitzt unvernetzte Polymerketten, die miteinander verschlauft sind. Einerseits können diese vollständig ungeordnet vorliegen – also eine amorphe Struktur ausbilden –, andererseits besteht auch die Möglichkeit der Ausbildung von lokalen geordneten Bereichen, sodass ein Thermoplast ebenso teilkristallin vorliegen kann. Thermoplaste besitzen die Eingenschaft, dass sie thermisch schmelzbar sind, weshalb ihr technischer Einsatz vor allem beim Spritzgießen erfolgt. Beim *Duroplast* sind die Polymerketten durch chemische Verbindungen untereinander vernetzt. Die hohe Anzahl an Vernetzungsstellen bildet eine engmaschige Struktur, die allerdings keiner Ordnung unterliegt und daher amorph ist. Aufgrund der hohen Vernetzungsdichte zeichnen sich Duroplaste durch eine hohe Festigkeit sowie eine gute thermische Beständigkeit aus. Als technisches Einsatzgebiet sei hier beispielsweise die Matrix eines Faserverbundes zu nennen. Die letzte Gruppe bilden die *Elastomere*, die eine weitmaschige Vernetzung der Polymerketten aufweisen. Da in dieser Arbeit elastomere Werkstoffe betrachtet werden, sei auf diese Untergruppe von Polymeren speziell eingegangen.

3.1.2. Elastomere – eine Untergruppe der Polymere

Elastomere grenzen sich vor allem durch ihr großes reversibles Verzerrungsverhalten von anderen Polymeren ab. Dieses große elastische Verzerrungsvermögen, das bei manchen Elastomeren mehr als das siebenfache der Ursprungslänge betragen kann, begründet sich aus einer hohen Mobilität der Polymerketten. Bei einem unvernetzten Thermoplast gleiten die Polymerketten unter hohen Verzerrungen aneinander und es entstehen plastische Deformationen, sogenanntes Fließen. Zum Erhalt der elastischen Eigenschaften müssen daher die Polymerketten eines Elastomers miteinander vernetzt sein. Dabei ist es jedoch wichtig, dass nicht zu viele Vernetzungsstellen (wie beispielsweise bei einem Duroplast) eingebracht werden, da diese wiederum die Mobilität der Polymerketten re-

duzieren. Die polymere Grundsubstanz zur Herstellung von Elastomeren wird üblicherweise *Kautschuk* genannt. Beim typischen Herstellungsprozess durch *Vulkanisation* wird der Kautschuk mit einem Vernetzer (beispielsweise Schwefel) vermengt und thermisch aktiviert. Dadurch bilden sich kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten und das entstehende Produkt wird als *Gummi* oder Elastomer bezeichnet.
Aufgrund der kovalenten Vernetzung lassen sich vulkanisierte Elastomere nicht schmelzen, sondern zersetzen sich direkt bei hohen Temperaturen. Im Bereich des Glasübergangs von Polymeren nimmt die Mobilität der Polymerketten rasant ab, sodass unterhalb der Glasübergangstemperatur das elastische Verzerrungsvermögen nicht mehr gegeben ist. Aus diesem Grund liegt der Einsatzbereich von Elastomeren zwischen der Zersetzungs- und Glasübergangstemperatur. Speziell bei Hochtemperaturanwendungen ist die thermisch aktivierte Alterung zu berücksichtigen.
Bei der Diskussion des mechanischen Verhaltens ist zunächst auf die übliche Inkompressibilitätsannahme einzugehen. Aufgrund des im Verhältnis zum Schubmodul deutlich höheren Kompressionsmoduls (mehrere Größenordnungen) lassen sich Elastomere als mechanisch inkompressibel beschreiben. Dies ist eine fundamentale Annahme in Bezug auf die mechanische Belastung von Elastomeren, die in sämtlichen Arbeiten zur Materialmodellierung getroffen wird. Ebenso ist bei makroskopischer Betrachtung von reinen Elastomeren grundsätzlich von isotropem Materialverhalten auszugehen. Zur weiteren Betrachtung des mechanischen Verhaltens von Elastomeren liegt ein Gedankenexperiment nahe. Im unbelasteten Zustand nehmen die weitmaschig vernetzten Polymerketten den entropisch günstigsten Zustand ein. Dieser ist für eine lange Kette eine Kugelform, da darin die Anordnungsmöglichkeiten und somit die Unordnung am höchsten ist. Wird nun eine Last aufgegeben, so dehnt sich die Kugel in Richtung der Last; sie wird also aus dem entropisch günstigsten Zustand gebracht. In einem adiabaten, reversiblen System muss die Temperatur ansteigen, um den ersten Hauptsatz der Thermodynamik zu erfüllen. Somit erwärmt sich ein unter adiabaten Randbedienungen deformiertes Elastomer. Wird unter einer konstanten Last die Temperatur erhöht, so besteht mehr Bewegungsfreiheit für die Moleküle, sich wieder in die entropisch günstigen Kugeln anzuordnen. Dies führt zu einer rückstellenden Kraft des Elastomers. Dies kann auch sehr anschaulich erklären, dass der Elastizitätsmodul eines Elastomers mit der Temperatur ansteigt. Die drei diskutierten Effekte

1. Erhöhung der Temperatur bei adiabater Belastung,
2. Entropisch induzierte Rückstellkraft unter Belastung,
3. Anstieg des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur,

charakterisieren die typische *Entropieelastizität* eines idealen Elastomers. Auch die viskosen Eigenschaften der Viskoelastizität sind mit dem aufgestellten Gedankenexperiment zu veranschaulichen. Dazu sei die Dehnung sprunghaft aufgebracht und anschließend konstant gehalten. Die vorherrschende Unordnung sorgt dafür, dass bei einer schnellen

Belastung nicht alle Bereiche gleichmäßig belastet werden können. Während einige Stellen stark gedehnt sind, „verklemmen“ sich die Kugeln an anderer Stelle. Erst mit der Zeit wird dieses Nichtgleichgewicht durch molekulare Bewegungen ausgeglichen; relaxiert die Spannung zu einem niedrigeren Gleichgewichtswert beziehungsweise bei konstant gehaltener Spannung, kriecht die Dehnung entsprechend. Leicht ist daraus auch zu erkennen, dass die Relaxations- beziehungsweise Kriechprozesse bei steigender Temperatur schneller ablaufen, das heißt das Material verhält sich unter erhöhter Temperatur niederviskoser.
Aus diesen Überlegungen stechen sofort Möglichkeiten ins Auge, wie die Eigenschaften eines Elastomers grundsätzlich beeinflusst werden können, beispielsweise durch die Zugabe von Füllstoffen. Diese sind ein Teil der Additive, die zur Beeinflussung der Eigenschaften von Elastomeren genutzt werden. Elastomer-Additive treten sowohl in physikalische als auch chemische Wechselwirkung mit dem Grundwerkstoff und lassen sich in verschiedene Gruppen einteilen, [69]:

- **Füllstoffe**
  Steife Füllstoffe werden ins Zwischengitter eingebracht und erhöhen die Härte, die Festigkeit und das Abriebverhalten. Zusätzlich verbilligen günstige Füllstoffe das Material. Typische Füllstoffe sind Ruß und Kieselsäuren.

- **Weichmacher**
  Durch die Zugabe von Weichmachern (meist Ölen) ins Zwischengitter wird die Härte gesenkt; zusätzlich können damit die Quellungseigenschaften beeinflusst sowie die Glasübergangstemperatur abgesenkt werden.

- **Vernetzer**
  Der Vernetzer (in den meisten Fällen Schwefel) stellt die wichtigste Komponente der Elastomermischung dar. Durch diesen werden die weitmaschigen kovalenten Verknüpfungsstellen des Elastomers erzeugt. Verschiedene Einflüsse im Vulkanisationsprozess können dazu führen, dass nicht sämtliche Vernetzer reagieren, wodurch Teile des Vernetzers im Zwischengitter erhalten bleiben. Dies kann beispielsweise beim Einsatz unter erhöhter Temperatur zur Nachvernetzung und empfindlichen Eigenschaftsänderungen führen.

- **Alterungsschutz**
  Alterungsschutzmittel zögern in der Regel Zersetzungsvorgänge durch Oxidation oder Strahlungseinwirkung hinaus. Dabei existieren verschiedenste Wirkungsmöglichkeiten, wobei eine der meistgenutzten die Eigenschaft eines Radikalfängers ist. Eine weitere Methode besteht in der die Zugabe von Paraffinwachs, das durch Migration vom Zwischengitter an die Oberfläche des Bauteils gelangt und dort einen Schutzfilm gegen Ozon bildet. Primär wird also immer zuerst das Alterungsschutzmittel abgebaut und erst danach das Elastomer.

- **Verarbeitungshilfsmittel**
  Verarbeitungshilfen beeinflussen idealerweise die Eigenschaften des Elastomers nicht. Sie dienen der Verarbeitung und Prozessführung, beispielsweise durch Förderung der Durchmischung.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass auch bei einem amorphen Elastomer oft von einem Zwischengitter gesprochen wird. Befinden sich Stoffe im Zwischengitter eines Elastomers, so sei damit lediglich verdeutlicht, dass diese Stoffe keine kovalenten Bindungen mit den Polymerketten eingehen. Keinesfalls ist mit dieser Bezeichnung eine geordnete Struktur wie beispielsweise der martensitische Stahl gemeint.
In der technischen Anwendung lässt sich zwischen Synthese- und Naturkautschuken unterscheiden. Die Grundbausteine des Synthesekautschuks wie Butadien, Ethylen oder Propylen werden aus Rohöl hergestellt, während der Naturkautschuk hingegen aus dem Milchsaft tropischer Pflanzen gewonnen wird. Auch wenn Elastomere auf synthetischer Basis die eigentliche technische Relevanz für Dichtungsanwendungen besitzen und daher im Schwerpunkt Quellungsprozessen ausgesetzt sind, wurde als Modellwerkstoff dieser Arbeit ein Naturkautschukvulkanisat verwendet. Diese Wahl wurde vor allem aufgrund der Vorteile bei der Beschaffung sowie der sehr guten Handhabbarkeit bei Versuchen getroffen, siehe Kapitel 5. Im Folgenden sind der strukturelle Aufbau sowie die Beeinflussung der Eigenschaften eines Elastomers durch Additive am Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten NR erläutert.

3.1.3. Naturkautschukvulkanisate

Das Monomer des Naturkautschuks bildet das cis-1,4-Isopren, das im Naturkautschuk als lineare cis-1,4-Polyisoprene – also in Polymerketten – vorliegt, siehe Abbildung 3.1. Dieser Naturkautschuk ist zu ungefähr 25 Prozent im Milchsaft (Latex) des Kautschukbaums (Hevea brasiliensis) enthalten. Die Absonderung dieses Saftes erfolgt als Schutzmechanismus, mit dem der Baum Verletzungen gegen Pilze oder Bakterien versiegelt. Latex ist wasserabweisend und wirkt antioxidierend. Da dieses Naturprodukt durch Anbau-, Gewinnungs- und Aufbereitungsmethoden sowie die lokalen Klimaverhältnisse Unterschiede in den Eigenschaften aufweist, wird typischerweise die Herkunft des Kautschuks in seiner Bezeichnung festgehalten. So sind beispielsweise Bezeichnungen wie *Standard Vietnamese Rubber* (SVR) oder *Thai Tested Rubber* (TTR) Siegel für die Herkunft wie auch Qualitätsstandards. Bei Angabe einer Mischungsrezeptur etablierte sich die Vorgehensweise, die Mengen der Additive in einen prozentualen Bezug auf die verwendete Menge Kautschuk zu setzen. Demnach werden alle Additive in der Einheit *parts per hundred rubber* [phr] angegeben. Der Füllstoff Ruß ist nach seiner Oberflächenaktivität mit einem ASTM-Standard näher beschrieben. Die Aktivität fällt zwischen der Rußbezeichnung N-220 (aktiv) zu N-990 (schwach aktiv) ab. Aktive Ruße haben einen stärkeren Einfluss auf die Eigenschaften des Elastomers. So zeigen sie im Gegensatz zu inaktiven Füllstoffen zum Beispiel einen deutlich höheren Anstieg der Zugfestigkeit oder

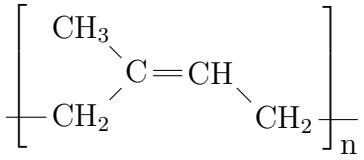


Abbildung 3.1. – Strukturformel eines Monomers von cis-1,4-Polyisopren [69]

der Viskosität. Dabei ist die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes möglich, das das Polymernetzwerk überlagert. So zeigen sich auch die Schwierigkeiten mit aktiven Füllstoffen, da eine homogene Vermischung mit dem Polymer erschwert wird, [32]. In dieser Arbeit wird hingegen ein schwach aktiver Ruß eingesetzt und als Vernetzer Schwefel verwendet, siehe Tabelle 5.3. Zu den Verarbeitungshilfsmitteln zählen in erster Linie Zinkoxid und Sterinsäure, die aufgrund ihrer katalytischen Wirkung als Vernetzungsaktivatoren genutzt werden. Zusätzlich kommen Cyclohexylbenzothiazylsulfenamid (CBS) und Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD) zur Beschleunigung des Vulkanisationsvorgangs zum Einsatz.
In Bezug auf die in dieser Arbeit verwendeten Mischung ist auffällig, dass weder Alterungsschutzmittel noch Weichmacher als Additive zugesetzt sind. Speziell das Fehlen von Alterungschutzmitteln wie beispielsweise substituierte Diphenylamine (ODPA) oder Parafinwachse lässt erkennen, dass die technische Relevanz dieser Mischung eher gering ist und dass es sich hierbei um einen Modellwerkstoff handelt. Auch wenn der in dieser Arbeit verwendete Modellwerkstoff keine Weichmacher enthält, besteht zwischen dem Weichmacher und den Medien, in denen Elastomere aufquellen, eine gewisse Verwandtschaft, weshalb im folgenden Unterkapitel gesondert auf Weichmacher eingegangen wird.

3.1.4. Weichmacher in Elastomeren

Die Zugabe von sogenannten Weichmachern zu einer elastomeren Mischung beeinflusst signifikant die Eigenschaften des vulkanisierten Elastomers. So verringern Weichmacher unter anderem die Härte, die Zugfestigkeit und die Glasübergangstemperatur und bewirken damit einen gegenteiligen Effekt zu Füllstoffen. Über die gleichzeitige Anwendung von Füllstoffen und Weichmachern kann bei annähernd gleichbleibender Festigkeit und Härte der Anteil an Kautschuk reduziert werden. Vor allem in Bezug auf Naturkautschuk resultiert dies in einer signifikanten Reduzierung der Kosten. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass Weichmacher im Verlauf der Anwendung des Elastomers dieses verlassen, was wiederum empfindliche Auswirkungen auf die Eigenschaften mit sich bringt. Um die Wirkung von Weichmachern näher zu erklären, werden diese in zwei Kategorien eingeteilt, [32]. Die primären Weichmacher zeichnen sich durch die chemische Ähnlichkeit mit dem verwendeten Kautschuk aus (polar – polar beziehungsweise unpolar – unpolar). Somit gehen sie eine starke Wechselwirkung mit den Polymerketten ein und lagern sich an diesen ab, siehe Abbildung 3.2 a). Diese angelagerten Moleküle erhöhen die Molekülbeweglichkeit einzelner Kettensegmente der Polymerkette in sich (Mikro-Brownsche-

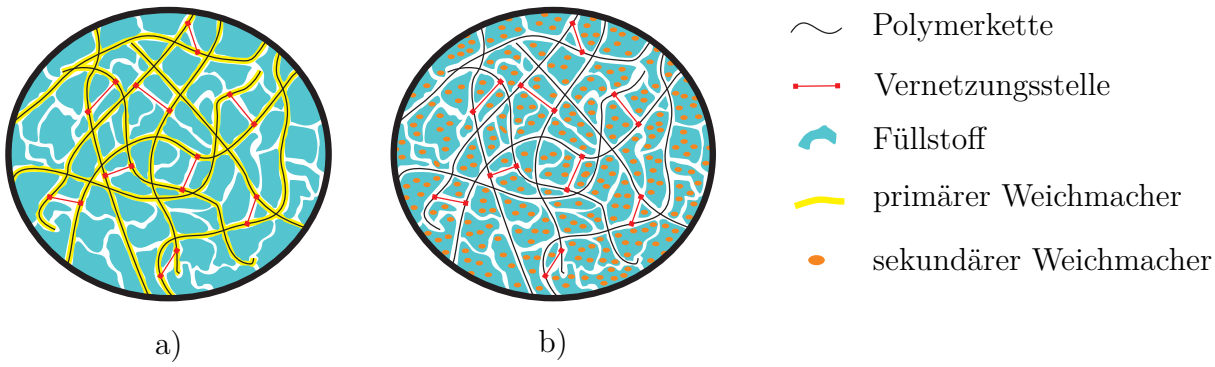


Abbildung 3.2. – Schematische Darstellung des makromolekularen Aufbaus eines gefüllten Elastomers modifiziert nach [32]; a) gefülltes Elastomer mit primärem Weichmacher; b) gefülltes Elastomer mit sekundärem Weichmacher

Bewegung). Ebenso fungieren sie wie ein Schmiermittel zwischen den einzelnen Polymerketten beziehungsweise den Polymerketten und dem Füllstoff, so dass auch die Beweglichkeit der Polymerketten zueinander erhöht wird (Makro-Brownsche-Bewegung). Der viskose Anteil des Werkstoffverhaltens von Elastomeren lässt sich durch Mikro-Brownsche und Makro-Brownsche Bewegungen erklären, [72], [100]. Mikro-Brownsche-Bewegungen bewirken den schnellen Übergang in einen Gleichgewichtszustand. Das bedeutet, je höher die Mikro-Brownsche-Bewegung, desto geringer die Viskosität. Denselben Einfluss weisen auch Makro-Brownsche-Bewegungen auf die Viskosität auf – jedoch in einem um Größenordnungen höheren Zeitbereich. Die Viskosität eines Elastomers ist also auf kleinen Zeitskalen durch Mikro-Brownsche- und auf großen Zeitskalen durch Makro-Brownsche-Bewegungen zu erklären. Sekundäre Weichmacher weisen eine geringere chemische Ähnlichkeit zum Kautschuk auf als die primären Weichmacher. Sie lagern sich daher verstärkt im Füllstoff beziehungsweise als „Tropfen“ zwischen den Polymerketten ab, vergleiche Abbildung 3.2 b). Grundsätzlich ist der aufnahmefähige Anteil von sekundären Weichmachern des Elastomers deutlich geringer als der des zum primären Weichmachers. Durch Erhöhung der Temperatur erhöht sich auch die Aufnahmekapazität des Weichmachers im Elastomer. Ist bei erhöhter Temperatur eine Sättigung erreicht, so tritt mit sinkender Temperatur Weichmacher aus. Ebenso wird – je nach chemischer Verträglichkeit mit der Umgebung – der Weichmacher von der Oberfläche des Elastomers durch das Umgebungsmedium aufgenommen. Im Allgemeinen entstehen inhomogene Zustände, was mit Erhöhung der Festigkeit beziehungsweise Sprödheit zur Rissbildung an der Oberfläche des Bauteils führen kann. Gleichen sich die Gradienten in der Weichmacherkonzentration über das Bauteil durch diffuse Prozesse an, so steigt die mittlere Festigkeit des Bauteils. Speziell beim Einsatz des Elastomers als Dichtung oder Lager unterliegen Auslegungsparameter dadurch einer signifikanten Änderung.

3.1.5. Quellung von Elastomeren

Um sich der Quellung von Elastomeren anschaulich zu nähern, können mehrere Gedankenexperimente herangezogen werden. Dazu wird zunächst von einem gefüllten Elastomer ohne Weichmacherzusatz ausgegangen. Besteht eine geringe chemische Ähnlichkeit zwischen Polymerketten und Quellmedium, so ist offensichtlich, dass sich dieses lediglich ähnlich dem sekundären Weichmacher im Elastomer sammelt. Die Aufnahme von Quellmedium hängt in diesem Fall stark vom Füllstoff ab und führt im Vergleich zu den weiteren Möglichkeiten zu einem geringen Aufquellen des Elastomers. Je größer die chemische Ähnlichkeit zwischen Polymerketten und Quellmedium, desto stärker wird die Neigung zur Aufnahme des Mediums durch das Elastomer. Das Quellmedium wird schlussendlich durch das Elastomer aufgesaugt und die Moleküle des Quellmediums wechselwirken – wie die Moleküle eines primären Weichmachers – mit den Polymerketten. Dieses Aufsaugen lässt sich mittels des diffusen Massentransports erklären, der ebenso temperaturaktiviert ist. Durch die Änderung der auf das Elastomer wirkenden äußeren Bedingungen wie beispielsweise die Temperatur oder die Zusammensetzung des Umgebungsmediums wird auch die Aufnahme des Quellmediums beeinflusst. Wird der Ausgangszustand der Umgebung – das Elastomer wird zum Beispiel aus dem Medium wieder herausgenommen– wieder hergestellt, so kann das Elastomer aufgenommenes Quellmedium wieder abgeben. Wird bei diesem Prozess das aufgenommene Medium wieder komplett abgegeben, so wird von reversibler Quellung gesprochen. Grundsätzlich lässt sich an dieser Stelle festhalten, dass sich ein homogen aufgequollenes Elastomer einem Elastomer ähnelt, dem Weichmacher vor der Vulkanisation zugegeben wurde. Ein mit Weichmacher versetztes Elastomer kann also auch als homogen gequollenes Elastomer betrachtet werden. Unter diesem Gesichtspunkt soll nun die Interaktion von Quellmedium mit einem Elastomer plus primärem Weichmacher erklärt werden. Wie bereits festgestellt, werden vor allem dann große Quelleffekte erzielt, wenn die chemische Ähnlichkeit zwischen Polymerkette und Quellmedium besteht. Auch der primäre Weichmacher besitzt die selbe Polarität, sodass nun auch das Quellmedium mit dem bereits im Elastomer befindlichen Weichmacher interagiert. Dies setzt einen Massenstrom des Weichmachers aus dem Elastomer heraus in Gang. Das penetrierende Fluid löst also den Weichmacher aus dem Elastomer. Wird nun der ursprüngliche Umgebungszustand hergestellt, kann mehr Weichmacher gelöst worden sein und somit das Elastomer verlassen haben, als Quellmedium im Elastomer verbleibt. Dies hat zur Folge, dass das Elastomer gegenüber seinem ursprünglichen Zustand geschrumpft ist und seine Eigenschaften signifikant verändert hat. Experimente zu dieser Wechselwirkung zwischen Quellung und Weichmachern wurden beispielsweise am *Wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe* (WIWeB) durchgeführt, [130]. Im Allgemeinen muss davon ausgegangen werden, dass dabei ein inhomogener Zustand verursacht wird.

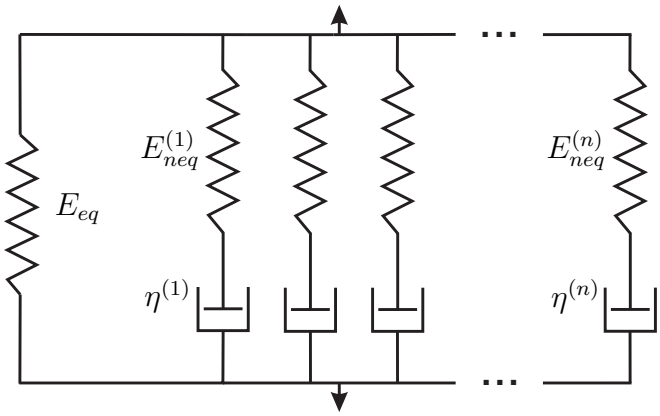


Abbildung 3.3. – Maxwell-Kette [39] modifiziert mit Gleichgewichtsfeder

3.1.6. Rheologische Modelle zum Materialverhalten von Elastomeren

Zur Modellierung des viskoelastischen Materialverhaltens von Elastomeren bei großen Deformationen etablierten sich verschiedene Modelle ausgehend von der linearen Theorie. Hierbei besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem aktuellem Zustand und der Vorgeschichte. Der aktuelle Spannungszustand beschreibt die Faltung der Dehnungsrate mit der zeitabhängigen Relaxationsfunktion $G(t)$:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} G\left(t-s\right)\, \dot{\epsilon}(s)\, \mathrm{d}s. \tag{3.1}$$

Analog lässt sich der aktuelle Verzerrungszustand aus Faltung der Kriechfunktion $J(t)$ mit der Spannungsrate berechnen. Mittels rheologischem Modell stellt sich die Relaxation der Spannung in Abhängigkeit der aufgebrachten Dehnung anschaulich eindimensional durch die Reihenschaltung einer linearen Feder mit einem Dämpfer dar, dem sogenannten Maxwell-Element. Durch Superposition von mehreren Maxwell-Elementen mit unterschiedlichen Federsteifigkeiten E_{neq}^{n} sowie unterschiedlichen Viskositäten der Dämpfer η^n ist auch ein komplexeres Relaxationsverhalten darstellbar. Dieses entspricht der Parallelschaltung von Maxwell-Elementen. Die Relaxationsfunktion in (3.1) kann grundsätzlich auch aus einer überabzählbaren Kette von Maxwell-Elementen gewonnen werden, was auf ein kontinuierliches Relaxationsspektrum führt. Die in Abbildung 3.3 zusätzlich zur Maxwell-Kette parallel geschaltete lineare Feder E_{eq} repräsentiert die sogenannte Grundelastizität. Nach der Modellvorstellung entspricht die Spannungsantwort dieser Feder bei konstant gehaltener Dehnung der Gleichgewichtsspannung. Die Maxwell-Elemente verursachen einen zweiten ratenabhängigen Spannungsanteil, die sogenannte Überspannung. Das bedeutet, die Gesamtspannung entspricht der Gleichgewichtsspannung, wenn alle Maxwell-Elemente vollständig relaxiert sind – also nach einer hypothetisch unendlich langen Haltezeit. Äquivalent kann die Gleichgewichtsfeder aus einem

oder mehreren parallelen Maxwell-Elementen dargestellt werden, bei denen die Viskosität unendlich hoch angenommen wird. Die aufgebrachte Gesamtdehnung zerfällt über das Maxwell-Element in den Dehnungsanteil der Feder sowie in den des Dämpfers. Diese inneren Dehnungen werden durch das Modell eingebracht und sind nicht im Versuch messbar. Aus diesem Grund werden diese auch als interne Variablen bezeichnet. Pro Maxwell-Element erhält man so eine interne Variable, die durch eine zeitliche Evolutionsgleichung berechnet werden muss.
Wie in Kapitel 3.1.4 aufgezeigt, haben Weichmacher einen reduzierenden Einfluss auf die Viskosität des Elastomers. Für das aufgezeigte rheologische Modell müssen zur Abbildung dieses Effekts die Viskositäten η^n als Funktionen der Weichmacherkonzentration beziehungsweise in Bezug auf die Quellung – als Funktionen der Konzentration des aufgenommenen Fluids modelliert werden. Auch die Erhöhung der Temperatur führt zum Abfall der Viskositäten [120]. In erster Betrachtung ist also das Vorgehen zur Modellierung des Konzentrationseinflusses vergleichbar mit dem Vorgehen zur Modellierung des Temperatureinflusses auf die Viskositäten, das sich über die WLF-Gleichung [133] etabliert hat. In der Rheologie und der linearen Theorie ist in diesem Zusammenhang die Begrifflichkeit der thermorheologisch einfachen Materialien definiert. Das bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeit aller Viskositäten mit nur einem funktionalen Zusammenhang beschrieben werden kann, der ausschließlich von der Temperatur abhängt. Zur weiteren Diskussion hierzu sei auf [38] und [55] verwiesen. Eine historische Einordnung der Rheologie sowie daraus motivierte Versuchsaufbauten sind detailliert in [86] zusammengefasst.
Über die eingeführte Maxwell-Kette lässt sich also die Spannungs-Dehnungs-Beziehung im Eindimensionalen veranschaulichen. Bei der Betrachtung von Quellung kommt ein Dehnungs- beziehungsweise Spannungsanteil aufgrund der Fluidaufnahme hinzu. Zusätzlich hängt das Potential zur Fluidaufnahme von der mechanischen Belastung ab, [124]. Um dies in die Modellanschauung zu integrieren, wird die Maxwell-Kette aus Abbildung 3.3 durch das in Reihe geschaltete Quellungsmodell aus Abbildung 3.4 ergänzt. Dieses Quellungsmodell besteht aus der Parallelschaltung einer linearen Feder mit einem Ausdehnungselement. Das Ausdehnungselement ist über eine semipermeable Membran mit der Umgebung verbunden. In Bezug auf die Modellierung der Quellung des Elastomers verhält sich die Membran permeabel für die Fluidphase und inpermeabel für die Bestandteile des Elastomers. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wird der Gradient des chemischen Potentials bezüglich einer Phase durch den diffusen Massenstrom ausgeglichen. Folglich nimmt das Ausdehnungselement so lange Fluid auf oder gibt dieses ab, bis die chemischen Potentiale bezüglich der Fluidphase auf beiden Seiten der Membran gleich sind. Dieser Zustand beschreibt das Quellungsgleichgewicht. Da das chemische Potential neben der Teilchenzahl beziehungsweise der Konzentration auch vom Druck abhängt, kann über die Steifigkeit der Feder E_{quell}, aber auch durch äußere Lasten, die Lage des Quellungsgleichgewichts verändert werden. Diese Spannungsabhängigkeit der Quellung ist auch als osmotisches Phänomen zu sehen. Zur näheren Diskussion sei an dieser Stelle auf [119] verwiesen.

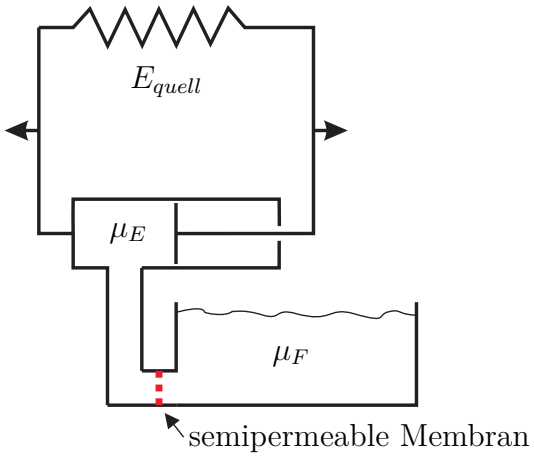


Abbildung 3.4. – Rheologisches Modell zur Quellung, Modifikation zur Darstellung in [62]

Aus den in diesem Unterkapitel angesprochenen rheologischen Modellen sind im Folgenden keine Materialgleichungen für den allgemeinen, dreidimensionalen, nichtlinearen Fall direkt ableitet. Sie werden jedoch trotzdem als Anschauungsmodelle verwendet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Grundelemente nichtlineare Eigenschaften abbilden müssen.

3.2. Kontinuumsmechanische Grundlagen

3.2.1. Allgemeine Übersicht zur kontinuumsmechanischen Theorie

In der heutigen physikalischen Theorie wird davon ausgegangen, dass Materie diskret im Raum verteilt ist. Ausgehend davon lässt sich das Verhalten der Materie auf äußere Einflüsse durch die Interaktion von Atomen und Molekülen beschreiben. Dieses besitzt jedoch für viele technische Anwendungen aufgrund der vielfach zu kleinen Größenordnung wenig Relevanz. Selbst mit der rasant gewachsenen computergestützten Rechenleitung der vergangenen Jahre ist es heute noch nicht möglich (und auch in der Regel nicht nötig), das Verhalten makroskopischer Bauteile durch die Interaktion einzelnen Atome oder Moleküle des Werkstoffs zu beschreiben. Zur Beschreibung dieser Eigenschaften wurde eine phänomenologische Feldtheorie – die Kontinuumsmechanik – eingeführt. Die grundlegende Annahme der kontinuumsmechanischen Betrachtung besteht in der Abbildung der diskreten Materie auf eine mathematische Punktmenge (materielle Punkte), die den betrachteten Raum stetig, zu jedem Zeitpunkt ausfüllt. Die Stetigkeit im Raum gibt vor, dass sich ein differentielles Volumenelement infinitesimal klein wählen lässt. Jedem materiellen Punkt seien Materialeigenschaften zugewiesen. Die zuvor diskreten physikalischen Eigenschaften werden dadurch „verschmiert“. So ist beispielsweise die

volumenbezogene Massendichte ρ in jedem materiellen Punkt definiert und bildet über den Raum das skalarwertige Feld der Massendichte. Im Allgemeinen beschreiben die Felder skalar-, vektor- und auch tensorwertige Funktionen, die physikalische Größen über Zeit und Raum abbilden und aufgrund der Beobachtung mathematisch modelliert sind. An dieser Stelle sei auf die Zusammenfassung in [3] hingewiesen. Trotz des ursprünglichen phänomenologischen Aufbaus der kontinuumsmechanischen Theorie – was auf eine ausschließlich makroskopische Anwendung schließen ließe – findet sie auch Anwendung bei der Formulierung von Problemstellungen in mikroskopischen oder mesoskopischen Skalen. Den materiellen Punkten sind Bewegungsfreiheitsgrade zugewiesen, wobei typischerweise drei translatorische Freiheitsgrade betrachtet werden. Gerade in Bezug auf kleinere Betrachtungsskalen können allerdings auch rotatorische Freiheitsgrade an Relevanz gewinnen.
Ein materieller Körper sei eine Teilmenge des kontinuumsmechanischen Raums. In dieser Teilmenge bezeichnen das skalarwertige Massendichtefeld und das vektorielle Geschwindigkeitsfeld zwei für die reine Mechanik wichtige physikalische Felder. Je nach Problemstellung können weitere Felder wie beispielsweise ein Temperaturfeld oder ein magnetisches Feld zugewiesen werden. Die Verbindung zum umgebenden Raum des materiellen Körpers wird ebenfalls durch Felder wie zum Beispiel die Volumenkraft- und Flächenkraftdichte beschrieben [54]. Der materielle Körper umfasst also das zu beschreibende mechanische Bauteil und lediglich die Interaktion mit der Umgebung, nicht aber die Umgebung selbst, wird berechnet oder vorgegeben. Die Berechnung der Felder führt somit unweigerlich zur Lösung von Anfangs- und Randwertproblemen.
Nach dem Lehrbuch von H. Altenbach [3] untergliedert sich das Themenfeld der Kontinuumsmechanik in zwei Gruppen. In der ersten Gruppe werden die materialunabhängigen Teildisziplinen zusammengefasst. Dazu zählen neben der Kinematik, die sich mit den geometrischen Eigenschaften des Kontinuums befasst, die Bilanzgleichungen, die die mathematische Formulierung von Naturgesetzen repräsentieren. Mit den Bilanzgleichungen wird die zeitliche Änderung der Masse, der mechanischen Größen des Impulses und Drehimpulses, sowie der thermodynamischen Feldgrößen der inneren Energie und Entropie erfasst. Die zweite Gruppe umschließt die materialabhängigen Beschreibungen. Im Grundlagenwerk von P. Haupt [54] ist dies als die kontinuumsmechanische Materialtheorie beschrieben. Demnach stützt sich die Materialtheorie auf drei Säulen: Konstitutive Beziehungen, materielle Symmetrie und kinematische Nebenbedingungen wie beispielsweise die Inkompressibilität. Zur Aufstellung der Säulen müssen aus der ersten Gruppe der Kontinuumsmechanik Beziehungen hergeleitet werden. Die wichtigsten Grundgleichungen der Kinematik, die im Schwerpunkt für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind, werden in den folgenden Unterkapiteln 3.2.2 bis 3.2.4 eingeführt. Der Aufbau einer Bilanzgleichung wird in Unterkapitel 3.2.5 anhand einer allgemeinen Masterbilanz aufgezeigt.
Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf weitere Lehrbücher [50], [58] sowie auf vertiefende Literatur wie [81], [126] verwiesen.

3.2.2. Materieller Körper und Bewegung im Raum

Der materielle Raum ist in dieser Arbeit auf den dreidimensionalen euklidischen Raum $\mathbb{E}^3$ festlegt. Der materielle Körper $\mathcal{B}$ beschreibt also eine zusammenhängende Teilmenge des euklidischen Raums, die durch die Oberfläche $\partial\mathcal{B}$ umschlossen ist. Der durch die Einheitsvektoren $(\bar{\mathbf{e}}_1, \bar{\mathbf{e}}_2, \bar{\mathbf{e}}_3)$ eines kartesischen Koordinatensystems aufgespannte Vektorraum $\bar{\mathbb{V}}^3$ umfasst die Menge aller Ortsvektoren der materiellen Punkte. Die Ausführungen dieser Arbeit beschränken sich auf kartesische Koordinaten. Zur Anwendung von krummlinigen Koordinaten beziehungsweise Koordinaten mit ko- und kontravarianten Basen wird auf die oben genannte Literatur verwiesen. Die Position eines materiellen Punktes $\mathcal{P}$ ist also im Vektorraum $\bar{\mathbb{V}}^3$ eindeutig durch den Ortsvektor $\mathbf{X} = X_i\,\bar{\mathbf{e}}_i$ beschrieben. Das Koordinatensystem wurde beliebig im euklidischen Raum festgelegt. Somit kann ein zweites Koordinatensystem $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ in seinem Ursprung und seiner Orientierung zum ersten unterschiedlich definiert werden, über das wiederum die Position des materiellen Punktes $\mathcal{P}$ durch den Ortsvektor $\mathbf{x}$ nun im Vektorraum $\mathbb{V}^3$ eindeutig beschrieben wird. Zwischen beiden Räumen existiert eine lineare bijektive Funktion $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$, durch die sich die Ortsvektoren aufeinander abbilden lassen:

$$\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t) \quad \leftrightarrow \quad \mathbf{X} = \boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t) \tag{3.2}$$

Die skalaren Zeit t ist positiv, monoton zunehmend und der Nullpunkt kann im Allgemeinen beliebig gewählt werden. In dieser Arbeit sei die oftmals verwendete Festlegung $t_0 = 0$ angewandt. Die Position eines materiellen Punktes sei zum Zeitpunkt t_0 durch den Ortsvektor $\mathbf{X}$ im kartesischen Koordinatensystem mit den Basisvektoren $(\bar{\mathbf{e}}_1, \bar{\mathbf{e}}_2, \bar{\mathbf{e}}_3)$ eindeutig bestimmt. Das Zahlentripel des Ortsvektors ist für alle Zeiten t die materielle „Adresse“ oder – wie in [3] bezeichnet – die Markierung des materiellen Punktes. Dieses Koordinatensystem ist also körperfest und wird daher auch materielles Koordinatensystem genannt. Nun sei ein zweites Koordinatensystem $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ eingeführt, das raumfest definiert ist und infolgedessen räumliches Koordinatensystem genannt wird. Auch in diesem Koordinatensystem ist wiederum der Ortsvektor zu $\mathcal{P}$ durch $\mathbf{x}$ gegeben. Zum Zeitpunkt $t = t_0$ seien im Folgenden das räumliche und materielle System deckungsgleich, das heißt

$$\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t_0) = \mathbf{X}. \tag{3.3}$$

Zu einem weiteren Zeitpunkt $t \neq t_0$ seien die Koordinatensysteme zueinander verschoben, verzerrt und rotiert, d.h. $\mathbf{x}\,|_t \neq \mathbf{X}$. Wechselt der Betrachter zwischen den beiden Koordinatensystemen, so erscheint es ihm, als ob sich der materielle Punkt $\mathcal{P}$ bewegt. Betrachtet man das materielle Koordinatensystem als zeitlich invariant, so verändert sich bei einer Bewegung aus Sicht des materiellen Körpers der umgebende Raum. Der Ortsvektor im räumlichen Koordinatensystem hängt also von der Zeit und seiner Markierung ab, $\mathbf{x}(\mathbf{X}, t)$. In diesem Fall wird auch von materieller Betrachtung gesprochen. Wird das räumliche Koordinatensystem zeitlich invariant gesehen, so verändern sich bei einer Bewegung des materiellen Körpers seine Lage im Raum sowie seine Form. Aufgrund der Invertierbarkeit gilt also $\mathbf{X}(\mathbf{x}, t)$, was räumliche Betrachtung bedeutet. Die

kontinuierliche zeitliche Abfolge der Zuordnungen von Ortsvektoren wird mit dem Begriff der Konfigurationen definiert, [54]. Die Konfiguration zum Zeitpunkt t_0 für die (3.3) gilt, wird als Referenz- oder Ausgangskonfiguration bezeichnet. Konfigurationen zu einem beliebigen Zeitpunkt $t \neq t_0$ werden als aktuelle oder Momentankonfiguration bezeichnet. Die zeitlich stetige Abfolge von Momentankonfiguration, beginnend aus der Referenzkonfiguration des Körpers, beschreibt somit die Bewegung seiner materiellen Punkte.

