## Ein Beitrag zur experimentell gestützten Modellierung der chemo-thermomechanischen Alterung von Nitrilkautschuk

Dipl.-Ing. Bruno Musil

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Erstgutachter: PD Dr.-Ing. habil. Michael Johlitz Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kaliske

Die Dissertation wurde am 30. September 2019 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 18. Januar 2020 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 24. Januar 2020 statt.

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Projekts "Experimentell gestützte Modellierung der chemo-thermomechanischen Alterug von Elastomeren" GZ: JO 818/3-1 am Institut für Mechanik der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität der Bundeswehr München.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn PD Dr.-Ing. habil. Michael Johlitz für sein Vertrauen und die Freiheiten, die er mir bei meinen Forschungen gab. Ohne seine Unterstützung, zahlreichen fachlichen Diskussionen und seine Vorarbeiten, wie seine Habilitationsschrift und Veröffentlichungen auf dem Themengebiet der Materialmodellierung von Elastomeren, wäre diese Arbeit in der Form nicht möglich gewesen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kaliske für die Übernahme des Zweitgutachtens und bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Matthias Gertds für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Gleichfalls bedanke ich mich bei unserem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion, der ebenfalls jederzeit die Zeit für fachliche Konsultationen hatte, aus denen ich immer Inspiration und neue Ideen gewinnen konnte.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Mechanik bedanken. Vielen Dank für die unzähligen fachlichen Diskussionen, für die Unterstützung bei der Durchführung von Experimenten und die tolle Zusammenarbeit.

Zuletzt möchte ich einen sehr herzlichen Dank an meine Frau und meine ganze Familie richten. Danke für Eure moralische Unterstützung, für das Verständnis, wenn ich mal wieder keine Zeit hatte und für die Bildung optimaler Bedingungen, sodass ich mich ganz auf meine Promotion konzentrieren konnte.

Vielen Dank!

München, im Januar 2020

Bruno Musil

# Kurzfassung

Elastomere werden in fast allen Bereichen der industriellen Anwendung eingesetzt, wie z. B. Reifen, Motorlager, Brückenlager, Dichtungen oder Beschichtungen. Während ihres Einsatzes im Betrieb sind sie verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt. Dazu gehören insbesondere klimatische Faktoren wie Luftsauerstoff, hohe Temperaturen, Licht (UV-Strahlung) und der Einfluss von Medien (z.B. Öle, Kraftstoffe). Ein sehr wichtiges Resultat dieser Faktoren ist die chemische Alterung von Elastomeren. In diesem Fall degeneriert das Elastomer und verändert seine chemische Struktur in den gealterten Bereichen, was zu einer irreversiblen Veränderung der Materialeigenschaften im Zusammenhang mit der Beeinträchtigung seiner Verwendbarkeit führt.

In diesem Beitrag wird die chemische Alterung von Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) untersucht. Insbesondere bei der thermooxidativen Alterung bei erhöhten Betriebstemperaturen laufen die Alterungsprozesse inhomogen ab. Diese Effekte werden als diffusionsbegrenzte Oxidation (DLO) bezeichnet und sind mit dem Diffusionsreaktionsverhalten von Luftsauerstoff im Elastomer-Netzwerk verbunden.

Aus diesen Gründen werden NBR-Proben an der Luft künstlich gealtert und verschiedenen experimentellen Methoden unterzogen, die vorgestellt und diskutiert werden. Zusätzliche Ergebnisse aus inhomogenen mechanischen Versuchen und Permeationsversuchen zeigen die Ursachen des DLO-Effekts an, verdeutlichen den Einfluss der chemischen Alterung und werden anschließend zur Parameteridentifikation in Bezug auf die Diffusionsreaktionsgleichung verwendet.

Weiterhin wird hier ein kontinuumsmechanischer Modellierungsansatz vorgestellt, der die finite Viskoelastizität, Diffusionsreaktionsprozesse sowie den chemischen Abbau und die Neubildung des Elastomernetzwerks beschreibt. Dieses Mehrfeldproblem führt zu einem System von partiellen und gewöhnlichen Differentialgleichungen und konstitutiven Gleichungen und wird innerhalb der Finite-Elemente-Methode gelöst. Die Simulationen mit FEM werden daraufhin unter verschiedenen chemischen und mechanischen Randbedingungen durchgeführt und der vorgeschlagene Modellierungsansatz ebenfalls validiert.