3.2.3. Deformation und Verzerrung

Die Bewegung sei nun genauer und vor allem in Bezug auf das Materialverhalten betrachtet. Dies erfolgt über die Definition des Tensors $\mathbf{F}$ (siehe Anhang A.3). Mit der kontinuierlichen zeitlichen Abfolge von Konfigurationen lässt sich schreiben:

$$\mathbf{F}\left(\mathbf{X}, t\right) = \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}\left(\mathbf{X}, t\right)}{\mathrm{d}\mathbf{X}} = \mathrm{Grad}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X}, t\right)\right) \quad \Leftrightarrow \quad \mathrm{d}\mathbf{x}\left(\mathbf{X}, t\right) = \mathbf{F}\left(\mathbf{X}, t\right) \cdot \mathrm{d}\mathbf{X}. \tag{3.4}$$

Dieser Tensor bildet die differenziellen Linienelemente der Referenzkonfiguration auf die Momentankonfiguration zum Zeitpunkt t ab. Er ist also ein Maß für die Deformation, weshalb er auch als Deformationsgradient bezeichnet wird. Für eine detaillierte Herleitung des Deformationsgradienten sowie die Zusammenhänge zwischen differentiellen Flächen- und Volumenelementen

$$\mathrm{d}\mathbf{a} = J\,\mathbf{F}^{-T} \cdot \mathrm{d}\mathbf{A}, \tag{3.5}$$

$$\mathrm{d}v = J\,\mathrm{d}V, \tag{3.6}$$

wird auf oben genannte Fachliteratur zur Kontinuumsmechanik verwiesen.
Der Deformationsgradient beinhaltet sowohl einen Anteil, der die Linienelemente streckt beziehungsweise staucht, sowie einen Anteil, der diese Elemente rotiert. Hierbei finden Anteile der Starrkörperbewegung keine Berücksichtigung. Allerdings ist auch die Starrkörperrotation inbegriffen, die bei der Definition eines Verzerrungsmaßes keinen Beitrag liefern darf. Dies führt zur polaren Zerlegung [126] des Deformationsgradienten in einen Rotations- und einen Strecktensor. Die Zerlegung ist für jeden invertierbaren Tensor zweiter Stufe gültig und man erhält

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \tag{3.7}$$

mit dem eigentlich orthogonalen Rotationstensor $\mathbf{R}$ und dem rechten beziehungsweise linken Strecktensor $\mathbf{U}$ beziehungsweise $\mathbf{V}$. Für das Quadrat der Strecktensoren gilt

$$\mathbf{C} = \mathbf{U}^2 = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \tag{3.8}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{V}^2 = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T. \tag{3.9}$$

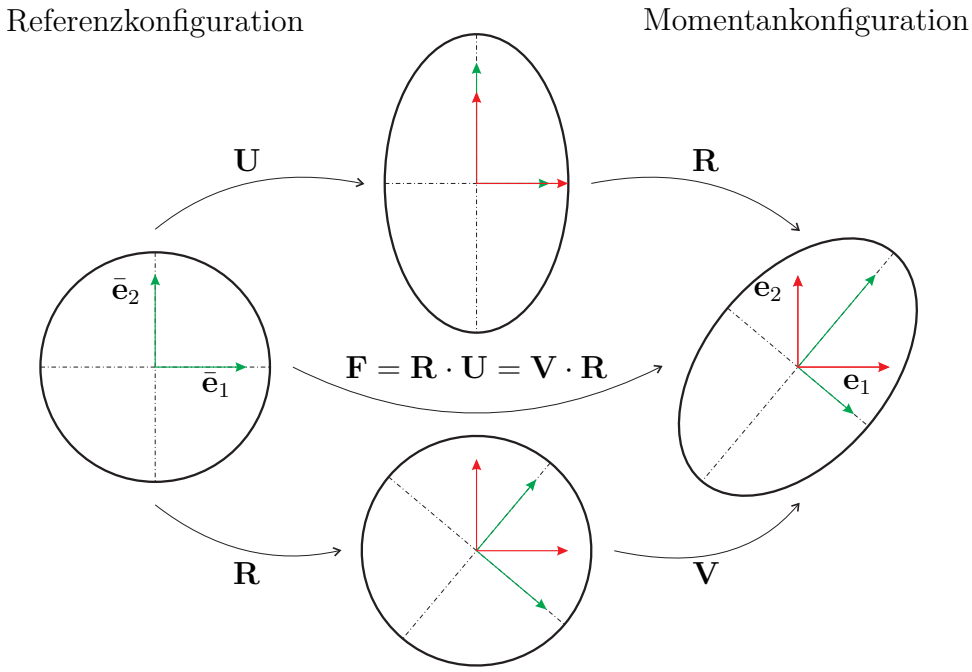


Abbildung 3.5. – Beispielhafte Anwendung der Strecktensoren und des Rotationstensors auf einen kreisförmigen zweidimensionalen materiellen Körper, modifiziert nach [54]

Diese beiden Tensoren sind als rechter beziehungsweise linker Cauchy-Green-Deformationstensor bekannt. Sie beinhalten keine Anteile der Starrkörperrotation, sind symmetrisch, regulär und positiv definit. Abbildung 3.5 veranschaulicht die polare Zerlegung für den zweidimensionalen Fall. Zusätzlich wird der Zusammenhang zwischen dem körperfesten Koordinatensystem $(\bar{\mathbf{e}}_1, \bar{\mathbf{e}}_2)$ und dem raumfesten Koordinatensystem $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ aufgezeigt. Durch die körperfeste Verbindung des Koordinatensystems $(\bar{\mathbf{e}}_1, \bar{\mathbf{e}}_2)$ würde bei allgemeiner Deformation unter raumfester Betrachtung dies nicht mehr als orthonormiertes System wirken. In der Referenzkonfiguration sind die Koordinatensysteme deckungsgleich. An dieser Stelle wird auch offensichtlich, dass der rechte Strecktensor und somit auch der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor einen direkten Bezug zur Referenzkonfiguration besitzen. Der linke Streck- beziehungsweise Cauchy-Green-Deformationstensor bezieht sich dem entsprechend auf die Momentankonfiguration. Das Ziehen der Quadratwurzel über einen im allgemeinen Fall vollbesetzten Tensor ergibt imaginäre Anteile, was umgangen werden kann, indem direkt die Deformationstensoren zur Bildung eines Verzerrungsmaßes herangezogen werden. Die zwei etablierten Verzerrungsmaße (siehe beispielsweise [3]) sind in Bezug auf die Referenzkonfiguration als Green-Lagrangescher-Verzerrungstensor

$$\mathbf{E} := \frac{1}{2}\left(\mathbf{C} - \mathbf{I}\right) \tag{3.10}$$

und in Bezug auf die Momentankonfiguration als Euler-Almansi-Verzerrungstensor

$$\mathbf{A} := \frac{1}{2}\left(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}\right) \tag{3.11}$$

definiert. Beide Verzerrungstensoren lassen sich durch Anwendung des Deformationsgradienten in einander abbilden. Dabei wird die Abbildung aus der Referenz- in die Momentankonfiguration – also

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1} \tag{3.12}$$

als „push-forward“ – beziehungsweise die Abbildung aus der Momentan- in die Referenzkonfiguration

$$\mathbf{E} = \mathbf{F}^{T} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} \tag{3.13}$$

als „pull-back“ bezeichnet.

3.2.4. Zeitliche Änderungen – Materielle Zeitableitung und Deformationsgeschwindigkeit

Zur Beschreibung der zeitlichen Änderung von Feldgrößen sei hier ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein skalarwertiges Feld ϕ eingeführt. Dieses Feld kann nun auf zwei Arten betrachtet werden: zum einen in Bezug auf die materiellen Punkte – also $\phi(\mathbf{X}, t)$ – und zum anderen in Bezug auf die Raumpunkte $\phi(\mathbf{x}, t)$. Die materielle Betrachtung wird auch als Lagrangesche, die räumliche Betrachtung als Eulersche Betrachtungsweise bezeichnet.
Bei der Berechnung der zeitlichen Ableitung unter materieller Betrachtung wird der Ortsvektor des materiellen Punktes festgehalten:

$$\left(\frac{\partial \phi(\mathbf{X}, t)}{\partial t}\right)_{\mathbf{X}} = \frac{\mathrm{d}\phi(\mathbf{X}, t)}{\mathrm{d}t} =: \dot{\phi}. \tag{3.14}$$

Dies wird materielle Zeitableitung genannt. Die räumliche Betrachtung bezieht sich auf einen fixierten Raumpunkt, sodass hier bei zeitlicher Ableitung der Ortsvektor der räumlichen Koordinate festgehalten wird,

$$\left(\frac{\partial \phi(\mathbf{x}, t)}{\partial t}\right)_{\mathbf{x}}. \tag{3.15}$$

Die Bewegung der materiellen Punkte im Raum wird in der Festkörpermechanik meist in Bezug zur Referenzposition $\mathbf{X}$ beschrieben. Die materielle Ableitung für die Bewegung im Raum berechnet sich mit (3.14) zur materiellen Geschwindigkeit

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)}{\partial t}\right)_{\mathbf{X}} = \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}(\mathbf{X}, t). \tag{3.16}$$

Für eine Feldgröße in räumlicher Betrachtung lässt sich der Bezug zu den materiellen Punkten herstellen, $\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},\mathbf{t}\right)\right)$. Hiervon berechnet sich die materielle Ableitung unter Anwendung von (3.14) und (3.16) zu

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)}{\partial\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)}\cdot\left(\frac{\partial\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)}{\partial t}\right)_{\mathbf{X}}+\left(\frac{\partial\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)}{\partial t}\right)_{\mathbf{x}}\\ &= \operatorname{grad}\left(\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)\right)\cdot\mathbf{v}\left(\mathbf{X},t\right)+\left(\frac{\partial\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)}{\partial t}\right)_{\mathbf{x}}.\end{aligned} \tag{3.17}$$

Die materielle Zeitableitung zerfällt in zwei Summanden, den lokalen Anteil

$$\left.\frac{\partial\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)\right)}{\partial t}\right|_{\mathbf{x}}, \tag{3.18}$$

und den konvektiven Anteil

$$\operatorname{grad}\left(\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)\right)\right)\cdot\mathbf{v}\left(\mathbf{X},t\right). \tag{3.19}$$

Aus Übersichtsgründen ist es üblich, dass die Zusatzbemerkung, welche Größe festgehalten ist, weggelassen wird [3]. Da die in dieser Arbeit relevanten physikalischen Prozesse mittels quasistatischer Betrachtung modelliert werden, wird an dieser Stelle nicht auf höhere Zeitableitungen eingegangen.
Das Geschwindigkeitsfeld eines materiellen Körpers kann sowohl in materieller als auch in räumlicher Darstellung geschrieben werden. Die materielle Geschwindigkeit sei gemäß (3.16) als $\mathbf{v}\left(\mathbf{X},t\right)$ und die räumliche Geschwindigkeit als $\tilde{\mathbf{v}}\left(\mathbf{x},t\right)$ bezeichnet. Zwischen beiden Darstellungen besteht die Identität

$$\mathbf{v}\left(\mathbf{X},t\right)=\tilde{\mathbf{v}}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right). \tag{3.20}$$

Von dieser Gleichung wird nun der materielle Gradient gebildet

$$\begin{aligned}\operatorname{Grad}\left(\mathbf{v}\left(\mathbf{X},t\right)\right) &= \operatorname{Grad}\left(\tilde{\mathbf{v}}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)\right)\\ \frac{\partial}{\partial\mathbf{X}}\frac{\mathrm{d}\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)}{\mathrm{d}t} &= \frac{\partial\tilde{\mathbf{v}}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)}{\partial\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)}\cdot\frac{\partial\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)}{\partial\mathbf{X}}\\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\operatorname{Grad}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)\right) &= \operatorname{grad}\left(\tilde{\mathbf{v}}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)\right)\cdot\operatorname{Grad}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right)\right)\\ \dot{\mathbf{F}} &= \mathbf{L}\cdot\mathbf{F},\end{aligned} \tag{3.21}$$

was zur Definition des räumlichen Geschwindigkeitsgradienten

$$\mathbf{L}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right):=\dot{\mathbf{F}}\cdot\mathbf{F}^{-1}=\operatorname{grad}\left(\mathbf{v}\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X},t\right),t\right)\right) \tag{3.22}$$

führt. Durch weitere Umrechnung [54] lässt sich zeigen, dass die Anwendung des räumlichen Geschwindigkeitsgradienten auf ein Linienelement der Momentankonfiguration dessen zeitliche Änderung ergibt:

$$\left(\mathrm{d}\mathbf{x}\right)^{\cdot}=\mathbf{L}\cdot\mathrm{d}\mathbf{x}. \tag{3.23}$$

Wie im Deformationsgradient, sind auch im räumlichen Geschwindigkeitsgradienten Beiträge der Starrkörperrotation enthalten. Diese Beiträge lassen sich durch die allgemeingültige symmetrische/antimetrische Zerlegung eines Tensors zweiter Stufe separieren. $\mathbf{L}$ sei also in den symmetrischen Anteil

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T\right) \tag{3.24}$$

sowie den antimetrischen Anteil

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T\right) \tag{3.25}$$

zerlegt, wobei

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W} \tag{3.26}$$

gilt. Der Tensor $\mathbf{D}$ wird als Deformationsgeschwindigkeitstensor, der Tensor $\mathbf{W}$ als Wirbeltensor bezeichnet. Dabei beinhaltet $\mathbf{D}$ die Rate der Deformation und $\mathbf{W}$ die Rate der lokalen Starrkörperrotation, zum Beweis siehe beispielsweise [50]. Die Deformationsgeschwindigkeit bezieht sich in dieser Darstellung auf die Momentankonfiguration. Ebenfalls lässt sich die Verzerrungsrate $\dot{\mathbf{E}}$ in Bezug auf die Referenzkonfiguration durch Bildung der materiellen Zeitableitung von (3.10) zu

$$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2}\left(\mathbf{F}^T \cdot \dot{\mathbf{F}} + \dot{\mathbf{F}}^T \cdot \mathbf{F}\right) \tag{3.27}$$

berechnen, wobei sich durch Nutzung von (3.22) und (3.24) der Zusammenhang

$$\dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} \tag{3.28}$$

herausstellt. Die Analogie zu (3.13) ist offensichtlich. An dieser Stelle sei noch explizit darauf hingewiesen, dass die Rate des Euler-Almansi-Verzerrungstensors nicht dem Deformationsgeschwindigkeitstenor entspricht. In diesem Zusammenhang wird die sogenannte Oldroyd-Rate eingeführt, die aber aufgrund der bereits getroffenen Einschränkungen im Rahmen dieser Arbeit nicht näher erörtert werden muss, ergänzend hierzu siehe [54].

3.2.5. Bilanz von physikalischen Feldgrößen – Masterbilanz

Physikalische Feldgrößen $\phi\left(\mathbf{x}\left(\mathbf{X}, t\right)\right)$ sind zu bilanzierende Größen, deren zeitliche Änderung bezogen auf den materiellen Körper $\mathcal{B}$, die materielle Zeitableitung des entsprechenden Volumenintegrals darstellt. Die Integration über das Volumen $v(t)$ des materiellen Körpers erfolgt dabei in der Momentankonfiguration; sie ist also im Allgemeinen zeitlich variabel. Aufgrund der Bilanz entspricht die zeitliche Änderung der Feldgröße ϕ ihrem Zufluss $\boldsymbol{\varphi}$ über die Oberfläche, der Zufuhr über das Volumen r sowie der Produktion im Inneren $\tilde{\phi}$:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} \phi \,\mathrm{d}v = \int_{a(t)} \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n} \,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} r + \tilde{\phi} \,\mathrm{d}v. \tag{3.29}$$

All diese Größen beziehen sich in funktionaler Abhängigkeit auf die räumliche Koordinate $\mathbf{x}$, was jedoch zu Gunsten der Übersicht in der Formulierung nicht ständig hinzu geschrieben wird. Die Gleichung (3.29) wird in [58] als „Masterbilanz“ in globaler Form bezüglich der Momentankonfiguration bezeichnet. Daraus lassen sich die für die Materialmodellierung relevanten Bilanzgleichungen direkt ableiten.
Das Integral auf der rechten Seite der Bilanz lässt sich unter Berücksichtigung des Transports von Volumenelementen (3.6) auf die Referenzkonfiguration beziehen. Dann ist der Integrationsbereich zeitunabhängig und die materielle Zeitableitung darf unter das Integral gezogen werden:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{v(t)} \phi \, \mathrm{d}v = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_V \phi \, J \, \mathrm{d}V = \int_V \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left[\phi \, J\right] \, \mathrm{d}V. \tag{3.30}$$

Die Ausführung der Ableitung gemäß (3.17) sowie die Anwendung der Produktregel und anschließender Rücktransport auf die Momentankonfiguration liefern:

$$\int_{v(t)} \dot{\phi} + \phi \, \frac{\dot{J}}{J} \, \mathrm{d}v = \int_{v(t)} \frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathrm{grad}\,(\phi) \cdot \mathbf{v} + \phi \, \frac{\dot{J}}{J} \, \mathrm{d}v. \tag{3.31}$$

Die Anwendung des Differgenztheorems beziehungsweise des Gauß'schen Integralsatzes auf das Oberflächenintegral in (3.29) auf der rechten Seite der Bilanz führt zu

$$\int_{a(t)} \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a = \int_{v(t)} \mathrm{div}\,(\boldsymbol{\varphi}) \, \mathrm{d}v. \tag{3.32}$$

Der materielle Körper ist in beliebige Teilvolumen zerlegbar, die wiederum für sich einen materiellen Körper darstellen. Vorausgesetzt, die Feldgrößen des materiellen Körpers sind räumlich hinreichend oft stetig differenzierbar, lässt sich somit der Grenzübergang für einen beliebigen materiellen Punkt bilden, was zur lokalen Form von (3.29) unter Berücksichtigung von (3.31) und (3.32) führt:

$$\dot{\phi} + \phi \, \frac{\dot{J}}{J} = \mathrm{div}\,(\boldsymbol{\varphi}) + r + \tilde{\phi}. \tag{3.33}$$

Anhand der hier vorgestellten allgemeinen Grundlagen wird in Kapitel 4 die kontinuumsmechanische Materialmodellierung auf das aus Fluid und absorbierendem Elastomer bestehende System angewendet.

3.3. Theoretische Beschreibung des diffusen Stofftransports

Die Übertragung von flüssigen und festen Stoffen innerhalb eines Systems wird Stoffübertragung genannt. Als System sei ein Bereich bezeichnet, in dem für beliebige Volumenelemente die thermodynamischen Zustandsgrößen zugeordnet sind. Der im vorangegangenen Kapitel eingeführte materielle Körper $\mathcal{B}$ mit den zugewiesenen Feldgrößen entspricht

also einem System. Weiter kann zwischen Stoffübergang und -durchgang unterschieden werden. Stoffübergang sei als Stoffübertragung bis zur Systemgrenze, Stoffdurchgang als Stoffübertragung über diese Grenze hinweg definiert. Die Betrachtung in dieser Arbeit fällt auf ein einzelnes System, weshalb sich die Stoffübertragung ausschließlich auf den Stoffübergang konzentriert. Ursächlich für den Stoffübergang sind die Gradienten der Konzentration, der Temperatur und des Drucks. Mit der in dieser Arbeit getroffenen Einschränkung auf isotherme Zustände liegt der Fokus auf dem Konzentrationsgradienten und Druckunterschiede.
Die makroskopisch auftretende Relativbewegung von Stoffen zueinander innerhalb eines Systems wird als Diffusion bezeichnet. Dabei wird zwischen molekularer und turbulenter Diffusion unterschieden, wobei die molekulare Diffusion in Festkörpern oder ruhenden Fluiden stattfindet. Den Transportprozess des Stoffübergangs innerhalb des aufquellenden Festkörpers kennzeichnet also die molekulare Diffusion. Der Stoffübergang ist dabei auf unterschiedliche mittlere Molekülgeschwindigkeiten zurückzuführen. Makroskopisch betrachtet läuft der Stofftransport dem Gradienten der Konzentration und dem des Drucks entgegen gerichtet. Wird noch der Druckgradient vernachlässigt, so entspricht der Diffusionsmechanismus in vergleichbarer Weise der Wärmeleitung. Die in diesem Abschnitt eingeführten Definitionen wurden dem Lehrbuch von H. D. Baehr [10] entnommen.

3.3.1. Chemisches Potential

Ausgegangen wird von der modifizierten Fundamentalgleichung der Thermodynamik für ein chemisch nicht reagierendes Mehrphasensystem bestehend aus j Phasen

$$\mathrm{d}U\left(S,V,m\right) = \theta\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\,\mathrm{d}m_i. \tag{3.34}$$

Im Gegensatz zur üblichen Darstellung der Fundamentalgleichung mit Mol-bezogenen Stoffmenge n_i der i-ten Phase ist die Masse m_i eingeführt. Somit ist auch das entsprechende chemische Potential μ_i auf die SI-Einheit Kilogramm bezogen. Im Rahmen dieser Arbeit ist dieses Vorgehen vorteilhaft, da in der Mechanik massenbezogene Größen Anwendung finden und somit eine Umrechnung zu den molaren Größen von Anfang an nicht notwendig wird. Die Variablen der inneren Energie U sind die extensiven Größen Entropie S, Volumen V und Masse m. Die innere Energie ist wiederum auch eine extensive Größe. Der proportionale Zusammenhang für die Vergrößerung beziehungsweise Verkleinerung des Systems um den Faktor $\lambda \geq 0$ entspricht einer homogenen Funktion ersten Grades

$$U\left(\lambda\,S,\lambda\,V,\lambda\,m\right) = \lambda\,U\left(S,V,m\right). \tag{3.35}$$

Nach dem Satz von Euler über homogene Funktionen ersten Grades lässt sich die modifizierte Fundamentalgleichung (3.34) in

$$U\left(S,V,m\right) = \theta\, S - p\, V + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\, m_i \tag{3.36}$$

umschreiben [9].
Das thermodynamische Potential der freien Helmholz-Energie $\Psi\left(\theta, V, \mu\right)$ definiert sich über die Legendre-Transformation der inneren Energie nach der Entropie

$$\Psi\left(\theta, V, \mu\right) = U - \theta\, S. \tag{3.37}$$

Das chemische Potential μ_i der i-ten Phase ist demnach das Differential der freien Helmholz-Energie nach dem entsprechenden Massenanteil m_i

$$\mu_i = \left.\frac{\partial \Psi\left(\theta, V, m_i\right)}{\partial m_i}\right|_{\theta, V, m_{j\neq i}} \tag{3.38}$$

bei konstant gehaltener Temperatur, Volumen und Massenanteilen der übrigen Phasen. Durch Einführung der Enthalpie (siehe [9]) $H = U + p\, V$ formt sich die Gleichung (3.36) zu

$$H = \theta\, S + \sum_{i=1}^{j} \mu_i\, m_i \tag{3.39}$$

um. Weiter lassen sich die Größen auf das Volumen der Mischung beziehen: es werden also die Enthalpiedichte h, die Entropiedichte s und die Massendichten ρ eingeführt. Sowohl die Enthalpie- als auch die Entropiedichte seien im Mehrphasensystem additive Größen, sodass man aus (3.39) für das chemische Potential einer Phase

$$\mu_i = \frac{1}{\rho_i}\left(h_i - \theta\, s_i\right) \tag{3.40}$$

erhält.

3.3.2. Fick'sche Diffusionsgesetze

Die Aufstellung der Entropiebilanz eines Systems unter Berücksichtigung der Nebenbedingung für die Entropieproduktion $S^{\mathrm{pro}} \geq 0$ und deren Auswertung liefert im Allgemeinen eine Restungleichung, die über die geeignete Wahl einer funktionalen Approximation der Prozessgrößen erfüllt wird. Die für diese Arbeit relevante Entropiebilanz wird in Kapitel 4.2.5 explizit hergeleitet und ausgewertet. An dieser Stelle sei zum Verständnis der Diffusionsgleichung die Restungleichung für eine isotherme binäre Mischung gegeben, vergleiche [116]:

$$-\int \frac{\mathbf{f}_l}{\theta} \cdot \mathrm{grad}(\mu_l)\, \mathrm{d}V \geq 0 \tag{3.41}$$

Der Massenstrom $\mathbf{f}_l$ stellt hierbei die Prozessgröße dar. Die Ungleichung lässt sich durch den linearen funktionalen Ansatz für den Massenstrom

$$\mathbf{f}_l = -\mathbf{K}_l \cdot \operatorname{grad}(\mu_l) \tag{3.42}$$

mit dem positiv definiten Tensor $\mathbf{K}_l$ erfüllen. Für einfache Mischungen lässt sich ein funktionaler Ansatz zwischen dem chemischen Potential und der Massendichte ρ_l aus der idealen Gastheorie aufstellen

$$\mu_l(\theta, \rho_l) = \mu_l^0 + \frac{R\,\theta}{M_l} \ln\left(\frac{\rho_l}{\rho^0}\right), \tag{3.43}$$

wobei μ_l^0 das chemische Potential bei definierten Standardbedingungen, R die universelle Gaskonstante und M_l die molare Masse ist. Zusätzlich geht die Annahme von isotroper Diffusion aus, sodass sich der Tensor $\mathbf{K}_l$ zu einem Skalar reduziert. Unter Anwendung der Kettenregel lässt sich mit (3.43) und (3.42) die Beziehung

$$\mathbf{f}_l = -K_l \left(\frac{R}{M_l} \ln\left(\frac{\rho_l}{\rho^0}\right) \operatorname{grad}(\theta) + \frac{R\,\theta}{M_l\,\rho_l} \operatorname{grad}(\rho_l)\right) \tag{3.44}$$

ableiten. Mit der Beschränkung auf isotherme Zustände und der Definition $K_l := \frac{\rho_l\,M_l\,D}{R\,\theta}$ reduziert sich dieser Ausdruck zum erste Fick'sche Gesetz

$$\mathbf{f}_l = -D\ \operatorname{Grad}(\rho_l), \tag{3.45}$$

mit dem konstanten Diffusionskoeffizienten D. Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient wiederum abhängig von den Zustandsgrößen und im Speziellen auch von der Massendichte.
Zur Herleitung des zweiten Fick'schen Gesetzes wird die Massenbilanz über ein zeitlich konstantes Volumen aufgestellt. Demnach entspricht die zeitliche Änderung der Massendichte der über die Oberfläche zu- beziehungsweise abgeführten Masse – also dem Massenstrom. Durch den Gauß'schen Integralsatz und das Einsetzen von (3.45) ergibt sich die Evolutionsgleichung der Massendichte (zweites Fick'sches Gesetz)

$$\dot{\rho}_l = \operatorname{Div}\left(D\ \operatorname{Grad}(\rho_l)\right). \tag{3.46}$$

4. Kontinuumsmechanische Materialmodellierung

Dieses Kapitel thematisiert die kontinuumsmechanische Materialmodellierung des quellenden Elastomers und stellt damit den zentralen Bestandteil dieser Arbeit dar. Im Folgenden werden die unter 3.2 angesprochenen Säulen der kontinuumsmechanischen Materialtheorie systematisch auf die zu Grunde liegende Problemstellung angewandt. Die in Unterkapitel 4.1 abgeleiteten kinematischen Beziehungen werden mit den in Unterkapitel 4.2 aufgestellten Bilanzgleichungen verknüpft und ausgewertet, was als Ergebnis die konstitutiven Beziehungen liefert. Die materielle Symmetrie wird durch das in Kapitel 3.1.2 beschriebene isotrope Materialverhalten von reinen Elastomeren eingebracht. Somit müssen im Folgenden keine Richtungsabhängigkeiten berücksichtigt werden. Als kinematische Randbedingung ist die Inkompressibilitätsannahme für das reine Elastomer zu nennen.
Die Problemstellung gründet zum einen auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen und den damit verbundenen Beobachtungen in Kapitel 5, zum anderen auf der Literatur entnommenen Versuchen und deren Ergebnisse, siehe beispielsweise [1], [30], [49], [68]. Daraus lassen sich Punkte ableiten, die während der kontinuumsmechanischen Materialmodellierung eines quellenden Elastomers für diese Arbeit als relevant definiert wurden:

- Viskoelastisches Materialverhalten des Elastomers bei finiter Deformation
- Quellungs- und Schrumpfungsvorgänge sind reversibel
- Inkompressibilität des trockenen Elastomers bezüglich äußerer mechanischer Lasten
- Isotropes Materialverhalten
- Einfluss der Fluidkonzentration im Elastomer auf dessen mechanische Eigenschaften
- Einfluss der äußeren mechanischen Last auf die Aufnahme von Fluid im Elastomer

Im Speziellen sollte bereits an dieser Stelle die Einschränkung der isothermen Betrachtung angesprochen werden, wenn gleich bei der allgemeinen Herleitung der kinematischen und kinetischen Beziehungen diese Einschränkung noch nicht zum Tragen kommt.

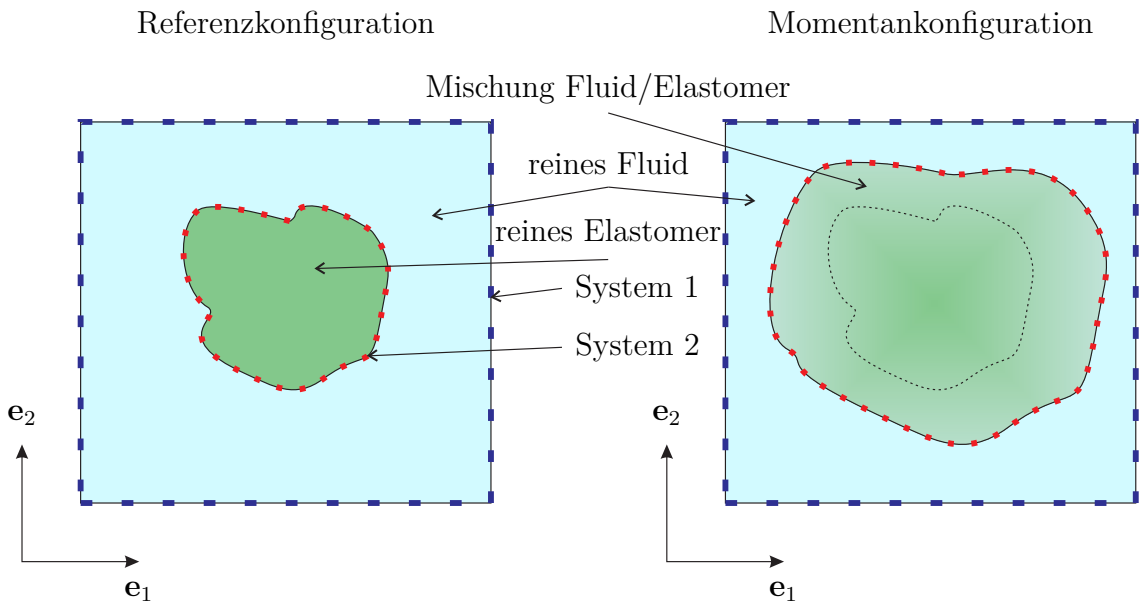


Abbildung 4.1. – Schematische Darstellung eines in Fluid aufquellenden zweidimensionalen Körpers. System 1: Umschließt das Fluid und Elastomer, geschlossenes System; System 2: Fest mit der Oberfläche des Elastomers verbunden, offenes System.

Als nächstes muss der Interessensbereich für die Modellierung klar definiert sein. Eine Möglichkeit, die hier zur Wahl steht, besteht in der Einbeziehung von penetrierendem Fluid und Elastomer in ein gesamtes System. Dies ist mit der Betrachtung eines Elastomers in einem mit Fluid gefüllten Behälter gleichzusetzen, wobei der Behälter den Interessensbereich begrenzt. Dies ist beispielhaft als „System 1“ in Abbildung 4.1 gekennzeichnet. Das System besteht also aus zwei Phasen (Elastomer/Fluid). Für jede Phase existieren sowohl kinematische Beziehungen wie auch kinetische Beziehungen. Zusätzlich sind Bilanzgleichungen für das Gesamtsystem vorhanden, wodurch die einzelnen Phasen wechselwirkend verknüpft sind. Mit diesem Ansatz liegt eine Formulierung der Problemstellung im Rahmen der Multi-Phasen-Kontinuumsmechanik zu Grunde, wie sie beispielsweise auch in der Theorie poröser Medien [36] angewandt wird. Dieser Weg wurde hinsichtlich aufquellender Polymere vor allem durch die Forschungsarbeiten von N. T. Dunwoody [34] und S. R. Lustig [84], [83] beschritten. Der große Vorteil dieser Formulierung besteht darin, dass das Gesamtsystem als geschlossen angesehen werden kann, was diesbezüglich Kontinuität liefert. Nachteilig ist hingegen, dass auch die Fluidphase vollständig im Raum modelliert werden muss, was sich gerade in Bezug auf Bauteile bei wechselnden Umgebungen als schwierig gestaltet. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Herangehensweise von Y. Weitsman [131] verfolgt, die auch von [17] und [38] aufgegriffen wurde. Im Gegensatz zum Vorangestellten liegt der Interessensbereich hier über dem Elastomer, vergleiche Abbildung 4.1 System 2. Die Systemgrenze ist geschlossen in Bezug auf das Elastomer und offen in Bezug auf das

Fluid: das heißt das Fluid kann über die Systemgrenze ein- beziehungsweise ausdringen. Die Masse des Gesamtsystems ändert sich, wodurch keine Kontinuität mehr gegeben ist. Allerdings genügt die Formulierung von kinematischen Beziehungen ausschließlich für das Gemisch.

4.1. Kinematik

4.1.1. Deformationen und Verzerrungen

Eine fundamentale kinematische Beziehung für die folgende Beschreibung ist die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten $\mathbf{F}$ (3.4) in einen volumetrischen Anteil $\bar{\mathbf{F}}$ und einen isochoren Anteil $\hat{\mathbf{F}}$

$$\mathbf{F} = \hat{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}. \tag{4.1}$$

Diese Zerlegung geht auf die Arbeit von P. J. Flory [42] zurück und bietet den Vorteil, dass im weiteren Verlauf der Herleitungen eine entsprechend additive Zerlegung der Verzerrungsmaße möglich wird. Dadurch kann wiederum die freie Energiefunktion durch die Summe eines isochoren beziehungsweise volumetrischen Beitrags formuliert werden. Daraus ergeben sich enorme Vorteile – vor allem in Bezug auf die Bestimmung von Materialparametern aus Versuchen – da Effekte einzeln betrachtet und modelliert werden können. Gerade im Hinblick auf die als mechanisch inkompressibel angenommenen Elastomere (vergleiche 3.1.2) lassen sich so volumetrische Effekte wie beispielsweise die thermische Ausdehnung [64] oder das Aufquellen [17] von der mechanischen Belastung trennen. Aber auch bei der Betrachtung von anderen Materialien, unter anderem beim Auftreten von plastischer Deformation [73], hat sich diese Aufteilung etabliert.
Das viskoelastische Materialverhalten setzt sich in der Modellvorstellung aus einem Gleichgewichts- und einem Nichtgleichgewichtsanteil zusammen, vergleiche 3.1.6. Entsprechend ist auch hier eine additive Zerlegung der Verzerrungsmaße sinnvoll. Dies gelingt durch den von J. Lubliner [82] eingeführten Split des Deformationsgradienten in einen elastischen und einen inelastischen Anteil. Für diese Arbeit wird zu Grunde gelegt, dass das Elastomer viskoelastisch auf eine mechanische Last reagiert, nicht aber auf die Aufnahme von Fluid. Entsprechend der Inkompressiblilitätsannahme für Elastomere wird also nur der isochore Anteil des Deformationsgradienten in den elastischen $\hat{\mathbf{F}}_{el}$ und den inelastischen $\hat{\mathbf{F}}_{in}$ Anteil multiplikativ zerlegt:

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{F}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}. \tag{4.2}$$

Eine schematische Darstellung der Aufteilung des Deformationsgradienten findet sich in Abbildung 4.2. Unter Berücksichtigung der Transformation eines Volumenelements zwischen zwei Konfigurationen (3.6) lässt sich sofort aussagen, dass für den isochoren Deformationsgradienten

$$\det\left(\hat{\mathbf{F}}\right) = \hat{J} = 1 \tag{4.3}$$

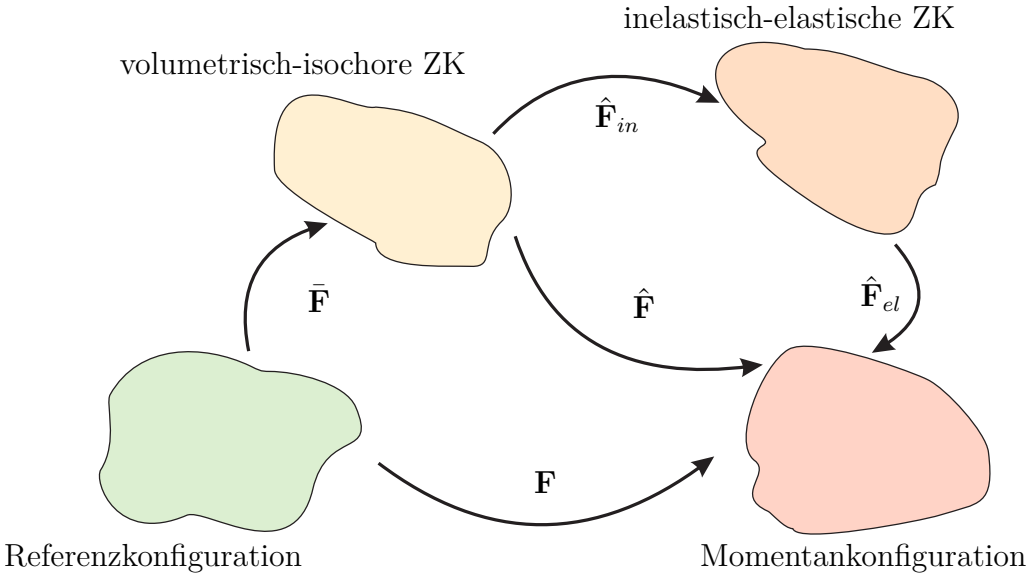


Abbildung 4.2. – Schematische Darstellung der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten und Einführung fiktiver Zwischenkonfigurationen (ZK), gemäß [64]

und für den rein volumetrischen Deformationsgradienten

$$\det\left(\bar{\mathbf{F}}\right) = \bar{J} = J = \bar{\lambda}^3 \tag{4.4}$$

gelten muss. Die volumetrische Deformation erfolgt isotrop, so dass $\bar{\lambda}$ der volumetrischen Streckung in einer der drei Raumrichtungen entspricht. Damit lässt sich festhalten, dass der volumetrische Deformationsgradient

$$\bar{\mathbf{F}} = J^{\frac{1}{3}}\,\mathbf{I} = \bar{\lambda}\,\mathbf{I} \tag{4.5}$$

ergibt. Somit erhält man

$$\mathbf{F} = J^{\frac{1}{3}}\,\hat{\mathbf{F}} = J^{\frac{1}{3}}\,\hat{\mathbf{F}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}. \tag{4.6}$$

Jeder dieser multiplikativen Anteile ist wiederum polar zerlegbar beziehungsweise lassen sich entsprechend (3.8) rechte und linke Cauchy-Green-Deformationstensoren definieren. Die Bezeichnung ergibt sich aus dem verwendeten Anteil des Deformationsgradienten, beispielsweise der isochore rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}} = J^{-\frac{2}{3}}\,\mathbf{C} \tag{4.7}$$

oder der isochore elastische rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\hat{\mathbf{C}}_{el} = \hat{\mathbf{F}}_{el}^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_{el}. \tag{4.8}$$

Anhand der Darstellung in 4.2 lässt sich auch direkt der Begriff der fiktiven Zwischenkonfiguration erklären. Die Zwischenkonfigurationen beziehen sich auf den selben Zeitpunkt

wie die Momentankonfiguration. Auf den in Bezug zur Referenzkonfiguration definierten Green-Lagrangesche-Verzerrungstensor (3.10) wird die „push-forward“-Beziehung (3.12) angewendet – allerdings lediglich unter der Verwendung des volumetrischen Deformationsgradienten, was zu einem Verzerrungstensor $\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{vi}}$ führt, der auf der volumetrisch-isochoren Zwischenkonfiguration operiert. Daraus folgt die Definition der volumetrisch-isochoren Zwischenkonfiguration (viZK), auf die sich dieser Tensor bezieht. Mit (4.5) erhält man die Beziehung

$$\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{vi}} = \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} = J^{-\frac{2}{3}}\, \mathbf{E}. \tag{4.9}$$

An dieser Stelle sei noch beispielhaft die oben angesprochene additive Zerlegung der Verzerrung herausgestellt. Es lässt sich schreiben

$$\begin{aligned}
\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{vi}} &= \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1}, \\
&= \frac{1}{2}\left(\bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{T} \cdot \mathbf{F} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} + \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1}\right), \\
&= \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{C}} - \mathbf{I}\right) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{I} - \bar{\mathbf{B}}^{-1}\right), \\
&= \hat{\mathbf{E}} + \bar{\mathbf{A}}.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Dadurch kann anschaulich gezeigt werden, dass sich die gesamte Verzerrung aus Sicht der viZK additiv aus einem volumetrischen Anteil vom Euler-Almansi-Typ und einem isochoren Anteil vom Green-Lagrangeschen-Typ zusammensetzt.
Der isochore Green-Lagrangesche-Verzerrungstensor $\hat{\mathbf{E}}$ lässt sich mit dem isochoren inelastischen Deformationsgradienten $\hat{\mathbf{F}}_{in}$ auf eine weitere Zwischenkonfiguration transportieren. Das Vorgehen hierbei ist analog zum Vorangestellten und führt zur Definition des Verzerrungsmaßes $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{ei}}$ auf der isochor elastisch-inelastischen Zwischenkonfiguration (ieiZK):

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{ei}} &= \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T} \cdot \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1}, \\
&= \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{T} \cdot \hat{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1} + \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1}\right), \\
&= \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{C}}_{el} - \mathbf{I}\right) + \frac{1}{2}\left(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{B}}_{in}^{-1}\right), \\
&= \hat{\mathbf{E}}_{el} + \hat{\mathbf{A}}_{in}.
\end{aligned} \tag{4.11}$$

An dieser Stelle sei nochmals explizit darauf hingewiesen, dass $\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{vi}}$ die gesamten Verzerrungen, $\hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{ei}}$ hingegen nur die isochoren Anteile beinhaltet.
Um nun den Green-Lagrangeschen Verzerrungstensor in die einzelnen Anteile des Deformationsgradienten aufzuschlüsseln, wird (4.10) nach $\mathbf{E}$ aufgelöst und entsprechend

(4.11) eingesetzt:

$$
\begin{aligned}
\mathbf{E} &= \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{vi}} \cdot \bar{\mathbf{F}}, \\
&= \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{E}} \cdot \bar{\mathbf{F}} + \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \bar{\mathbf{F}}, \\
&= \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{ei}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in} \cdot \bar{\mathbf{F}} + \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \bar{\mathbf{F}}, \\
&= \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{E}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in} \cdot \bar{\mathbf{F}} + \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{A}}_{in} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in} \cdot \bar{\mathbf{F}} + \bar{\mathbf{F}}^T \cdot \bar{\mathbf{A}} \cdot \bar{\mathbf{F}}.
\end{aligned}
\tag{4.12}
$$

Unter Berücksichtigung von (4.5) ergibt sich

$$
\begin{aligned}
\mathbf{E} &= J^{\frac{2}{3}}\, \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{E}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in} + J^{\frac{2}{3}}\, \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{A}}_{in} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in} + J^{\frac{2}{3}}\, \bar{\mathbf{A}}, \\
&= J^{\frac{2}{3}}\, \hat{\mathbf{E}} + \frac{1}{2}\left(J^{\frac{2}{3}} - 1\right) \mathbf{I}.
\end{aligned}
\tag{4.13}
$$

4.1.2. Zeitliche Änderung der Deformationen und Verzerrungen

Zunächst sei die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen-Verzerrungstensors (4.13) gebildet:

$$
\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\mathbf{E} = \dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{3}\, \dot{J}\, J^{-\frac{1}{3}} \left(2\, \hat{\mathbf{E}} + \mathbf{I}\right) + J^{\frac{2}{3}}\, \dot{\hat{\mathbf{E}}}. \tag{4.14}
$$

Mit der Definition (3.10) und ihrer materiellen Zeitableitung $\dot{\hat{\mathbf{E}}} = \frac{1}{2}\, \dot{\hat{\mathbf{C}}}$ führt dies zu

$$
\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{3}\, \dot{J}\, J^{-\frac{1}{3}} \hat{\mathbf{C}} + \frac{1}{2}\, J^{\frac{2}{3}}\, \dot{\hat{\mathbf{C}}}. \tag{4.15}
$$

Die Änderung des isochoren rechten Green-Lagrangeschen-Deformationstensors formuliert sich mit (4.2), (4.7) und (4.8) noch weiter aus

$$
\dot{\hat{\mathbf{C}}} = \hat{\mathbf{F}}_{in}^T \left(\hat{\mathbf{L}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{C}}_{el} + \hat{\mathbf{C}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{L}}_{in} + \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{el}\right) \hat{\mathbf{F}}_{in}. \tag{4.16}
$$

Dabei ist gemäß (3.22)

$$
\hat{\mathbf{L}}_{in} = \dot{\hat{\mathbf{F}}}_{in} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1} \tag{4.17}
$$

der isochore inelastische räumliche Geschwindigkeitsgradient. Durch Umstellen von (4.16) lässt sich eine Aussage über die Änderungsrate des isochoren elastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors

$$
\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{el} = \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1} - \hat{\mathbf{L}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{C}}_{el} - \hat{\mathbf{C}}_{el} \cdot \hat{\mathbf{L}}_{in} \tag{4.18}
$$

treffen.
Für alle isochoren Anteile des Deformationsgradienten gilt (4.3), sodass die jeweils zeitlichen Änderungen der Determinanten dieser Tensoren verschwinden. Damit folgt für den

isochoren inelastischen Deformationsgradienten

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\det\left(\hat{\mathbf{F}}_{in}\right) &= \frac{\partial\det\left(\hat{\mathbf{F}}_{in}\right)}{\partial\hat{\mathbf{F}}_{in}} : \dot{\hat{\mathbf{F}}}_{in} = \det\left(\hat{\mathbf{F}}_{in}\right)\hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T} : \dot{\hat{\mathbf{F}}}_{in} \\ &= \mathbf{I} : \dot{\hat{\mathbf{F}}}_{in}\cdot\hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1} = \mathrm{tr}\left(\hat{\mathbf{L}}_{in}\right) = 0.\end{aligned} \tag{4.19}$$

Diese Rechnung gilt analog für $\hat{\mathbf{F}}_{el}$ und $\hat{\mathbf{F}}$. Zudem gilt auch für die Determinanten der rechten Cauchy-Green-Deformationstensoren $\det\left(\hat{\mathbf{C}}\right) = \det\left(\hat{\mathbf{C}}_{in}\right) = \det\left(\hat{\mathbf{C}}_{el}\right) = 1$, woraus entsprechend dem obigen Vorgehen folgt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\det\left(\hat{\mathbf{C}}\right) = \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} = \mathrm{tr}\left(\dot{\hat{\mathbf{C}}}\cdot\hat{\mathbf{C}}^{-1}\right) = 0. \tag{4.20}$$

Darüber hinaus lassen sich Deformationsgeschwindigkeitstensoren gemäß (3.24) definieren

$$\hat{\mathbf{D}}_{in} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathbf{L}}_{in} + \hat{\mathbf{L}}_{in}^{T}\right), \tag{4.21}$$

deren jeweilige Spur unter Berücksichtigung von (4.19) verwindet.
Bei Betrachtung der Raten für die volumetrische Deformation folgt aus (4.5) für den volumetrischen Deformationsgeschwindigkeitstensor

$$\bar{\mathbf{D}} = \frac{1}{3}\frac{\dot{J}}{J}\mathbf{I}. \tag{4.22}$$

Die materielle Zeitableitung der Determinante des Deformationsgradienten (4.4) unter Berücksichtigung von (4.22) führt auf die Beziehung

$$\dot{J} = J\ \mathrm{tr}\left(\bar{\mathbf{D}}\right). \tag{4.23}$$

An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass der volumetrische Wirbeltensor nach der Definition (3.25) verschwindet und somit der volumetrische räumliche Geschwindigkeitsgradient dem volumetrischen Deformationsgeschwindigkeitstensor entspricht.

4.2. Bilanzgleichungen

In der kontinuumsmechanischen Materialmodellierung sind zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften eines materiellen Körpers fünf physikalische Größen definiert. Diese teilen sich nach [54] in die drei mechanischen Erhaltungsgrößen Masse, Impuls und Drehimpuls sowie die thermodynamische Erhaltungsgröße der innere Energie und die Größe der Entropie auf. Diese Feldgrößen werden gemäß Kapitel 3.2.5 bilanziert.
In dieser Arbeit wurde die Festlegung auf eine binäre Mischung von Fluid und Elastomer getroffen. Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass keine chemischen Reaktionen

während der Quellung ablaufen. Folglich bilden sich aus den zwei beteiligten Stoffarten, reines Fluid und reines Elastomer, während des Prozesses keine weiteren chemischen Verbindungen. Die Beschreibung des gequollenen Elastomers ist also nach dem Koexistenz-Prinzip der reinen Phasen in einem Gemisch möglich [103]. Für die Aufstellung der Bilanzgleichungen bedeutet dies, dass jede Phase als partielle Größe des Gemischs bilanziert wird. Folglich lassen sich zweimal fünf partielle Bilanzgleichungen für die Phasen der binären Mischung aufstellen. Die Summierung der jeweiligen partiellen Bilanzgleichung beider Phasen unter Berücksichtigung eines Austauschterms ergibt die Bilanzgleichung des Gemischs. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass im Weiteren die Phasen der Mischung nach dem Zustand des reinen Stoffes benannt sind. Somit werden alle Größen in Bezug auf das reine Elastomer mit $(*)_s$ (solid) und die Größen in Bezug auf das reine Fluid mit $(*)_l$ (liquid) bezeichnet. Die Größen der Mischung sind ohne Index versehen. Es sei angemerkt, dass die Mischung jederzeit einen festen Phasenzustand besitzt.
Gemäß der Veranschaulichung zur Wahl der Systemgrenze in Abbildung 4.1 (System 2), können nun die Bilanzgleichungen für die einzelnen Phasen sowie der Mischung aufgestellt werden.

4.2.1. Massenbilanz

Die Masse eines materiellen Körpers $\mathcal{B}$ ist durch die Integration seiner Massendichte über das Volumen des Körpers zu berechnen. Somit berechnet sich die Masse des reinen Elastomers aus dem Volumenintegral seiner Partialdichte ρ_s bezogen auf die Momentankonfiguration:

$$m_s = \int_{v(t)} \rho_s \, \mathrm{d}v. \tag{4.24}$$

Bezüglich der allgemeinen Masterbilanz (3.29) ist sofort ersichtlich, dass in der Massenbilanz die Massendichte $\rho(\mathbf{x}, t) = \phi(\mathbf{x}, t)$ der physikalischen Feldgröße entspricht, über die bilanziert wird. Da die Betrachtungsgrenze des Systems an den materiellen Körper des Elastomers gebunden ist, findet kein Zu- oder Abfluss von Elastomermasse über die Oberfläche statt. Ebenso laufen keine chemischen Reaktionen ab. Somit wird also keine Elastomermasse über das Volumen produziert beziehungsweise abgebaut. Zusätzlich ist die volumetrische Zufuhr von Masse nicht möglich. Resultierend bleibt also die Masse des Elastomers über die gesamte Zeit konstant:

$$\dot{m}_s = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{v(t)} \rho_s \, \mathrm{d}v = 0. \tag{4.25}$$

Die Masse des reinen Fluids ändert sich hingegen mit der Zeit. Solange das Elastomer im ungequollenen Zustand vorliegt, befindet sich keine Fluidmasse im betrachteten System. Die Aufnahme des Fluids durch das Elastomer erfolgt beim Quellungsvorgang über die Oberfläche: das heißt es stellt sich ein Massenzufluss über die Oberfläche des Systems ein. Dieser Massenstrom ist durch seinen Massenstromvektor $\mathbf{f}_l$ mathematisch formuliert.

Nach derselben Argumentation wie für das reine Elastomer entfallen die volumetrische Zufuhr und die Produktion für das Fluid. Damit erhält man die Massenbilanz

$$\dot{m}_l = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{v(t)} \rho_l \, \mathrm{d}v = - \int_{a(t)} \mathbf{f}_l \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{d}a \tag{4.26}$$

mit der Partialdichte des reinen Fluids ρ_l. Das negative Vorzeichen auf der rechten Seite folgt aus der Festlegung des positiven Strömungsbeitrags in Richtung des nach außen gerichteten Normalenvektors, vergleiche [38]. Demnach ist der Zustrom mit einem negativen und der Ausstrom mit einem positiven Vorzeichen versehen. Entsprechend dem in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Vorgehen durch Anwendung der Transportvorschrift für Volumenelemente zwischen Referenz- und Momentankonfiguration, des Gauß'schen Integralsatzes und Bildung des Grenzübergangs für die differentiellen Volumenelemente, lassen sich die globalen Bilanzen (4.25) und (4.26) in die lokale Form bezüglich der Momentankonfiguration überführen, vergleiche (3.33). Für das Elastomer erhält man unter Berücksichtigung von (4.23)

$$\dot{\rho}_s + \rho_s \, \mathrm{tr} \left(\bar{\mathbf{D}} \right) = 0 \tag{4.27}$$

und für das Fluid

$$\dot{\rho}_l + \rho_l \, \mathrm{tr} \left(\bar{\mathbf{D}} \right) = - \operatorname{div} \left(\mathbf{f}_l \right). \tag{4.28}$$

Die Massendichte der Mischung ist die Summe der Partialdichten ihrer Reinstoffe $\rho = \rho_s + \rho_l$. Da für beide Phasen dasselbe System betrachtet beziehungsweise über dasselbe Volumen integriert wird, lässt sich die Massenbilanz der Mischung in lokaler Form auf der Momentankonfiguration als Summe

$$\dot{m} = \dot{m}_e + \dot{m}_l = - \operatorname{div} \left(\mathbf{f}_l \right) \tag{4.29}$$

ausdrücken.

4.2.2. Impulsbilanz

Der Impuls beschreibt eine vektorielle Feldgröße $\mathbf{i}$, die aus dem Produkt der Massendichte ρ mit der materiellen Geschwindigkeit $\mathbf{v}$ und einer Volumenintegration gebildet wird. Die materielle Geschwindigkeit des Elastomers entspricht aufgrund der Systemdefinition genau der materiellen Geschwindigkeit der Mischung, weshalb $\mathbf{v}_s = \mathbf{v}$ geschrieben wird. Die materielle Geschwindigkeit des Fluids $\mathbf{v}_l$ unterscheidet sich aufgrund des Massenstroms und errechnet sich zu

$$\mathbf{v}_l = \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}; \tag{4.30}$$

einströmende Masse verringert also die Fluidgeschwindigkeit relativ zur Geschwindigkeit der Mischung beziehungsweise umgekehrt.
Die Änderung des Impulses eines materiellen Körpers beschreibt die Ursache von den auf

ihn wirkenden äußeren Kräften. Demnach stellt in Bezug auf die Masterbilanz (3.29) der Impulsvektor $\mathbf{i}_s$ die Feldgröße, der oberflächenbezogene Kraftvektor $\mathbf{t}_s$ (Spannungsvektor) den Zufluss über den Rand, der mit der Massendichte gewichtete Beschleunigungsvektor $\mathbf{a}_s$ die volumetrische Zufuhr und der Impulsaustausch $\tilde{\mathbf{i}}_s$ die volumenbezogene Produktion dar und bilden die Impulsbilanz für das Elastomer:

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{i}_s}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} \rho_s\,\mathbf{v}\,\mathrm{d}v = \int_{a(t)} \mathbf{t}_s\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} \rho_s\,\mathbf{a}_s + \tilde{\mathbf{i}}_s\,\mathrm{d}v. \tag{4.31}$$

Analog folgt die Aufstellung der globalen Impulsbilanz für das Fluid, wobei auch hier berücksichtigt werden muss, dass das System offen ist. So liefert die zusätzliche Masse, die über die Oberfläche hinzu- oder abfließt, einen Beitrag zur Impulsänderung. Dieser steht in der Impulsbilanz

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{i}_l}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} \rho_l\,\mathbf{v}_l\,\mathrm{d}v = \int_{a(t)} \mathbf{t}_l - \underbrace{(\mathbf{f}_l\cdot\mathbf{n})\cdot\mathbf{v}_l}_{(\mathbf{v}_l\otimes\mathbf{f}_l)\cdot\mathbf{n}}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} \rho_l\,\mathbf{a}_l + \tilde{\mathbf{i}}_l\,\mathrm{d}v \tag{4.32}$$

im Oberflächenintegral auf der rechten Seite.
Der Spannungsvektor $\mathbf{t}$ hängt neben dem räumlichem Ortsvektor $\mathbf{x}$ und der Zeit t nur noch von dem Normalenvektor $\mathbf{n}$ des entsprechenden Flächenelements ab. Dieses wird in [54] als *Cauchy Spannungsprinzip* bezeichnet. Der Normalenvektor lässt sich linear durch Anwendung eines Tensors zweiter Stufe auf den Spannungsvektor abbilden

$$\mathbf{t}\,(\mathbf{x}, t, \mathbf{n}) = \mathbf{T}\,(\mathbf{x}, t)\cdot\mathbf{n}, \tag{4.33}$$

wobei dieser Tensor Cauchy-Spannungstensor genannt wird. Zum Beweis des sogenannten Cauchy-Theorems (4.33) wird auf [54] und [127] verwiesen. Dieses kann nun entsprechend in (4.31) beziehungsweise (4.32) eingesetzt werden. Die lokalen Formen der Impulsbilanzen für die jeweiligen Phasen in der Momentankonfiguration lassen sich damit gemäß (3.33) umformen. Zusätzlich werden jeweils die partiellen Massenbilanzen (4.27) und (4.28) eingesetzt und somit erhält man

$$\rho_s\,\dot{\mathbf{v}} = \operatorname{div}(\mathbf{T}_s) + \rho_s\,\mathbf{a}_s + \tilde{\mathbf{i}}_s, \tag{4.34}$$

$$\rho_l\,\dot{\mathbf{v}}_l - \mathbf{v}_l\,\operatorname{div}(\mathbf{f}_l) = \operatorname{div}(\mathbf{T}_l) - \underbrace{[\mathbf{v}_l\,\operatorname{div}(\mathbf{f}_l) + \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l)\cdot\mathbf{f}_l]}_{\operatorname{div}(\mathbf{v}_l\otimes\mathbf{f}_l)} + \rho_l\,\mathbf{a}_l + \tilde{\mathbf{i}}_l. \tag{4.35}$$

Die linken Seiten der obigen Gleichungen ergeben sich durch eine zeitliche Differenzierung und das Einsetzen der jeweiligen partiellen Massenbilanz. Anhand dieser partiellen Bilanzen für jede Phase lassen sich weitere Einschränkungen treffen. Zum einen ist es üblich, von quasi-statischer Belastung des Körpers auszugehen, wodurch die Beschleunigungen auf den linken Seiten verschwinden. Zum anderen wird der Einfluss durch Feldbeschleunigungen wie beispielsweise der Erdbeschleunigung als vernachlässigbar angenommen. Der verbleibende Summand auf der linken Seite der Impulsbilanz des Fluids hebt sich entsprechend weg, so dass sich die partiellen Impulsbilanzen zu

$$\operatorname{div}(\mathbf{T}_s) + \tilde{\mathbf{i}}_s = \mathbf{0}, \tag{4.36}$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{T}_l) - \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{f}_l + \tilde{\mathbf{i}}_l = \mathbf{0} \tag{4.37}$$

reduzieren.
Nach der Mehrphasentheorie darf die Impulsbilanz für das Gesamtsystem nicht von den Wechselwirkungen der partiellen Bilanzen abhängen, was direkt zur Nebenbedingung

$$\tilde{\mathbf{i}}_s + \tilde{\mathbf{i}}_l = \mathbf{0} \tag{4.38}$$

führt, vergleiche dazu [36] und [38]. Das Einsetzen von (4.36) und (4.37) liefert

$$\operatorname{grad}(\mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{f}_l = \operatorname{div}(\mathbf{T}_s + \mathbf{T}_l)\,. \tag{4.39}$$

Die beiden Partialspannungstensoren der Konstituierenden fassen sich additiv zum Cauchy-Spannungstensor $\mathbf{T} := \mathbf{T}_s + \mathbf{T}_l$ der Mischung zusammen. Dieser lässt sich – wie jeder Tensor zweiter Stufe – in seinen Kugelanteil

$$p\,\mathbf{I} = -\frac{1}{3}\operatorname{tr}(\mathbf{T})\,\mathbf{I} \tag{4.40}$$

und den Deviator

$$\mathbf{T}^D = \mathbf{T} - \frac{1}{3}\operatorname{tr}(\mathbf{T})\,\mathbf{I} \tag{4.41}$$

zerlegen, sodass

$$\mathbf{T} = -p\,\mathbf{I} + \mathbf{T}^D \tag{4.42}$$

gilt. Folgt man der Argumentation von [74], so entspricht p dem auf das Gemisch wirkenden hydrostatischen Druck, bezogen auf die Momentankonfiguration. Dieser Druck wirkt also gleichermaßen auf beide Phasen der Mischung. Darüber hinaus lässt sich argumentieren, dass die Viskosität des in dieser Arbeit verwendeten Fluids im Vergleich zu der des Elastomers deutlich geringer ist. Dadurch sind die durch das Fluid aufnehmbaren Schubspannungen vernachlässigbar und der Spannungstensor des Fluids reduziert sich auf einen hydrostatischen Anteil $\mathbf{T}_l = -p_l\,\mathbf{I}$. Somit lässt sich (4.42) zu

$$\mathbf{T} = -p\,\mathbf{I} + \mathbf{T}^D = -p_l\,\mathbf{I} - p_s\,\mathbf{I} + \mathbf{T}_s^D \tag{4.43}$$

erweitern. Der hydrostatische Druck des Gemisches setzt sich aus den beiden Partialdrücken des Elastomers und des Fluids zusammen; man beachte die Analogie zum Dalton'schen Gesetz der idealen Gastheorie [9].

4.2.3. Drehimpulsbilanz

Der Drehimpuls oder Drall beschreibt eine vektorielle Feldgröße $\mathbf{d_c}$ bezüglich eines raumfesten Punktes mit dem Ortsvektor $\mathbf{c}$. Die zeitliche Änderung des Drehimpulses entspricht der Resultierenden aller von außen am materiellen Körper angreifenden Momente

in Bezug zum selben raumfesten Punkt, [54]. Die Drehimpulsbilanz für das Elastomer lautet

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{d}_{\mathbf{c},s}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\rho_s\,\mathbf{v}\,\mathrm{d}v = \\ &= \int_{a(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\mathbf{T}_s\cdot\mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \\ &+ \int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\rho_s\,\mathbf{a}_s\,\mathrm{d}v + \int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\tilde{\mathbf{i}}_{\mathbf{c},s}\,\mathrm{d}v\end{aligned} \tag{4.44}$$

und entsprechend (4.32) für das Fluid

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\,\mathbf{d}_{\mathbf{c},l}}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\rho_l\,\mathbf{v}_l\,\mathrm{d}v = \\ &= \int_{a(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\mathbf{T}_l\cdot\mathbf{n}\,\mathrm{d}a - \int_{a(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\mathbf{v}_l\,(\mathbf{f}_l\cdot\mathbf{n})\,\mathrm{d}a + \\ &+ \int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\rho_l\,\mathbf{a}_l\,\mathrm{d}v + \int_{v(t)} (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\tilde{\mathbf{i}}_{\mathbf{c},l}\,\mathrm{d}v.\end{aligned} \tag{4.45}$$

Die Überführung der partiellen Drehimpulsbilanzen in ihre lokale Form erfolgt analog zur Vorgehensweise bei der Impulsbilanz. Zusätzlich werden die Beziehungen $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{v}$ und $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{0}$ und (4.30) sowie die in [54] hergeleitete Rechenregel

$$\operatorname{div}\left((\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\mathbf{T}\right) = (\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\operatorname{div}(\mathbf{T}) - \mathrm{T}_{ik}\,\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_k \tag{4.46}$$

verwendet. Weiter werden die im Rahmen der Impulsbilanz getroffenen Annahmen zur quasi-statischen Beschreibung ($\dot{\mathbf{v}} = 0$, $\dot{\mathbf{v}}_\mathbf{l} = 0$) übertragen und ebenso der Momentenbeitrag aufgrund volumetrischer Kräfte vernachlässigt. Dies führt zu den partiellen lokalen Drehimpulsbilanzen

$$\begin{aligned}(\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\underbrace{\left(\operatorname{div}(\mathbf{T}_s) + \tilde{\mathbf{i}}_{\mathbf{c},s}\right)}_{=\mathbf{0}\quad(4.36)} - \mathrm{T}_{s;ik}\,\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_k &= \mathbf{0}, \\ \mathrm{T}_{s;ik}\,\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_k &= \mathbf{0},\end{aligned} \tag{4.47}$$

$$\begin{aligned}(\mathbf{x}-\mathbf{c})\times\underbrace{\left(\operatorname{div}(\mathbf{T}_l) - \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l)\cdot\mathbf{f}_l + \tilde{\mathbf{i}}_{\mathbf{c},l}\right)}_{=\mathbf{0}\quad(4.37)} - \mathrm{T}_{l;ik}\,\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_k + \\ + \mathrm{v}_{l;m}\,\mathrm{f}_{l;n}\,\mathbf{e}_m\times\mathbf{e}_n = -\mathrm{f}_{l;n}\,\mathrm{v}_{l;m}\,\mathbf{e}_n\times\mathbf{e}_m, \\ \mathrm{T}_{l;ik}\,\mathbf{e}_i\times\mathbf{e}_k = \mathbf{0}.\end{aligned} \tag{4.48}$$

Die komponentenweise Auswertung der Ergebnisse liefert die Aussage, dass die Gleichungen (4.47) beziehungsweise (4.48) nur dann erfüllt sind, wenn die Partialspannungstensoren jeweils symmetrisch sind, [54]. Hieraus folgt, dass der Cauchy-Spannungstensor der Mischung als Summe der Partialspannungstensoren ebenfalls symmetrisch ist:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_s + \mathbf{T}_l = \mathbf{T}_s^T + \mathbf{T}_l^T = \mathbf{T}^T. \tag{4.49}$$

4.2.4. Bilanz der inneren Energie

Der Gesamtenergieinhalt E eines Systems lässt sich als Summe verschiedener Energieanteile schreiben. Die innere Energie ist als Differenz aus Gesamtenergie, kinetischer Energie E_{kin} und Lageenergie E_{pot} definiert, [9]:

$$U := E - E_{kin} - E_{pot}. \tag{4.50}$$

Die kinetische Energie beschreibt den energetischen Anteil der Festkörpergeschwindigkeit. Bei Betrachtung der materiellen zeitlichen Änderung der inneren Energie kann der Anteil der Lageenergie aufgrund der verhältnismäßig kleinen Änderungen bei elastomeren Bauteilen vernachlässigt werden. Die zeitliche Änderung der Gesamtenergie im geschlossenen System beschreibt die Summe der äußeren Leistungen. Für das offene System muss noch die zu- oder abgeführte Energie aufgrund des Massenstroms berücksichtigt werden. Die äußeren Leistungen lassen sich in die Wärmeleistung Q und die mechanische Leistung P_{ext} zerlegen.
Zuerst sei die äußere mechanische Leistung betrachtet. Diese setzt sich aus den Beiträgen der zeitlichen Änderung der kinetischen Energie $\dot{E}_{kin}$ des materiellen Körpers und der internen Spannungsleistung P_{int} zusammen.

$$P_{ext} = \dot{E}_{kin} + P_{int} \tag{4.51}$$

Aufgrund der quasi-statischen Betrachtung ändert sich die kinetische Energie des materiellen Körpers nicht, weshalb dieser Anteil $\dot{E}_{kin} = 0$ entfällt. Dieser würde ohnehin in der Bilanz der inneren Energie aufgrund der Definition (4.50) herausfallen. Diese Leistungsbilanz lässt sich wiederum für beide Phasen formulieren, indem die lokalen Impulsbilanzen skalar mit der jeweiligen Geschwindigkeit multipliziert werden:

$$\mathbf{v} \cdot \operatorname{div}(\mathbf{T}_s) + \mathbf{v} \cdot \tilde{\mathbf{i}}_s = \mathbf{0}, \tag{4.52}$$

$$\mathbf{v}_l \cdot \operatorname{div}(\mathbf{T}_l) - \mathbf{v}_l \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{f}_l + \mathbf{v}_l \cdot \tilde{\mathbf{i}}_l = \mathbf{0}. \tag{4.53}$$

Die Leistungsbilanzen lassen sich nun rückwärts zum üblichen Vorgehen mit der Rechenregel

$$\operatorname{div}\left(\mathbf{T}^T \cdot \mathbf{v}\right) = \operatorname{div}(\mathbf{T}) \cdot \mathbf{v} + \mathbf{T} : \operatorname{grad}(\mathbf{v}) \tag{4.54}$$

unter Ausnutzung der Symmetrie der Spannungstensoren, dem Gauß'schen Integralsatzes und (3.22) zu den globalen Formen

$$\int_{a(t)} \mathbf{t}_s \cdot \mathbf{v} \, \mathrm{d}a + \int_{v(t)} \tilde{\mathbf{i}}_s \cdot \mathbf{v} \, \mathrm{d}v = \int_{v(t)} \mathbf{T}_s : \operatorname{grad}(\mathbf{v}) \, \mathrm{d}v, \tag{4.55}$$

$$\int_{a(t)} \mathbf{t}_l \cdot \mathbf{v}_l \, \mathrm{d}a - \int_{v(t)} \mathbf{v}_l \cdot \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l) \cdot \mathbf{f}_l \, \mathrm{d}v + \int_{v(t)} \tilde{\mathbf{i}}_l \cdot \mathbf{v}_l \, \mathrm{d}v = \int_{v(t)} \mathbf{T}_l : \operatorname{grad}(\mathbf{v}_l) \, \mathrm{d}v \tag{4.56}$$

umformen. Der Argumentation in [54] folgend, liefert $\mathbf{T}_s : \mathbf{W}$ keinen Beitrag zur Spannungsleistung, weshalb in (4.55) $\mathrm{grad}(\mathbf{v}) = \mathbf{L}$ durch den Deformationsgeschwindigkeitstensor $\mathbf{D}$ ersetzt werden kann:

$$P_{s;int} = \int_{v(t)} \mathbf{T}_s : \mathrm{grad}(\mathbf{v})\,\mathrm{d}v = \int_{v(t)} \mathbf{T}_s : \mathbf{D}\,\mathrm{d}v. \tag{4.57}$$

Ersetzt man die Fluidgeschwindigkeit in (4.56) mit dem Ausdruck (4.30) und argumentiert entsprechend gleich, so ergibt sich die innere Spannungsleistung für das Fluid zu

$$P_{l;int} = \int_{v(t)} \mathbf{T}_l : \mathrm{grad}(\mathbf{v}_l)\,\mathrm{d}v = \int_{v(t)} \mathbf{T}_l : \mathbf{D} + \mathbf{T}_l : \mathrm{grad}\left(\frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right)\,\mathrm{d}v. \tag{4.58}$$

Diese beiden Leistungen stellen den mechanischen Beitrag zur Änderung der inneren Energie.
Die Beiträge der Wärmeleistung entsprechen

$$Q_s = -\int_{a(t)} \mathbf{q}_s \cdot \mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} r_s \mathrm{d}v \tag{4.59}$$

und

$$Q_l = -\int_{a(t)} \mathbf{q}_l \cdot \mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} r_l \mathrm{d}v \tag{4.60}$$

mit den Wärmeströmen über die Oberfläche $\mathbf{q}_s$ und $\mathbf{q}_l$ sowie den volumetrischen Wärmeleistungen r_s und r_l, vergleiche [38]. Man beachte auch hier (siehe Massenbilanz 4.2.1) die Festlegung das der Zustrom mit einem negativen Vorzeichen versehen ist.
Die zeitliche Änderung der inneren Energie für das geschlossene System des Elastomers lautet

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}U_s}{\mathrm{d}t} =& \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} e_s\,\mathrm{d}v = \\ =& \underbrace{-\int_{a(t)} \mathbf{q}_s \cdot \mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} r_s \mathrm{d}v}_{\dot{Q}_s} + \underbrace{\int_{v(t)} \mathbf{T}_s : \mathrm{grad}(\mathbf{v})\,\mathrm{d}v}_{P_{s;int}} + \int_{v(t)} \tilde{e}_s\,\mathrm{d}v.\end{aligned} \tag{4.61}$$

Der letzte Summand auf der rechten Seite stellt wiederum den Energieaustausch zwischen den zwei Phasen dar, siehe beispielsweise [92]. Da in der Mechanik der Buchstabe u typischerweise Verschiebungen repräsentiert, wird die volumenbezogene innere Energie im Folgenden mit e bezeichnet. Dem in den vorangestellten Unterkapiteln erklärten üblichen Vorgehen folgend, erhält man für die Bilanz der inneren Energie in Bezug auf das Elastomer und die Momentankonfiguration folgende lokale Form:

$$\dot{e}_s + \frac{\dot{J}}{J} e_s = -\mathrm{div}\,(\mathbf{q}_s) + r_s + \mathbf{T}_s : \mathrm{grad}(\mathbf{v}) + \tilde{e}_s. \tag{4.62}$$

Die zeitliche Änderung der inneren Energie für das offene System des Fluids lautet

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}U_l}{\mathrm{d}t} =& \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} e_l \,\mathrm{d}v + \int_{a(t)} e_l \left(\mathbf{v}-\mathbf{v}_l\right)\mathrm{d}a = \\ =& \underbrace{-\int_{a(t)} \mathbf{q}_l \cdot \mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} r_l \mathrm{d}v}_{\dot{Q}_l} + \underbrace{\int_{v(t)} \mathbf{T}_l : \mathrm{grad}(\mathbf{v}_l)\,\mathrm{d}v}_{P_{l;int}} + \int_{v(t)} \tilde{e}_l \,\mathrm{d}v.\end{aligned} \tag{4.63}$$

Analog zu den vorhergehenden Bilanzen der Fluidphase ist auch hier ein Zustrom von innerer Energie aufgrund des Massenstroms berücksichtigt. Die lokale Form berechnet sich entsprechend dem üblichen Vorgehen und unter Berücksichtigung der Beziehung (4.30) für die rechte Seite zu

$$\dot{e}_l + \frac{\dot{J}}{J} e_l + \mathrm{div}\left(e_l \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) = -\mathrm{div}\left(\mathbf{q}_l\right) + r_l + \mathbf{T}_l : \mathrm{grad}(\mathbf{v}_l) + \tilde{e}_l. \tag{4.64}$$

Die Energiebilanz für die Mischung lässt sich unter Anwendung der Gesamtbilanzen nach demselben Schema aufstellen, siehe [92]. Zusätzlich muss zur Erfüllung der Energiebilanz für die Mischung die Summe der Energieaustauschdichten der einzelnen Phasen verschwinden, vergleiche (4.38) und [38]:

$$\tilde{e}_s + \tilde{e}_l = 0. \tag{4.65}$$

Das Einsetzen der lokalen Partialbilanzen (4.62) und (4.64) mit den Beziehungen (4.57) und (4.58) ergibt die Energiebilanz in lokaler Form für die Mischung

$$\begin{aligned}\dot{e}_s + \dot{e}_l + \frac{\dot{J}}{J}\left(e_s + e_l\right) + \mathrm{div}\left(e_l \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) =& -\mathrm{div}(\mathbf{q}_s) + \mathrm{div}(\mathbf{q}_l) + r_s + r_l + \\ &+ \mathbf{T}_s : \mathbf{D} + \mathbf{T}_l : \mathbf{D} + \mathbf{T}_l : \mathrm{grad}\left(\frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right).\end{aligned} \tag{4.66}$$

Wie bei der Aufstellung der Impulsbilanz 4.2.2 diskutiert, reduziert sich der Cauchy-Spannungstensor für die Fluidphase auf den hydrostatischen Druck $\mathbf{T}_l = p_l\,\mathbf{I}$. Der letzte Summand in Gleichung (4.66) lässt sich damit in

$$\mathbf{T}_l : \mathrm{grad}\left(\frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) = p_l\ \mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) = \mathrm{div}\left(p_l \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) - \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l} \cdot \mathrm{grad}(p_l) \tag{4.67}$$

umformen. Schlussendlich fasst sich die Energiebilanz der Mischung mit den Definitionen der inneren Energiedichte $e := e_s + e_l$, der vektoriellen Wärmestromdichte $\mathbf{q} := \mathbf{q}_s + \mathbf{q}_l$, der volumetrischen Wärmeleistung $r := r_s + r_l$ und dem Cauchy-Spannungstensor zu

$$\dot{e} + \frac{\dot{J}}{J} e = -\mathrm{div}(\mathbf{q}) + r + \mathbf{T} : \mathbf{D} - \mathrm{div}\left(\frac{h_l\,\mathbf{f_l}}{\rho_l}\right) - \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l} \cdot \mathrm{grad}(p_l) \tag{4.68}$$

zusammen. Der Ausdruck $h_l = e_l - p_l$ stellt die volumenbezogene Enthalpie des eingedrungenen Fluids dar, vergleiche [38].

4.2.5. Bilanz der Entropie

Als letzte Bilanzrelation wird die Entropiebilanz eingeführt. Diese ist wiederum aus der Masterbilanz (3.29) ableitbar und für beide Phasen als partielle Bilanzgleichung aufzustellen. In die globale Form

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{v(t)} s\,\mathrm{d}v = -\int_{a(t)} \mathbf{s}^f \cdot \mathbf{n}\,\mathrm{d}a + \int_{v(t)} s^z\,\mathrm{d}v + \int_{v(t)} \tilde{s}\,\mathrm{d}v \tag{4.69}$$

sind die jeweiligen Beiträge der Phasen einzusetzen. Diese umfassen den Entropiestrom über die Oberfläche

$$\mathbf{s}_s^f = \frac{\mathbf{q}_s}{\theta}, \tag{4.70}$$

$$\mathbf{s}_l^f = \frac{\mathbf{q}_l}{\theta} + \frac{s_l\,\mathbf{f}_l}{\rho_l}, \tag{4.71}$$

und die volumetrische Zufuhr der Entropiedichte

$$s_s^z = \frac{r_s}{\theta}, \tag{4.72}$$

$$s_l^z = \frac{r_l}{\theta}. \tag{4.73}$$

Über das aus den vorherigen Kapiteln bekannte Vorgehen leiten sich die lokalen Entropiebilanzen für beide Phasen ab:

$$\dot{s}_s + \frac{\dot{J}}{J}\,s_s = -\mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{q}_s}{\theta}\right) + \frac{r_s}{\theta} + \tilde{s}_s, \tag{4.74}$$

$$\dot{s}_l + \frac{\dot{J}}{J}\,s_l = -\mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{q}_l}{\theta} + \frac{s_l\,\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) + \frac{r_l}{\theta} + \tilde{s}_l. \tag{4.75}$$

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt die Nebenbedingung für die innere Produktion der Entropiedichte des Gesamtsystems, wodurch für die Summe der partiellen Produktionen

$$\tilde{s}_s + \tilde{s}_l \geq 0 \tag{4.76}$$

gilt. Das Umformen und Einsetzen von (4.74) und (4.75) in (4.76) ergibt die Entropieungleichung der Mischung

$$\dot{s}_s + \dot{s}_l + \frac{\dot{J}}{J}\,(s_s + s_l) + \mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{q}_s + \mathbf{q}_l}{\theta} + \frac{s_l\,\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) - \frac{1}{\theta}\,(r_s + r_l) \geq 0, \tag{4.77}$$

die sich mit der Definition der Entropiedichte für die Mischung $s := s_s + s_l$ weiter zusammenfassen lässt, siehe auch Gleichung (4.68):

$$\dot{s} + \frac{\dot{J}}{J}\,s + \mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} + \frac{s_l\,\mathbf{f}_l}{\rho_l}\right) - \frac{r}{\theta} \geq 0. \tag{4.78}$$

Die lokale Entropieungleichung für das betrachtete System entspricht einer Modifikation der Clausius-Duhem-Ungleichung, die auf die binäre Mischung angepasst ist. Mit dieser Formulierung ist der Satz an Bilanzgleichungen abgeschlossen. Im Folgenden werden die Bilanzgleichungen verwendet, um konstitutive Zusammenhänge abzuleiten.

4.2.6. Bilanzgleichungen in Bezug auf die Referenzkonfiguration

Die aufgestellten Bilanzgleichungen beziehen sich ausnahmslos auf die Momentankonfiguration der Mischung. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass eine Formulierung dieser Gleichungen in Größen der Referenzkonfiguration vorteilhaft ist – vor allem in Bezug auf die spätere Implementierung (siehe Kapitel 6) des Modells im Finite-Elemente-Programm COMSOL Multiphysics®. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die globale Form der Bilanz der inneren Energie für die Mischung (siehe Gleichung (4.68))

$$\int_{v(t)} \dot{e} + \frac{\dot{J}}{J}\, e \,\mathrm{d}v = \int_{v(t)} -\operatorname{div}\left(\mathbf{q} + \frac{h_l\, \mathbf{f_l}}{\rho_l}\right) + r + \mathbf{T} : \mathbf{D} - \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l} \cdot \operatorname{grad}(p_l)\,\mathrm{d}v \tag{4.79}$$

mit der Transportvorschrift für Volumenelemente (3.6) auf die Referenzkonfiguration transportiert:

$$\int_V J\,\dot{e} + \dot{J}\, e \,\mathrm{d}V = \int_V -J\ \operatorname{div}\left(\mathbf{q} + \frac{h_l\, \mathbf{f_l}}{\rho_l}\right) + J\, r + J\, \mathbf{T} : \mathbf{D} - J\, \frac{\mathbf{f}_l}{\rho_l} \cdot \operatorname{grad}(p_l)\,\mathrm{d}V. \tag{4.80}$$

Ebenso werden der sich auf die Momentankonfiguration beziehende Gradient sowie die Divergenz auf die Referenzkonfiguration bezogen, siehe Anhang A:

$$\operatorname{grad}(a) = \mathbf{F}^{-T} \cdot \operatorname{Grad}(a), \tag{4.81}$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{a}) = \operatorname{Div}\left(\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{a}\right). \tag{4.82}$$

Dieses Vorgehen kann auf sämtliche Bilanzrelationen angewandt werden, sodass die extensiven Zustands- und Prozessgrößen des Systems in Bezug auf die Referenzkonfiguration als

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_l &= J\,\rho_l, \\ \bar{h}_l &= J\,h_l, \\ \bar{s}_l &= J\,s_l, \\ \bar{r} &= J\,r, \\ \bar{\mathbf{f}}_l &= J\,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{f}_l, \\ \bar{\mathbf{q}} &= J\,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{q}, \end{aligned} \tag{4.83}$$

definiert sind.
Der Deformationsgeschwindigkeitstensor ist durch (3.28) mit der sich auf die Referenzkonfiguration beziehenden Verzerrungsrate $\dot{\mathbf{E}}$ verknüpft. Nach kurzer Umrechnung erhält

man den Ausdruck der Spannungsleistung (Konzept der dualen Größen)

$$\mathbf{T} : \mathbf{D} = \frac{1}{J}\,\bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} \tag{4.84}$$

mit der Definition des zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensors

$$\bar{\mathbf{T}} := J\,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}. \tag{4.85}$$

Zur näheren Diskussion des Konzepts der dualen Größen, des zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensors sowie zur Einführung von weiteren Spannungstensoren sei auf die Fachliteratur – beispielsweise [3] oder [54] – verwiesen. An dieser Stelle sei zusätzlich der erste Piola-Kirchhoff-Spannungstensor angesprochen, der sich mit der Transportvorschrift

$$\mathbf{P} := \mathbf{F} \cdot \bar{\mathbf{T}} \tag{4.86}$$

aus dem zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor überführen lässt. Der Unterschied zwischen dem Cauchy- und dem ersten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor besteht in der Bezugsfläche. Die Cauchy-Spannung bezieht sich auf ein Flächenelement der aktuellen Konfiguration, während sich die erste Piola-Kirchhoff-Spannung auf das entsprechende Flächenelement der ursprünglichen Konfiguration bezieht. Speziell bei der mechanischen Prüfung von Werkstoffproben wird die anliegende Kraft gemessen. Die aktuelle Fläche unter Belastung ist hingegen schwer messbar. Dementsprechend wird die bekannte Fläche im unbelasteten Zustand als Bezugsfläche der Spannung gewählt. Ist der unbelastete Zustand als Referenzkonfiguration festgelegt, so werden also erste Piola-Kirchhoff-Spannungen aufgenommen. Aus diesem Grund wird dieser Spannungstensor vor allem bei der Parameteridentifikation in Kapitel 5 benötigt.
Setzt man die Definitionen (4.81) bis (4.84) in die globale Form (4.80) ein und schreibt diese wieder in lokaler Darstellung, so erhält man

$$J\,\dot{e} + \dot{J}\,e = -\operatorname{Div}(\bar{\mathbf{q}}) + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{h}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right) + \bar{r} - J\,\frac{\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l} \cdot \operatorname{Grad}(p_l) \tag{4.87}$$

als lokale Form der Energiebilanz in Bezug auf die Referenzkonfiguration. Analog lässt sich auch die Entropieungleichung (4.78) in Größen der Referenzkonfiguration schreiben:

$$J\,\dot{s} + \dot{J}\,s + \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{\mathbf{q}}}{\theta}\right) + \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{s}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right) - \frac{\bar{r}}{\theta} \geq 0. \tag{4.88}$$

Dies entspricht der Clausius-Duhem-Ungleichung in lokaler Form bezüglich der Referenzkonfiguration, die in dieser Arbeit zur Herleitung der konstitutiven Beziehungen für die betrachtete Mischung aus zwei Phasen genutzt wird.

4.3. Konstitutive Beziehungen

Die Massendichte, die Bewegung und die Temperatur werden in [81] als die Basisfelder eines materiellen Körpers in der Kontinuumsmechanik bezeichnet. Neben den Basisfeldern existieren konstitutive Größen wie der Spannungstensor, die Entropie, das chemische Potential und die innere Energie, die von den Basisfeldern und speziellen Materialeigenschaften des Körpers abhängen. Über die konstitutiven Gleichungen werden diese makroskopischen physikalischen Variablen mathematisch verknüpft. Die zeitliche Entwicklung dieser Größen nennt sich Prozess [3].
Deutlich wird dies bei der Betrachtung der Gibbs'schen Fundamentalgleichung der Thermodynamik beziehungsweise dem totalen Differential [9]:

$$\mathrm{d}e(s,V,n) = \underbrace{\left(\frac{\partial e}{\partial s}\right)_{V,n}}_{=\theta} \mathrm{d}s + \underbrace{\left(\frac{\partial e}{\partial V}\right)_{s,n}}_{=-p} \mathrm{d}V + \underbrace{\left(\frac{\partial e}{\partial n}\right)_{s,V}}_{=\mu} \mathrm{d}n. \tag{4.89}$$

Durch die Differentiale der inneren Energie sind die Zustandsgrößen Entropie, Volumen und Teilchenzahl mit den Zustandsgrößen Temperatur, Druck und chemisches Potential verknüpft, was in der Thermodynamik als Zustandsgleichung bezeichnet wird. Im Hinblick auf die obige Erläuterung können also hier Entropie, Volumen und Teilchenzahl als Basisfelder gesehen werden. Die Zustandsgleichungen entsprechen den konstitutiven Beziehungen mit den konstitutiven Größen Temperatur, Druck und chemisches Potential. Im Gegensatz zu dem erläuterten Beispiel aus der Theorie idealer Gase sind in der Kontinuumsmechanik Entropie und Temperatur als Basisfeld beziehungsweise konstitutive Größe getauscht. Dieser Schritt ist sinnvoll, da dadurch die schwer messbare Zustandsgröße Entropie mit der gut messbaren Temperatur als Variable ersetzt wird. Dies erfolgt mittels Legendre-Transformation der inneren Energie und der Einführung der freien Helmoltz'schen Energie $\psi(\theta,V,n)$ als thermodynamisches Potential:

$$\mathrm{d}\psi(\theta,V,n) = -\underbrace{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_{V,n}}_{=s} \mathrm{d}\theta + \underbrace{\left(\frac{\partial \psi}{\partial V}\right)_{\theta,n}}_{=-p} \mathrm{d}V + \underbrace{\left(\frac{\partial \psi}{\partial n}\right)_{\theta,V}}_{=\mu} \mathrm{d}n. \tag{4.90}$$

Die Analogie zur kontinuumsmechanischen Formulierung ist deutlich erkennbar, so dass die freie Helmholtz'sche Energie als geeignete Funktion zur Aufstellung der konstitutiven Gleichungen gewählt wird.
Als nächstes müssen Forderungen an das „Aussehen" dieser Funktion beziehungsweise der daraus abgeleiteten konstitutiven Gleichungen ergehen. Allgemeingültige Forderungen, die die konstitutiven Beziehungen hinreichend erfüllen müssen, damit physikalische Konsistenz besteht, sind derzeit nicht bekannt. Dieses Problem wird in [126] als *main open problem of theory of material behaviour* bezeichnet. Diesem noch ungelösten Hauptproblem der Materialtheorie wird Rechnung getragen, indem Forderungen an die konstitutiven Beziehungen axiomatisch aufgestellt werden [3], [126]:

1. Determinismus: Der aktuelle Zustand des Kontinuums wird durch die aktuelle Beanspruchung sowie die gesamte Vorgeschichte bestimmt.