## Abstract

Elastomers are used in almost all areas of industrial applications, such as tyres, engine mounts, bridge bearings, seals or coatings. During operation, they are exposed to various environmental influences. These include in particular climatic factors such as atmospheric oxygen, high temperatures, light (UV radiation) and the influence of media (e.g. oils, fuels). A very important result of these factors is the chemical ageing of elastomers. In this case, the elastomer degenerates and changes its chemical structure in the aged regions, which leads to an irreversible change in the material properties in connection with the reduction of its usability.

This contribution investigates the chemical aging of nitrile butadiene rubber (NBR). Especially in the case of thermo-oxidative ageing at elevated operating temperatures, the ageing processes run inhomogeneously. These effects are referred to as diffusion-limited oxidation (DLO) and are associated with the diffusion reaction behaviour of atmospheric oxygen in the elastomer network.

For these reasons, NBR samples are artificially aged in air and subjected to various experimental methods, which are presented and discussed. Additional results from inhomogeneous mechanical tests and permeation tests show the causes of the DLO effect, clarify the influence of chemical ageing and are then used for parameter identification in relation to the diffusion reaction equation.

Furthermore, a continuum mechanical modelling approach is presented which describes the finite viscoelasticity, diffusion reaction processes as well as the chemical degradation and new formation of the elastomer network. This multi-field problem leads to a system of partial and ordinary differential equations and constitutive equations and is solved within the finite element method. The simulations with FEM will consequently be performed under different chemical and mechanical boundary conditions and the proposed modelling approach will be validated as well.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einf	ührung in die Thematik 1
	1.1	Einleitung
	1.2	Stand der Forschung
	1.3	Ziele und Aufbau der Arbeit
2	Gru	ndlagen der Polymerwerkstoffe 7
	2.1	$Thermoplaste \dots \dots$
	2.2	Elastomere
		2.2.1 Füllstoffe
		2.2.2 Weichmacher
		2.2.3 Alterungsschutz
	2.3	Duromere
3	Gru	ndlagen der Alterung 11
	3.1	Physikalische Alterung 11
	3.2	Chemische Alterung von Elastomeren
		3.2.1 Thermische Alterung
		3.2.2 Oxidation
		3.2.3 Medienalterung $\ldots$ 16
4	Gru	ndlagen der Kontinuumsmechanik 19
	4.1	Kinematik
	4.2	Volumetrisch-isochore Zerlegung und Zwischenkonfiguration 24
	4.3	Bilanzgleichungen und Spannungsmaße
	4.4	Materialtheorie
5	Exp	erimentelle Untersuchungen 35
	5.1	Untersuchter Werkstoff und seine Eigenschaften
		5.1.1 Thermomechanische Eigenschaften
		5.1.2 Probengeometrien $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 38$
	5.2	Materialcharakterisierung des ungealterten Nitrilkautschuks 40
		5.2.1 Grundelastizität $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 40$
		5.2.2 Viskoelastizität $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 43$
		5.2.3 Untersuchung der thermischen Eigenschaften 45

	5.3	Unters	suchung der homogenen Alterung von Nitrilkautschuk	48
		0.3.1 5.2.0	Intermittiorende Alterungsversuche	48 52
		J.J.⊿ 5.3.3	Dynamisch mochanische Analyse	52 53
		534	Spoktroskopische Untersuchung	57
	5 /	Untor	suchung der inhomogenen Alterung von Nitrilkautschuk	50
	0.4	5 4 1	Mikrohörtoprüfungen	59 50
		5.4.1	Permentionguerque	63
		5.4.2	Inhomogono mochanizako Versueko	64
		5.4.0	Wärmebildtomographie	66
		0.4.4		00
6	Kon	tinuum	nsmechanische Modellierung der Alterung	69
	6.1	Defor	mations- und Verzerrungsmaße	70
	6.2	Spann	ungsmaße und Spannungsleistung	72
	6.3	Mater	ialmodell	75
		6.3.1	Clausius-Duhem Ungleichung	75
		6.3.2	Konstitutivgleichungen	76
		6.3.3	Berechnung der Konstitutivgleichungen für ausgewählte Mate-	
			rialfunktionen	80
		6.3.4	Hypoelastische Formulierung	82
		6.3.5	Evolutionsgleichungen	83
	<b>A</b> 4	6.3.6	Sauerstoffdiffusion und -reaktion	85
	6.4	Einflu	ss von Antioxidantien	86
	6.5	Warm	eleitungsgleichung	88
7	Nun	nerisch	e Umsetzung des Modells	91
	7.1	Schwa	che Formulierung	91
	7.2	Nume	risches Lösungsverfahren	94
		7.2.1	Zeitdiskretisierung	95
8	Para	ameteri	identifikation und Simulation	97
	8.1	Thern	no-mechanisches Modell	97
		8.1.1	Hyperelastizität	97
		8.1.2	Thermoviskoelastizität	99
	8.2	Alteru	ngsmodell	102
		8.2.1	Netzwerkabbau	102
		8.2.2	Netzwerkaufbau	105
		8.2.3	Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs	108
		8.2.4	Sauerstoffdiffusion	110
		8.2.5	Sauerstoff- und Antioxidantienreaktion	113