2. Lokale Wirkung: Der Zustand in den materiellen Punkten wird einzig durch die unmittelbare Umgebung des materiellen Punktes beeinflusst.

3. Materielle Objektivität: Die Konstitutivgleichungen dürfen nicht von der Wahl des Bezugssystems beziehungsweise von Bewegungen des Beobachtersystems im Raum abhängen.

4. Verträglichkeit mit Bilanzgleichungen: Die Konsitutivgleichungen dürfen nicht den Bilanzgleichungen widersprechen.

In Abhängigkeit der Problemstellung können noch weitere Forderungen an die Konstitutivgleichungen gestellt werden. Zur tieferen Diskussion sei an [126] verwiesen.
Die konstitutiven Beziehungen eines einfachen Materials hängen ausschließlich von den physikalischen Größen sowie dem Gradienten dieser Größen ab. Dies ist gleichbedeutend mit einer starken Formulierung des Axioms der lokalen Wirkung. Die materielle Objektivität kann durch die Formulierung der Problemstellung in objektiven Größen gewährleistet werden. Dies ist sichergestellt, da in dieser Arbeit Größen verwendet werden, deren Objektivität beispielsweise in [54] bewiesen wurde. Die Verträglichkeit mit den Bilanzgleichungen ist für jede Bilanzgleichung einzeln aufzustellen. Dabei finden sich für die Impulsbilanz sowie die Energiebilanz keine allgemeingültigen Bedingungen, während zur Erfüllung der Drehimpulsbilanz die Symmetrie des gesamten Cauchy-Spannungstensors der Mischung eine hinreichende Bedingung darstellt. Um thermodynamisch konsistente Formulierung zu sichern, ist die Verträglichkeit der Konstitutivgleichungen mit der Entropieungleichung (4.88) zwingend. Dieses kann unter Beschränkung der Allgemeinheit sichergestellt werden, indem die konstitutiven Beziehungen *a priori* so formuliert werden, dass sie die Clausius-Duhem-Ungleichung erfüllen. Im Folgenden sei die Beschränkung durch die Auswertung der Clausius-Duhem-Ungleichung über das Vorgehen nach B. D. Coleman und W. Noll [22] vorgegeben.
Als erstes wird die volumetrische Produktion der inneren Energie $\bar{r}$ in (4.88) durch die umgestellte Energiebilanz (4.87) ersetzt:

$$\begin{aligned} -J\,\dot{e} - \dot{J}\,e + J\,\dot{s}\,\theta + \dot{J}\,s\,\theta + \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{\mathbf{q}}}{\theta}\right)\theta - \operatorname{Div}\left(\bar{\mathbf{q}}\right) + \\ + \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{s}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right)\theta - \operatorname{Div}\left(\frac{\bar{h}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right) + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - J\,\frac{\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l} \cdot \operatorname{Grad}(p_l) \geq 0. \end{aligned} \tag{4.91}$$

Im nächsten Schritt erfolgt dann die Umwandlung der Entropieungleichung in eine Dissipationsungleichung unter Verwendung der freien Helmholtz'schen Energie als thermodynamisches Potential. Diese erhält man, indem die Legendre-Transformation auf die innere Energie bezüglich der Entropie angewandt wird, sodass

$$\bar{\psi} = J\,\left(e - \theta\,s\right) \tag{4.92}$$

die volumenbezogene freie Helmholtz'sche Energie beschreibt. Mit der materiellen Zeitableitung

$$\dot{\bar{\psi}} = J\,\dot{e} + \dot{J}\,e - J\,s\,\dot{\theta} - J\,\dot{s}\,\theta - \dot{J}\,s\,\theta \tag{4.93}$$

formt sich die Entropieungleichung (4.93) in die Dissipationsungleichung

$$\begin{aligned} -\dot{\bar{\psi}} - J\,s\,\dot{\theta} + \mathrm{Div}\left(\frac{\bar{\mathbf{q}}}{\theta}\right)\theta - \mathrm{Div}\left(\bar{\mathbf{q}}\right) + \mathrm{Div}\left(\frac{\bar{s}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right)\theta - \\ - \mathrm{Div}\left(\frac{\bar{h}_l\,\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\right) + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - J\,\frac{\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l} \cdot \mathrm{Grad}(p_l) \geq 0 \end{aligned} \tag{4.94}$$

um. Durch Anwendung der Produktregel für den Gradient- und den Divergenzoperator lässt sich Gleichung (4.94) weiter vereinfachen

$$\begin{aligned} -\dot{\bar{\psi}} - J\,s\,\dot{\theta} - \frac{\mathrm{Grad}(\theta)\cdot\bar{\mathbf{q}}}{\theta} - \mathrm{Grad}(\mu_l)\cdot\bar{\mathbf{f}}_l - \mu_l\,\mathrm{Div}(\bar{\mathbf{f}}_l) - \\ + \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} - J\,\frac{\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l} \cdot \mathrm{Grad}(p_l) \geq 0, \end{aligned} \tag{4.95}$$

wobei zusätzlich die Beziehung $\mu_l = \frac{1}{\bar{\rho}_l}\left(\bar{h}_l - \theta\,\bar{s}_l\right)$ (siehe Gleichung (3.40)) für das chemische Potential der Fluidphase genutzt wurde.
Der zweite Piola-Kirchhoff-Spannungstensor kann unter Berücksichtigung der Zerlegung des Cauchy-Spannungstensors (4.42) sowie der Definition (4.85) und der multiplikativen Zerlegung (4.6) zu

$$\bar{\mathbf{T}} = -J^{\frac{1}{3}}\,p\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} + J^{-\frac{2}{3}}\hat{\mathbf{T}} \tag{4.96}$$

berechnet werden. Zur besseren Übersicht sei ein neuer Spannungstensor auf der viZK

$$\hat{\mathbf{T}} = J\,\hat{\mathbf{F}}^{-1}\cdot\mathbf{T}^{D}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T} \tag{4.97}$$

definiert, vergleiche [74]. Damit und mit dem Ausdruck für die Verzerrungsrate (4.13) formt sich der Ausdruck für die Spannungsleistung in (4.95) zu

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} = -\frac{p}{3}\,\dot{J}\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \left(\mathbf{I} + 2\,\hat{\mathbf{E}}\right) + p\,J\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{E}}} + \\ + \frac{1}{3}\,\dot{J}\,J^{-1}\,\hat{\mathbf{T}} : \left(\mathbf{I} + 2\,\hat{\mathbf{E}}\right) + \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{E}}} \end{aligned} \tag{4.98}$$

um. Die Diskussion der einzelnen Summanden mit $\hat{\mathbf{C}} = \left(\mathbf{I} + 2\,\hat{\mathbf{E}}\right)$ liefert

$$\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{C}} = 3 \tag{4.99}$$

und mit (4.97) ergibt sich für

$$\hat{\mathbf{T}} : \hat{\mathbf{C}} = 0. \tag{4.100}$$

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Beziehung (4.20) lässt sich schließlich der Ausdruck (4.98) reduzieren:

$$\bar{\mathbf{T}} : \dot{\mathbf{E}} = -p\,\dot{J} + \frac{1}{2}\,\hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}. \tag{4.101}$$

An dieser Stelle sei nun die erste materialspezifische Annahme getroffen. Demnach sei die Volumenänderung der Mischung proportional zur Partialdichte des aufgenommenen Fluids, die sich auf das Volumen der Referenzkonfiguration – also auf das Volumen des reinen Elastomers – bezieht. Die Determinante des Deformationsgradienten ergibt mit dem als konstant angenommenen Quellungskoeffizienten β

$$J = 1 + \beta\,\bar{\rho}_l. \tag{4.102}$$

Das Einsetzen der Beziehungen (4.101) und (4.102) in die Dissipationsungleichung (4.95) bei rein isothermer Betrachtung liefert:

$$\begin{aligned} -\dot{\bar{\psi}} - \mathrm{Grad}(\mu_l)\cdot\bar{\mathbf{f}}_l - \mu_l\,\mathrm{Div}(\bar{\mathbf{f}}_l) - p\,\beta\,\dot{\bar{\rho}}_l + \frac{1}{2}\,\hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} - \\ - (1+\beta\,\bar{\rho}_l)\,\frac{\bar{\mathbf{f}}_l}{\bar{\rho}_l}\cdot\mathrm{Grad}(p_l) \geq 0. \end{aligned} \tag{4.103}$$

Die Berücksichtigung der Massenbilanz für die Fluidphase (4.26) in Bezug auf die Referenzkonfiguration ermöglicht die Einführung eines neuen chemischen Potentials $\bar{\mu} = \mu_l + \beta\,p$, siehe auch [17]. An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass das neue chemische Potential nun vom hydrostatischen Druck der Mischung abhängt.
Als nächster Schritt erfolgt die geeignete Formulierung der freien Helmoltz'schen Energiedichte $\bar{\psi}$. Wie einleitend in diesem Kapitel dargestellt, bezeichnet diese eine Funktion der Basisfelder: Temperatur, Deformation und Dichte. Aus der isothermen Betrachtung folgt, dass die Temperatur θ nicht als Variable der freien Energiedichte berücksichtigt werden muss. Als Maß der Deformation wurde der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor gewählt. Nach der Argumentation in Kapitel 3.1.2 verhalten sich Elastomere inkompressibel in Bezug auf die mechanische Belastung. Der in $\mathbf{C}$ enthaltene volumetrische Anteil ist daher allein von der Quellung abhängig, welchem durch den Ansatz (4.102) Rechnung getragen wird. Dieser ähnelt dem Ansatz zur Berücksichtigung von isotroper thermischer Ausdehnung, vergleiche [63]. Daher genügt es, die freie Energiedichte in Abhängigkeit der isochoren Deformation $\hat{\mathbf{C}}$ zu setzen. Die Gesamtdichte stellt wiederum eine Funktion von der Dichte des aufgenommenen Fluids dar. Somit wird direkt die Dichte des Fluids in Bezug auf die Referenzkonfiguration als Zustandsgröße der freien Energiedichte gewählt. Zur Berücksichtigung des viskosen Verhaltens werden innere Variablen eingeführt. Wie bereits in Kapitel 3.1.6 angesprochen, dient das rheologische Modell der Maxwell-Kette (Abbildung 3.3) der anschaulichen Betrachtung auch im nichtlinearen Bereich. Es kann festgestellt werden, dass neben der Gesamtdehnung eine innere Dehnung für jede Feder eines Maxwell-Elements abgetragen werden kann. Diese innere Dehnung entwickelt sich in Abhängigkeit der Gesamtdehnung

und der viskosen Eigenschaft des Dämpfers; sie muss also über eine zusätzliche Evolutionsgleichung berechnet werden. Für die in diesem Kapitel hergeleitete Kinematik ist hier die Analogie im elastisch-inelastischen Split des isochoren Deformationsgradienten zu finden [79], [82]. Dieser kann $k-$fach parallel durchgeführt werden, sodass ähnlich zur Maxwell-Kette k innere Variablen existieren. Als innere Variablen werden also die jeweiligen isochoren elastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensoren $\hat{\mathbf{C}}^i_{el}$ verwendet. Somit ergibt sich für die freie Energiedichte die funktionale Abhängigkeit

$$\bar{\psi} = \bar{\psi}\left(\hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}^1_{el}, ..., \hat{\mathbf{C}}^k_{el}, \bar{\rho}_l\right). \tag{4.104}$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass zur besseren Approximation des beobachteten viskoelastischen Materialverhaltens in der Regel k innere Variablen benötigt werden. Zum Erhalt der Übersicht wird in der folgenden herleitenden Betrachtung lediglich auf $k = 1$ eingegangen.
Die materielle Zeitableitung der freien Helmholtz'schen Energiedichte berechnet sich also zu

$$\frac{\mathrm{d}\bar{\psi}\left(\hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}_{el}, \bar{\rho}_l\right)}{\mathrm{d}t} = \dot{\bar{\psi}} = \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{el} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\bar{\rho}_l}\,\dot{\bar{\rho}}_l \tag{4.105}$$

wobei die Ähnlichkeit zu (4.90) erwähnenswert ist.
Die Rate der freien Energiedichte wird in die Dissipationsungleichung (4.103) eingesetzt, die Beziehung (4.18) für $\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{el}$ verwendet und die gesamte Ungleichung umgeordnet:

$$\begin{aligned}&\left(\frac{1}{2}\,\hat{\mathbf{T}} - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} - \hat{\mathbf{F}}^{-1}_{in}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T}_{in}\right) : \dot{\hat{\mathbf{C}}} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \left(\hat{\mathbf{C}}_{el}\cdot\hat{\mathbf{L}}_{in} + \hat{\mathbf{C}}_{el}\cdot\hat{\mathbf{L}}_{in}\right) + \\ &+ \left(\bar{\mu} - \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\bar{\rho}_l}\right)\dot{\bar{\rho}}_l - \left(\mathrm{Grad}(\mu_l) + \frac{(1+\beta\,\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l}\,\mathrm{Grad}(p_l)\right)\cdot\bar{\mathbf{f}}_l \geq 0.\end{aligned} \tag{4.106}$$

Der Argumentation in [22] folgend, muss die Ungleichung für jeden beliebigen Wert von $\dot{\hat{\mathbf{C}}}$ wie auch von $\dot{\bar{\rho}}_l$ erfüllt werden. Dies führt zu der Bedingung, dass die zugehörigen Klammerausdrücke verschwinden müssen. Damit erhält man direkt die konstitutiven Beziehungen für den Spannungstensor auf der viZK und das chemische Potential. Zusätzlich bleibt eine Restungleichung, die durch weitere Diskussion erfüllt werden muss:

$$\hat{\mathbf{T}} = 2\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} + \hat{\mathbf{F}}^{-1}_{in}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T}_{in}\right) + \Phi\,\hat{\mathbf{C}}^{-1}, \tag{4.107}$$

$$\mu_l = \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\bar{\rho}_l} + \beta\,p, \tag{4.108}$$

$$\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \left(\hat{\mathbf{C}}_{el}\cdot\hat{\mathbf{L}}_{in} + \hat{\mathbf{C}}_{el}\cdot\hat{\mathbf{L}}_{in}\right) - \left(\mathrm{Grad}(\mu_l) + \frac{(1+\beta\,\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l}\,\mathrm{Grad}(p_l)\right)\cdot\bar{\mathbf{f}}_l \geq 0. \tag{4.109}$$

In Gleichung (4.107) wurde zusätzlich die skalare Funktion Φ eingeführt. Der Tensor $\hat{\mathbf{C}}$ besitzt aufgrund der Inkompressibilitätsbedingung fünf freie Komponenten. Die sechste Komponente ist über eine Zwangsbedingung gebunden. Diese Zwangsbedingung ist zu erfüllen, indem die Funktion Φ so bestimmt wird, dass der Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ nach dem Transport auf die Momentankonfiguration eine deviatorische Form besitzt [74]. Durch Umkehrung der Beziehung (4.97) erhält man

$$\mathbf{T}^D = \frac{1}{J}\left(2\,\hat{\mathbf{F}}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}}\cdot\hat{\mathbf{F}}^T + 2\,\hat{\mathbf{F}}_{el}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}}\cdot\hat{\mathbf{F}}_{el}^T + \Phi\,\mathbf{I}\right). \tag{4.110}$$

Aus der Definition, dass die Spur des Spannungsdeviator verschwindet, berechnet sich

$$\Phi = -\frac{2}{3}\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} : \hat{\mathbf{C}} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \hat{\mathbf{C}}_{el}\right). \tag{4.111}$$

Mit dem Ausdruck (4.96) für den zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor erhält man mit (4.107) und (4.111) die Beziehung

$$\begin{aligned}\bar{\mathbf{T}} = -J^{\frac{1}{3}}\,p\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} + 2\,J^{-\frac{2}{3}}\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} + \hat{\mathbf{F}}_{in}^{-1}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}}\cdot\hat{\mathbf{F}}_{in}^{-T}\right) - \\ -\frac{2}{3}\,J^{-\frac{2}{3}}\left(\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}} : \hat{\mathbf{C}} + \frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \hat{\mathbf{C}}_{el}\right)\hat{\mathbf{C}}^{-1}.\end{aligned} \tag{4.112}$$

Bei genauer Betrachtung des Terms für die zweite Piola-Kirchhoff Spannung wird deutlich, dass der erste Summand keinen Beitrag zur volumenbezogenen Spannungsleistung liefert. Es handelt sich hierbei um eine Zwangsspannung, die aufgrund der mechanischen Inkompressibilität über eine zusätzliche Bedingung beim Lösen der Impulsbilanz berechnet werden muss, [53], [126]. Zur näheren Diskussion des hier dargestellten Vorgehens sei auf [13] verwiesen. Die Gesamtspannung ist also nur zum Teil über Materialgleichungen definiert und besitzt einen zusätzlichen Beitrag, der über die Inkompressibilitätsannahme eingebracht wird. Es wäre auch denkbar, dass der Druck p als weitere abhängige Variable der freien Energiefunktion aufgenommen wird, um dieses mit einem Materialgesetz zu berechnen. Damit wird allerdings eine hybride Formulierung der freien Energiefunktion aus Anteilen der freien Helmholtz'schen Energie und der freien Gibbs'schen Enthalpie notwendig. Dieses Vorgehen wurde zur Modellierung des kalorischen Verhaltens von A. Lion [74] angewendet.

Die beiden Summanden der Dissipationsrestungleichung (4.109) werden im Folgenden so bestimmt, dass sie jeweils für sich selbst die Ungleichung erfüllen. Dazu sei als erstes der Term für die viskosen Eigenschaften betrachtet. Dieser wird mit Hilfe der Definition (3.24) für die Deformationsgeschwindigkeit sowie der kommutativen Eigenschaft, der isotropen Tensorfunktion $\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}}$ [54], darstellt und umgeformt:

$$2\,\hat{\mathbf{C}}_{el}\cdot\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{el}} : \left(\hat{\mathbf{D}}_{in}\right) \geq 0 \tag{4.113}$$

Entsprechend dem Vorgehen bei temperaturabhängiger Modellierung (siehe beispielsweise [63]) lässt sich nun eine Evolutionsgleichung für die inelastische Deformationsgeschwindigkeit $\hat{\mathbf{D}}_{in}$ ableiten, so dass die Ungleichung erfüllt wird. Über die Einführung der Viskositätsfunktion $\eta(\bar{\rho}_l) > 0$ lässt sich

$$\hat{\mathbf{D}}_{in} = \frac{2}{\eta(\bar{\rho}_l)}\,\hat{\mathbf{C}}_{el} \cdot \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{el}} + \gamma\,\mathbf{I} \tag{4.114}$$

schreiben. Aus (4.19) folgt, dass die Spur von $\hat{\mathbf{D}}_{in}$ verschwindet, womit

$$\gamma = -\frac{2}{3\,\eta(\bar{\rho}_l)}\,\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{el}} : \hat{\mathbf{C}}_{el} \tag{4.115}$$

direkt berechnet wird. Zusätzlich findet sich durch die materielle Zeitableitung des isochoren inelastischen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors der Zusammenhang

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{in} = 2\,\hat{\mathbf{F}}_{in}^T \cdot \hat{\mathbf{D}}_{in} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{in}. \tag{4.116}$$

Somit erfüllt (4.114) mit (4.115) unter Anwendung von (4.116) und (4.2) den ersten Term der Restungleichung (4.109) und ergibt die konstitutive Beziehung

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{in} = \frac{4}{\eta(\bar{\rho}_l)}\left(\hat{\mathbf{C}} \cdot \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{el}} - \frac{1}{3}\left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{el}} : \hat{\mathbf{C}}_{el}\right)\hat{\mathbf{C}}_{in}\right). \tag{4.117}$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei der Verwendung mehrerer innerer Variablen $\hat{\mathbf{C}}_{el}^k$ auch k verschiedene konstitutive Beziehungen für $\hat{\mathbf{D}}_{in}^k$ aufgestellt werden. Ebenso liegen in diesem Fall verschiedene Viskositätsfunktionen $\eta^k(\bar{\rho}_l)$ vor.
Als zweites sei der Ausdruck für die Entropieproduktion aufgrund des Massenstromvektors

$$-\left(\mathrm{Grad}(\mu_l) + \frac{(1+\beta\,\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l}\,\mathrm{Grad}(p_l)\right) \cdot \bar{\mathbf{f}}_l \geq 0 \tag{4.118}$$

betrachtet. Ähnlich zum obigen Vorgehen lässt sich als Ansatz auch hier ein positiv definiter Proportionalitätstensor $\boldsymbol{Z}_l(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)$ definieren, sodass der Massenstromvektor die Gleichung

$$\bar{\mathbf{f}}_l = -\boldsymbol{Z}(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)\left(\mathrm{Grad}(\mu_l) + \frac{(1+\beta\,\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l}\,\mathrm{Grad}(p_l)\right) \tag{4.119}$$

erfüllt, vergleiche Kapitel 3.3.2 sowie [17], [38]. Dieser Tensor reduziert sich im hier betrachteten isotropen Fall auf eine skalare Funktion $\zeta(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)$. Damit lässt sich unter Verwendung der partiellen Massenbilanz (4.28) in Bezug auf die Referenzkonfiguration die Evolutionsgleichung für die Partialdichte des Fluids im Elastomer aufstellen:

$$\dot{\bar{\rho}}_l = \mathrm{Div}\left(\zeta(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)\left(\mathrm{Grad}(\mu_l) + \frac{(1+\beta\,\bar{\rho}_l)}{\bar{\rho}_l}\,\mathrm{Grad}(p_l)\right)\right). \tag{4.120}$$

Diese Diffusionsgleichung wird neben dem Gradienten des chemischen Potentials durch den Gradienten des partiellen Fluiddrucks beeinflusst.
Der den Gesamtdruck p beinhaltende Anteil des Spannungstensors besitzt durch die Definition (4.42) eine sphärische Form. Er beschreibt also den hydrostatischen Druck. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass dieser über den materiellen Körper konstant ist. Somit folgt

$$\mathrm{Grad}(p) = 0. \tag{4.121}$$

Es sei nun auch die Annahme getroffen, dass die beiden Partialdrücke p_l und p_s über den materiellen Körper konstant sind und somit auch deren Gradienten verschwinden. Mit dieser Annahme reduziert sich die Diffusionsgleichung auf die aus (3.46) bekannte Form des zweiten Fick'schen Gesetzes

$$\dot{\bar{\rho}}_l = \mathrm{Div}\left(\zeta(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)\ \mathrm{Grad}(\mu_l)\right). \tag{4.122}$$

Abschließend lässt sich festhalten, dass damit ein Satz an konstitutiven Gleichungen und Evolutionsgleichungen hergeleitet wurde, der zur Beschreibung des Materialverhaltens eines Werkstoffes geeignet ist, der den allgemein getroffenen Annahmen unterliegt. Die detaillierte Materialmodellierung erfolgt im nächsten Unterkapitel durch die mathematische Modellierung einer geeigneten freien Holmholtz'schen Energiefunktion. Die hier vorgestellten konstitutiven Beziehungen und Evolutionsgleichungen werden in ähnlicher Art und Weise bereits in früheren Werken, beispielsweise [17], [38], [132], aufgestellt. Der Unterschied in dieser Arbeit findet sich in der Darstellung bezüglich der Referenzkonfiguration. Durch die volumenbezogene Formulierung ergeben sich Vorteile in der referentiellen Betrachtung, da dabei das Volumen als konstant gesehen werden kann. Entsprechend erfolgt auch die Aufstellung der freien Energiefunktion in Größen der Referenzkonfiguration.

4.4. Ansatz für die freie Helmholtz'sche Energiedichte

Zur Modellierung der Materialeigenschaften ist ein Ansatz für die freie Helmholtz'sche Energiedichte notwendig. Diese Funktion modelliert die materielle Antwort der konstitutiven Größen auf die physikalischen Basisfelder und muss explizit auf das beobachtete Materialverhalten angepasst werden. Um einzelne Effekte getrennt zu modellieren, etablierte sich die von P. J. Flory [41], [42] eingeführte additive Zerlegung der freien Energiefunktion. Für das vorliegende Modell wurde eine modifizierte Form der Zerlegung aus

$$\bar{\psi}(\hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}_{el}, \bar{\rho}_l) = \bar{\psi}_0 + \underbrace{\bar{\psi}_{mix}(\bar{\rho}_l)}_{\mu_0\,\bar{\rho}_l + \theta\, s_{mix}} + \underbrace{\bar{\psi}^{eq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}) + \bar{\psi}^{neq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}_{el})}_{w_{mech}} \tag{4.123}$$

gewählt. $\bar{\psi}_{mix}(\bar{\rho}_l)$ repräsentiert den Beitrag aufgrund des Mischungsvorgangs von Fluid und Elastomer, $\bar{\psi}^{eq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}})$ den mechanischen Gleichgewichtsanteil und $\bar{\psi}^{neq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}_{el})$ den mechanischen Nichtgleichgewichtsanteil aufgrund der viskosen Eigenschaft. Der Anteil

$\bar{\psi}_0$ stellt den Betrag der freien Helmholtz'schen Energiedichte des Elastomers im trockenen, unbelasteten Zustand dar. Dieser Beitrag wird in einigen Publikationen, beispielsweise [64], weggelassen, da er bei der Bildung der materiellen Zeitableitung ohnehin herausfällt. Die Zeitableitung ergibt für (4.123) nach (4.105)

$$\dot{\bar{\psi}}(\hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}_{el}, \bar{\rho}_l) = \frac{\partial \bar{\psi}^{eq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}})}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} + \frac{\partial \bar{\psi}^{neq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}_{el})}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{el}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{el} + \frac{\partial \bar{\psi}_{mix}(\bar{\rho}_l)}{\partial \bar{\rho}_l} \dot{\bar{\rho}}_l. \tag{4.124}$$

Für die einzelnen Summanden der freien Energiedichte sind verschiedene Ansätze zu wählen und dieses entsprechend zu differenzieren.

4.4.1. Ansatz für den mechanischen Gleichgewichtsanteil

Der mechanische Gleichgewichtsanteil entspricht im Anschauungsmodell 3.3 der zu der Maxwell-Kette parallel geschalteten Feder. Wie bereits mehrfach angesprochen, ist das Verhalten dieser Federn bei aufgebrachter Deformation als geometrisch nichtlinear zu modellieren. Hierfür sind mehrere phänomenologische Ansätze bekannt, die sich bei der Modellierung des sogenannten hyperelastischen Materialverhaltens von gummiartigen Werkstoffen etablierten. Der in dieser Arbeit verwendete Ansatz bezieht sich auf die durch M. Mooney [91] vorgeschlagene Reihenentwicklung:

$$\bar{\psi}^{eq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}) = c_{10}\ (\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) + c_{20}\ (\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)^2 + c_{01}\ (\mathrm{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3) \tag{4.125}$$

Die Ableitung nach $\hat{\mathbf{C}}$ berechnet sich damit zu

$$\frac{\partial \bar{\psi}^{eq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}})}{\partial \hat{\mathbf{C}}} = c_{10}\,\mathbf{I} + 2\,c_{20}\ (\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3)\ \mathbf{I} + c_{01}\ \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\,\mathbf{I} - \hat{\mathbf{C}}\right). \tag{4.126}$$

In diesem Modellansatz hängt die freie Energiedichte von der ersten und zweiten Invarianten des isochoren rechten Cauchy-Green Deformationstensors ab. Als materialcharakterisierende Größen sind die konstanten Parameter c_{10}, c_{20} und c_{01} eingeführt. Werden die Materialparameter $c_{20} = c_{01} = 0$ gesetzt, so reduziert sich dieser Ansatz zu dem von L. R. G. Treloar [123] etablierten hyperelastischen Neo-Hooke-Modell, für das $c_{10} = \frac{\mu}{2}$ gilt. Der Materialparameter μ beschreibt darin den Schermodul des Materials, allerdings wird in dieser Arbeit weiterhin mit c_{10} gearbeitet, um einer Verwechslung mit dem chemischen Potential vorzubeugen.
Wie in Kapitel 3.1.5 angesprochen, bewirkt die Fluidaufnahme eine Erweichung des Materials, was auf eine Konzentrationsabhängigkeit des Schermoduls beziehungsweise der Parameter c_{10}, c_{20} und c_{01} hinweist. Im Hinblick auf die konstitutive Beziehung für das chemische Potential (4.108) müsste eine funktionelle Abhängigkeit beispielsweise von $c_{10}(\bar{\rho}_l)$ in der Ableitung berücksichtigt werden. Somit wäre im chemischen Potential ein Beitrag der Invarianten von $\hat{\mathbf{C}}$ zu finden. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in Erwägung gezogen, wobei sich jedoch herausstellte, dass der zusätzliche

Beitrag im chemischen Potential keinen großen Einfluss hat und lediglich eine komplexere Berechnung erfordert. Schlussendlich wurde eine andere Herangehensweise gewählt, sodass das Gleichgewichtsverhalten von der Fluidkonzentration unabhängig ist. Wie in Kapitel 3.1.6 angesprochen, kann die Gleichgewichtsfeder des Anschauungsmodells durch weitere Maxwell-Elemente ersetzt werden, deren Dämpfer eine unendlich hohe Viskosität besitzen. Der Steifigkeitsabfall kann auch durch eine konzentrationsabhängige, starke Reduzierung einzelner Viskositäten dieser Elemente modelliert werden. Dieses Vorgehen wird auch bei der Erklärung des Glasübergangs – also eines thermischen Effekts – verwendet. Grundsätzlich macht diese Modellierung einen Gleichgewichtsanteil unnötig. Aus Anwendungssicht ist dieser allerdings dennoch als sinnvoll zu bewerten, was im folgenden Kapitel 5 deutlich wird.

4.4.2. Ansatz für den mechanischen Nichtgleichgewichtsanteil

Wiederum auf das Anschauungsmodell 3.3 verwiesen, repräsentiert der Nichtgleichgewichtsanteil die parallelgeschalteten Maxwell-Elemente. Das Verhalten der Feder im Maxwell-Element wird durch einen Neo-Hooke-Ansatz modelliert. In diesem Fall bezieht sich die Invariante auf die tensorielle innere Variable. Durch den im vorherigen Unterkapitel gewählten Modellierungsansatz ist bereits offensichtlich, dass zur Beschreibung des Materialverhaltens mehrere Maxwell-Elemente, also mehrere innere Variablen benötigt werden. Das bedeutet, dass die zur übersichtlichen Herleitung der konstitutiven Beziehungen getroffene Beschränkung auf eine innere Variable entsprechend erweitert werden muss. Dies erfolgt durch die Summation der einzelnen Beiträge. Entsprechend gilt für den Nichtgleichgewichtsanteil der freien Energiedichte

$$\bar{\psi}^{neq}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}^1_{el}, \dots, \hat{\mathbf{C}}^k_{el}) = \sum_{i=1}^{k} \bar{\psi}^{neq,i}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}^i_{el}) = \sum_{i=1}^{k} c^i_1 \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}^i_{el}} - 3 \right) \tag{4.127}$$

und die Ableitungen nach den inneren Variablen $\hat{\mathbf{C}}^i_{el}$

$$\frac{\partial \bar{\psi}^{neq,i}_{mech}(\hat{\mathbf{C}}^i_{el})}{\partial \hat{\mathbf{C}}^i_{el}} = c^i_1 \, \mathbf{I}. \tag{4.128}$$

Die Materialparameter c^i_1 sind wiederum konstant.
Jeder Summand hängt von einem symmetrischen isochor elastischen rechten Cauchy-Green Deformationstensor $\hat{\mathbf{C}}^i_{el}$ ab; es handelt sich um eine isotrope Tensorfunktion, so dass für jede innere Variable eine Evolutionsgleichung nach (4.117) aufgestellt und darin (4.128) eingesetzt werden kann:

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}^i_{in} = \frac{4\, c^i_1}{\eta^i(\bar{\rho}_l)} \left(\hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3} \left(\mathbf{I} : \hat{\mathbf{C}}^i_{el} \right) \hat{\mathbf{C}}^i_{in} \right). \tag{4.129}$$

In dieser Gleichung finden sich materialspezifische Viskositätsfunktionen $\eta^i(\bar{\rho}_l)$, die von der Partialdichte des Fluids in der Mischung abhängen. Unter Berücksichtigung der

Definition von $\hat{\mathbf{C}}^i_{el}$ nach (3.8) mit (4.2) und der Rechenregel für die Spur, die besagt, dass die Tensoren innerhalb der Spur kommutativ verschoben werden dürfen, erhält man

$$\mathrm{tr}\left(\hat{\mathbf{C}}^i_{el}\right) = \mathrm{tr}\left(\hat{\mathbf{C}}^{-1,i}_{in} \cdot \hat{\mathbf{C}}\right). \tag{4.130}$$

Über die Definition von Relaxationszeiten $\tau^i := \frac{\eta^i(\bar{\rho}_l)}{c^i_1}$ schreiben sich die Evolutionsgleichungen zu

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}^i_{in} = \frac{4}{\tau^i(\bar{\rho}_l)} \left(\hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3}\left(\mathrm{tr}\left(\hat{\mathbf{C}}^{-1,i}_{in} \cdot \hat{\mathbf{C}}\right) \hat{\mathbf{C}}^i_{in}\right)\right). \tag{4.131}$$

Die mathematische Form der Viskositätsfunktionen ist durch die Parameteridentifikation festzulegen. Dabei müssen sie die Bedingung $\eta^i(\bar{\rho}_l) > 0$ erfüllen. Typische Beispiele, die aus der temperaturabhängigen Viskoelastizität stammen, wären der Arrhenius-Ansatz oder die WLF-Gleichung [133].

4.4.3. Ansatz für den Anteil aufgrund der Mischung

Der Beitrag zur freien Helmholz'schen Energiedichte aufgrund der Mischung von Elastomer und Fluid setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Von dem mit der Fluiddichte gewichteten Anteil des chemischen Potentials bei definierten Standardbedingungen wird ein entropischer Anteil, die sogenannte Mischungsentropie s_{mix}, abgezogen. Zur Modellierung dieser Mischungsentropie ist es üblich, einen logarithmischen Ansatz zu verwenden [17], [43], [124]. Diesbezüglich wird ein Ansatz aus der Theorie idealer Gase verwendet [103]

$$\bar{\psi}_{mix}\left(\bar{\rho}_l\right) = \mu_0\, \bar{\rho}_l - \frac{\theta\, R}{M_l}\, \bar{\rho}_l\, \ln\left(1 + \beta \bar{\rho}_l\right), \tag{4.132}$$

mit der universellen Gaskonstante R und der molaren Masse des Fluids M_l. Für das Differential nach der Dichte erhält man

$$\frac{\partial \bar{\psi}_{mix}(\bar{\rho}_l)}{\partial \bar{\rho}_l} = \mu_0 - \alpha\, \ln\left(1 + \beta \bar{\rho}_l\right) - \alpha \frac{\beta\, \bar{\rho}_l}{1 + \beta\, \bar{\rho}_l}, \tag{4.133}$$

mit der Definition von $\alpha = \frac{R\,\theta}{M_l}$.

4.5. Zusammenfassung des Materialmodells

Die gesamte freie Helmholtz'sche Energiedichte (4.123) errechnet sich mit den drei Ansätzen (4.125), (4.127) und (4.132) zu

$$\begin{aligned}\bar{\psi}(\hat{\mathbf{C}}, \hat{\mathbf{C}}^1_{el}, \ldots, \hat{\mathbf{C}}^k_{el}, \bar{\rho}_l) = \bar{\psi}_0 + c_{10}\, \mathbf{I} + 2\, c_{20}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3\right) \mathbf{I} + c_{01}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\, \mathbf{I} - \hat{\mathbf{C}}\right) + \\ + \sum_{i=1}^{k} c^i_1\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}^i_{el}} - 3\right) + \mu_0\, \bar{\rho}_l - \frac{\theta\, R}{M_l}\, \bar{\rho}_l\, \ln\left(1 + \beta \bar{\rho}_l\right).\end{aligned} \tag{4.134}$$

Zunächst lässt sich die konstitutive Gleichung der Spannung (4.112) mit dem materialspezifischen Ansatz auswerten.

$$
\begin{aligned}
\bar{\mathbf{T}} = &- p\, J^{\frac{1}{3}}\, \hat{\mathbf{C}}^{-1} + \\
&+ 2\, J^{-\frac{2}{3}} \Big[\left(c_{10} + 2\, c_{20}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3\right)\right) \mathbf{I} + c_{01} \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\, \mathbf{I} - \hat{\mathbf{C}}\right) - \\
&\qquad - \frac{1}{3}\, \mathrm{tr} \left(\left(c_{10} + 2\, c_{20}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3\right)\right) \hat{\mathbf{C}} + c_{01} \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\, \hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{C}}^2\right) \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \Big] + \\
&+ \sum_{i=1}^{k} 2\, c_1^i\, J^{-\frac{2}{3}} \left(\hat{\mathbf{C}}_{in}^{-1,i} - \frac{1}{3}\, \mathrm{tr} \left(\hat{\mathbf{C}}_{in}^{-1,i} \cdot \hat{\mathbf{C}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right).
\end{aligned}
\tag{4.135}
$$

Die Raten der isochoren inelastischen Deformationen sind über die Evolutionsgleichungen (4.131) zu bestimmen. Der Druck p errechnet sich aus der geometrischen Randbedingung für die Inkompressibilitätsannahme.
Sodann erhält man aus (4.108) das chemische Potential

$$
\mu_l = \mu_0 - \alpha\, \ln\left(1 + \beta \bar{\rho}_l\right) - \alpha \frac{\beta\, \bar{\rho}_l}{1 + \beta\, \bar{\rho}_l} + \beta\, p, \tag{4.136}
$$

über das mit der Diffusionsgleichung (4.122) die zeitliche Änderung der Fluidkonzentration zu berechnen ist.
Damit ist der Satz an Materialgleichungen zur Beschreibung des Quellverhaltens des in dieser Arbeit betrachteten Elastomers abgeschlossen. Mit der kontinuumsmechanischen Materialmodellierung wurde eine mathematische Formulierung der Antwort des Materials auf Eingabeparameter festgelegt. Zur Anwendung müssen anhand von Versuchen die Materialparameter des Modells identifiziert werden.

5. Versuche und Parameteridentifikation

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen abgehandelt. Zuerst werden dabei die verwendeten Versuchsanlagen und Elastomerproben vorgestellt. Danach werden durchgeführte Vorversuche zur Auswahl einer geeigneten Kombination aus Elastomer und Quellfluid umrissen. Den Schwerpunkt dieses Kapitels bildet die Darstellung und Bewertung der durchgeführten Versuche zur Identifikation der Materialparameter, die zur Anpassung des in Kapitel 4 hergeleiteten Materialmodells genutzt werden. Hierzu stützt sich dieses Kapitel auf die Erkenntnisse der Arbeiten von [30], [38], [49], [70], [136].

5.1. Versuchsanlagen

5.1.1. Zug-/Druck-Prüfanlage

Als Versuchsanlage zur Durchführung mechanischer Prüfungen im Zug- und Druckbereich wird die *zwickiLine Z0.5* Material-Prüfmaschine der Firma Zwick/Roell GmbH & Co. KG verwendet. Die wichtigsten technischen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Im Schwerpunkt findet diese Anlage bei quasistatischer Prüfung im uniaxialen Zug- und Druckbereich Einsatz. Die Steuerung der Anlage erfolgt über die Herstellersoftware *testExpert II*. Die aufgenommenen Daten werden zur weiteren Verwendung in die Software MATLAB® exportiert. Die Einspannung der Proben erfolgt im Zugbereich mittels selbstspannender Klemmbacken, dem sogenannten Zangen-Spannwerkzeug. Für den Druckbereich sind Druckplatten mit fixierendem Dorn konstruiert worden und zur Aufzeichnung des Kraftverlaufs stehen Kraftsensoren mit verschiedenen Nennkräften zur Verfügung. Die Kraftmessung erfolgt indirekt über die DMS-Messung eines im Kraftsensor verbauten Verformungskörpers. Die Kalibrierung ist von Seiten des Herstel-

Prüfkraft in Zug / Druck	500	N
Traversengeschwindigkeit	$1,6 \cdot 10^{-5} \ldots 50$	$\frac{\text{mm}}{\text{s}}$
Wegauflösung des Antriebs	$0,083$	μm

Tabelle 5.1. – Technische Daten Material-Prüfmaschinen zwickiLine Z0.5

Nennkraft F_N	500	N
Biegemomenteneinfluss	$\pm 0,07$	% pro mm
Temperatureinfluss	$\pm 0,0025$	% $\frac{F_N}{10\,K}$
Nennmessweg	$0,06$	mm
Messbereich-Anfangswert	1	N

Tabelle 5.2. – Technische Daten Kraftsensor 500 N

lers gewährleistet. Ebenso sind die Kraftsensoren gegen Biegenmomente- und Temperatureinfluss kompensiert. In dieser Arbeit wird ein Kraftsensor mit der Nominalkraft 500 N verwendet, dessen technische Daten in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind. Zur Wegaufnahme stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. In dieser Arbeit erfolgt die Wegmessung direkt aus der Traversenposition. Dazu muss der Klemmenabstand mittels Eichmaß durch eine sogenannte Referenzmessung eingerichtet werden. Bei Verwendung der Traversenposition zur Wegaufnahme wird aufgrund der endlichen Maschinensteifigkeit grundsätzlich ein systematischer Fehler eingebracht, der jedoch unter großen Deformationen und durch die verhältnismäßig geringe Steifigkeit des elastomeren Werkstoffes eine untergeordnete Rolle spielt.
Über die Herstellersoftware lassen sich verschiedene Prüfungen definieren. Als Steuergröße kann sowohl der Weg – also die uniaxiale Dehnung in Zug- beziehungsweise Druckrichtung – als auch die Kraft genutzt werden. Dies ermöglicht die Durchführung von kraft- und dehnungsgesteuerten Versuchen. Das mechanische Verhalten ist bei Elastomeren im Allgemeinen als viskoelastisch anzunehmen. Zur Prüfung dieses Verhaltens etablierten sich Relaxations- oder auch Retardationsversuche. Über eine Haltezeit von in der Regel mehreren Stunden oder Tagen wird bei konstant gehaltener Dehnung ein Abfall der Spannung (Relaxation) oder bei konstant gehaltener Spannung eine Zunahme der Dehnung (Retardation) aufgezeichnet. Der Fokus in der mechanischen Prüfung liegt auf dem Einfluss von penetrierendem Fluid auf das mechanische/viskoelastische Verhalten des Elastomers. Das bedeutet, die Proben müssen auch im gequollenen Zustand mechanisch untersucht werden. Je länger eine Probe aus dem Medium genommen wird, desto größer ist der Einfluss des Schrumpfungsprozesses, der wiederum die mechanischen Eigenschaften während des Versuches empfindlich ändert. Zeitstandversuche müssen folglich aufgrund ihrer langen Haltezeiten im Fluid durchgeführt werden. Ergänzend zu der vorhandenen Anlage steht dafür ein temperierbarer Medienbehälter für die Durchführung von Versuchen im Fluid zur Verfügung.