9	Validierung und Anwendung des Modells		115
	9.1	Validierung der Modellierung von homogener Alterung	115
		9.1.1 Intermittierende Zugversuche	115
		9.1.2 Zugverformungsrest	117
9.2 Validierung der Modellierung von inhomogener Alterung			118
	9.3	Simulation eines Gummipuffers	120
10	Zusa	ammenfassung und Ausblick	127
Ab	bildu	ngsverzeichnis	129
Ta	belleı	nverzeichnis	133
Lit	Literaturverzeichnis 13		

## Nomenklatur

### Allgemeine Schreibweise für Tensoren

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

### Abkürzungen

ACN	Acrylnitril
NBR	Nitrilbutadienkautschuk
FEM	Finite-Elemente-Methode
ZVR	Zugverformungsrest
TMZK	$therm is ch-mechanische \ Zwischenkonfiguration$
IVZK	isochor-volumetrische Zwischenkonfiguration
EIZK	elastisch-inelastische Zwischenkonfiguration

### Spezielle kontinuumsmechanische Größen

$\mathbf{I} = \delta_{ij}  \mathbf{e_i} \otimes \mathbf{e_j}$	Identitätstensor 2. Stufe
$\mathbf{F}$	Deformationsgradient
$\mathbf{F}_{ heta}$	thermischer Deformationsgradient
$\mathbf{F}_{\mathrm{M}}$	mechanischer Deformationsgradient
$\mathbf{F}_{\mathrm{e}}$	elastischer Deformationsgradient
$\mathbf{F}_{\mathrm{i}}$	inelastischer Deformationsgradient
$ar{\mathbf{F}}$	$volumetrischer \ Deformations gradient$
$\hat{\mathbf{F}}$	isochorer Deformationsgradient
J	Jacobi-Determinante
u	Verschiebungsfeld
$\mathbf{v}, \dot{\mathbf{x}}$	Geschwindigkeitsfeld
$\mathbf{a}, \ddot{\mathbf{x}}$	Beschleunigungsfeld

Linienelement der Referenzkonfiguration
Linienelement der Zwischenkonfiguration
Linienelement der Momentankonfiguration
Flächenelement der Referenzkonfiguration
Flächenelement der Momentankonfiguration
Volumenelement der Referenzkonfiguration
Volumenelement der Momentankonfiguration
Strecktensoren
Rotationstensor
rechter Cauchy-Green Deformationstensor
rechter mechanischer Cauchy-Green Deformationstensor
rechter isochorer Cauchy-Green Deformationstensor
rechter isochorer elastischer Cauchy-Green Deformationsten- sor
rechter isochorer inelastischer Cauchy-Green Deformations- tensor
linker Cauchy-Green-Deformationstensor
linker thermischer Cauchy-Green Deformationstensor
linker isochorer inelastischer Cauchy-Green Deformations- tensor
isochore kontinuumsmechanische Größen
volumetrische kontinuumsmechanische Größen
Deviator einer kontinuumsmechanischen Größe
Dehnung
Streckungen
Green-Lagrangescher Verzerrungstensor
Verzerrungstensor der Zwischenkonfiguration
mechanischer Verzerrungstensor der TMZK
thermischer Verzerrungstensor der TMZK
isochorer Verzerrungstensor der IVZK
volumetrischer Verzerrungstensor der IVZK
elastischer Verzerrungstensor der EIZK

$\hat{\Gamma}_{ m i}$	inelastischer Verzerrungstensor der EIZK
Α	Euler-Almansi Verzerrungstensor
$\mathbf{A}_{\mathrm{e}}$	elastischer Euler-Almansi Verzerrungstensor
$\mathbf{A}_{\mathrm{i}}$	inelastischer Euler-Almansi Verzerrungstensor
$\dot{\mathbf{F}}$	materieller Geschwindigkeitsgradient
$\mathbf{L}$	räumlicher Geschwindigkeitsgradient
Ĺ	räumlicher isochorer Geschwindigkeitsgradient
$\mathbf{L}_{ heta}$	räumlicher thermischer Geschwindigkeitsgradient
D	räumlicher Deformationsgeschwindigkeitstensor
Ô	räumlicher isochorer Deformationsgeschwindigkeitstensor
W	Wirbeltensor
$\dot{\mathbf{E}}$	Rate des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors
$\dot{(\bullet)}$	materielle Zeitableitung
$\stackrel{\triangle}{(\bullet)}$	objektive Zeitableitung
Т	Cauchy-Spannungstensor
Р	1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor
S	2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor
$\mathbf{T}_{\mathrm{IV}}$	Spannungsmaß der IVZK
$\mathbf{S}_{\mathrm{M}}$	Spannungsmaß der TMZK
t	Spannungsvektor
n	Normalenvektor
b	Fernwirkungskraft
$\mathbf{q},\mathbf{q}_0$	Wärmestromvektor
m	Masse
$ ho_0, ho$	Rohdichte
e	innere Energie
$ ho_0 r,  ho r$	spezifische Strahlungswärme
S	Entropie
$oldsymbol{arphi}_s$	Entropiefluss
$\sigma_s$	Entropiezufuhr

Entropieproduktion
absolute Temperatur
freie Helmholtz Energiefunktion
innere Variablen
Sauerstoffkonzentration
Sauerstoffdiffusionsfluss
Sauerstoffreaktionsterm
Antioxidantienkonzentration
Antioxidantiendiffusionsfluss
${\it Antioxidantien reaktions term}$
innere Variablen der Alterung
Kreisfrequenz
Frequenz
hydrostatischer Druck

## Spezielle Tensoroperationen

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

 $\mathbf{A}: (\mathbf{B} \cdot \mathbf{C}) = (\mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}): \mathbf{C} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}^T): \mathbf{B}$ 

Tensorregel

## Material- und Modellparameter

$\lambda_{ heta}$	Wärmeleitungskoeffizient
$\lambda_{ m c}$	Sauerstoff diffusions koeffizient
$\lambda_{ m a}$	Antioxidantien diffusions koeffizient
$k, k_{\rm a}$	Reaktionsraten
$\eta_i$	Viskositäten
$ au_i$	Relaxationszeiten
K	Kompressionsmodul
$\mu_i$	Schermoduln
$c_{ij}$	Mooney-Rivlin Material parameter
$E^{\prime}$	Speichermodul
$E^{\prime\prime}$	Verlustmodul
$E_{\rm IT}$	elastischer Eindringmodul
α	${\it Temperatura us dehnungs koeffizient}$
$c_{\rm p}$	spezifische Wärmekapazität
$\rm R=8.314~J/molK$	universelle Gaskonstante
$ u_{\rm d}, E_{\rm d}$	Modellparameter des Netzwerkabbaus
$\nu_{ m r}, E_{ m r}$	Modellparameter des Netzwerkaufbaus
$ heta_0$	Referenztemperatur

# 1 Einführung in die Thematik

### 1.1 Einleitung

In den letzten Jahren werden Elastomere und Elastomerbauteile immer häufiger in industriellen Anwendungen eingesetzt, was zu erhöhten Anforderungen an ihre Anwendbarkeit und Haltbarkeit führt. Anwendungsbeispiele sind Motorenlager, Brückenlager, Dichtungen oder Beschichtungen. Neben der chemischen Seite der Herstellung und Vulkanisation einer Elastomermischung spielen die Optimierung und die Berücksichtigung der relevanten äußeren Einflüsse eine zentrale Rolle bei der Auslegung solcher Bauteile. Diese Einflüsse können im Betrieb auftreten und tragen somit wesentlich zur Beeinträchtigung der mechanischen und anderen relevanten Materialeigenschaften bei. Zu diesen Faktoren gehören erhöhte Betriebstemperaturen, der Einfluss von Sauerstoff (Oxidation) und anderen Medien (z. B. Öle, Kraftstoffe), der Einfluss von Sonneneinstrahlung (UV-Strahlung), mechanische Belastung, etc. [28].