5.1.2. Masse-/Auftriebsbestimmung

Die Massenbestimmung der Proben erfolgt unter Nutzung der Präzisionswaage *CPa223S* der Firma Sartorius AG. Die Genauigkeit beläuft sich laut Datenblatt auf ± 1 mg bei einem Maximalgewicht von 220 g. Die Waage besitzt neben dem Auflageteller einen zu-

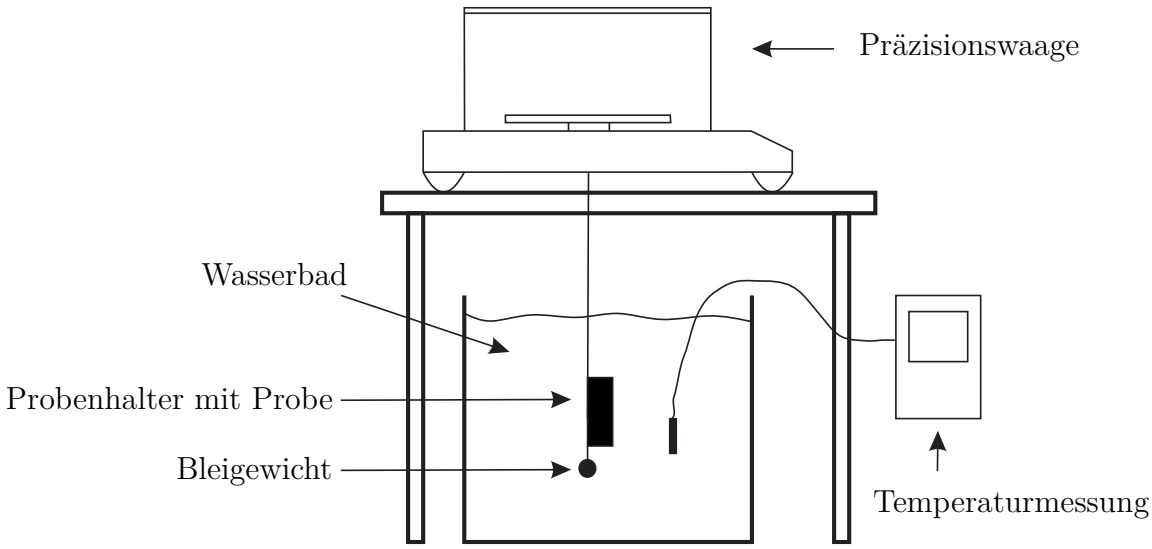
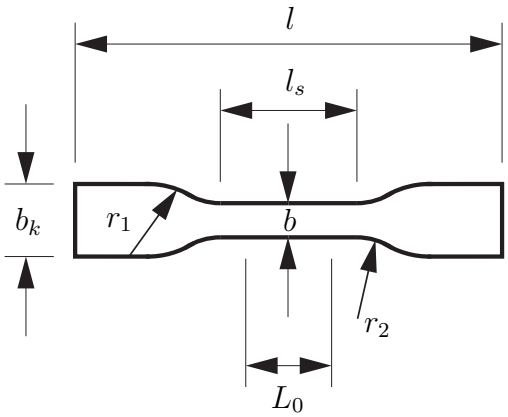


Abbildung 5.1. – Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Probenvolumens nach dem Archimedischen Prinzip, modifiziert nach [136].

sätzlichen Zugang am Boden. Dort können Proben über eine Schnur angehängt und so deren Gewicht vermessen werden. Zur Auftriebsmessung wird für den benötigten Versuchsaufbau unterhalb der Waage ein temperierbares Medienbad aufgestellt, in das die Probe eingetaucht und das Probengewicht im Medium bestimmt wird. Aus den Messwerten des Gewichts an der Luft m_{Luft} und im Medium m_{Medium} sowie der Dichte des Mediums ρ_{Medium} lässt sich das Volumen beziehungsweise die Dichte des Probekörpers berechnen. Das verwendete Medium, darf für die Zeit der Vermessung keine Quellungseffekte mit dem Probekörper aufzeigen. Dieser Versuch ist als Archimedischer Versuch bekannt; sein schematischer Aufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Als Medium wurde in dieser Arbeit demineralisiertes Wasser verwendet. Die Temperatur des Wassers wird mittels Thermoelement bestimmt, weshalb die Dichte des Wassers nach [16] berechnet werden kann. Über die Auftriebsgleichung lässt sich das Volumen der Probe wie folgt berechnen:

$$V = \frac{m_{Luft} - m_{Medium}}{\rho_{Medium}}. \tag{5.1}$$

Da die gequollene Probe eine geringere Dichte als Wasser besitzen kann und somit auf dem Wasser treiben würde, wurde diese am Probenhalter festgeklemmt und mittels Bleigewicht unter das Wasser gezogen. Die Masse des Bleichgewichts sowie der Probenhalterung sind auszutarieren. Der kompakte Messaufbau ermöglicht eine schnelle Aufnahme der Daten, wodurch gerade bei einer in einem Quellmedium ausgelagerten Probe die Zeit außerhalb des Quellmediums gering gehalten wird. Das bedeutet, dass die beim Entnehmen der Probe aus dem Auslagerungsmedium eintretende Schrumpfung noch keinen gravierenden Einfluss auf die Messergebnisse nimmt.



Abmaße	[mm]
l	50
l_s	16
L_0	10
a	2
b	4
b_k	8,5
r_1	10
r_2	7,5

Abbildung 5.2. – Schulterprobe S 3A für Zugversuch nach DIN 53504

5.2. Proben- und Versuchsvorbereitung

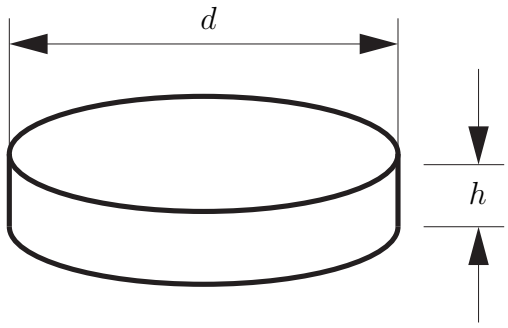
5.2.1. Auswahl der Probengeometrie

Zugproben

Als Zugproben wurden Schulterproben gemäß der Norm DIN 53504 verwendet. Der Elastomerwerkstoff liegt in Paletten mit der Dicke $a = 2\,\text{mm}$ vor. Daraus werden die Schulterproben mit einem beidseitig geschliffenen Stanzmesser herausgeschnitten. Die Abmaße der Schulterproben finden sich in Abbildung 5.2. Da bei der Versuchsdurchführung die Längenänderung über den Traversenweg der Maschine gemessen wird, entspricht die Einspannlänge der jeweiligen Bezugslänge zur Berechnung der aufgebrachten Dehnung. Als Einspannlänge wird die Steglänge l_s des S 3a-Stabes gewählt. Somit ist sichergestellt, dass ein möglichst homogener uniaxialer Zugzustand vorliegt. Die im Einspannungsbereich auftretenden Inhomogenitäten werden bei dieser Versuchsführung akzeptiert.

Druckproben

Die Druckproben wurden als Zylinderproben (vergleiche Abbildung 5.3) gemäß der Norm DIN ISO 3384-1 mit einem Durchmesser $d = 13\,\text{mm}$ und einer Höhe $h = 6\,\text{mm}$ direkt vom Hersteller BOGE Rubber & Plastics bezogen. Vor dem Druckversuch werden die beiden Kontaktflächen zum Druckstempel mit Silikonöl bestrichen, um die Reibung in horizontaler Richtung zu minimieren. Diese Reibung führt zum Festsitzen der Proben, was bei Druckerhöhung Querkräfte induziert. Somit liegt kein reiner uniaxialer Druckzustand vor.



Druckprobe	
Abmaße	[mm]
d	13
h	6

Diffusionsprobe	
Abmaße	[mm]
d	20
h	2

Abbildung 5.3. – Zylinderprobe

Diffusionsproben

Die Diffusionsgleichung des entwickelten Modells lässt sich eindimensional in MATLAB® implementieren, so dass zur Parameteridentifikation die Messwerte auch einem eindimensionalen Diffusionsvorgang entsprechen müssen. Dies lässt sich sicherstellen, indem zur Untersuchung der Fluidaufnahme als Probengeometrie flache Zylinderproben (siehe Abbildung 5.3) verwendet werden. Die Scheitelflächen sind dabei sehr viel größer als die Mantelfläche des Zylinders. Der Massenstrom über die Mantelfläche ist also in Bezug zu den Scheitelflächen vernachlässigbar. Die Höhe der Zylinderprobe entspricht $h = 2\,\mathrm{mm}$ bei einem Durchmesser von $d = 20\,\mathrm{mm}$. Diese Geometrie wurde in Arbeiten zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bereits angewendet, [7].

5.2.2. Vorversuche

Die Vorversuche dienen der Findung einer geeigneten Kombination aus elastomerem Werkstoff und Quellmedium. Um einen Zugang zur Materialmodellierung zu finden, ist es in dieser Arbeit notwendig, dass einzelne Prozesse möglichst getrennt von einander im experimentellen Aufbau auflösbar sind. Dazu stehen Vulkanisate aus synthetischem Nitril-Butadien-Kautschuk und Naturkautschuk zu Verfügung. Zusätzlich variiert die Zusammensetzung der Additive. Neben Alterungsschutzmitteln sind verschiedene Weichmacher in den Probewerkstoffen enthalten. Als Quellmedium werden demineralisiertes Wasser, Ethanol, Isopropanol und Oktan verwendet.
Nach der Auslagerung in den verschiedenen Medien wird die Massenzunahme gemessen. Isopropanol sowie Ethanol scheiden als Quellmedium aus, da keine messbare Massenzunahme oder Volumenzunahme beobachtet wird. NR und NBR zeigen in demineralisiertem Wasser ein moderates Quellverhalten. Die Aufnahme der Massenänderung zu verschiedenen Zeitpunkten ergab, dass diese Proben auch nach mehreren Wochen noch keinen Gleichgewichtszustand erreichten, sondern noch weiter Wasser aufnahmen. Das

Inhaltsstoff	Menge [phr]
NR SVR CV60	100.00
Ruß N-772	50.00
Zinkoxid	5.00
Sterinsäure	2.00
Schwefel	1.50
CBS	2.00
TBzTD	0.20

Tabelle 5.3. – Rezeptur NR FKM3

bedeutet, dass Wasser zwar als Quellmedium wirkt, die Einstellung eines Quellgleichgewichtes allerdings in für diese Arbeit unvertretbaren hohen Zeitskalen liegt. Dahingegen erhält man bei der Auslagerung der Proben in Oktan nach circa einem Tag einen Gleichgewichtswert. Im Anschluss an die Auslagerung und die gravimetrische Vermessung werden die Proben an der Luft gelagert, sodass diese wieder schrumpfen. Nach demselben Zeitintervall, das der zuvorigen Auslagerungsdauer im Medium entspricht, erfolgt nochmalig eine gravimetrische Vermessung. Die Werkstoffe mit Weichmacher zeigen eine Abnahme des Gewichts im Vergleich zum Ausgangsgewicht der jungfräulichen Proben. Infolgedessen ist aus dem elastomeren Werkstoff zusätzlich zum Quellmedium Masse herausgelöst worden, was, dem Kapitel 3.1.5 folgend, Weichmacheranteilen entspricht. Dieser überlagernde Effekt ist für die Entwicklung eines Quellungsmodells störend, weshalb die Elastomere mit Weichmachern als Beispielwerkstoffe ausgeschlossen werden müssen.

5.2.3. Modellwerkstoff: NR FKM3

Der in dieser Arbeit verwendete SVR-Kautschuk ergibt mit dem schwach aktiven Ruß N-772 ein Vulkanisat mit verhältnismäßig geringer Steifigkeit für ein rußgefülltes Elastomer. Die genaue Zusammensetzung ist in Tabelle 5.3 angegeben. Dieser Modellwerkstoff wurde durch die Firma BOGE Rubber & Plastics für das Forschungskuratorium Maschinenbau bereitgestellt und trägt die interne Bezeichnung *NR FKM3*. Das Fehlen von Alterungsschutzmitteln führt zu einer hohen Anfälligkeit gegenüber oxidativen Alterungsprozessen. Das Material wird daher bis vor der Prüfung vakuumiert und tiefgefroren gelagert. Der Beispielwerkstoff zeigt deutlich den Effekt der dehnungsinduzierten Entfestigung, den Mullins-Effekt [94]. Da dieser Effekt jedoch nicht Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit ist, müssen die Zugproben in einem geeigneten Zeitabstand vor der Prüfung vorkonditioniert werden. Dies erfolgt, indem die Probe in mehreren Zyklen auf 150 Prozent der maximalen Dehnung im Prüfablauf gezogen wird. Daraufhin folgt eine Ruhephase der Probe, während der die viskoelastischen Anteile relaxieren. Vorversuche zeigen, dass für diese Arbeit zehn Zyklen zu Vorkonditionierung ausreichen. Die

CAS-Nummer	111-65-9	
Reinheit	≥ 99	%
Molmasse	$114,23$	$\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$
Siedepunkt	126	°C
Dichte	700	$\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$

Tabelle 5.4. – Eigenschaften n-Oktan, gemäß Hersteller Merck KGaA

Ruhephase ist auf mindestens 48 Stunden festgesetzt. Da das Material innerhalb dieser Ruhephase bereits durch den Luftsauerstoff angegriffen wird, sind die Proben nach der Vorkonditionierung direkt einzuvakuumieren. Im Druckbereich wird kein Mullins-Effekt beobachtet, daher ist die Vorkonditionierung der Druckproben obsolet.

5.2.4. Quellungsmedium: Oktan

Das verwendete Quellungsmedium *n-Oktan* zählt zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Alkanen. Das Molekül enthält seinem Namen nach (lat. octo: „acht“) acht Kohlenstoffatome sowie 18 Wasserstoffatome; somit ist die Strukturformel C_8H_{18}. Zu dieser molekularen Struktur gibt es 18 Anordnungsmöglichkeiten – die Isomere – wobei das unverzweigte Isomer als n-Oktan bezeichnet wird. Das Molekül des n-Oktans ist unpolar. Um Untersuchungen bei verschiedenen Oktankonzentrationen des Auslagerungsmediums durchzuführen, ist das reine n-Oktan über eine weitere Flüssigkeit zu verdünnen. Diese Flüssigkeit darf keinen Quellungseffekt mit dem Werkstoff zeigen; sie muss sich also neutral verhalten. Ethanol, C_2H_6O, zeigt in den Vorversuchen dieses neutrale Verhalten und bildet mit Oktan eine homogene Flüssigkeit. Die Dichte des Ethanols ist mit $789,3\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ höher als die des n-Oktans. Für die weiteren Untersuchungen wird die n-Oktan-Konzentration des Auslagerungsmediums nach seinem Volumenanteil angegeben. Das Volumen des Auslagerungsmediums ist bei allen Versuch sehr viel größer als das der Probe, so dass das durch die Probe aufgenommene n-Oktan die Konzentration des Auslagerungsmediums nicht ändert.

5.3. Versuchsdurchführung

5.3.1. Massen-/Volumenzunahme

Die Untersuchung der Massen- und Volumenzunahme erfolgt mit dem in 5.1.2 beschriebenen Versuchsaufbau. Als Probengeometrie werden die Diffusionsproben (siehe Abbildung 5.3) ausgewählt. Um die zeitliche Entwicklung der Masse und des Volumens zu vermessen, werden vor der Versuchsdurchführung Messzeitpunkte definiert. Zum Vergleich des Konzentrationseinflusses werden vier n-Oktan-Konzentrationen für diese Messstrecke verwendet. Die Ergebnisse der Massenentwicklung sind in Diagramm 5.4 dargestellt.

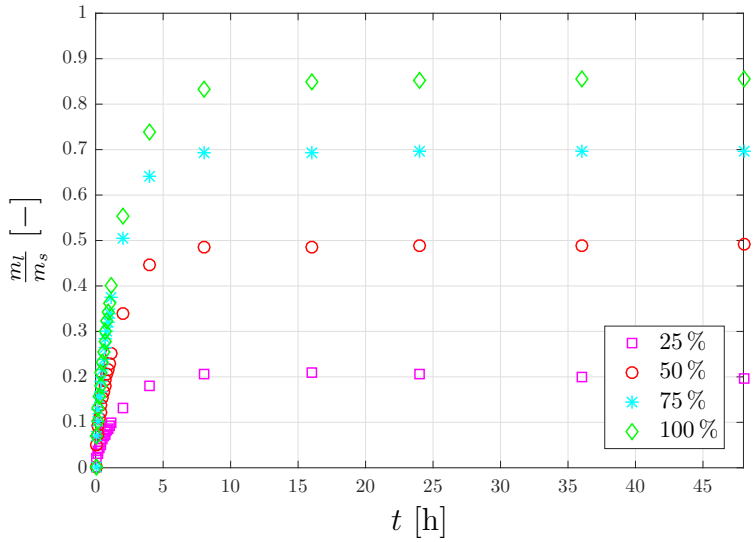


Abbildung 5.4. – Aufgenommene Masse bezogen auf die Ausgangsmasse des trocken Elastomers für verschiedene n-Oktan-Konzentrationen

Anhand dieser Darstellung kann für die weiteren Versuche direkt festgelegt werden, dass sich nach 24 Stunden ein Quellgleichgewicht einstellt.
Da sich die Masse des Elastomers m_s nicht ändert, entspricht die Massendifferenz $\Delta m = m - m_s$ der Masse des aufgenommenen n-Oktans m_l. Das Verhältnis der Massen entspricht auch dem Verhältnis der Partialdichten $\rho_{rel} := \frac{\rho_l}{\rho_s}$ der binären Mischung.
Das nach (5.1) berechnete Volumen V für das ungequollene Elastomer stimmt nach der kontinuumsmechanischen Materialmodellierung in Kapitel 4 mit dem Referenzvolumen überein. Zusätzlich lässt sich die Dichte des reinen Elastomers $\rho_s^0 = 1133\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ berechnen. Die auf die Referenzkonfiguration bezogene Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ berechnet sich aus den Versuchsdaten über

$$\bar{\rho}_l = \frac{m_l}{V}. \tag{5.2}$$

Bei der Untersuchung des Volumens einer Mischung ist stets die Frage nach dem Mischungsvolumen zu klären. Als Mischungsvolumen wird die Volumendifferenz zwischen dem Volumen der Mischung v und den Volumen der konstituierenden Reinstoffe bezeichnet. Dieses entsteht durch attraktive oder repulsive molekulare Wechselwirkungen, [10]:

$$V_{mix} = v - V_s - V_l = v - V - \frac{m_l}{\rho_l^0}. \tag{5.3}$$

Da für die erfassten Versuchsdaten kein Mischungsvolumen auflösbar ist, entspricht das zusätzliche Volumen des aufgequollenen Elastomers genau dem Volumen, das das im Elastomer befindliche Oktan auch als Reinstoff einnehmen würde. Als eine charakteristische Größe der Quellung ist in der Literatur der Quellgrad $q := \frac{v}{V}$ als Volumenverhältnis definiert, siehe beispielsweise [1]. In Bezug auf die kontinuumsmechanische Betrachtung

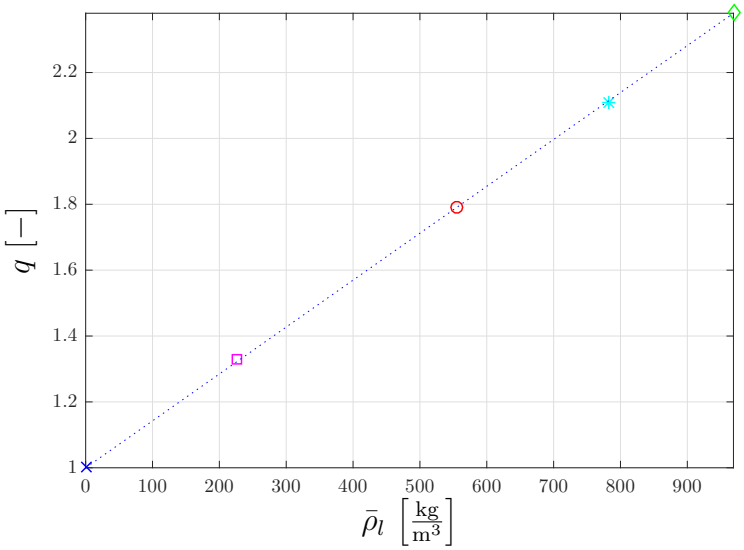


Abbildung 5.5. – Quellgrad bei verschiedene Fluiddichten

entspricht dieser gemäß (3.6) der Determinante des Deformationsgradienten J.
Die Gleichgewichtswerte der charakteristischen Größen werden in Tabelle 5.5 in Bezug zur n-Oktan-Konzentration c_A des Auslagerungsmediums gesetzt. Aus den ermittelten

c_A [%]	q^{eq} [−]	ρ_{rel}^{eq} [−]	$\bar{\rho}_l^{eq}$ $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
0	1	0	0
25	1,33	0.20	226,5
50	1,79	0,49	555,2
75	2,11	0,70	783,1
100	2,38	0.85	969,0

Tabelle 5.5. – Experimentell bestimmte Gleichgewichtswerte der Massendiffusion

Gleichgewichtswerten wird der Quellgrad in Abhängigkeit zur Fluiddichte gestellt. Abbildung 5.5 zeigt eine lineare Abhängigkeit der Größen, was den linearen Modellierungsansatz (4.102) motiviert. Der darin enthaltene Materialparameter lässt sich daraus zu $\beta = 1,4 \cdot 10^{-3}$ $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}}\right]$ identifizieren. Zur Identifizierung weiterer Materialparameter, die die diffuse Massenaufnahme charakterisieren, wird die Evolutionsgleichung (4.122) für den eindimensionalen Fall mit der Methode der finiten Differenzen in MATLAB® implementiert. Die so erstellte MATLAB®-Funktion enthält als Argumente die Materialparameter sowie die Zeit und die Höhe der Diffusionsprobe. Der Funktionswert beschreibt die über die Höhe gemittelte Fluiddichte. Die Mittlung ist essentiell, da der Versuchsaufbau ebenfalls keine lokale Auflösung, sondern globale Werte über die gesamte Probengeometrie liefert. Als chemisches Potential wird die aus dem Ansatz der freien Helmholtz'schen Energiedichte hergeleitete Form (4.136) verwendet. Unter Berücksichtigung der Annah-

me (4.121) fällt der Druckgradient heraus. Für die Funktion $\zeta(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)$ wird ein Ansatz gewählt, der unabhängig vom isochoren rechten Cauchy-Green-Deformationstensor ist und linear von der Partialdichte des Fluids abhängt:

$$\zeta = \frac{D}{\alpha}\,(1 + \nu\,\bar{\rho}_l)\,. \tag{5.4}$$

Die zu bestimmenden Materialparameter umfassen somit den Diffusionskoeffizienten D und den Einflussfaktor ν. Als Länge wird die Höhe der Diffusionsprobe $h = 2\,\mathrm{mm}$ verwendet. Der Parameter $\alpha = \frac{R\,\theta}{M_l}$ ist aus der idealen Gastheorie motiviert, vergleiche (3.44). An den Rändern sind Dirichlet-Randbedingungen mit der zur Konzentration des Auslagerungsmediums passenden Gleichgewichtspartialdichte des Fluids (siehe Tabelle 5.5) definiert. Die Anpassung an die Messergebnisse erfolgt durch den in MATLAB® bereitgestellten genetischen Optimierungsalgorithmus. Die Verläufe der vier Auslagerungskonzentrationen werden jeweils optimiert und die Werte für D und ν verglichen. Dabei ist auffällig, dass der Parameter ν in guter Näherung konstant gehalten werden kann und von Zahlenwert her dem Parameter β entspricht. Es sei darauf hingewiesen, dass der Parameter ν im Gegensatz zum Quellungskoeffizienten β eine dimensionslose Größe darstellt. Der Diffusionskoeffizient D wird ebenfalls konstant angenommen, indem der Mittelwert zwischen den vier Werten bestimmt wird. Der so erhaltene Diffusionskoeffizienten entspricht $D = 2,11 \cdot 10^{-8}\,\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}}$. In Abbildung 5.6 sind die Kurven für die zeitliche Entwicklung der Partialdichte des Fluids dargestellt. Verschiedene Literaturquellen legen nahe, eine Skalierung der Abszisse mit der Quadratwurzel der Zeit vorzunehmen. Bei idealer Diffusion nach dem zweiten Fick'schen Gesetz steigt die Konzentration beziehungsweise die partiale Fluiddichte in dieser Darstellung linear an. Aus der anfänglich linearen Steigung lässt sich der Diffusionskoeffizient berechnen, [7], [23]. Auch die durch das vorgeschlagene Materialmodell simulierten Kurven besitzen anfänglich eine lineare Steigung in der $\sqrt{t}$-Darstellung. Dahingegen verhalten sich die Messwerte anfangs leicht konvex. Dieses Verhalten kann durch eine Ansatz höherer Ordnung für die Funktion $\zeta(\hat{\mathbf{C}}, \bar{\rho}_l)$ sowie der Berücksichtigung des Drucks im chemischen Potential expliziter modelliert werden, [28], [29]. Da die Abweichungen in Abbildung 5.6 äußerst gering sind, lohnt es sich nicht, das Modell zu erweitern.

5.3.2. Gleichgewichtsspannung – Multihysteresen-Versuch

In der rheologischen Modellvorstellung der modifizierten Maxwell-Kette 3.3 wird zwischen einem zeitabhängigen und einem zeitunabhängigen Anteil der Spannungsantwort des Materials auf eine mechanische Deformation unterschieden. Ebenso findet sich dieser Ansatz in der Aufstellung der freien Helmholtz'schen Energiedichte 4.4. Zuerst gilt es also, die Materialparameter für den zeitunabhängigen Spannungsanteil zu identifizieren, um den in Kapitel 4.4.1 vorgeschlagenen Modellansatz anzupassen. Dem Modellansatz entsprechend sind die mechanischen Untersuchungen in diesem Kapitel dehnungsgesteuert durchgeführt.

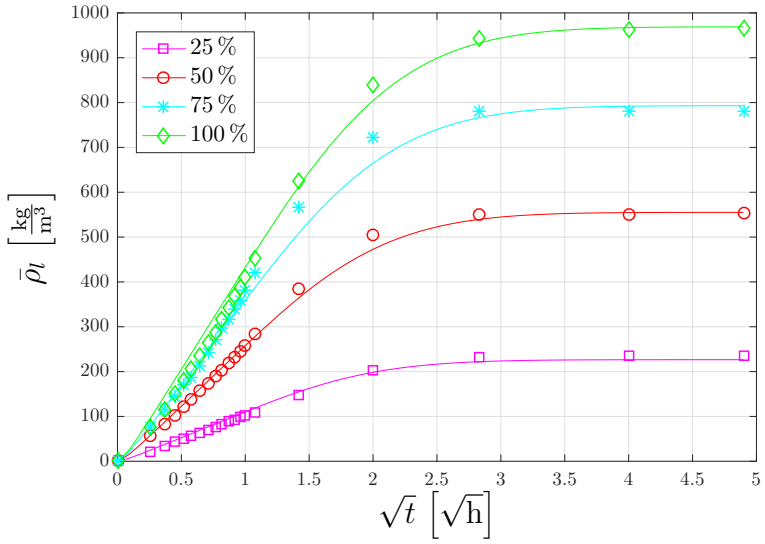


Abbildung 5.6. – Entwicklung der partialen Fluiddichte über die Wurzel der Zeit, Versuchsdaten mit angepasster Simulation

Als erstes liegen Standardversuche wie beispielsweise ein kontinuierlicher Zug-, Druck- oder Scherversuch auf der Hand, um die Spannungs-Dehnungs-Beziehung aufzunehmen. Diese mechanischen Prüfungen regen aber auch immer die viskosen Eigenschaften des Elastomers mit an. Um eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung für den Gleichgewichtsanteil zu messen, müsste die durch die Maschine vorgegebene Dehnungsrate gegen null gehen, was speziell bei großen Deformationen zu keinen vertretbaren Versuchszeiten führt. Eine weitere Methode, die viskosen Anteile in der experimentellen Betrachtung zu separieren, ist der Relaxationsversuch bei konstanter Dehnung. Während der Haltezeit relaxieren die Überspannungen (siehe folgendes Unterkapitel) gegen null, so dass sich die Gesamtspannung dem Gleichgewichtswert annähert. Da bei realer Versuchsdurchführung keine unendlich langen Haltezeiten zu realisieren sind, hängt die Genauigkeit dieser Methode in erster Linie von der Geduld des Betrachters ab. Sie ist also zur Bestimmung des Gleichgewichtsverhaltens in ähnlicher Weise nicht anwendbar wie die kontinuierliche Methode. Zusätzlich wird mit dem Relaxationsversuch lediglich ein Wert für die Gleichgewichtsspannung angenähert, sodass mehrere dieser Halteversuche bei unterschiedlichen Dehnungen durchzuführen sind.
Der Stufenversuch stellt eine weitere Methode dar. Dazu werden Dehnungsstufen beziehungsweise Streckungsstufe λ_i mit $i = 1 \ldots n$ nacheinander sprunghaft angefahren und für eine definierte Haltezeit, die deutlich geringer als die Haltezeit des Relaxationsversuchs ist, konstant gehalten. Nach der Haltezeit wird ohne Entlastung direkt die nächste Stufe angefahren. Die Sprunghöhe $\Delta\,\lambda$ aller Stufen ist gleich, so dass für den Belastungspfad $\lambda_{i+1} = \lambda_i + \Delta\,\lambda$ gilt. Nach der höchsten Streckungsstufe λ_n sind bei der Entlastung nochmals alle Streckungsstufen mit der entsprechenden Haltezeit pro Stufe zu durchlaufen. Man erhält ein Streckungs-Zeit-Diagramm mit dem Aussehen einer Stufenpyramide,

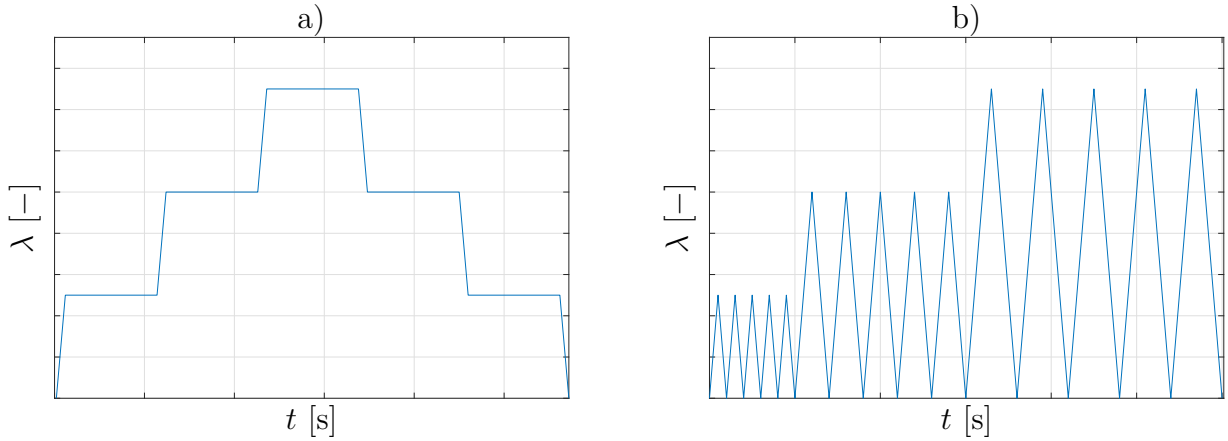


Abbildung 5.7. – Schematische Streckungs-Zeit-Diagramme: a) Stufenversuch; b) Multihysteresen-Versuch

siehe Abbildung 5.7 a). Pro Streckungsstufe werden zwei Relaxationskurven aufgenommen: die eine in der steigenden Flanke, die andere in der fallenden Flanke der Pyramide. Die Stufe der maximalen Streckung kann für die Auswertung nicht genutzt werden. Aus den zwei zur selben Streckung gehörenden Spannungskurven werden die Werte zum Ende der Haltezeit ausgewählt und gemittelt. Dieser Mittelwert wird als Gleichgewichtsspannung bei der entsprechenden Streckung angenommen. Es werden also $n-1$ Werte für die Gleichgewichtsspannung bei den entsprechenden Streckungen ermittelt. Um die Genauigkeit des Stufenversuches zu erhöhen muss die Haltezeit verlängert werden. Diese kann reduziert werden, indem, nach der Anfahrt einer Streckungsstufe und vor Beginn der Haltezeit, um die Streckungsstufe mit mehreren Zyklen dynamisch belastet beziehungsweise entlastet wird, [112].
Eine weitere Versuchsmöglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsspannung wird in der Arbeit von N. Diercks [30] vorgestellt: der Multihysteresen-Versuch. Ähnlich zum Stufenversuch werden dabei stufenweise maximale Dehnungen beziehungsweise Streckungen $\lambda_{max,i}$ mit $i = 1 \ldots n$ angefahren. Das Anfahren der Stufe erfolgt allerdings nicht sprunghaft mit anschließend konstant gehaltener Streckung, sondern in mehreren Zyklen mit einer verhältnismäßig geringen Streckungsrate $\dot{\lambda}$, siehe Abbildung 5.7 b). Der untere Umkehrpunkt eines jeden Zyklus sollte der kompletten Entlastung der Probe entsprechen. Da eine dehnungsgesteuerte Entlastung $\lambda_{min,i} = 1$ zum Ausknicken der Zugproben beziehungsweise zum Kontaktverlust zwischen Probe und Druckplatten beim Druckversuch führt, ist dieser Umkehrpunkt kraftgesteuert definiert, womit $\lambda_{min,i} \geq 1$ gilt. Die aufgenommenen Spannungs-Streckungs-Beziehungen sind Hysteresekurven. Durch den Mullins-Effekt reduziert sich die gemessene Spannung mit den ersten Zyklen, sodass die Hysteresekurven erst nach einer bestimmten Zyklenzahl deckungsgleich liegen. Demselben Prinzip unterliegt auch die in Kapitel 5.2.2 angesprochene Vorkonditionierung. Dementsprechend liegt es also nahe die Vorkonditionierung der Proben im Zuge des Multihysteresen-Versuchs durchzuführen. Die Vorversuche be-

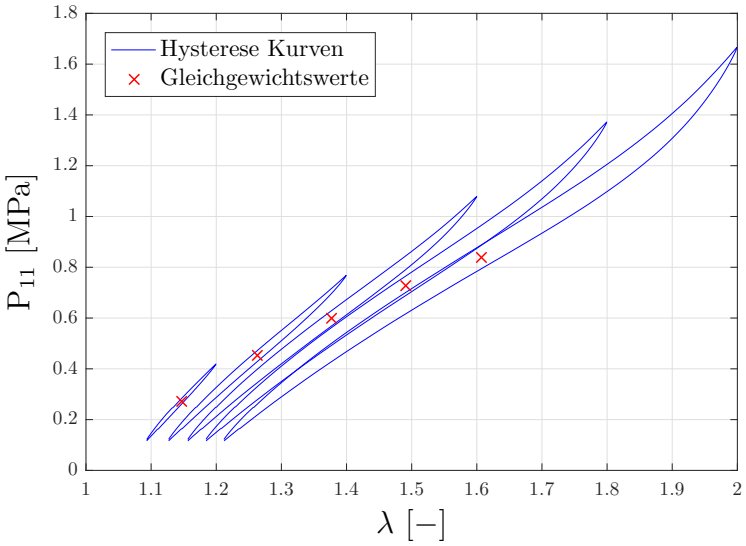


Abbildung 5.8. – Spannungshysterese aus Multihysteresen-Versuch mit ermittelten Gleichgewichtswerten

stätigen die Festlegung, dass nach zehn Zyklen eine stationäre Hysteresekurve für die Streckungsstufe vorliegt. Diese Kurve des zehnten Zyklus' wird schließlich für die Auswertung herangezogen. Pro Stufe wird die mittlere Streckung $\lambda_{eq,i} = \frac{1}{2}\left(\lambda_{max,i} - \lambda_{min,i}\right)$ bestimmt. Der Mittelwert aus den zu dieser Streckung gehörenden Spannungswerten entspricht dem zu ermittelnden Gleichgewichtswert. Grundsätzlich müsste die Probe um die mittlere Streckung unendlich lange zyklisch belastet werden, um zur stationären Hysteresekurve zu kommen. Die Erfahrung zeigt aber, dass relativ wenige Zyklen ausreichen. Für diese Arbeit wird der Multihysteresen-Versuch zur Anpassung des Ansatzes für den Gleichgewichtsanteil verwendet. Neben der deutlich kürzeren Versuchsdauer und dem Wegfall der Vorkonditionierung, im Vergleich zu den anderen vorgestellten Möglichkeiten, werden durch diese Versuchsführung vor allem Einflüsse der mechanischen Last auf das Quellgleichgewicht minimiert. Auf diesen Einfluss wird im Speziellen in den folgenden Unterkapiteln eingegangen.
Die Streckungsrate ist im Zug- und Druckbereich zu $\dot{\lambda} = 0.01\,\mathrm{s}^{-1}$ festgelegt. Im Zugversuch werden $n_Z = 10$ Stufen mit einer Zunahme von $\Delta\,\lambda_Z = 0.1$ aufgenommen, so dass $\lambda_{Z,max,n} = 2$ entspricht. Im Druckversuch werden $n_D = 8$ Stufen mit $\Delta\,\lambda_D = -0.05$ durchgeführt, was $\lambda_{D,max,n} = 0.6$ bedeutet. Die Kraftgrenze für den unteren Umkehrpunkt ist auf $F_Z = 1\,\mathrm{N}$ für den Zugversuch und $F_D = -5\,\mathrm{N}$ für den Druckversuch festgelegt. Die dargestellte Spannung errechnet sich aus der durch den Sensor gemessenen Kraft bezogen auf die Ausgangsfläche der Probe vor der mechanischen Prüfung. Die Spannung ist also vom ersten Piola-Kirchhoff-Typ. An dieser Stelle sein angemerkt, dass die geänderte Grundfläche einer in das Quellgleichgewicht gequollenen Probe berücksichtigt ist. Die Versuche werden bei den Gleichgewichtsfluiddichten $\bar{\rho}_l = \{0\,;\,226,5\,;\,555,2\,;\,969\}\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ durchgeführt. Um ein Schrumpfen beziehungsweise eine Fluidabgabe der Probe während

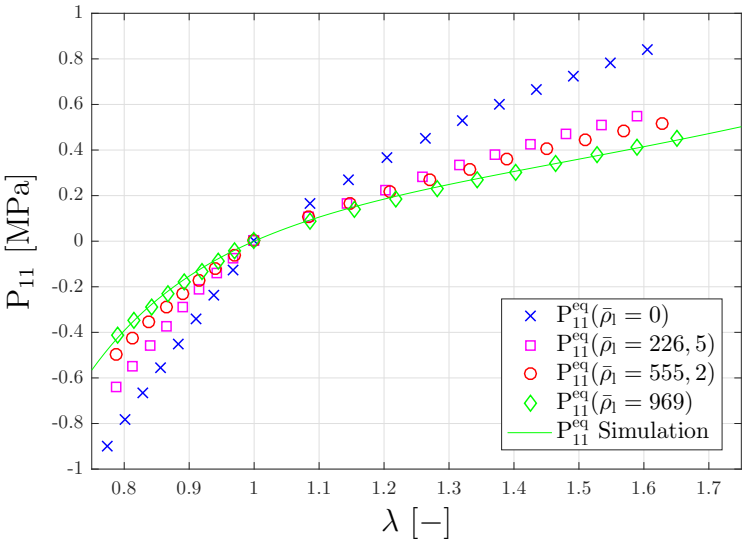


Abbildung 5.9. – Gleichgewichtsspannung aus Multihysteresen-Versuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten

der Versuchsdurchführung zu vermeiden, wird dieser Versuch im Fluid durchgeführt. Zu diesem Zweck wird der beschaffte Medienbehälter genutzt.
Beispielhaft sind in Abbildung 5.8 die aufgenommenen Hysteresekurven einer Zugprobe bei $\bar{\rho}_l = 0\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ dargestellt. Zum Zweck der Übersichtlichkeit wurde in dieser Darstellung jede zweite Kurve ausgeblendet. Die gekennzeichneten Punkte entsprechen den Gleichgewichtswerten, die aus der jeweiligen Hysteresekurve berechnet werden. Hier zeigt sich deutlich, dass zur Bestimmung eines Gleichgewichtswertes die maximale Streckung der Probe nahezu doppelt so hoch sein muss wie die Streckung zu der die Gleichgewichtsspannung gesucht ist. Speziell bei sehr großen Dehnungen verdeutlicht dies einen Nachteil der Methode. Die im Rahmen dieser Arbeit für den Modellwerkstoff NR FKM3 bei unterschiedlichen Fluiddichten gewonnenen Spannungs-Streckungs-Werte sind in Abbildung 5.9 zusammengefasst. Zum einen tritt das für Elastomere typische, hyperelastische Materialverhalten in der Spannungs-Streckungs-Beziehung zum Vorschein, zum anderen zeigt das Material mit steigendem Fluidgehalt einen deutlichen Abfall der Steifigkeit.
Zur Identifikation der Materialparameter muss die konstitutive Gleichung der Spannung (4.135) gelöst werden. Die aufgenommenen Spannungen sind vom ersten Piola-Kirchhoff-Typ. Als Bezugsfläche der Spannung dient die im unbelasteten Zustand gemessene, senkrecht zur Belastungsrichtung stehende Fläche. Somit ist der zweite Piola-Kirchhoff-Spannungstensor gemäß (4.86) in den ersten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor zur überführen. Für den reinen Gleichgewichtsanteil der Spannung dürfen keine viskosen Spannungsanteile einfließen; dies entspricht einem Wegfall der Steifigkeiten $c_1^i = 0$. Damit reduziert sich die Gleichung (4.135) mit (4.86) und (4.6) zum Anteil der Gleich-

gewichtsspannung

$$\begin{aligned}\mathbf{P} = &- p\, J^{\frac{2}{3}}\, \hat{\mathbf{F}}^{-T} + \\ &+ 2\, J^{-\frac{1}{3}}\, \hat{\mathbf{F}} \Big[\left(c_{10} + 2\, c_{20}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3\right)\right) \mathbf{I} + c_{01} \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\, \mathbf{I} - \hat{\mathbf{C}}\right) - \\ &\qquad - \frac{1}{3}\, \mathrm{tr} \left(\left(c_{10} + 2\, c_{20}\, \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3\right)\right) \hat{\mathbf{C}} + c_{01} \left(\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{C}}}\, \hat{\mathbf{C}} - \hat{\mathbf{C}}^2\right)\right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \Big] .\end{aligned} \tag{5.5}$$