Eine zentrale Folgerung dieser Faktoren ist die chemische Alterung von Elastomeren. In diesem Fall degeneriert das Elastomer und verändert seine chemische Struktur in den gealterten Bereichen, was in einer irreversiblen Veränderung der Materialeigenschaften im Zusammenhang mit der Verringerung seiner Anwendbarkeit und Lebensdauer resultiert. Die chemische Alterung von Elastomeren ruft nach allgemeinem Wissen irreversible Veränderungen in der inneren Struktur des Elastomernetzwerks hervor. Einflüsse der externen Medien führen zur Spaltung des primären Netzwerks des Elastomers und damit zu dessen Abbau. Parallel dazu entstehen neue Netzwerkverbindungen, die oft als Netzwerkaufbau oder Netzverkneubildung bezeichnet werden [12, 105, 96]. Diese Prozesse können die mechanischen Werkstoffeigenschaften unterschiedlich verändern. Bei manchen Werkstoffen kann im Endeffekt eine Steifigkeitserhöhung beobachtet werden, andere Elastomere werden hingegen weicher. Dies ist davon abhängig, ob der Netzwerkaufbau oder der Abbau vorherrschend ist. Bei chemischer Alterung unter Belastung ist zudem eine bleibende Deformation nach Entlastung zu beobachten, die die Funktionsfähigkeit mancher Bauteile, beispielsweise O-Ringe, stark beeinträchtigen kann.

Da ein Großteil der Elastomerbauteile dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, hat die thermooxidative Alterung eine besonders große Bedeutung. In solchen Fällen findet die chemische Alterung jedoch heterogen statt. Um die chemische Alterung auszulösen, benötigt das Elastomer einen Reaktionspartner wie beispielsweise Sauerstoff. Die Geschwindigkeit des Degradationsprozesses wird durch die Diffusionsfähigkeit des umgebenden Mediums und die Reaktionsgeschwindigkeit von Elastomer und Medium begrenzt. Bei sehr dünnen Proben oder Bauteilen (z. B. Beschichtungen, Membranen) kann von einer homogenen Sättigung mit Sauerstoff ausgegangen werden. Der einzige Parameter, der die Dauer des Alterungsprozesses bestimmt, ist dann die Reaktivität des Elastomers und des Alterungsreaktanden, die von der Temperatur abhängt [26]. In vielen industriellen Anwendungen werden Bauteile größerer Abmessungen eingesetzt, sodass eine diffusionsbegrenzte Oxidation, der sog. DLO-Effekt, berücksichtigt werden muss. Der DLO-Effekt kann entstehen, wenn der Sauerstoffverbrauch innerhalb des Werkstoffs größer ist als die Rate, mit der dieser durch Diffusion aus dem umgebenden Medium nachgeliefert werden kann. Dies kann in einen heterogen oxidierten Werkstoff resultieren. Die so genannte Gleichgewichtsoxidation tritt nur an den Oberflächen auf und eine reduzierte oder gar keine Oxidation findet in inneren Bereichen statt [7, 35]. Aus diesen Gründen wird die thermooxidative Alterung generell als inhomogen angesehen.

Es ist daher von enormer Bedeutung, sowohl die Materialmodelle von Elastomeren als auch die experimentellen Methoden und die Strategie zur Identifikation von deren Parameter weiterzuentwickeln und zu verbessern, um eine genauere Lebensdauervorhersage und Optimierung der Elastomerbauteile durchführen zu können.

#### 1.2 Stand der Forschung

Das Phänomen der chemischen Alterung von Elastomeren wurde erstmalig von Tobolsky et. al. [106] im Jahre 1944 experimentell untersucht. Dabei wurde die Abhängigkeit der chemischen Alterung anhand der Relaxationsversuche sowohl vom umgebenden Sauerstoff als auch von der Temperatur ermittelt. Eine Zusammenfassung seiner Ergebnisse ist in [105] zu finden. Weitere Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss von Temperaturprofilen, der Witterung, von Strahlung sowie erste Modellierungsansätze wurden u. a. von Blum et al. [12] sowie Ehrenstein und Pongratz [28] vorgeschlagen.