Die Verschiebungsrandbedingung wird uniaxial in $\mathbf{e}_1$-Richtung aufgebracht. Durch die Wahl dieses Koordinatensystems liegt idealisiert ein Hauptachsenzustand vor. Folglich sind die Tensoren in (5.5) nur auf der Hauptdiagonalen besetzt. Das Elastomer verhält sich inkompressibel in Bezug auf die mechanische Last, weshalb sich die durch die Prüfmaschine aufgebrachte Verschiebung als isochore Streckung $\hat{\lambda}_1$ formulieren lässt. Aus der Zwangsbedingung (4.3) des isochoren Deformationsgradienten erhält man für die beiden Normalen zur Belastungsrichtung

$$\hat{\lambda}_2 = \hat{\lambda}_3 = \frac{1}{\sqrt{\hat{\lambda}_1}}. \tag{5.6}$$

Die Determinante J enthält nach (4.4) Streckungsanteile der Quellung. Bei der Untersuchung von ins Gleichgewicht gequollenen Proben muss J mit den im vorherigen Kapiteln bestimmten Werten für β und $\bar{\rho}_l^{eq}$ nach (4.102) berechnet werden. Die Normalenflächen zu den Richtungen $\mathbf{e}_2$ und $\mathbf{e}_3$ bezeichnen freie Ränder; es wird also keine Normalspannung eingebracht. Daraus ergibt sich die weitere Zwangsbedingung $\mathrm{P}_{22} = \mathrm{P}_{33} = 0\,\mathrm{MPa}$, mit der sich aus der komponentenweise Betrachtung der Gleichung (5.5) der hydrostatische Druck in Abhängigkeit der Streckung bestimmen lässt. Dieser Druck kann wiederum in die komponentenweise Auswertung nach der 11-Komponente eingesetzt werden. Die erhaltene Gleichung entspricht dem zur Parameterbestimmung aus den vorliegenden Versuchen notwendigen funktionalen Zusammenhang $\mathrm{P}_{11}\left(\hat{\lambda}_1, \bar{\rho}_l^{eq}, c_{10}, c_{20}, c_{01}\right)$.
Wie bereits in Kapitel 4.4.1 angesprochen, bestehen zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Parameter. Zum einen können die Materialparameter als Funktion der partialen Fluiddichte aufgestellt werden. Hierzu ergibt jede Kurve der Abbildung 5.9 einen Satz an Materialparametern und jeder einzelne Parameter wird als Funktion von $\bar{\rho}_l$ anschließend modelliert. Zum anderen kann die Differenz zwischen der Spannung des trockenen Materials zur Spannung des in 100 Prozent Oktan gequollenen Materials als Anteil der Überspannung und somit als Nichtgleichgewichtsanteil modelliert werden. Dieser Weg wird hier beschritten, sodass die Parameter zur Bestimmung der Gleichgewichtsspannung über die Spannungs-Streckungs-Kurve bei $\bar{\rho}_l = 969\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ angepasst werden. Hierzu wird in MATLAB® der Fit-Algorithmus mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Die in Abbildung 5.9 eingezeichnete Simulationskurve wurde mit den so ermittelten Materialparametern (vergleiche Tabelle 5.6) berechnet. Eine gute Übereinstimmung mit den Gleichgewichtswerten für das in 100 Prozent Oktan gequollene Material ist festzustellen.

c_{10}	$0,0420$	MPa
c_{20}	$0,0243$	MPa
c_{01}	$0,2350$	MPa

Tabelle 5.6. – Materialparameter zur Modellierung der Gleichgewichtsspannung

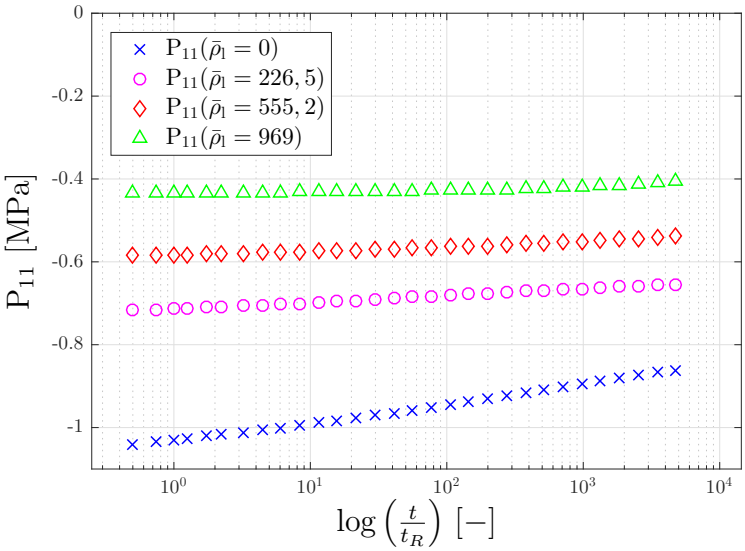


Abbildung 5.10. – Spannung aus Relaxationsversuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten mit $t_R = 1\,\mathrm{s}$

5.3.3. Überspannung – Relaxationsversuch

Als zweiter Versuch zur Untersuchung des mechanischen Verhaltens wird ein Relaxationsversuch durchgeführt. Die Streckung wird mit der maximalen Traversengeschwindigkeit von $50\,\frac{\mathrm{mm}}{\mathrm{s}}$ aufgebracht, was einer sprunghaften Belastung entsprechen soll. Anschließend wird die Streckung für die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten und der Spannungsverlauf über die Zeit gemessen. In dieser Arbeit werden Druckversuche mit $\hat{\lambda}_R = 0,8$ und einer Haltezeit von 4 Stunden durchgeführt. Typischerweise fällt die Druckspannung mit der Zeit exponentiell ab und nähert sich dem im vorigen Kapitel bestimmten Gleichgewichtswert an. Zur besseren Darstellung sind die Messergebnisse in halblogarithmischer Darstellung aufgetragen, siehe Abbildung 5.10. Für die trockene Probe kann ein linearer Spannungsabfall in dieser halblogarithmischen Darstellung beobachtet werden. Für die in 100 Prozent Oktan frei gequollenen Probe zeichnet sich anfangs eine marginale Relaxation ab, was dem annähernd horizontalen Spannungsverlauf entspricht. Bei höheren Zeitskalen setzt eine Spannungsabnahme ein. Dieser Effekt muss näher betrachtet werden. Die beiden anderen Versuche bei 25 und 50 Prozent Oktangehalt des Auslagerungsmediums, liegen mit ihrem Spannungsverlauf dazwischen. Anhand dieser Untersuchung lässt sich die Aussage treffen, dass die Viskosität mit der

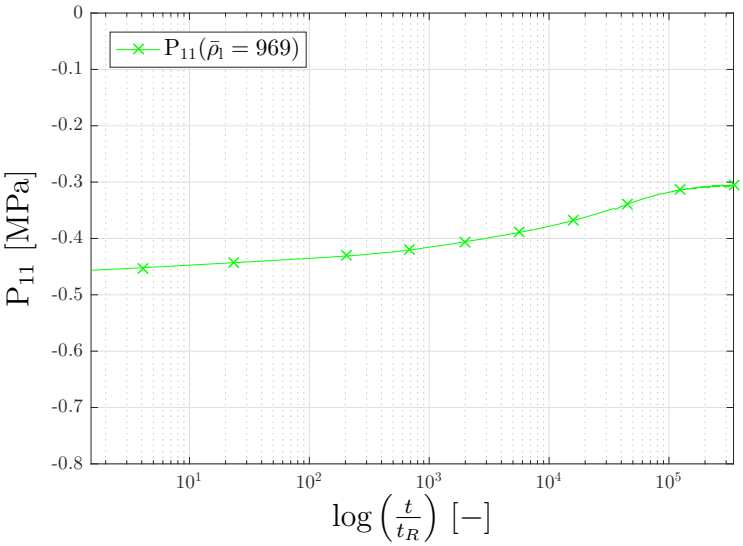


Abbildung 5.11. – Spannung aus Relaxationsversuch bei 96 Stunden Haltezeit, $t_R = 1\,\mathrm{s}$ und $\bar{\rho}_l^{eq} = 969\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$

Erhöhung des Fluidgehalts abnimmt. Um die verzögert einsetzende Relaxation bei 100 Prozent Oktan näher zu untersuchen, wird die Haltezeit auf 96 Stunden deutlich verlängert. Zusätzlich wird das Gesamtgewicht der Probe, die eine partiale Fluiddichte von $\bar{\rho}_l = 969\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ besitzt, vor der Belastung gemessen. Direkt nach der Belastung erfolgt wiederum eine Gewichtsmessung, was eine Massenabnahme von $\Delta\, m = 0.09\,\mathrm{g}$ zur frei gequollenen Probe ergibt. Durch die Belastung ist also Fluid aus dem Elastomer herausdiffundiert. Das Abfließen von Fluid aus dem Elastomer führt gleichzeitig zur volumetrischen Schrumpfung. In den vorhergehenden mechanischen Untersuchungen wurde von einer konstanten volumetrischen Deformation aufgrund des eingetretenen Quellgleichgewichtes ausgegangen. An dieser Stelle ist dieser Ansatz augenscheinlich nicht mehr möglich. Die zur Berechnung der aufgebrachten Streckung nötige Anfangslänge l_0 stellt die Länge der Probe vor der mechanischen Prüfung dar. In dieser Länge sind bereits die Dehnungen aufgrund der Quellung enthalten. Unter dieser Betrachtungsweise entspricht die volumetrische Streckung $\bar{\lambda}_{11} = 1$. Folglich ist die im Versuch aufgebrachte Streckung λ_{11} gleich der isochoren Streckung $\hat{\lambda}_{11}$. Bei der Schrumpfung reduziert sich nun der volumetrische Beitrag $\bar{\lambda}_{11} < 1$. Die aufgebrachte Streckung bleibt nach der Versuchsfestlegung konstant, wodurch der isochore Anteil $\hat{\lambda}_{11}$ ansteigt. Im Druckbereich führt dies zu einem Rückgang der Spannung. Die aufgezeichnete Spannungsrelaxation in Abbildung 5.11 ist dementsprechend nicht auf die viskosen Effekte zurückzuführen, sondern beschreibt vielmehr das Resultat aus der Kopplung des Quellgleichgewichtes mit der mechanischen Belastung. Diese ist im folgenden Unterkapitel näher zu untersuchen. Zudem sind charakterisierende Parameter zu identifizieren.
Zur Bestimmung der viskoelastischen Materialparameter wird die Gleichung (4.135) mit (4.86) als erste Piola-Kirchhoff-Spannung geschrieben und gemäß dem Vorgehen in Ka-

pitel 6.1.1 analytisch für die 11-Richtung gelöst. Zur Approximation des Spannungsverhaltens werden k innere Variablen benötigt. Die Anzahl an inneren Variablen entspricht in der Modellvorstellung der Anzahl von Maxwell-Elementen, aus denen die Kette besteht. Für jede innere Variablen muss eine Evolutionsgleichung vom Typ (4.131) mit jeweils anderen Materialparametern gelöst werden. Dies erfolgt durch die zeitliche Diskretisierung mittels impliziten Euler-Verfahrens, siehe Gleichung (6.1). Neben den drei bereits bestimmten Materialparametern der Grundelastizität (siehe Tabelle 5.6) enthält das Modell entsprechend der Anzahl von inneren Variablen weitere $2 \cdot k$ Materialparameter, eine Steifigkeit c_1^i und eine Viskosität η^i beziehungsweise Relaxationszeit τ^i pro Variable. Der Argumentation in Bezug auf die Abhängigkeit der Materialparameter von der Partialdichte des Fluids der Grundelastizität folgend, sind auch die Steifigkeiten für den Nichtgleichgewichtsanteil als unabhängig von der Fluiddichte festgelegt. Somit bleiben als Parameter zur Modellierung der Abhängigkeit von der Fluiddichte die Viskositäten η^i. An dieser Stelle sind nochmals die zwei Extremwerte von η^i zu nennen. Für ein sehr niederviskoses Verhalten $\eta^i \to 0\,\mathrm{MPa\ s}$ liefert das entsprechende Maxwell-Element keinen Beitrag; es ist offen. Das hochviskose Verhalten $\eta^i \to \infty\,\mathrm{MPa\ s}$ liefert keine Relaxation; das Maxwell-Element beziehungsweise der Dämpfer darin sperrt.
Im ersten Schritt wird die Anzahl der Maxwell-Elemente beziehungsweise der inneren Variablen festgelegt. Zur Anpassung stehen vier Relaxationskurven bei vier unterschiedlichen Fluiddichten zur Verfügung. Eine Relaxationskurve soll mit vier Maxwell-Elementen angepasst werden. Wird davon ausgegangen, dass nur diese vier Elemente bei der entsprechenden Fluiddichte wirksam sind – das heißt, die Elemente die zur Modellierung der anderen drei Kurven verwendet werden, sperren oder sind offen – würde dies zu 16 inneren Variablen führen. Die Betrachtung der Relaxationskurve in Abbildung 5.10 für die partiale Fluiddichte $\bar{\rho}_l = 969\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ löst keine nennenswerte viskoelastische Relaxation auf. Berücksichtigt man jedoch die kleiner skalierte Darstellung in Abbildung 5.11, zeichnet sich dennoch eine leichte Relaxation ab. Da dieser Effekt gemessen an den anderen Kurven deutlich geringer ist, wird das Verhalten dieser Kurve mit zwei inneren Variablen approximiert. Zusätzlich erfolgt die Festlegung, dass eine Überlappung um ein Element zur nächsten Konzentration festgeschrieben ist. Somit sind zur Beschreibung $k = 11$ Elemente notwendig, vergleiche Tabelle 5.7.
Beginnend mit dem trockenen Material werden die ersten $i = 1 \ldots 4$ Elemente genutzt. Die Viskositäten der Elemente $i = 5 \ldots 11$ sind um Größenordnungen höher gewählt, so dass diese Elemente sperren. Damit ist auch die Spannungsdifferenz zwischen der gemessenen Gleichgewichtsspannung des trockenen Materials und der modellierten Gleichgewichtsspannung abgedeckt. Dieser Anteil gehört modellierungstechnisch zum Nichtgleichgewicht, verhält sich jedoch aufgrund der Parameterauswahl im Betrachtungszeitraum wie ein Gleichgewichtsanteil. Mit steigendem Fluidgehalt reduziert sich das viskose Verhalten, aber auch der Gleichgewichtsanteil. Das bedeutet, dass die Maxwell-Elemente öffnen und keinen Spannungsbetrag liefern, sodass die Viskositäten mit steigendem Fluidgehalt abfallen. Grundsätzlich wäre als funktionaler Zusammenhang $\eta^i\left(\bar{\rho}_l\right)$ eine abklingende Exponentialfunktion denkbar. Wie oben angesprochen, laufen die Vis-

$\bar{\rho}_l^{eq}$	Maxwell-Elemente i										
0	**1**	**2**	**3**	**4**	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
0,20	~~1~~	~~2~~	~~3~~	**4**	**5**	**6**	**7**	⑧	⑨	⑩	⑪
0,49	~~1~~	~~2~~	~~3~~	~~4~~	~~5~~	~~6~~	**7**	**8**	**9**	**10**	⑪
0,85	~~1~~	~~2~~	~~3~~	~~4~~	~~5~~	~~6~~	~~7~~	~~8~~	~~9~~	**10**	**11**

Tabelle 5.7. – Verhalten der Maxwell-Elemente im Betrachtungszeitraum: ~~i~~ $\hat{=}$ geöffnet; $\textcircled{i}$ $\hat{=}$ gesperrt; **i** $\hat{=}$ wirksam

kositäten in Abhängigkeit der Fluiddichte zwischen den Grenzbereichen $\eta^i \to 0\,\mathrm{MPa\,s}$ und $\eta^i \to \infty\,\mathrm{MPa\,s}$. Speziell für die nummerische Umsetzung führen diese Grenzbereiche zu Konvergenzproblemen, wodurch die Anwendung der Exponentialfunktion nicht praktikabel ist. Vielmehr sind für beide Grenzen im Hinblick auf den Betrachtungszeitraum feste Werte anzugeben. Dieser Zeitraum lässt sich am anschaulichsten durch die Festlegung der maximalen und minimalen Relaxationszeiten $\tau^{max} = 10^{11}\,\mathrm{s}$ und $\tau^{min} = 10^{-4}\,\mathrm{s}$ festgelegen. Eine geeignete Funktion zur Abbildung der Abhängigkeit der Viskositäten von der Fluiddichte ist unter diesem Gesichtspunkt

$$\eta^i\left(\bar{\rho}_l\right) = \left(\frac{\tau^{max}}{2}\left(\tanh\left(-\kappa^i\left(\bar{\rho}_l - \bar{\rho}_\eta^i\right)\right) + 1\right) + \tau^{min}\right) c_1^i, \tag{5.7}$$

die einen S-Schlag zwischen den gegebenen Grenzen besitzt. Der Parameter $\kappa\eta^i$ gibt die Steigung der Flanke, der Parameter $\bar{\rho}_\eta^i$ den Wendepunkt des S-Schlags an.
Die Parameteridentifikation erfolgt in mehreren Schritten. Das Materialmodell ist hierzu in MATLAB® implementiert. Zur Anpassung der Materialparameter wird der durch die Software zur Verfügung gestellte, genetische Algorithmus verwendet. Als erstes sind die Steifigkeiten und Viskositäten der ersten vier Elemente für das trockene Elastomer zu bestimmen. Die restlichen sieben Elemente werden zu einem Element zusammengefasst, das in diesem Fall als sperrendes Element fungiert. Dazu ist die Relaxationszeit des Elementes auf τ^{max} festgesetzt. Die Anpassung der Relaxationskurve erfolgt also über neun freie Parameter. In einem zweiten Schritt werden die erhaltenen Steifigkeiten gerundet und in der folgenden Optimierungsschleife nicht mehr variiert. Diese erfolgt nunmehr über die vier freien Parameter der wirksamen Viskositäten. Unter Berücksichtigung der oben angesprochenen Überlappungsbereiche (siehe Tabelle 5.7) werden auf die gleiche Weise die Parameter der weiteren Maxwell-Elemente aus den verbliebenen drei Relaxationsversuchen bei erhöhtem Fluidgehalt angepasst. Als letzter Schritt erfolgt die Identifizierung der Parameter zur funktionalen Beschreibung jeder einzelnen Viskosität in Abhängigkeit der Fluiddichte über die Gleichung (5.7). Für jede der elf Viskositäten sind vier Werte bei unterschiedlicher Fluiddichte aus den Versuchen ermittelt worden. Über die in MATLAB® standardmäßig zur Verfügung gestellte Fit-Routine lassen sich die Parameter der Funktion (5.7) für jede Viskosität anpassen. Vereinfachend ist zusätzlich festgelegt, dass der Parameter $\kappa^i = 0.025\,\frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg}}$ entspricht. Somit erhält man einen freien Parameter zur Anpassung, siehe Tabelle 5.8. Die Viskositäten über die Fluiddichte

i	$\bar{\rho}_\eta^i \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	c_{10}^i [MPa]
1	$-431,9$	$0,050$
2	$-368,4$	$0,045$
3	$-303,5$	$0,040$
4	$-206,7$	$0,030$
5	$-138,1$	$0,025$
6	$-91,9$	$0,025$
7	$-43,9$	$0,025$
8	$114,8$	$0,025$
9	134.9	$0,025$
10	$182,5$	$0,025$
11	$417,2$	$0,025$

Tabelle 5.8. – Materialparameter zur Modellierung der Viskositäten in Abhängigkeit der Fluiddichte nach Gleichung (5.7)

sind in Abbildung 5.12 in halblogarithmischer Form dargestellt. Darin wird ersichtlich, dass der freie Parameter einem Verschiebungsparameter entspricht.
Die Relaxationskurven aus den Experimenten und die der Simulation des angepassten eindimensionalen Materialmodells sind in Abbildung 5.13 zusammengefasst. Speziell in Bezug auf das Langzeitverhalten zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen der Kurve bei $\rho_l = 555,2\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ liegt noch im akzeptablen Rahmen.

5.3.4. Zug-/Druckhalteversuch

Der Zug- beziehungsweise Druckhalteversuch beschreibt eine Kombination aus uniaxialer Zug- beziehungsweise Druckbelastung mit vorhergehender und nachfolgender gravimetrischer Vermessung. Durch diesen Aufbau soll die Abhängigkeit des Quellgleichgewichtes von der mechanischen Beanspruchung untersucht werden. Die Zug- beziehungsweise Druckproben sind in Oktan ausgelagert, sodass sie frei quellen und das Quellgleichgewicht für die entsprechende Oktankonzentration des Auslagerungsmediums annehmen. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts werden die Proben mit dem Versuchsaufbau 5.1.2 gravimetrisch vermessen. Anschließend werden die Proben mit einer konstante Zug- beziehungsweise Druckspannung beansprucht. Während der Belastung ist die Probe von demselben Medium umgeben, in dem sie auch zuvor ausgelagert wurde. Aufgrund der Kontaktflächen zur Krafteinleitung steht beim Druckversuch für den Diffusionsvorgang nun eine geringere Oberfläche als bei der freien Quellung zur Verfügung. Dies führt zu einer Verdreifachung der Haltezeit beim Druckversuch, bis sich wiederum ein Quellgleichgewicht einstellt. Nach der für den Versuch identifizierten Haltezeit wird die Probe entlastet und sofort nochmals gravimetrisch vermessen. Eine Gewichtsänderung ist also auf die mechanische Last zurückzuführen. Grundüberlegung hierzu ist die im

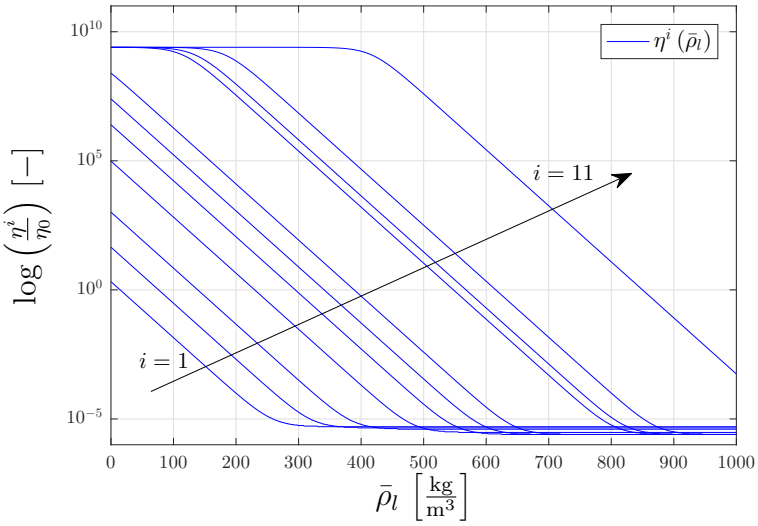


Abbildung 5.12. – Abfall der Viskositäten mit steigender Fluiddichte, $\eta_0 = 1\,\mathrm{MPa\ s}$

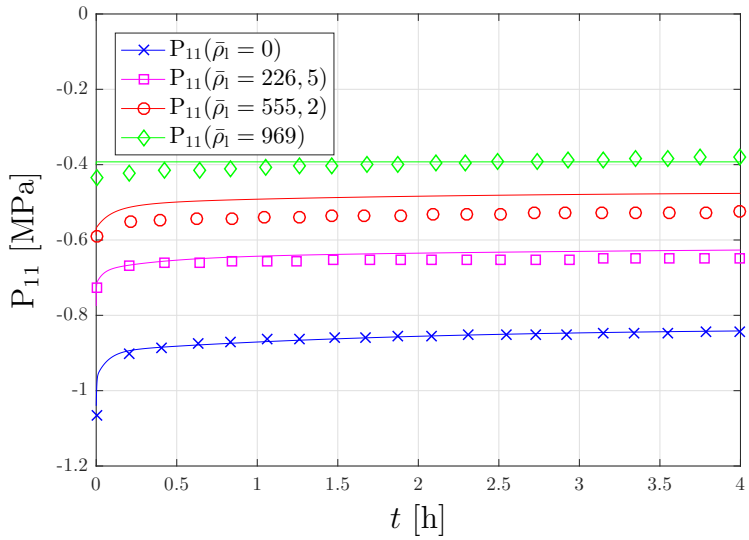


Abbildung 5.13. – Spannung aus Relaxationsversuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten, verglichen mit Simulation nach Parameteridentifikation

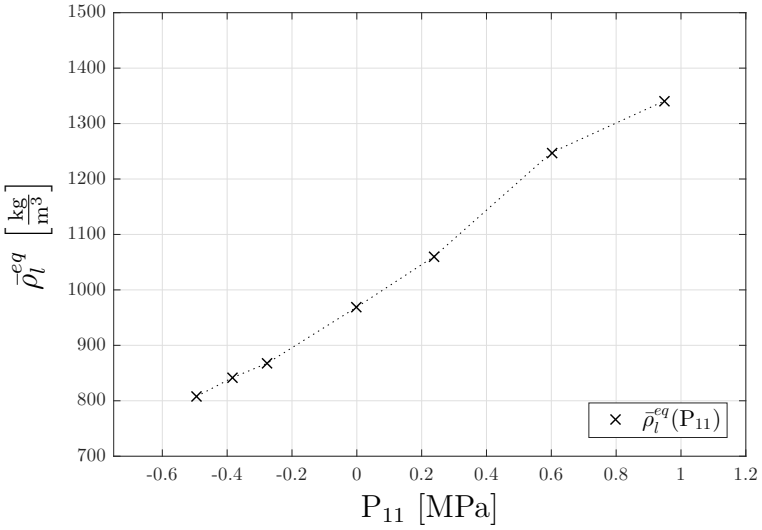


Abbildung 5.14. – Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsfluiddichte für NR in reinem Oktan unter uniaxialen Lasten

vorherigen Unterkapitel 5.3.3 verifizierte Annahme, dass sich die Auf- beziehungsweise Abgabe von Fluid im Vergleich zur sich ändernden äußeren mechanischen Last träge verhält. Infolgedessen kann davon ausgegangen werden, dass die Masse der sofort nach Entlastung vermessenen Probe auch der Masse der Probe unter Last entspricht. Da diese geklemmten Bereiche der Probe durch die Einspannung beim Zugversuch eine Druckbelastung erfahren und dies das Ergebnis gravierend beeinflussen würde, werden die Enden nach der Belastung abgeschnitten, sodass nur der homogene Zugbereich des S3a-Stabes gravimetrisch vermessen wird. Im Anschluss wird dieser Probenteil unbelastet in das Auslagerungsmedium gelegt und nach einer weiteren Haltezeit nochmals vermessen. In diesem Fall wird das reversible Quell- beziehungsweise Schrumpfungsverhalten des NR FKM3 in Oktan ausgenutzt. Die Zulässigkeit dieses Vorgehens bestätigte sich in verschiedenen Probemessungen.
Zur effektiven Ausnutzung der vorhandenen Versuchsanlagen kommt bei dieser Versuchsdurchführung eine eigens aufgebaute Zug-Druck-Anlage zum Einsatz. Die Belastung wird durch aufgelegte oder angehängte Gewichte aufgebracht. Entsprechend der wirksamen Fläche können für die frei ins Gleichgewicht gequollenen S3a-Zug- beziehungsweise Druckproben die Spannungen berechnet werden. Als Ergebnis erhält man den Verlauf der partialen Gleichgewichtsdichte des Fluids in Abhängigkeit der ersten Piola-Kirchhoff-Spannung in Belastungsrichtung, siehe Abbildung 5.14. Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigt sich deutlich, dass die Probe unter Druck im Vergleich zum unbelasteten Fall Fluid abgibt. Für eine Zugbelastung nimmt die Probe zusätzliches Fluid auf. Dieses Verhalten entspricht der Modellvorstellung, die durch das rheologische Quellungsmodell 3.4 veranschaulicht wird.
Das chemische Potential des Fluids im Elastomer hängt nach dem Modellierungsansatz

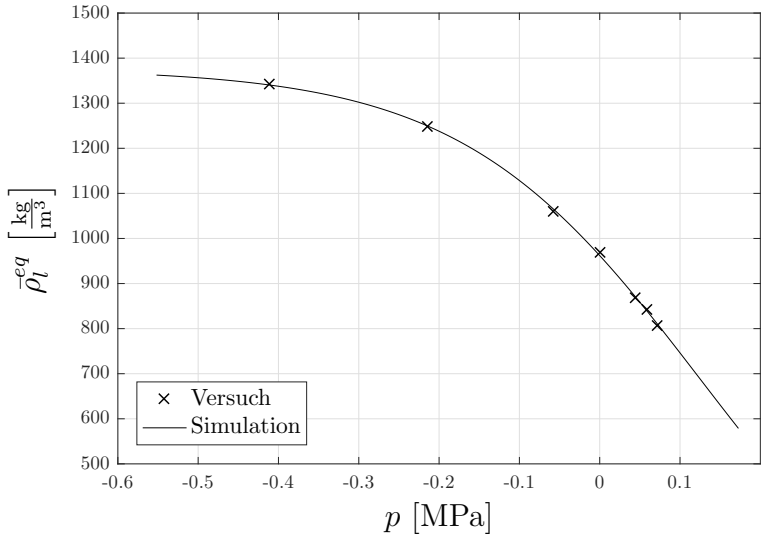


Abbildung 5.15. – Abhängigkeit der Gleichgewichtsfluiddichte vom Druck p, Anpassung der experimentellen Daten

(4.136) nicht von der tensoriellen Größe des Spannungstensors, sondern vom skalaren Wert des Drucks ab. Im Gegensatz zur Spannung entsprechen positive Werte von p einer Druckbelastung. Somit erhöht eine Drucklast beziehungsweise verringert eine Zuglast das chemische Potential im Elastomer bei konstanter partialer Fluiddichte. Die in Abbildung 5.14 dargestellte Abhängigkeit lässt sich in die Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsdichte vom skalaren Druck umrechnen, vergleiche Abbildung 5.15.
Die zeitliche Änderung der partialen Fluiddichte berechnet sich aus der Differentialgleichung (4.122). Mit der Annahme (4.121) ist diese unabhängig vom Druck. Die Differentialgleichung reduziert sich somit zu einer parabolischen Differentialgleichung zweiter Ordnung, zu deren Lösung eine Anfangsbedingung, sowie Randbedingungen erforderlich sind. Wird (4.136) in (4.122) eingesetzt, so ist leicht zuerkennen, dass keine zeitliche Änderung der partialen Fluiddichte auftritt, wenn

$$\bar{\rho}_l = \bar{\rho}_l^{BC} \tag{5.8}$$

gilt. Die starke Randbedingung (Dirichlet-Randbedingung) ρ_l^{BC} gibt also die partiale Gleichgewichtsfluiddichte $\bar{\rho}_l^{eq}$ vor. Um die Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsfluiddichte vom Druck und der Umgebungskonzentration zu modellieren, ist ein empirischer Ansatz für die funktionale Abhängigkeit $\bar{\rho}_l^{eq}\left(c_A, p\right)$ gewählt:

$$\bar{\rho}_l^{eq}\left(c_A, p\right) = c_A \, \frac{\tilde{\rho}_1}{2} \left(\tanh\left(-\frac{p - p_3}{p_2} \right) + 1 \right). \tag{5.9}$$

Die Sinnhaftigkeit dieses Ansatzes erschließt sich aus der Grenzbetrachtung. Bei unendlich hoher Druckbelastung würde das Elastomer kein Fluid aufnehmen. Unter hohem

$\tilde{\rho}_1 =$	$1376,7$	$\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$
$p_2 =$	$0,297$	MPa
$p_3 =$	$0,125$	MPa

Tabelle 5.9. – Angepasste Materialparameter zur Modellierung von $\bar{\rho}_l^{BC}(c_A, p)$ über den funktionalen Zusammenhang (5.9)

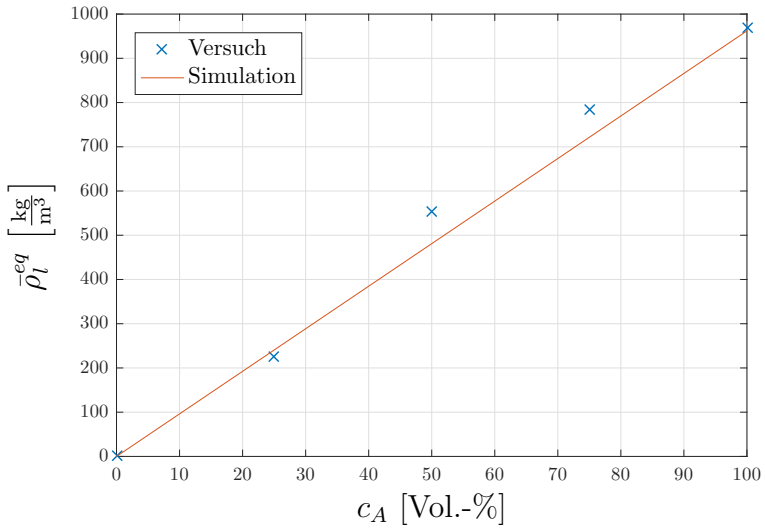


Abbildung 5.16. – Abhängigkeit der Gleichgewichtsfluiddichte vom Fluidgehalt der Umgebung

Zug wird die Fluidaufnahme der Probe mit dem Erreichen der Streckgrenze beendet. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsfluiddichte von der Umgebungskonzentration c_A, vergleiche Tabelle 5.5. In Abbildung 5.16 ist diese Gleichgewichtsdichte über den Oktangehalt in Volumenprozent aufgetragen. Der Verlauf lässt die lineare Approximierung zu.
Die Anpassung der benötigten Parameter aus den Versuchsdaten erfolgt über den von MATLAB® zur Verfügung gestellten Fit-Algorithmus. Als Optimierungsalgorithmus ist die Methode der kleinsten Quadrate ausgewählt. Damit lassen sich die in Tabelle 5.9 zusammengefassten Materialparameter bestimmen.
Nunmehr sind alle für die Untersuchungen in dieser Arbeit erforderlichen Materialparameter bestimmt. Diese können zur weiteren Diskussion in das eindimensionale beziehungsweise auch in das dreidimensionale Materialmodell eingesetzt werden.

6. Simulation und Anwendung des Modells

Dieses Kapitel umfasst die Implementierung und Anwendung des vorgestellten Modells. Anhand von Beispielrechnungen – sowohl eindimensional als auch dreidimensional – soll dabei die Plausibilität der erhaltenen Ergebnisse diskutiert und bewertet werden. Als Software zur numerischen Lösung steht für die eindimensionale Betrachtung MATLAB® zur Verfügung. Die dreidimensionale Implementierung erfolgt in der Finiten-Elemente-Software COMSOL Multiphysics®. Die Theorie der finiten Elemente begründet ein eigenes Forschungsfeld. Eine tiefere Einführung in diese Theorie ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit, weshalb an dieser Stelle eine Auswahl zur tieferen Einarbeitung über die Grundlagenwerke von O. C. Zienkiewicz [138] und zur nichtlinearen Problemstellung von P. Wriggers [134] und M. A. Crisfield [24] gegeben sei. Weiterführend sind die Werke [4], [5], [12], [27], [53], [137] empfehlenswert.

6.1. Implementierung des Materialmodells

6.1.1. Eindimensionale Modellierung, Finite-Differenzen-Verfahren

Die Implementierung der Spannungs-Dehnungs-Beziehung beziehungsweise Spannungs-Streckungs-Beziehung lässt sich im eindimensionalen Fall mittels geschickter Wahl der Randbedingungen verhältnismäßig einfach umsetzten. Dazu wird die konstitutive Beziehung (4.135) komponentenweise betrachtet. Zusätzlich ist diese über (4.86) als erste Piola-Kirchhoff-Spannung dargestellt. Es wird vorausgesetzt, dass ein Hauptachsenzustand vorliegt und darüber hinaus die Spannungskomponenten in $\mathbf{e}_2$- und $\mathbf{e}_3$-Richtung verschwinden. Es liegt also eine uniaxiale Belastung in $\mathbf{e}_1$-Richtung vor. Hinzu kommt die geometrische Randbedingung der inkompressiblen Betrachtungsweise bezüglich der mechanischen Last. Dadurch hängt die isochore Querkontraktion in $\mathbf{e}_2$- und $\mathbf{e}_3$-Richtung ausschließlich von der isochoren Streckung in $\mathbf{e}_1$-Richtung ab. Parallel muss pro Maxwell-Element eine Evolutionsgleichung (4.131) gelöst werden. Auf diese Gleichung wird das implizite Euler-Verfahren zur zeitlichen Diskretisierung angewendet:

$$\hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_{n+1}) = \frac{4\,\Delta t}{\tau^i(\bar{\rho}_l)} \left[\hat{\mathbf{C}}(t_{n+1}) - \frac{1}{3} \left(\mathrm{tr} \left(\hat{\mathbf{C}}^{-1,i}_{in}(t_{n+1}) \cdot \hat{\mathbf{C}}(t_{n+1}) \right) \hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_{n+1}) \right) \right] + \hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_n). \tag{6.1}$$

Die Zeitschrittweite wird über Δt beschrieben. Diese implizit aufgestellte Zeitdiskretisierung lässt sich durch das Vorgehen nach A. V. Shutov [115] explizit lösen, was eine deutliche Reduzierung der Rechenzeit zur Folge hat. Damit reduziert sich die Gleichung (6.1) zu

$$\hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_{n+1}) = \det\left(\hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_n) + \frac{4\,\Delta t}{\tau^i(\bar{\rho}_l)}\hat{\mathbf{C}}(t_{n+1})\right)^{-\frac{1}{3}}\left[\hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_n) + \frac{4\,\Delta t}{\tau^i(\bar{\rho}_l)}\hat{\mathbf{C}}(t_{n+1})\right]. \tag{6.2}$$

Der funktionale Zusammenhang zwischen Viskosität und Fluiddichte (5.7) wird in der Relaxationszeit τ^i berücksichtigt. Somit kann mit dem bis dahin implementierten Modell das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Materials bei konstanter partialer Fluiddichte simuliert werden.
Zur Berechnung der zeitlichen Entwicklung der Fluiddichte muss die Diffusionsgleichung gelöst werden. Dies erfolgt im eindimensionalen Fall unter Anwendung des Verfahrens der finiten Differenzen. Während bis jetzt lediglich eine Diskretisierung in der Zeit notwendig war, wird nun auch die geometrische Ausdehnung L_0 des Probekörpers benötigt. Die Diffusionsgleichung (4.122) schreibt sich in eindimensionaler Betrachtung unter Berücksichtigung von (5.4) sowie der Tatsache, dass der Zahlenwert von ν dem von β entspricht, als

$$\frac{\mathrm{d}\,\bar{\rho}_l}{\mathrm{d}\,t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,X_1}\left(\frac{D}{\alpha}\,(1+\nu\,\bar{\rho}_l)\,\frac{\mathrm{d}\,\mu_l}{\mathrm{d}\,X_1}\right). \tag{6.3}$$

Mit der konstitutiven Beziehung für das chemische Potential des Fluids (4.136) und der Annahme, dass der Druck p nicht vom Ort abhängt, bleibt die Fluiddichte als einzige orts- und zeitabhängige Variable. Somit enthält die Gleichung (6.3) Differentiale erster und zweiter Ordnung im Raum und eines erster Ordnung in der Zeit. Die Diskretisierung der Differentiale im Raum wird mittels zentraler Differenz und in der Zeit mittels vorwärts Differenz ausgeführt. Zur Lösung werden zum einen eine Anfangsbedingung $\bar{\rho}_l(X_1, t=0) = \bar{\rho}^0_l$ und zum anderen geometrische Randbedingungen benötigt. In diesem Fall wird für $\bar{\rho}_l(X_1 = 0 \wedge X_1 = L_0, t) = \bar{\rho}^{BC}_l$ eine Dirichlet-Randbedingung gewählt. Wie in Kapitel 5.3.4 dargelegt, wird zur Kopplung der partialen Gleichgewichtsfluiddichte mit der mechanischen Last der Ansatz (5.9) verwendet. Somit ist die Randbedingung in Abhängigkeit zur Umgebungskonzentration und zum Druck gesetzt.

6.1.2. Dreidimensionale Modellierung, Finite-Elemente-Methode

Die Grundlage zur Lösung der Differentialgleichungen durch die Finite-Elemente-Methode bildet die Variationsrechnung. Den Ausgangspunkt hierfür bildet die Lösung der Impulsbilanz (4.39). Der linke Teil der Gleichung beschreibt die Impulsänderung aufgrund des eindiffundierenden Fluids. Diese ist als ungerichtet und vernachlässigbar klein angenommen. Man erhält mit (4.86) und (4.82) die quasi-statische Impulsbilanz für das Gemisch in lokaler Form und in Bezug auf die Referenzkonfiguration

$$\mathrm{Div}(\mathbf{P}) = \mathbf{0}. \tag{6.4}$$

Dieser Ausdruck wird nach dem Prinzip der virtuellen Verschiebungen mit einer Testfunktion der primären Variablen – also dem Verschiebungsvektor $\delta\mathbf{u}$ – multipliziert und partiell integriert:

$$\begin{aligned}
\int_V \mathrm{Div}(\mathbf{P}) \cdot \delta\mathbf{u}\,\mathrm{d}V &= 0 \\
\int_V \mathrm{Div}(\mathbf{P}^T \cdot \delta\mathbf{u}) - \mathbf{P} : \mathrm{Grad}(\delta\mathbf{u})\,\mathrm{d}V &= 0 \\
\int_V \mathbf{P} : \mathrm{Grad}(\delta\mathbf{u})\,\mathrm{d}V &= \int_A \left(\mathbf{P}^T \cdot \delta\mathbf{u}\right) \cdot \mathbf{n}_R\,\mathrm{d}A \\
\int_V \mathbf{P} : \mathrm{Grad}(\delta\mathbf{u})\,\mathrm{d}V &= \int_A \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta\mathbf{u}\,\mathrm{d}A.
\end{aligned} \tag{6.5}$$

Der Vektor $\bar{\mathbf{t}}$ sei der Spannungsvektor in Bezug zur Referenzkonfiguration. Den Ausführungen in [134] und [53] folgend, lässt sich diese schwache Form der Impulsbilanz durch den zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor nach einigen Rechenschritten weiter umformen, so dass

$$\int_V \bar{\mathbf{T}} : \delta\mathbf{E}\,\mathrm{d}V = \int_A \bar{\mathbf{t}} \cdot \delta\mathbf{u}\,\mathrm{d}V \tag{6.6}$$

mit den virtuellen Green-Lagrange'schen-Verzerrungen $\delta\mathbf{E}$ gilt. Der Bezug auf die Referenzkonfiguration ist als *Total-Lagrange-Formulierung* bekannt. Dieser Formulierung bedarf es auch zur Implementierung in COMSOL Multiphysics®. Im Gegensatz hierzu steht die *Updated-Lagrange-Formulierung*, bei der nach jedem Zeitschritt die aktuelle Konfiguration als neue Referenz herangezogen wird, [24].
Zusätzlich muss die geometrische Randbedingung der mechanischen Inkompressibilität umgesetzt werden. Hierzu wird ein gemischtes Variationsprinzip angewendet, siehe beispielsweise [47], [53]. Ausgangspunkt ist die volumetrisch isochore Zerlegung des Deformationsgradienten. Die Determinante des volumetrischen Deformationsgradienten ist in [47] als zusätzliche Feldvariable bezeichnet. In dieser Arbeit ist diese Variable durch die Materialgleichung (4.102) unter Berücksichtigung von (4.4) festgelegt. Der volumetrische Anteil ist über die konstitutive Beziehung des zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensors (4.135) in (6.6) enthalten. Es fehlt die schwache Formulierung der Nebenbedingung

$$\int_V (1 + \beta\,\bar{\rho}_l - J)\,\delta p\,\mathrm{d}V. \tag{6.7}$$

Diese Nebenbedingung lässt also lediglich Volumendehnungen aufgrund einer sich ändernden Fluiddichte zu, was der mechanischen Inkompressibilität entspricht. An dieser Stelle ist der Hinweis in [53] zu beachten, wonach diese Formulierung nicht den Zwang der Inkompressibilität enthält, sondern durch Entkopplung der Volumendehnung vom Deformationsverhalten einen zusätzlichen Freiheitsgrad in der numerischen Umsetzung schafft.
Die Diffusionsgleichung (4.122) lässt sich in COMSOL Multiphysics® direkt über eine Eingabemaske für partielle Differentialgleichungen, der so genannten *Coefficient Form*

PDE, einpflegen. Die Überführung dieser Differentialgleichungen in die schwache Form erfolgt durch die Software standardisiert.
Die Evolutionsgleichungen (4.131) zur Darstellung der viskosen Eigenschaften könnten ebenfalls über eine Eingabemaske als gewöhnliche Differentialgleichungen angelegt werden. Allerdings zeigte sich in der Umsetzung, dass diese Eingabe durch das Programm in eine schwache Form überführt wird. Somit können die Evolutionsgleichungen direkt als schwache Formen implementiert werden:

$$\int_V \dot{\hat{\mathbf{C}}}^i_{in} - \frac{4}{\tau_i}\left(\hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3}\,\mathrm{tr}\left(\hat{\mathbf{C}} : \hat{\mathbf{C}}^{-1,i}_{in}\right)\hat{\mathbf{C}}^i_{in}\right)\delta\hat{\mathbf{C}}^i_{in}\mathrm{d}V = 0 \tag{6.8}$$

Während zur Lösung der Impulsbilanz und Diffusionsgleichung Anfangs- und Randbedingungen benötigt werden, genügt die Festlegung einer Anfangsbedingung für die inneren Variablen. Diesbezüglich ist festgelegt

$$\hat{\mathbf{C}}^i_{in}(t_0) = \mathbf{I}. \tag{6.9}$$

Das Verschiebungsfeld $\mathbf{u}$ als primäre Variable der Impulsbilanz ist an der Oberfläche des modellierten Körpers über Dirichlet- oder Neumann-Randbedingungen festgelegt. Die Vereinigung aller Dirichlet- und Neumann-Randbedingungen ergibt die Oberfläche des modellierten Körpers, während die Schnittmenge der Nullmenge entsprechen muss. Dirichlet-Randbedingungen werden als starke Formulierung der Randbedingung bezeichnet, da sie die Verschiebung explizit festlegen. Neumann-Randbedingungen entsprechen in diesem Fall den auf die Oberfläche wirkenden Spannungen beziehungsweise den wirkenden Kräfte. Sie werden auch als schwach formulierte Randbedingungen bezeichnet, da die Verschiebung durch die Erfüllung der rechten Seite in (6.6) berechnet wird. Das Feld der Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ stellt die abhängige Variable der Diffusionsgleichung dar. Die Dirichlet-Randbedingung hierfür wird über die Gleichung (5.9) bestimmt. Sie verknüpft die starke Formulierung der partialen Gleichgewichtsfluiddichte mit dem hydrostatischen Druck und der Fluidkonzentration der Umgebung. Als Neumann-Randbedingung ist in diesem Fall der Fluidstrom über die Oberfläche zu nennen. In der experimentellen Untersuchung ist diese Größe allerdings schlecht zugänglich, weshalb sie auch in der Simulation eine untergeordnete Rolle spielt.

6.2. Validierungsrechnung

Die Validierungsrechnung stellt eine Überprüfung des implementierten Materialmodells dar. Sie sei in zwei Abschnitte untergliedert. Im ersten Abschnitt werden die Versuche simuliert, die zur Parameterbestimmung genutzt wurden. Da die Parameter über das MATLAB®-Modell angepasst wurden, kann hiermit die Anwendbarkeit beziehungsweise die Umsetzung des Modells in der FEM kontrolliert werden. Der zweite Schritt umfasst die Berechnung von Versuchen, deren Ergebnisse nicht zur Parameteridentifizierung herangezogen wurden. Auch hier sollte die Berechnung gute Übereinstimmungen liefern, um das Modell zu validieren.

6.2.1. Uniaxiale Druckversuche

Zur Überprüfung der Implementierung können vier verschiedene Berechnungen diskutiert werden. Zum einen gibt es die eindimensionale Berechnung, anhand derer die Anpassung erfolgte und die Ergebnisse der Simulation bereits in den Abbildungen 5.9 und 5.13 den Versuchsdaten gegenübergestellt sind. Zum anderen wird die zweidimensionale Berechnung einer quadratischen Probe durchgeführt. Hierbei ist nochmals zwischen der Umsetzung nach dem *ebenen Spannungszustand* (ESZ) und dem *ebenen Verzerrungszustand* (EVZ) zu unterscheiden. Die vierte Simulation umfasst die dreidimensionale Anwendung, wobei als Probengeometrie ein Würfel herangezogen wird.
Zur ersten Diskussion der mechanischen Versuche ist die Fluidkonzentration der Umgebung als konstant über die gesamte Oberfläche gesetzt. Anfangsbedingung für das Feld der partialen Fluiddichte ist der entsprechende Gleichgewichtswert für freies Quellen zur entsprechenden Umgebungskonzentration. Die Berechnung beginnt also mit einer frei ins Gleichgewicht gequollenen Probe. Die Belastung ist uniaxial über eine Verschiebungsrandbedingung aufgebracht. Die anderen Ränder sind spannungsfrei: das bedeutet, sie besitzen eine Neumann-Randbedingung.
Zum Vergleich der Gleichgewichtsspannungen werden die viskosen Effekte in der Simulation ausgeblendet. Die Berechnungsergebnisse werden für einen uniaxialen Zugversuch bis $\lambda = 1,6$ in Abbildung 6.1 gegenübergestellt. Da die simulierten Kurven für 1d, 2d ESZ und 3d deckungsgleich sind, kann auf eine korrekte Implementierung des Modells geschlossen werden. Die Simulation des ebenen Verzerrungszustands liefert eine Abweichung, was der Erwartung entspricht, da der durchgeführte Versuch Spannungsfreiheit in den nicht belasteten Raumrichtungen besitzt. Beim ebenen Verzerrungszustand ist keine Verschiebung in der dritten Raumrichtung möglich, wodurch eine Spannung in dieser Richtung induziert ist. Die erhöhte Spannung ist also für den ESV zu erwarten. Im Folgenden wird auf die Simulation des ebenen Verzerrungszustands verzichtet.
Zur Modellierung der Relaxationsversuche wird in COMSOL Multiphysics® die Verschiebung über eine Rampe nahezu sprunghaft aufgebracht ($\lambda = 0.8$) und über die Haltezeit von 4 Stunden konstant gehalten. Beispielhaft ist in Abbildung 6.2 die zeitliche Änderung der Spannungen für die partialen Fluiddichten $\bar{\rho}_l = 0\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ und $\bar{\rho}_l = 226,5\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ dargestellt, da bei diesen Fluiddichten noch deutliches Relaxationsverhalten auflösbar ist. Auch in diesem Fall zeigt die Simulation eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. In den Darstellungen sind lediglich die Kurven für 2d ESZ eingezeichnet, da die dreidimensionale Rechnung deckungsgleiche Kurven liefert. In Bezug auf das mechanische Verhalten kann eine korrekte Implementierung und eine Anwendbarkeit zu Berechnungen bei uniaxialer Druckbelastung festgestellt werden.

6.2.2. Uniaxialer Zugversuch

Die viskoelastischen Materialparameter wurden über Relaxationsversuche im Druckbereich angepasst. Zur Validierung werden Relaxationsversuche im Zugbereich bei $\lambda = 1,3$

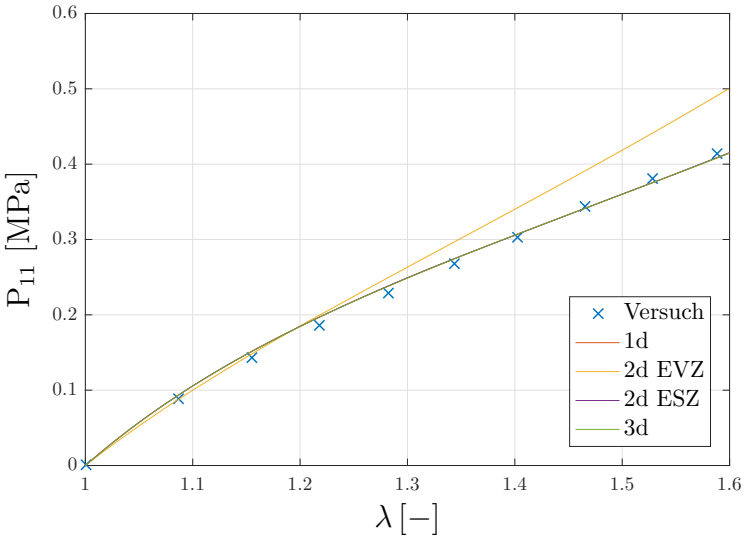


Abbildung 6.1. – Vergleich Versuchsdaten der Gleichgewichtsspannung mit den Simulationen

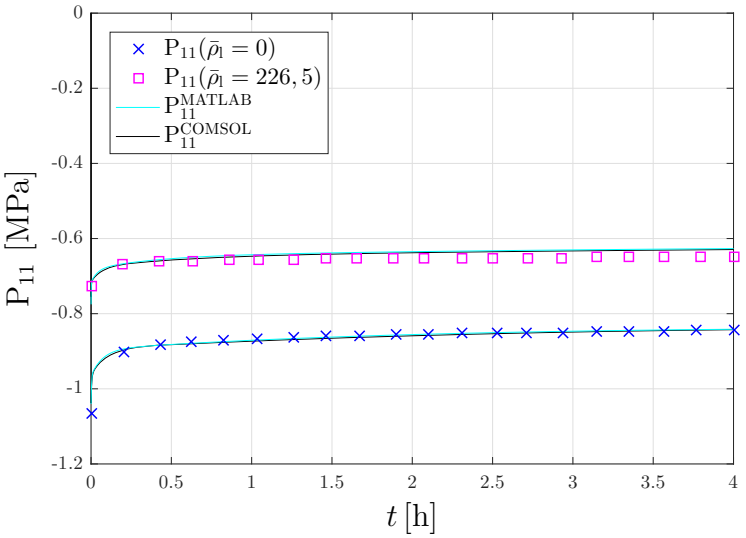


Abbildung 6.2. – Relaxationsversuch bei $\bar{\rho}_l = 0\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$, Vergleich der Versuchsdaten mit den Simulationsergebnissen

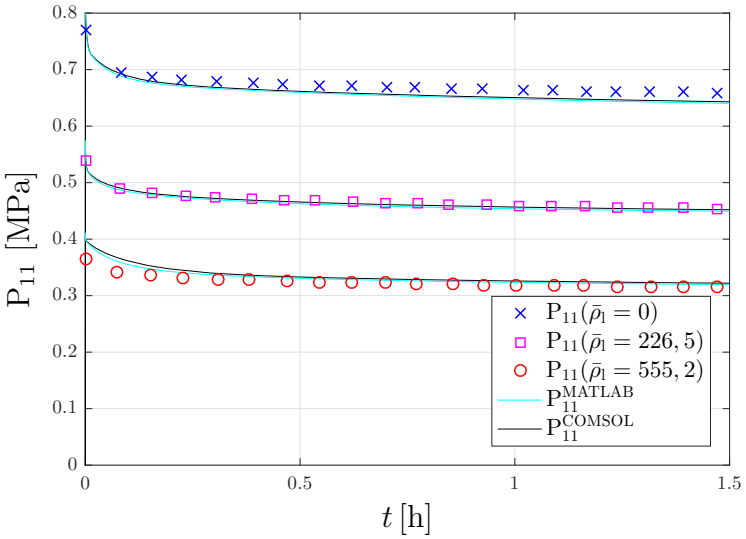


Abbildung 6.3. – Relaxationsversuch bei Zugversuch mit $\lambda = 1,3$, Vergleich der Versuchsdaten mit den Simulationsergebnissen

durchgeführt und mit den Berechnungen verglichen. Die Ergebnisse der Simulationen sowohl eindimensional mit MATLAB® als auch zwei- beziehungsweise dreidimensional in COMSOL Multiphysics® liefern wiederum eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, siehe Abbildung 6.3. Dieses kann als erste Validierung des Modells für das mechanische Verhalten verwendet werden. Eine weitere Validierung anhand von Scher- oder Torsionsversuchen wäre empfehlenswert; diese sind allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt worden. Die mechanischen Eigenschaften ändern sich also in Abhängigkeit der Fluiddichte im Elastomer, womit diese Kopplung validiert ist.

6.2.3. Diffusionsversuch

Nach dem mechanischen Verhalten steht nun die Fluidaufnahme im Fokus. Die Simulationsergebnisse des frei quellenden eindimensionalen Modells sind bereits in Abbildung 5.6 dargestellt. Zur Modellierung in COMSOL Multiphysics® wird die in Kapitel 5.2.1 beschriebene Diffusionsprobe als Geometrie zugrunde gelegt. Dabei werden die Symmetrieeigenschaften ausgenutzt, wodurch die Probe in der dreidimensionalen Betrachtung als Quadrant mit der halben Probenhöhe zur Simulation ausreicht. Dies entspricht einem Achtel der realen Probe, siehe Abbildung 6.4. Die zylindrische Form erlaubt zusätzlich die Rotationssymmetrie, womit sich über eine zweidimensionale Berechnung weitere Rechenzeit einsparen lässt. Zum Vergleich werden hier allerdings die Berechnungen in 3d und 2d gegenübergestellt. Das Feld der Fluiddichte bildet sich inhomogen im Probekörper aus. Zum Vergleich mit den Versuchsergebnissen, die die globale Massenzunahme wiedergeben, ist somit der Mittelwert über das Volumen zu bilden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 6.5 den Versuchsergebnissen gegenübergestellt. Auch

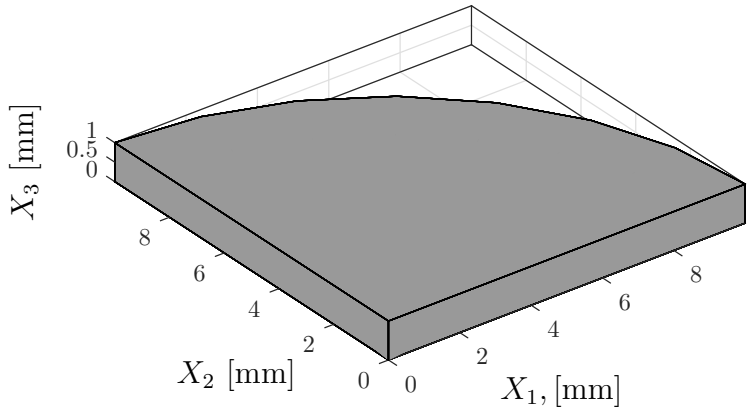


Abbildung 6.4. – Geometrie zur Simulation der Fluidaufnahme

sie liefern eine akzeptable Übereinstimmung, die die Validierung des Modells in Bezug auf die diffuse Fluidaufnahme zulässt. Die Abweichungen bei 50 und 75 Prozent Oktangehalt des Umgebungsmediums erklären sich aus der modellierten linearen Abhängigkeit zwischen der Umgebungskonzentration und der Gleichgewichtskonzentration, siehe Abbildung 5.16. In Kapitel 5.3.1 wurde zur Parameteridentifizierung angenommen, dass die Fluidaufnahme über die Mantelfläche der zylindrischen Probe vernachlässigbar ist. Diese Annahme kann durch die Simulation bestätigt werden. Dazu ist bei ersten Berechnung die Mantelfläche mit einer konstanten Umgebungskonzentration – also einer Dirichlet-Randbedingung – beaufschlagt. Die zweiten Berechnung lässt keinen Fluss von Fluid – eine Neumann-Randbedingung – über die Mantelfläche zu. In der graphischen Darstellung ist kein Unterschied zwischen den Berechnungen auflösbar, weshalb auf eine Abbildung verzichtet wird.

6.2.4. Druckhalteversuch

Die Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsfluiddichte von der mechanischen Last ist beispielhaft in einer zweidimensionalen Simulation dargestellt. Hierzu ist eine quadratische Probe mit einer uniaxial konstanten Kraft beaufschlagt. Als Anfangsbedingung sei die Probe unbelastet in reinem Oktan ins Gleichgewicht gequollen. Die zeitliche Entwicklung der durchschnittlichen partialen Fluiddichte für eine Zug- sowie eine Drucklast ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Fluiddichte nähert sich für die entsprechenden Lastfälle den im Versuch erhaltenen Gleichgewichtswerten an, vergleiche Abbildung 5.14. Somit lässt sich auch die in Kapitel 5.3.4 beschriebene Kopplung der Fluidaufnahme in Abhängigkeit der mechanischen Last validieren. Bei Entlastung der Probe nimmt sie wieder die Gleichgewichtsfluiddichte für den unbelasteten Zustand ein. Dieses Verhalten ist ein Charakteristikum der zu Beginn dieser Arbeit geforderten Reversibilität.

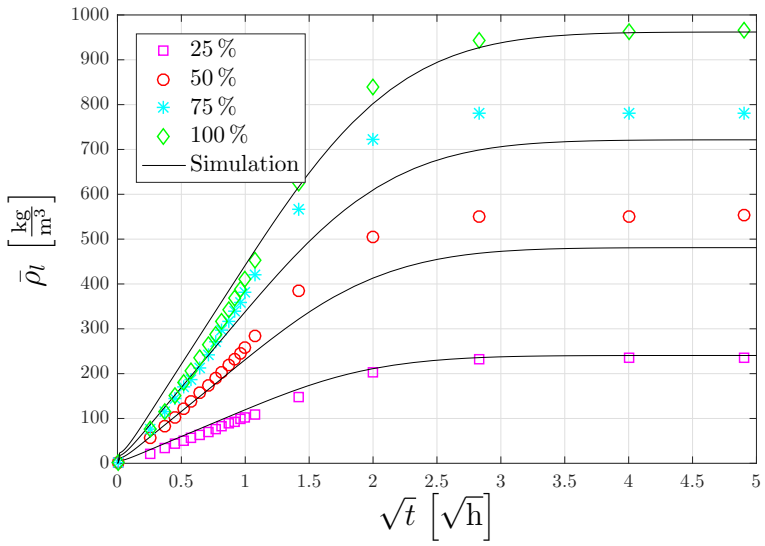


Abbildung 6.5. – Entwicklung der Fluiddichte über die Wurzel der Zeit, Versuchsdaten und 3d Simulation

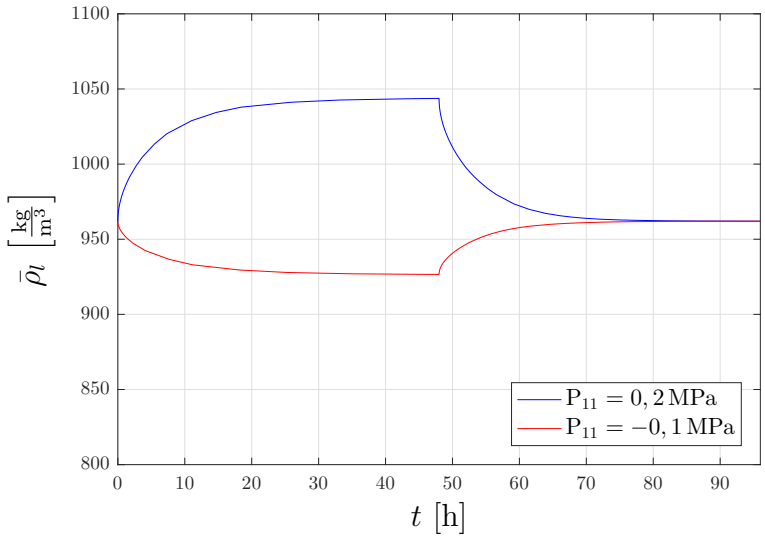


Abbildung 6.6. – Entwicklung der Fluiddichte über die Zeit bei unterschiedlicher uniaxialer Belastung

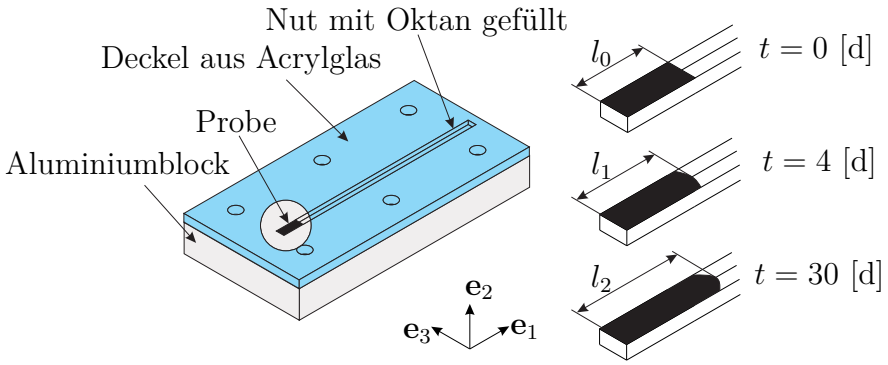


Abbildung 6.7. – Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für transiente Quellung

6.2.5. Transientes Quellen

Unter transientem Quellen wird die Fluidaufnahme mit geometrischen Randbedingungen verstanden. Hierfür wird eine eine Rechteckprobe mit der Länge $l_0 = 10\,\mathrm{mm}$ in $\mathbf{e}_1$-Richtung, der Dicke $d_0 = 2\,\mathrm{mm}$ in $\mathbf{e}_2$-Richtung und der Breite $b_0 = 4\,\mathrm{mm}$ in $\mathbf{e}_3$-Richtung verwendet. Die Ausdehnung in $\mathbf{e}_2$- und $\mathbf{e}_3$-Richtung sei über eine Dirichlet-Randbedingung behindert. Ebenso ist die Ausdehnung in einer Längenrichtung ausgeschlossen. Somit kann sich die Probe lediglich uniaxial in $\mathbf{e}_1$-Richtung ausdehnen. An dieser frei verschiebbaren Fläche liegt eine konstante Umgebungskonzentration an. Über alle weiteren Flächen ist kein Massenstrom zugelassen. Das eindiffundierende Fluid verursacht dementsprechend eine Ausdehnung in $\mathbf{e}_1$-Richtung. Durch die Sperrung der volumetrischen Dehnung in $\mathbf{e}_2$- und $\mathbf{e}_3$-Richtung bilden sich in diesen Richtungen Spannungen aus, die wiederum eine Reduzierung der erwartbaren partialen Gleichgewichtsfluiddichte bewirken. Aufgrund der verhältnismäßig kleinen wirksamen Fläche, die zur Diffusion zur Verfügung steht, liegt die Versuchsdauer bei über 40 Tagen. Zur experimentellen Verifikation werden Aluminiumblöcke mit einer gefrästen Nut verwendet, die durch einen Deckel verschließ- und abdichtbar sind. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 6.7 dargestellt. In diese Nut wird die Probe eingelegt, sodass die geometrischen Randbedingungen gegeben sind. Darüber hinaus wird diese Nut mit Oktan aufgefüllt. Die Probe ist an der Kontaktfläche mit dem Aluminium über Silikonöl geschmiert, damit das Abgleiten wie bei den Druckversuchen durch die Reduzierung der Reibung erleichtert wird, vergleiche 5.2.1. Über den durchsichtigen Deckel kann die Längenänderung der Probe mittels Messschieber zu definierten Zeitpunkten abgegriffen werden. Die Simulationsergebnisse für die Dehnung in $\mathbf{e}_1$-Richtung im Vergleich zu den Versuchsergebnissen sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Anfangs quellt die Probe im Versuch stärker, was durch fertigungsbedingte Freiräume erklärbar ist. Die Probe ist zu Beginn des Versuchs an allen Rändern mit Oktan benetzt, wodurch im Vergleich zur Berechnung eine stärkere Quellung einsetzt. Nach einiger Zeit liegt die im Experiment ermittelte Ausdehnung unter dem berechneten Wert. Dieses Verhalten ist durch die steigende Spannung in $\mathbf{e}_2$- beziehungsweise $\mathbf{e}_3$-Richtung erklärbar. Diese führt zu einer Erhöhung des Reibwider-

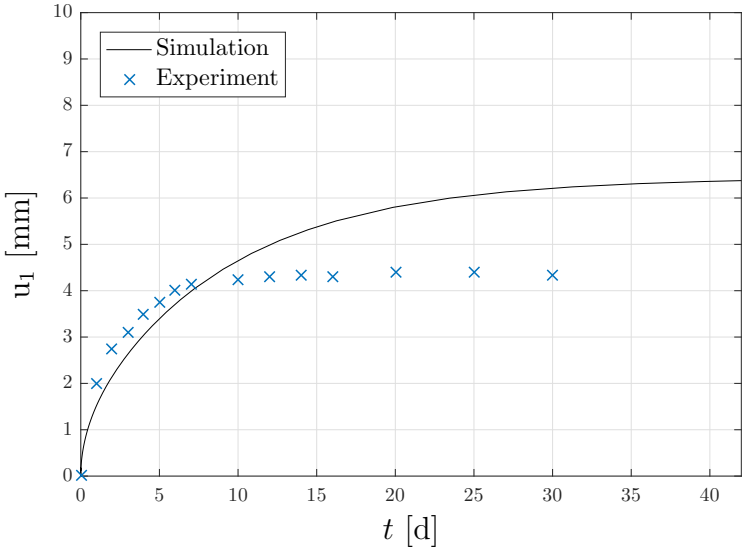


Abbildung 6.8. – Vergleich der Verschiebung in $\mathbf{e}_1$-Richtung über die Zeit bei transienter Quellung

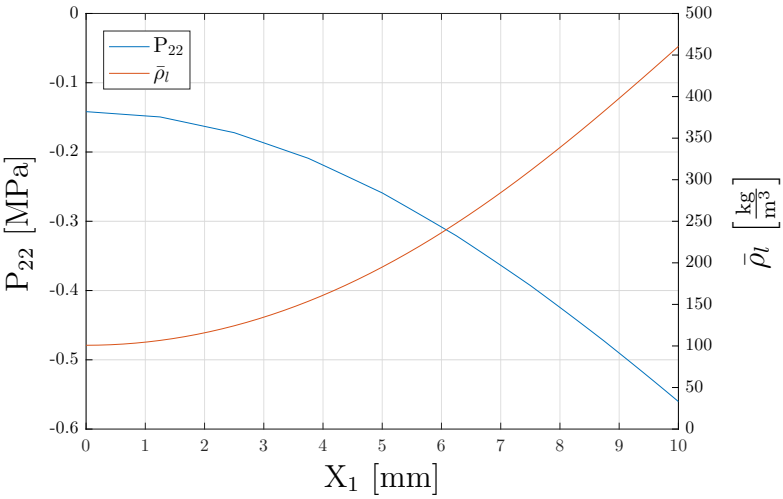


Abbildung 6.9. – P_{22}-Spannung und Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ zum Zeitpunkt $t = 4,33\,\mathrm{d}$ über die Mittellinie in $\mathbf{e}_1$-Richtung

stands mit der Nut, was zusätzlich eine inhomogene Spannung in $\mathbf{e}_1$-Richtung induziert. Dies lässt sich durch eine Wölbung der freien Fläche beobachten, wie es schematisch auf der rechte Seite der Abbildung 6.7 dargestellt ist. Im Experiment herrscht dementsprechend ein höherer Druck, als in der idealisierten Simulation berechnet wird. Daher liegt auch das Quellgleichgewicht etwas niedriger. Mit diesen Erklärungen lässt sich das Materialmodell beziehungsweise der empirische Ansatz für die Druckabhängigkeit des Quellgleichgewichtes dennoch anhand der experimentellen Daten qualitativ verifizieren. Abbildung 6.9 stellt den Verlauf der Fluiddichte in $\mathbf{e}_1$-Richtung im Elastomer mit der ausgebildeten Spannung in Querrichtung gegenüber. Da noch kein Gleichgewichtszustand erreicht wurde zeichnet sich ein inhomogener Spannungsverlauf ab.

6.3. Idealisiertes Beispiel für die Anwendung

Abschließend soll in diesem Kapitel ein idealisiertes Beispiel gerechnet werden, das für eine Anwendung des Materialmodells denkbar wäre. Dazu dient ein radialsymmetrischer Dichtungsring. Unter Ausnutzung der Symmetrie lässt sich diese Problemstellung zweidimensional aufstellen und über die Rotationsachse $\mathbf{e}_z$ dreidimensional erweitern. Der Innendurchmesser des Rings ist zu $R_i = 20\,\mathrm{mm}$, der Außendurchmesser zu $R_a = 24\,\mathrm{mm}$ gewählt. Somit beträgt die Breite des Rings $\tilde{R} = 4\,\mathrm{mm}$ bei einer Höhe von $2\,\mathrm{mm}$. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung 6.10 für den zweidimensionalen Schnitt sowie die dreidimensionale rotationssymmetrische Erweiterung dargestellt. Der dargestellte Ring ist beim Ausgangszeitpunkt $t = 0\,\mathrm{s}$ undeformiert. Über eine Rampe wird linear eine Verschiebung aufgebracht, so dass der Ring in $\mathbf{e}_z$-Richtung um 20 Prozent gestaucht wird. Dies könnte im Anwendungsfall einer Verschraubung des Dichtungsringes zwischen zwei Flanschen entsprechen. Der Innenradius des Rings sei konstant gehalten. Nach dem Aufbringen der Verschiebung wird diese ab $t = 1\,\mathrm{s}$ konstant gehalten. Die innere Fläche des Rings wird nun mit einer Umgebungskonzentration von 100 Prozent Oktan benetzt. Am äußeren Radius liegt keine Oktankonzentration an. Durch die Fluidaufnahme dehnt sich der Ring in radialer Richtung nach außen. Nach 48 Stunden wird von einem stationären Zustand ausgegangen.
Anhand der Darstellungen 6.11 und 6.12 können verschiedene sich überlagernde Effekte diskutiert werden. Im Verhältnis zur Haltezeit von $t > 48\,\mathrm{h}$ entspricht das Aufbringen der Verschiebung einer sprunghaften Belastung. Da die Fluidkonzentration der Probe anfangs zu vernachlässigen ist, zeigen sich Effekte der Spannungsrelaxation, die den viskoelastischen Eigenschaften zuzuschreiben sind. Mit fortschreitender Zeit dringt Fluid in das Elastomer ein und reduziert dessen Steifigkeit und Viskosität. Dem gegenüber steht die volumetrische Ausdehnung, die aufgrund der festen Verschiebung in $\mathbf{e}_z$-Richtung zu einer Erhöhung der mittleren Spannung P_{zz}^{mean} führt. Der Ring dehnt sich in radialer Richtung nach außen. Da das Feld der Fluiddichte über den Radius inhomogen ist, bildet sich auch eine inhomogene Spannungsverteilung in radialer Richtung aus. Im Gegensatz zur transienten Quellung stellt sich in diesem Beispiel keine über den Radius

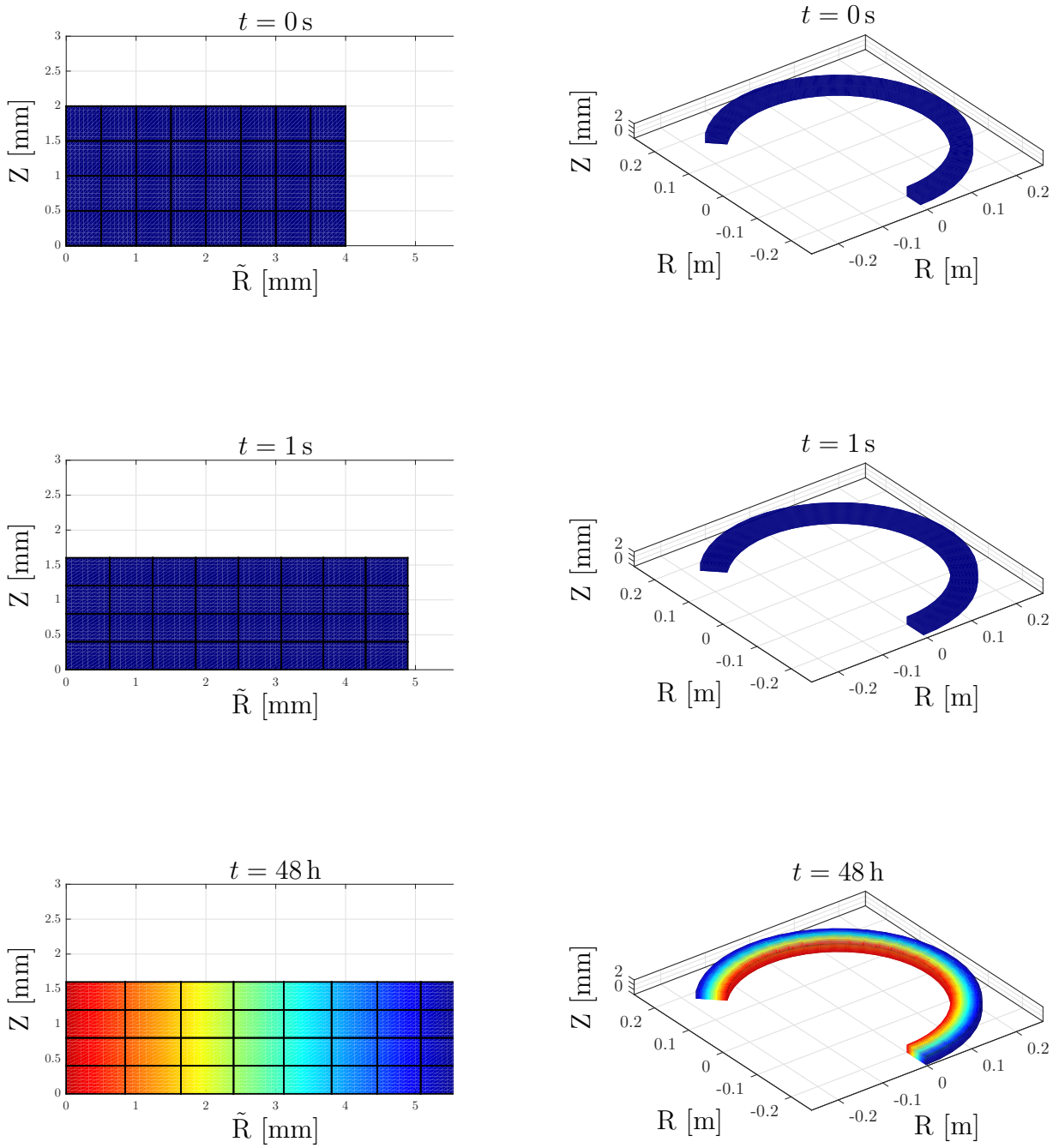


Abbildung 6.10. – Gegenüberstellung des simulierten Dichtungsrings im Ausgangszustand $t = 0\,\mathrm{s}$, nach der Einspannung $t = 1\,\mathrm{s}$ und im Quellungsgleichgewicht $t = 48\,\mathrm{h}$

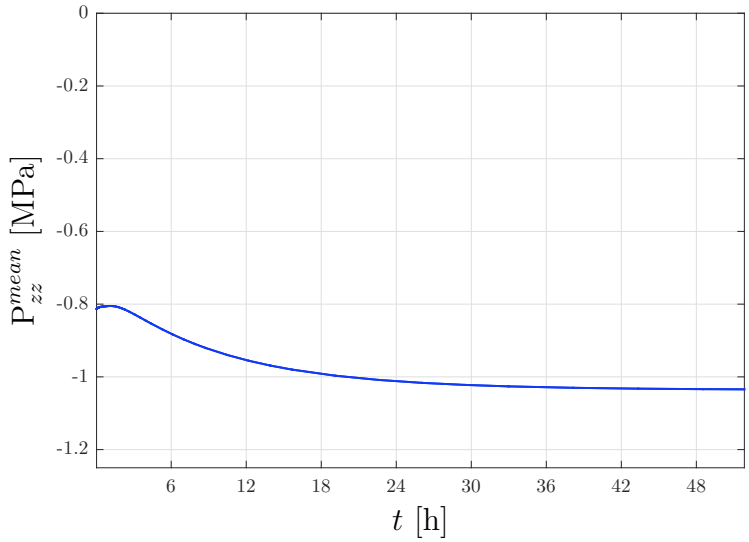


Abbildung 6.11. – Über den Radius gemittelte Spannung in $\mathbf{e}_z$-Richtung über die Zeit

konstante Gleichgewichtsfluiddichte ein. Dies gründet auf der äußeren Randbedingung. Viel mehr erhält man einen stationären Zustand, bei dem konstant Fluid von innen nach außen diffundiert. Die Durchlässigkeit wird in der Anwendung als Permeabilität eines Dichtungsringes bezeichnet. Die Spannungs- und Fluiddichtenverteilung für diesen stationären Zustand ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich der durch die Quellung induzierte inhomogene Spannungszustand in $\mathbf{e}_z$-Richtung. Dieser Effekt kann durch diese Modellierung beispielsweise bei der strukturellen Auslegung der zu verbindenden Bauteile berücksichtigt werden.

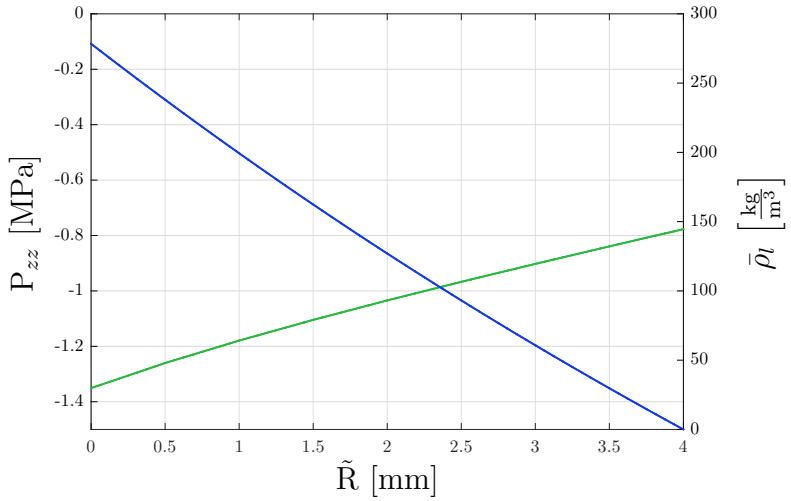


Abbildung 6.12. – P$_{zz}$-Spannung und Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ zum Zeitpunkt $t = 48\,\mathrm{h}$ über die Breite des Rings

7. Abschließende Betrachtung

7.1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Ansatzes zur Materialmodellierung von aufquellenden Elastomeren. Darin sollten vor allem das elastomertypische finite Deformationsverhalten sowie die viskoelastischen Materialeigenschaften Berücksichtigung finden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der thermomechanisch konsistenten Formulierung eines Modells über die kontinuumsmechanische Theorie.
Den Ausgangspunkt bildete die Festlegung der Systemgrenze für den Interessensbereich der Modellierung. Diese wurde fest mit der Oberfläche des aufquellenden Elastomers verbunden. Für die in dieser Arbeit betrachtete binäre Mischung aus Fluid und Elastomer wurden auf dieser Grundlage Bilanzgleichungen formuliert. Die Bilanzgleichungen für die Elastomerphase wurden aufgrund der Wahl der Systemgrenzen als geschlossen formuliert, wohingegen die Fluidphase als offenes System betrachtet wurde. Die Bilanzgleichungen der Mischung bilden sich aus denen der einzelnen Phasen. Da die Mischung und die Elastomerphase der selben Bewegung unterliegen, ist lediglich ein einziger Satz an kinematischen Beziehungen notwendig.
Zusätzliche Vereinfachungen wurden unter der Annahme von inkompressiblem Materialverhalten des Elastomers bezüglich äußerer mechanischer Lasten eingebracht. Des Weiteren wurde für die Aufstellung des Materialmodells eine isotherme Betrachtung vorausgesetzt. Beiträge des diffusen Massenstroms zur Impulsbilanz der Mischung erwiesen sich in Anbetracht der geringen Strömungsgeschwindigkeit als vernachlässigbar.
Die Darstellung der Felder wurde in Bezug zur Referenzkonfiguration gesetzt. Diese Bezugskonfiguration lässt sich für das reine, unbelastete Elastomer definieren. Somit sind alle weiteren Größen auf diese in der Regel bekannten Werte bezogen, was sich vor allem im Hinblick auf das sich ändernde Volumen als Vorteil herausstellte. Die Volumenänderung wurde über einen linearen Ansatz an die Partialdichte des aufgenommenen Fluids gekoppelt.
Die Einbringung des materialspezifischen Verhaltens erfolgte über die Formulierung einer freien Helmholtz'schen Energiedichte. Mittels der additiven Formulierung dieser Funktion konnte das elastische, viskose und auch diffuse Materialverhalten durch Ansätze für die jeweilige Teilenergie beschrieben werden. Die Versuchsdurchführung und die mathematische Modellierung der freien Energiedichte erfolgten im parallelen Wechselspiel.
Über zahlreiche in dieser Arbeit nicht näher beschriebene Vorversuche wurde die Kombination aus NR FKM3 und n-Oktan ausgewählt. Technisch relevante Elastomere, bei-

spielsweise mit Weichmachern versetzt – oder ein anderes Fluid – hätten zu sich überlagernden Effekten geführt, die zur fundamentalen Herleitung des Quellungsmodells nicht verwendbar gewesen wären. Die vorliegende Kombination ermöglichte eine Separierung des Quellungsvorgangs und ließ die Annahme der Reversibilität zu.
Durch Messung der Massenzunahme konnte eine zeitliche Evolution aufgenommen werden, die durch das zweite Fick'sche Gesetz modellierbar ist. Ebenso zeigte die Volumenentwicklung, dass ein Mischungsvolumen bei der betrachteten Kombination nicht auftritt.
Die standardisierten mechanischen Prüfungen fanden sowohl an ungequollenen als auch an Proben mit verschiedenen Sättigungsgraden statt. Diese Prüfungen mussten im Medienbad durchgeführt werden, da eine Herausnahme der Proben die Abgabe von Fluid verursacht und eine Verfälschung der Messergebnisse zur Folge gehabt hätte. Zu diesem Zwecke wurden entsprechende Vorrichtungen konstruiert und beschafft. Während der mechanischen Prüfung kristallisierte sich die Druckabhängigkeit des Quellgleichgewichts heraus. Demnach führen lange Halteversuche wie beispielsweise der Stufenrelaxationsversuch zu einer Beeinflussung des Sättigungsgrades, was wiederum eine Veränderung des mechanischen Verhaltens in sich birgt. Um diese Verfälschung der Versuche zu umgehen, wurden zur Charakterisierung des Langzeitverhaltens beziehungsweise des so genannten Gleichgewichtsverhaltens Multihysteresen-Versuche angewandt. Dabei zeigte sich deutlich, dass die Steifigkeit mit steigendem Fluidgehalt abfällt und somit das eingedrungene Fluid weichmachende Effekte aufweist.
Zur Untersuchung des viskosen Anteils musste auf Relaxationsversuche zurückgegriffen werden. Diese zeigten nach einer gewissen Haltezeit Artefakte, die der belastungsinduzierten Quellung beziehungsweise Entquellung zuzuschreiben sind. Da das viskose Verhalten vor allem aber bei niedrigeren Zeitskalen an Relevanz gewinnt und die belastungsinduzierte Quellung träge auf die mechanische Last reagiert, erwiesen sich die ausgewählten Versuche zur Anpassung des Modells als anwendbar. Signifikant ist der Abfall der Viskosität mit steigendem Fluidgehalt. Eine Untersuchung unter Anwendung der dynamischen mechanischen Analyse stellte keine verwertbaren Messergebnisse in Aussicht. Einerseits können mit den zu Verfügung stehenden Prüfanlagen keine großen Amplituden unter homogenen Spannungszuständen angesteuert werden, die das finite Deformationsverhalten des Elastomers charakterisieren, andererseits liefert die Prüfung im Medienbad Rauschen in der Kraftaufnahme, das aus der Frequenzanregung des umgebenden Fluids resultiert.
Die Belastungsabhängigkeit des Quellgleichgewicht wurde anhand von spannungsgesteuerten Halteversuchen untersucht. Die zuvor belastungsfrei ins Gleichgewicht gequollenen Proben wurden mit einer mechanischen Last beaufschlagt und unter dieser so lange gehalten, bis sich ein neuerliches Quellgleichgewicht eingestellt hatte. Die gravimetrische Vermessung der Probe direkt vor und nach der Messung gab eine Massendifferenz wieder, die aussagte, dass das Elastomer unter Zuglast mehr Fluid aufnimmt und unter Drucklast Fluid abgibt.
Der mechanische Gleichgewichtsanteils wurde über einen Mooney-Rivlin-Reihenansatz

in den additiven Beiträge zur Helmholtz'schen Energiedichte modelliert. Der Steifigkeitsabfall mit steigender Fluidkonzentration legte eine Abhängigkeit der im Mooney-Modell vorhandenen Materialparameter von der Fluiddichte nahe. Allerdings führt diese Abhängigkeit zu Beiträgen des mechanischen Gleichgewichtsanteils in der konstitutiven Beziehung des chemischen Potentials. Dies wurde in dieser Arbeit umgangen, indem die Interpretation des Glasüberganges von Polymeren als Vorbild herangezogen wurde. Im anschaulichen rheologischen Modell einer Maxwell-Kette bedeutet dies, dass die Viskositäten der Dämpfungselemente in einem engen Temperaturbereich mit steigender Temperatur abnehmen beziehungsweise gänzlich ihre Wirkung verlieren. Dieser Ansatz aus der Modellierung des Glasüberganges ist nun auf die Fluiddichte im Elastomer angewendet worden. Wiederum anschaulich beschrieben setzt sich die Gesamtspannung aus verschiedenen Maxwell-Elementen zusammen, deren Viskosität über einen funktionalen Zusammenhang von der Fluiddichte abhängt. Eine Modellierung des Gleichgewichtsverhaltens wäre demnach nicht notwendig, da dieses immer durch Maxwell-Elemente mit unendlich hohen Viskositäten beschrieben werden könnte. Aus Sicht der praktischen Umsetzung bot sich allerdings die Modellierung des grundelastischen Verhaltens für eine zu 100 Prozent gesättigte Probe an, da unendlich hohe Viskositäten zu Konvergenzproblemen in der nummerischen Umsetzung führen. Die Abhängigkeit der Viskositäten von der Fluiddichte im Elastomer stellt demnach die Kopplung des mechanischen Verhaltens an die Quellung dar.
Die belastungsinduzierte Änderung des Quellgleichgewichts wurde über einen empirischen Ansatz für die Randbedingung der partialen Fluiddichte modelliert. Grundlage hierzu ist die Überlegung, dass das chemische Potential neben der Konzentration vom Druck des Systems abhängt. Diesbezüglich muss sich also auch die bei der Modellierung als Randbedingung vorgegebene partiale Gleichgewichtsfluiddichte mit dem Druck innerhalb des Systems ändern. Dieser Druck ist im sphärischen Anteil des Cauchy-Spannungstensors enthalten und wird über die Inkompressibilitätsannahme berechnet. Der entsprechende funktionale Zusammenhang zwischen der partialen Fluiddichte und diesem Druck ist als starke Randbedingung der Diffusionsgleichung modelliert. Das Vorgehen führt zur Kopplung der Fluiddichte an die mechanische Last.
Die beidseitige Kopplung von mechanischem Verhalten und aufnehmbarem beziehungsweise aufgenommenem Fluid kennzeichnen das vorgestellte Materialmodell. Die Implementierung des gekoppelten Modells in die Finite-Elemente-Software COMSOL Multiphysics® schuf die Möglichkeit zur Validierung der Modellierung. Einerseits konnten die Versuche, über die die im Materialmodell auftretenden Materialparameter angepasst wurden, nachsimuliert werden. Diese Simulationen lieferten eine gemäß der Anpassung erwartbar gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Weitere Versuche, über die nunmehr keine Anpassung erfolgte, wurden mit den Simulationen verglichen und lieferten ebenso gute Übereinstimmungen. Vor allem die Untersuchung zur transienten Quellung brachte trotz des fehlerbehafteten Versuchsaufbaus eine qualitativ zufriedenstellende Validierung des Modells. Abschließend konnten anhand eines

fiktiven Beispiels die Möglichkeiten des Modells zur praktischen Anwendung dargelegt werden.

7.2. Ausblick

Mit dieser Arbeit wurde ein phänomenologischer Zugang zur Modellierung des Quellverhaltens von Elastomeren vorgestellt. In der technischen Anwendung werden allerdings kaum reine Medien zum Einsatz kommen. Vielmehr handelt es sich oft um Mischungen, deren einzelne Bestandteile unterschiedlich auf das Elastomer wirken. Hier wären Versuche und die entsprechende Modellierung über eine binäre Mischung hinaus denkbar. Ebenso ist eine Elastomermischung ohne Zusatzstoffe im technischen Einsatz eher unüblich. Viele Mischungen bestehen sowohl aus Alterungsschutzmitteln als auch aus entsprechenden Weichmachern. Da das Quellungsmedium die Charakteristik eines Weichmachers aufweist, wäre auch hier im nächsten Schritt eine Mischung aus drei Komponenten zu betrachten. Beispielsweise könnte ein mit Weichmacher gesättigtes Elastomer betrachtet werden. Dieses entspräche aus Sicht des Modells der vorliegenden Arbeit der sich im Gleichgewicht befindlichen Mischung aus Elastomer und Fluid. Da der Weichmacher innerhalb des Elastomers einen sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten besitzt, wird dieser im Betrachtungszeitraum trotz einer sich ändernden Randbedingung nur marginal aus dem Elastomer diffundieren. Wird nunmehr diese Mischung in ein weiteres Fluid gegeben, das durch die Mischung aufgenommen werden kann, so interagieren der Weichmacher und das penetrierende Fluid im Elastomer. Im Versuch zeigt sich, dass der Weichmacher aufgrund des aufgenommenen Fluids vielfach schneller aus dem Elastomer herausdiffundiert. Die Herausnahme und Trocknung der ursprünglichen Mischung weist eine geringere Weichmacherkonzentration und eine dementsprechend höhere Steifigkeit auf. Die experimentelle Auflösung der Konzentrationsprofile von Weichmacher und eindiffundiertem Fluid zu bestimmten Zeitpunkten könnte beispielsweise durch die in [11] vorgestellte Methode erfolgen.
Des Weiteren wurde in dieser Arbeit lediglich ein isothermer Zustand betrachtet. Vor allem die Änderung der Temperatur birgt jedoch eine große Beeinflussung des diffusen Prozesses in sich. Es ist allgemein bekannt, dass durch die Erhöhung der Temperatur auch die Diffusionsgeschwindigkeit zunimmt. Diese Problemstellung wirft eine vielschichtige Untersuchung auf, da neben des diffusen Prozesses auch die viskoelastischen Eigenschaften des Materials durch Temperaturänderung beeinflusst werden.
In den vorgestellten Fällen sollte sich der erste Zugang auf das Langzeitverhalten von Elastomeren beziehen. Das bedeutet, die Modelle beziehen sich auf Elastomere, die keinen großen dynamischen Lasten ausgesetzt sind. Dementsprechend sollte auf die Modellierung der viskosen Eigenschaften verzichtet werden, da diese eine untergeordnete Rolle spielen.
Bei der Untersuchung des dynamischen Verhaltens ist zu beachten, dass die Probe das aufgenommene Fluid über die Zeit des dynamischen Versuchs nicht oder in vernachlässig-

barer Menge abgibt, um einer Verfälschung der Messung vorzubeugen. Auf der anderen Seite werden hierzu längere Auslagerungszeiten der Proben im Fluid erforderlich, damit eine homogene Sättigung der Probe mit dem Fluid gewährleistet ist. Ebenso ist bei hohen Frequenzen die dissipative Eigenerwärmung des Elastomers zu berücksichtigen. Hier wäre eine weitere Kopplung des diffusen Verhaltens mit einem bereits existierenden Modell zur thermomechanischen Kopplung, wie sie beispielsweise in [31] vorgestellt wurde, möglich.
Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Quellung auf den Mullins-Effekt sowie den Payne-Effekt nicht betrachtet. Bezogen auf diese elastomertypischen Phänomene kann ebenfalls eine fortführende Studie durchgeführt werden.
Letztlich bleibt die Verallgemeinerung der vorgestellten Theorie in eine Multiphasen-Mischung. Dabei sollten Temperatureinflüsse sowie mögliche chemische Reaktionen berücksichtigt werden. Ebenso sind der Einfluss des vernachlässigten Druckgradienten im chemischen Potential wie auch der Beitrag des einströmenden Fluids zur Impulsbilanz des Gesamtsystems näher zu untersuchen. Alle Herleitungen von allgemeinen Modellen unterliegen jedoch in Bezug auf ihre praktische Anwendbarkeit der experimentellen Identifizierung ihrer materialspezifischen Parameter. Um ein entwickeltes Modell industriell zu etablieren, sollten diese Versuche sowohl schnell als auch kostengünstig durchführbar sein. Hierzu ist die Ausnutzung bereits vorhandener Versuchsanlagen zu forcieren.
In diesem Spannungsfeld aus detaillierter Modellierung bei einfacher experimenteller Charakterisierung des vorhandenen Materials wird sich jedes vorgeschlagene Modell bewegen.

Abbildungsverzeichnis

3.1. Strukturformel eines Monomers von cis-1,4-Polyisopren [69] 16
3.2. Schematische Darstellung des makromolekularen Aufbaus eines gefüllten Elastomers modifiziert nach [32]; a) gefülltes Elastomer mit primärem Weichmacher; b) gefülltes Elastomer mit sekundärem Weichmacher . . . 17
3.3. Maxwell-Kette [39] modifiziert mit Gleichgewichtsfeder 19
3.4. Rheologisches Modell zur Quellung, Modifikation zur Darstellung in [62] 21
3.5. Beispielhafte Anwendung der Strecktensoren und des Rotationstensors auf einen kreisförmigen zweidimensionalen materiellen Körper, modifiziert nach [54] 25

4.1. Schematische Darstellung eines in Fluid aufquellenden zweidimensionalen Körpers. System 1: Umschließt das Fluid und Elastomer, geschlossenes System; System 2: Fest mit der Oberfläche des Elastomers verbunden, offenes System. 34
4.2. Schematische Darstellung der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten und Einführung fiktiver Zwischenkonfigurationen (ZK), gemäß [64] 36

5.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Bestimmung des Probenvolumens nach dem Archimedischen Prinzip, modifiziert nach [136]. . 65
5.2. Schulterprobe S 3A für Zugversuch nach DIN 53504 66
5.3. Zylinderprobe 67
5.4. Aufgenommene Masse bezogen auf die Ausgangsmasse des trocken Elastomers für verschiedene n-Oktan-Konzentrationen 70
5.5. Quellgrad bei verschiedene Fluiddichten 71
5.6. Entwicklung der partialen Fluiddichte über die Wurzel der Zeit, Versuchsdaten mit angepasster Simulation 73
5.7. Schematische Streckungs-Zeit-Diagramme: a) Stufenversuch; b) Multihysteresen-Versuch 74
5.8. Spannungshysterese aus Multihysteresen-Versuch mit ermittelten Gleichgewichtswerten 75
5.9. Gleichgewichtsspannung aus Multihysteresen-Versuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten 76
5.10. Spannung aus Relaxationsversuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten mit $t_R = 1\,\mathrm{s}$ 78

5.11. Spannung aus Relaxationsversuch bei 96 Stunden Haltezeit, $t_R = 1\,\mathrm{s}$ und $\bar{\rho}_l^{eq} = 969\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ 79
5.12. Abfall der Viskositäten mit steigender Fluiddichte, $\eta_0 = 1\,\mathrm{MPa\,s}$ 83
5.13. Spannung aus Relaxationsversuch bei verschiedenen Quellgleichgewichten, verglichen mit Simulation nach Parameteridentifikation 83
5.14. Abhängigkeit der partialen Gleichgewichtsfluiddichte für NR in reinem Oktan unter uniaxialen Lasten 84
5.15. Abhängigkeit der Gleichgewichtsfluiddichte vom Druck p, Anpassung der experimentellen Daten 85
5.16. Abhängigkeit der Gleichgewichtsfluiddichte vom Fluidgehalt der Umgebung 86

6.1. Vergleich Versuchsdaten der Gleichgewichtsspannung mit den Simulationen 92
6.2. Relaxationsversuch bei $\bar{\rho}_l = 0\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$, Vergleich der Versuchsdaten mit den Simulationsergebnissen 92
6.3. Relaxationsversuch bei Zugversuch mit $\lambda = 1,3$, Vergleich der Versuchsdaten mit den Simulationsergebnissen 93
6.4. Geometrie zur Simulation der Fluidaufnahme 94
6.5. Entwicklung der Fluiddichte über die Wurzel der Zeit, Versuchsdaten und 3d Simulation 95
6.6. Entwicklung der Fluiddichte über die Zeit bei unterschiedlicher uniaxialer Belastung 95
6.7. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für transiente Quellung . 96
6.8. Vergleich der Verschiebung in $\mathbf{e}_1$-Richtung über die Zeit bei transienter Quellung 97
6.9. P_{22}-Spannung und Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ zum Zeitpunkt $t = 4,33\,\mathrm{d}$ über die Mittellinie in $\mathbf{e}_1$-Richtung 97
6.10. Gegenüberstellung des simulierten Dichtungsrings im Ausgangszustand $t = 0\,\mathrm{s}$, nach der Einspannung $t = 1\,\mathrm{s}$ und im Quellungsgleichgewicht $t = 48\,\mathrm{h}$ 99
6.11. Über den Radius gemittelte Spannung in $\mathbf{e}_z$-Richtung über die Zeit . . . 100
6.12. P_{zz}-Spannung und Fluiddichte $\bar{\rho}_l$ zum Zeitpunkt $t = 48\,\mathrm{h}$ über die Breite des Rings 101

Tabellenverzeichnis

5.1. Technische Daten Material-Prüfmaschinen zwickiLine Z0.5 63
5.2. Technische Daten Kraftsensor 500 N 64
5.3. Rezeptur NR FKM3 68
5.4. Eigenschaften n-Oktan, gemäß Hersteller Merck KGaA 69
5.5. Experimentell bestimmte Gleichgewichtswerte der Massendiffusion 71
5.6. Materialparameter zur Modellierung der Gleichgewichtsspannung 78
5.7. Verhalten der Maxwell-Elemente im Betrachtungszeitraum: ✕ ≙ geöffnet; ⓘ ≙ gesperrt; **i** ≙ wirksam 81
5.8. Materialparameter zur Modellierung der Viskositäten in Abhängigkeit der Fluiddichte nach Gleichung (5.7) 82
5.9. Angepasste Materialparameter zur Modellierung von $\bar{\rho}_l^{BC}(c_A, p)$ über den funktionalen Zusammenhang (5.9) 86

Literaturverzeichnis

[1] M. Achenbach. »Zur Simulation der Volumenquellung von Gummi«. In: *NAFEMS Magazin* 32 (2014), S. 67–73.

[2] T. Alfrey, E. Gurnee und W. Lloyd. »Diffusion in glassy polymers«. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. Bd. 12. 1. Wiley Online Library. 1966, S. 249–261.

[3] H. Altenbach. *Kontinuumsmechanik: Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. Springer-Verlag, 2015.

[4] J Altenbach und U Fischer. *Finite-Elemente-Praxis*. Fachbuchverlag Leipzig, 1991.

[5] J Altenbach und A. Sacharov. *Die Methode der finiten Elemente in der Festkörpermechanik*. Carls Hanser Verlag München Wien, 1982.

[6] A. Amin, A Lion, S Sekita und 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«. In: *International Journal of Plasticity* 22.9 (2006), S. 1610–1657.

[7] T. M. Aminabhavi und R. S. Khinnavar. »Diffusion and sorption of organic liquids through polymer membranes: 10. Polyurethane, nitrile-butadiene rubber and epichlorohydrin versus aliphatic alcohols (C 1-C 5)«. In: *Polymer* 34.5 (1993), S. 1006–1018.

[8] E. M. Arruda und M. C. Boyce. »A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 41.2 (1993), S. 389–412.

[9] H. D. Baehr und S. Kabelac. *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. Bd. 15. Springer-Verlag, 2012.

[10] H. D. Baehr und K. Stephan. *Wärme-und Stoffübertragung*. Bd. 8. Springer, 2013.

[11] A Blivernitz, T Förster, S Eibel, A Lion und M Johlitz. »Sorption experiments on elastomers assisted by Gas Chromatography / Mass Spectroscopy (GC/MS)«. In: *Proceedings of the European Conference on Constitutive Models for Rubbers X* 10 (2017), S. 267–271.

[12] W. Bölling. *Einführung in die Methode der Finiten Elemente und ihre Anwendung in der Mechanik*. 1 84. VDI, 1981.

[13] J. Bonet und R. D. Wood. *Nonlinear continuum mechanics for finite element analysis*. Cambridge university press, 1997.

[14] J. Breitenbach und H. Frank. »Über osmotische und Quellungsgleichgewichte von Polystyrol«. In: *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* 79.6 (1948), S. 531–553.

[15] F Bueche. »Molecular basis for the Mullins effect«. In: *Journal of Applied Polymer Science* 4.10 (1960), S. 107–114.

[16] C.-T. A. Chen und F. J. Millero. »Thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range«. In: *Limnology and Oceanography* 31.3 (1986), S. 657–662.

[17] S. A. Chester und L. Anand. »A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58.11 (2010), S. 1879–1906.

[18] T. Chow. »Molecular interpretation of the glass transition temperature of polymer-diluent systems«. In: *Macromolecules* 13.2 (1980), S. 362–364.

[19] D. S. Cohen und A. B. White Jr. »Sharp fronts due to diffusion and viscoelastic relaxation in polymers«. In: *SIAM Journal on Applied Mathematics* 51.2 (1991), S. 472–483.

[20] B. D. Coleman und M. E. Gurtin. »Thermodynamics with internal state variables«. In: *The Journal of Chemical Physics* 47.2 (1967), S. 597–613.

[21] B. D. Coleman und W. Noll. »Foundations of linear viscoelasticity«. In: *Reviews of modern physics* 33.2 (1961), S. 239.

[22] B. D. Coleman und W. Noll. »The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity«. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 13.1 (1963), S. 167–178.

[23] J. Crank. *The Matematics of Diffusion.* Clarendon Press, 1956.

[24] M. Criesfield. *Non linear finite element analysis of solids and structures, vol. 1.* Wiley, New York, 1991.

[25] R. Davies und G. Jones. »The irreversible approach to equilibrium in glasses«. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* Bd. 217. 1128. The Royal Society. 1953, S. 26–42.

[26] R. Davies und G. Jones. »Thermodynamic and kinetic properties of glasses«. In: *Advances in Physics* 2.7 (1953), S. 370–410.

[27] R. De Borst, M. A. Crisfield, J. J. Remmers und C. V. Verhoosel. *Nonlinear finite element analysis of solids and structures.* John Wiley & Sons, 2012.

[28] K. Derrien und P. Gilormini. »Interaction between stress and diffusion in polymers«. In: *Defect and Diffusion Forum.* Bd. 258. Trans Tech Publ. 2006, S. 447–452.

[29] K. Derrien und P. Gilormini. »The effect of moisture-induced swelling on the absorption capacity of transversely isotropic elastic polymer–matrix composites«. In: *International Journal of Solids and Structures* 46.6 (2009), S. 1547–1553.

[30] N. Diercks. »The dynamic behaviour of rubber under consideration of the Mullins and the Payne effect«. Diss. Universität der Bundeswehr München, 2015.

[31] B Dippel, M Johlitz und A Lion. »Thermo-mechanical couplings in elastomers - experiments and modelling«. In: *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 95.11 (2015), S. 1117–1128.

[32] H. Domininghaus. *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, 2013.

[33] E.-J. Donth. *The glass transition: relaxation dynamics in liquids and disordered materials*. Bd. 48. Springer Science & Business Media, 2013.

[34] N. Dunwoody. »A thermomechanical theory of diffusion in solid-fluid mixtures«. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 38.5 (1970), S. 348–371.

[35] D. A. Edwards und D. S. Cohen. »A mathematical model for a dissolving polymer«. In: *AIChE Journal* 41.11 (1995), S. 2345–2355.

[36] W. Ehlers und J. Bluhm. *Porous media: theory, experiments and numerical applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

[37] G. W. Ehrenstein und S. Pongratz. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Hanser München, 2007.

[38] M. Engelhard. »Thermomechanische Beschreibung der Fluiddiffusion in Polymeren«. Diss. Universität der Bundeswehr München, 2014.

[39] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, 1980.

[40] A. Fick. »Über Diffusion«. In: *Annalen der Physik* 170.1 (1855), S. 59–86.

[41] P. Flory. »Thermodynamic relations for high elastic materials«. In: *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961), S. 829–838.

[42] P. J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.

[43] P. J. Flory. »Thermodynamics of high polymer solutions«. In: *The Journal of chemical physics* 10.1 (1942), S. 51–61.

[44] P. J. Flory und J. Rehner Jr. »Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity«. In: *The Journal of Chemical Physics* 11.11 (1943), S. 512–520.

[45] A. Gent. »Crystallization and the relaxation of stress in stretched natural rubber vulcanizates«. In: *Transactions of the Faraday Society* 50 (1954), S. 521–533.

[46] J. W. Gibbs, H. A. Bumstead, W. R. Longley u. a. *The collected works of J. Willard Gibbs*. Bd. 1. Longmans, Green und Company, 1928.

[47] S. Glaser. *Berechnung gekoppelter thermomechanischer Prozesse: mit 3 Tabellen*. Springer, 1992.

[48] S. Göktepe und C. Miehe. »A micro–macro approach to rubber-like materials. Part III: The micro-sphere model of anisotropic Mullins-type damage«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53.10 (2005), S. 2259–2283.

[49] F. Goldschmidt und S. Diebels. »Modelling and numerical investigations of the mechanical behavior of polyurethane under the influence of moisture«. In: *Archive of Applied Mechanics* 85.8 (2015), S. 1035–1042.

[50] R. Greve. *Kontinuumsmechanik: ein Grundkurs für Ingenieure und Physiker*. Springer-Verlag, 2013.

[51] B. Gross. *Mathematical structure of the theories of viscoelasticity.* Bd. 1190. Hermann, 1953.

[52] I Gutzow, J. Schmelzer und B Petroff. »The phenomenology of metastable liquids and the glass transition«. In: *Journal of Engineering Thermophysics* 16.4 (2007), S. 205–223.

[53] S. Hartmann. »Finite-Elemente Berechnung inelastischer Kontinua. Interpretation als Algebro-Differentialgleichungssysteme.« habilitation. Universität Kassel, 2003.

[54] P. Haupt. *Continuum mechanics and theory of materials.* Springer Science & Business Media, 2002.

[55] P. Haupt. »Thermorheologisch Einfache Stoffe«. In: *Viskoelastizität und Plastizität: Thermomechanisch konsistente Materialgleichungen* (1977), S. 71–84.

[56] P. Haupt und A. Lion. »On finite linear viscoelasticity of incompressible isotropic materials«. In: *Acta Mechanica* 159.1-4 (2002), S. 87–124.

[57] P Höfer und A Lion. »Modelling of frequency-and amplitude-dependent material properties of filler-reinforced rubber«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 57.3 (2009), S. 500–520.

[58] G. A. Holzapfel. *Nonlinear solid mechanics.* Bd. 24. Wiley Chichester, 2000.

[59] M. F. Horstemeyer und D. J. Bammann. »Historical review of internal state variable theory for inelasticity«. In: *International Journal of Plasticity* 26.9 (2010), S. 1310–1334.

[60] M. L. Huggins. »Theory of solutions of high polymers1«. In: *Journal of the American Chemical Society* 64.7 (1942), S. 1712–1719.

[61] M. L. Huggins. »Thermodynamic Properties of Solutions of Long-chain Compounds«. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 43.1 (1942), S. 1–32.

[62] C. Hui, K. Wu, R. C. Lasky und E. J. Kramer. »Case-II diffusion in polymers. I. Transient swelling«. In: *Journal of Applied Physics* 61.11 (1987), S. 5129–5136.

[63] M. Johlitz. »Zum Alterungsverhalten von Polymeren: Experimentell gestätzte, thermo-chemomechanische Modellbildung und numerische Simulation«. habilitation. Universität der Bundeswehr München, 2015.

[64] M. Johlitz, B. Dippel und A. Lion. »Dissipative heating of elastomers: a new modelling approach based on finite and coupled thermomechanics«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* (2015), S. 1–15.

[65] A. Johnson und C. Quigley. »A viscohyperelastic Maxwell model for rubber viscoelasticity«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 65.1 (1992), S. 137–153.

[66] M Kaliske und G Heinrich. »An extended tube-model for rubber elasticity: statistical-mechanical theory and finite element implementation«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 72.4 (1999), S. 602–632.

[67] J. Keck. »Zur Beschreibung finiter Deformationen von Polymeren: Experimente, Modellbildung, Parameteridentifikation und Finite-Elemente-Formulierung«. Diss. Universität Stuttgart, 1998.

[68] M. Kischel. »Quellung von wässrigen Polyethylenoci-Gelen unter besonderer Berücksichtigung des Phasenübergangs des Lösemittel«. Diss. Universität Duisburg - Essen Fakultät für Naturwissenschaften, 2003.

[69] S Koltzenburg, O Nuyken und M Maskos. *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. SpringerSpektrum, 2014.

[70] N. Komprowski-Theis. »Kompressible, viskoelastische Werkstoffe: Experimente, Modellierung und FE-Umsetzung«. Diss. Universität des Saarlandes, 2011.

[71] N. Koprowski-Theiß. »Kompressible, viskoelastische Werkstoffe: Experimente, Modellierung und FE-Umsetzung«. In: (2011).

[72] W. Kuhn. »Elastizität und Viscosität hochpolymerer Verbindungen«. In: *Angewandte Chemie* 52.16 (1939), S. 289–301.

[73] E. H. Lee. »Elastic-plastic deformation at finite strains«. In: *Journal of Applied Mechanics* 36.1 (1969), S. 1–6.

[74] A Lion, B Dippel und C Liebl. »Thermomechanical material modelling based on a hybrid free energy density depending on pressure, isochoric deformation and temperature«. In: *International Journal of Solids and Structures* 51.3 (2014), S. 729–739.

[75] A Lion und C Kardelky. »The Payne effect in finite viscoelasticity: constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales«. In: *International Journal of Plasticity* 20.7 (2004), S. 1313–1345.

[76] A. Lion. »A constitutive model for carbon black filled rubber: experimental investigations and mathematical representation«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 8.3 (1996), S. 153–169.

[77] A. Lion. *Höhere Technische Mechanik*. Vorlesungsskript.

[78] A. Lion. »On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 45.11 (1997), S. 1805–1834.

[79] A. Lion. »Thermomechanik von Elastomeren: Experimente und Materialtheorie«. habilitation. Universität Kassel, 2000.

[80] A. Lion und M. Johlitz. »A thermodynamic approach to model the caloric properties of semicrystalline polymers«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 28.3 (2016), S. 799–819.

[81] I.-S. Liu. *Continuum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2013.

[82] J Lubliner. »A model of rubber viscoelasticity«. In: *Mechanics Research Communications* 12.2 (1985), S. 93–99.

[83] S. Lustig, J. Caruthers und N. Peppas. »Continuum thermodynamics and transport theory for polymer—fluid mixtures«. In: *Chemical Engineering Science* 47.12 (1992), S. 3037–3057.

[84] S. R. Lustig und N. A. Peppas. »Solute and penetrant diffusion in swellable polymers. VII. A free volume-based model with mechanical relaxation«. In: *Journal of applied polymer science* 33.2 (1987), S. 533–549.

[85] G. Marckmann und E. Verron. »Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials«. In: *Rubber chemistry and technology* 79.5 (2006), S. 835–858.
[86] T. G. Mezger. *Das Rheologie Handbuch*. Bd. 5. FARBE UND LACK, 2016.
[87] C Miehe, S Göktepe und F Lulei. »A micro-macro approach to rubber-like materials part I: the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 52.11 (2004), S. 2617–2660.
[88] C. Miehe und S. Göktepe. »A micro–macro approach to rubber-like materials. Part II: the micro-sphere model of finite rubber viscoelasticity«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53.10 (2005), S. 2231–2258.
[89] C. Miehe und J. Keck. »Superimposed finite elastic–viscoelastic–plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48.2 (2000), S. 323–365.
[90] H Montes, F Lequeux und J Berriot. »Influence of the glass transition temperature gradient on the nonlinear viscoelastic behavior in reinforced elastomers«. In: *Macromolecules* 36.21 (2003), S. 8107–8118.
[91] M Mooney. »A theory of large elastic deformation«. In: *Journal of applied physics* 11.9 (1940), S. 582–592.
[92] I. Müller. *Thermodynamik - Grundlagen der Materialtheorie*. Bertelsmann Universitätsverlag, 1973.
[93] I. Müller. »Thermodynamik die Lehre von Wärme und Temperatur«. In: *Naturwissenschaften* 74.5 (1987), S. 213–224.
[94] L Mullins. »Effect of stretching on the properties of rubber«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 21.2 (1948), S. 281–300.
[95] L. Mullins. »Softening of rubber by deformation«. In: *Rubber chemistry and technology* 42.1 (1969), S. 339–362.
[96] K. Nagdi. »Gummi-Werkstoffe«. In: *Vogel-Verlag, Würzburg* (1981).
[97] W. Nowacki, H. Parkus und A. Kuß. *Theorie des Kriechens: Lineare Viskoelastizität*. Deuticke, 1965.
[98] R. Ogden. »Large deformation isotropic elasticity - on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids«. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Bd. 326. 1567. The Royal Society. 1972, S. 565–584.
[99] M. Pahl, W. Gleißle und H.-M. Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. VDI-Verlag Düsseldorf, 1991.
[100] F. Patat. »Viscositätsprobleme bei hochpolymeren Stoffen«. In: *Angewandte Chemie* 57.13-16 (1944), S. 95–100.
[101] A. R. Payne. »The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I«. In: *Journal of applied polymer science* 6.19 (1962), S. 57–63.
[102] D. Y. Perera. »Physical ageing of organic coatings«. In: *Progress in organic coatings* 47.1 (2003), S. 61–76.

[103] A. Pfennig. *Thermodynamik der Gemische*. Springer, 2004.
[104] S. Reese. »A micromechanically motivated material model for the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers«. In: *International Journal of Plasticity* 19.7 (2003), S. 909–940.
[105] S. Reese und S. Govindjee. »A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects«. In: *International journal of solids and structures* 35.26 (1998), S. 3455–3482.
[106] G. Rehage. »Thermodynamische Eigenschaften von Gelen«. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 81.10 (1977), S. 968–979.
[107] G. Rehage. »Zur Thermodynamik der Quellung, Teil 1«. In: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 194.16 (1964), S. 1–9.
[108] G. Rehage. »Zur Thermodynamik der Quellung, Teil 2«. In: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 196.2 (1964), S. 97–125.
[109] G. Rehage. »Zur Thermodynamik der Quellung, Teil 3«. In: *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 199.1 (1964), S. 1–9.
[110] M. Rendek und A. Lion. »Amplitude dependence of filler-reinforced rubber: Experiments, constitutive modelling and FEM–Implementation«. In: *International Journal of Solids and Structures* 47.21 (2010), S. 2918–2936.
[111] R. S. Rivlin und D. Saunders. »Large elastic deformations of isotropic materials. VII. Experiments on the deformation of rubber«. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 243.865 (1951), S. 251–288.
[112] T. Scheffer, H. Seibert und S. Diebels. »Optimisation of a pretreatment method to reach the basic elasticity of filled rubber materials.« In: *Archive of Applied Mechanics* 83.11 (2013).
[113] F. R. Schwarzl. *Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer Verlag, 1990.
[114] K. Sedlan. »Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen: Experimentelle Untersuchung und Modellbildung«. Diss. Universität Kassel, 2001.
[115] A. V. Shutov, R. Landgraf und J. Ihlemann. »An explicit solution for implicit time stepping in multiplicative finite strain viscoelasticity«. In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 265 (2013), S. 213–225.
[116] J. Stastna und D. D. Kee. *Transport properties in polymers*. CRC Press, 1995.
[117] H. Staudinger. »Die Chemie der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekuläschen Strukturlehre«. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 59.12 (1926), S. 3019–3043.
[118] G. Streit. *Elastomere Dichtungssysteme*. Expert Verlag, 2011.
[119] J. Thain. *Principles of Osmotic Phenomena*. Royal Institute of Cemistry. 1967.
[120] A. V. Tobolsky. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Berliner Union, 1967.

[121] S. Toki u. a. »Entanglements and networks to strain-induced crystallization and stress–strain relations in natural rubber and synthetic polyisoprene at various temperatures«. In: *Macromolecules* 46.13 (2013), S. 5238–5248.
[122] L. Treloar. »Stress-strain data for vulcanized rubber under various types of deformation«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 17.4 (1944), S. 813–825.
[123] L. Treloar. »The Elasticity of a Network of Long-Chain Molecules. II«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 17.2 (1944), S. 296–302.
[124] L. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, 1975.
[125] C. Truesdell. *Rational thermodynamics*. Springer Science & Business Media, 1984.
[126] C. Truesdell und W. Noll. »The non-linear field theories of mechanics«. In: *The non-linear field theories of mechanics*. Springer, 2004, S. 1–579.
[127] C. Truesdell und R. Toupin. »The classical field theories«. In: *Principles of Classical Mechanics and Field Theory/Prinzipien der Klassischen Mechanik und Feldtheorie*. Springer, 1960, S. 226–858.
[128] N. W. Tschoegl. *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2012.
[129] W. R. Vieth. *Diffusion in and through polymers*. Hanser; Distributed in the USA und in Canada by Oxford University Press, 1991.
[130] N. M. Weber. »Analytische Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Dichtungsmaterialien«. Masterarbeit. Technische Universität München, 2015.
[131] Y Weitsman. »Stress assisted diffusion in elastic and viscoelastic materials«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 35.1 (1987), S. 73–93.
[132] Y Weitsmann. *Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composits*. Springer, 2012.
[133] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry. »The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids«. In: *Journal of the American Chemical society* 77.14 (1955), S. 3701–3707.
[134] P. Wriggers. *Nonlinear finite element methods*. Springer Science & Business Media, 2008.
[135] H Wulf und J Ihlemann. »Simulation of self-organization processes in filled rubber considering thermal agitation«. In: *Constitutive Models for Rubber VII* (2011), S. 125.
[136] B. Yagimli. »Kontinuumsmechanische Betrachtung von Aushärtevorgängen Experimente, thermomechanische Materialmodellierung und numerische Umsetzung«. Diss. Universität der Bundeswehr München, 2013.
[137] J. Zhu, Z. Taylor und O. Zienkiewicz. *The finite element method: its basis and fundamentals*. Elsevier, 2013.
[138] O. C. Zienkiewicz und R. L. Taylor. *The finite element method for solid and structural mechanics*. Butterworth-Heinemann, 2005.

A. Anhang

Die Herleitungen in diesem Kapitel dienen dem besseren Verständnis einiger in der vorliegenden Arbeit verwendeten Beziehungen. Die grundlegenden Formulierungen sind dem Skript [77] sowie den Lehrbüchern [3] und [54] entnommen.

A.1. Gradient

Der *Gradient* einer Skalarfunktion φ in Bezug auf die Momentankonfiguration ist als

$$\operatorname{grad}(\varphi) = \frac{\partial \varphi}{\partial x_m} \mathbf{e}_m \tag{A.1}$$

definiert. In Bezug auf die Referenzkonfiguration gilt

$$\operatorname{Grad}(\varphi) = \frac{\partial \varphi}{\partial X_n} \bar{\mathbf{e}}_n. \tag{A.2}$$

Mit dem Deformationsgradienten (A.15) unter Berücksichtigung von (A.12)

$$F_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial X_j} \mathbf{e}_i \otimes \bar{\mathbf{e}}_j \tag{A.3}$$

lässt sich der Zusammenhang zwischen $\operatorname{grad}(\varphi)$ und $\operatorname{Grad}(\varphi)$ herleiten:

$$\operatorname{grad}(\varphi) = \frac{\partial \varphi}{\partial x_m} \mathbf{e}_m = \underbrace{\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \mathbf{e}_i \otimes \bar{\mathbf{e}}_j}_{\mathbf{F}^{-T}} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial X_n} \bar{\mathbf{e}}_n. \tag{A.4}$$

In vektorieller beziehungsweise tensorielle Notation gilt:

$$\operatorname{grad}(\varphi) = \mathbf{F}^{-T} \cdot \operatorname{Grad}(\varphi), \tag{A.5}$$

$$\operatorname{Grad}(\varphi) = \mathbf{F}^{-1} \cdot \operatorname{grad}(\varphi). \tag{A.6}$$

A.2. Divergenz

Die *Divergenz* einer Vektorfunktion $\boldsymbol{\phi}$ in Bezug auf die Momentankonfiguration ist als

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{\phi}) = \frac{\partial}{\partial x_m} (\boldsymbol{\phi}_o \mathbf{e}_o) \cdot \mathbf{e}_m = \frac{\partial \boldsymbol{\phi}_m}{\partial x_m} \tag{A.7}$$

definiert. In Bezug auf die Referenzkonfiguration gilt

$$\operatorname{div}(\bar{\boldsymbol{\phi}}) = \frac{\partial}{\partial X_n} \left(\bar{\boldsymbol{\phi}}_p \, \bar{\mathbf{e}}_p \right) \cdot \bar{\mathbf{e}}_n = \frac{\partial \, \bar{\boldsymbol{\phi}}_n}{\partial X_n}. \tag{A.8}$$

Die Vektorfunktion $\bar{\boldsymbol{\phi}}$ besitzt die Basis der Referenzkonfiguration. Durch Erweitern der Definition (A.7) mit dem inversen Deformationsgradienten (A.3) lässt sich wiederum ein Zusammenhang zwischen $\operatorname{div}(\boldsymbol{\phi})$ und $\operatorname{Div}(\bar{\boldsymbol{\phi}})$ herleiten:

$$\frac{\partial}{\partial x_m} \left(\boldsymbol{\phi}_o \, \mathbf{e}_o \right) \cdot \mathbf{e}_m = \frac{\partial}{\partial X_n} \left(\underbrace{\frac{\partial X_j}{\partial x_i} \, \bar{\mathbf{e}}_j \otimes \mathbf{e}_i}_{\mathbf{F}^{-1}} \cdot \boldsymbol{\phi}_o \, \mathbf{e}_o \right) \cdot \bar{\mathbf{e}}_n = \frac{\partial \, \boldsymbol{\phi}_i}{\partial x_i}. \tag{A.9}$$

In vektorieller beziehungsweise tensorielle Notation gilt:

$$\operatorname{div}(\boldsymbol{\phi}) = \operatorname{Div}(\mathbf{F}^{-1} \cdot \boldsymbol{\phi}), \tag{A.10}$$

$$\operatorname{Div}(\bar{\boldsymbol{\phi}}) = \operatorname{div}(\mathbf{F}^{-T} \cdot \bar{\boldsymbol{\phi}}). \tag{A.11}$$

A.3. Deformationsgradient

Die Bewegungsfunktion $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ bildet den Vektor $\mathbf{X} \in \bar{\mathbb{V}}^3$ auf den Vektor $\mathbf{x} \in \mathbb{V}^3$ zu jedem Zeitpunkt t ab. Dies bedeutet in Komponentenschreibweise

$$x_i \, \mathbf{e}_i = \chi_i \left(X_j \, \bar{\mathbf{e}}_j, t \right) \, \mathbf{e}_i. \tag{A.12}$$

Die Bildung des totalen Differentials ergibt

$$\mathrm{d}\, x_i \, \mathbf{e}_i = \frac{\partial \, \chi_i}{\partial X_j} \, \mathrm{d}\, X_j \, \mathbf{e}_i. \tag{A.13}$$

Die Erweiterung mit der Rechenregel $\delta_{kj} \, \mathbf{e}_i = (\mathbf{e}_i \otimes \bar{\mathbf{e}}_k) \, \bar{\mathbf{e}}_j$ für das dyadische Produkt führt zu

$$\mathrm{d}\, x_i \, \mathbf{e}_i = \frac{\partial \, \chi_i}{\partial X_k} \, \mathbf{e}_i \otimes \bar{\mathbf{e}}_k \, \mathrm{d}\, X_j \, \bar{\mathbf{e}}_j. \tag{A.14}$$

Der erhaltene Zweifeldtensor wird als Deformationsgradient definiert:

$$F_{ik} := \frac{\partial \, \chi_i}{\partial X_k} \, \mathbf{e}_i \otimes \bar{\mathbf{e}}_k \tag{A.15}$$