Die thermooxidative Alterung von Elastomeren basiert auf chemischen Prozessen, die nach einem Modellierungskonzept ablaufen, das als *Basic Autooxidation Scheme* (BAS) bekannt ist. Dieses Schema wurde im Jahre 1949 von Bolland [13] entwickelt und basiert auf den Reaktionen der freien Radikale der Elastomerketten mit Sauerstoff. In einigen nachfolgenden Arbeiten [33, 118, 19, 113] wurde BAS als Grundlage verwendet, die an stabilisierte Elastomere für industrielle Anwendungen angepasst wurde. Als stabilisierte Elastomere werden solche bezeichnet, die Antioxidantien beinhalten. Allerdings führt die Art und Weise der chemischen Modellierung der Reaktionsvorgänge zu einer Vielzahl an zu bestimmenden Reaktionsgeschwindigkeiten. Daher findet eine solch komplexe Modellierung chemischer Prozesse bei der Problemlösung in industriellen Anwendungen keine Betrachtung.

Für eine Vorhersage der Auswirkungen der Alterung auf das mechanische Verhalten

von Elastomeren, wurde von Andrews et. al. [3] ein Zweinetzwerkmodell eingeführt. Dieses basiert auf einem abbauenden primären Netzwerk und einem sich spannungsfrei aufbauenden sekundären Netzwerk. Diese Modellvorstellung wird in diversen nachfolgenden Arbeiten als Grundlage verwendet und um komplexe mechanische Prozesse mit finiten Dehnungen erweitert [94, 95, 1, 116, 115, 96, 26, 117]. Die Spannung des sekundären Netzwerks wird hier als Geschichtsfunktional der Deformation definiert und kann dadurch auf beliebige Deformationsprozesse mit Betrachtung der Alterung angewandt werden. Ein Nachteil dieses Modellierungsansatzes besteht jedoch in seiner beschränkten und komplizierten praktischen Umsetzung. Eine kontinuumsmechanische Modellierung der spannungsfreien Entwicklung des sekundären Netzwerks mittels hypoelastischer Formulierung, die anhand der Arbeiten von Hossain et al. [44, 43] zur Modellierung von Aushärtevorgängen motiviert wurde, wurde erstmalig in Lion und Johlitz [61] vorgestellt. Im Vergleich zu den früheren Arbeiten entfallen damit alle Komplikationen mit einer anspruchsvollen numerischen Umsetzung. Zudem erfolgt in dieser Arbeit die Modellierung der Alterung von Elastomeren über zwei innere Variablen  $q_{\rm d}(\mathbf{X}, t, \theta, ...)$  und  $q_{\rm r}(\mathbf{X}, t, \theta, ...)$ , die die resultierenden Netzwerumbauprozesse darstellen. Dieses Modellierungskonzept wurde anschließend von den Autoren in ähnlicher Weise in den Arbeiten [46, 48] veröffentlicht, in denen nicht nur theoretische, sondern auch zahlreiche experimentelle Untersuchungsmethoden vorgestellt werden. Dabei ist die innere Variable  $q_d$ , die den Netzwerkabbau repräsentiert, gleich null für den Ausgangszustand und gleich eins für einen vollständig gealterten Zustand. Die zweite Variable  $q_r$ , die die Netzwerkneubildung darstellt, operiert in umgekehrter Richtung und ist bei nicht gealtertem Elastomer gleich null und entwickelt sich zu eins für einen vollständig gealterten Zustand. In einer weiteren Arbeit von Johlitz und Lion [51] wird die Entwicklung der beiden inneren Variablen stark von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst, was es ermöglicht, den Einfluss der heterogenen Oxidation auf das Materialverhalten zu berücksichtigen. In [70] wird das Modellierungskonzept der inneren Variablen zur Beschreibung der homogenen chemischen Alterung, unter Berücksichtigung diverser Alterungsmedien, im Rahmen der finiten Thermoviskoelastizität vorgestellt.

Es ist weiterhin zu erwähnen, dass die Alterung in Bauteilen endlicher Dicke von Diffusionsprozessen und dem damit verbundenen Sauerstofftransport abhängig ist. In Anlehnung an die Arbeit von Blum et al. [12] lassen sich zum einen hinreichend dünne Elastomerproben untersuchen und modellieren, die sauerstoffgesättigt sind. Andernfalls muss die Sauerstoffdiffusion und Reaktion in den Modellierungsansatz miteinfließen. In einigen Studien wurde dementsprechend die inhomogene Alterung von Elastomeren bzw. der DLO-Effekt experimentell untersucht und aus Sicht der Mechanik modelliert. In den Arbeiten von Nasdala et al. [72], Steinke [101] oder auch Naumann und Ihlemann [73] wird die Diffusionsreaktionsgleichung für Sauerstoff als Spurenelement gelöst. Die auf den BAS basierenden Reaktionen wurden berücksichtigt, um ein Sauerstoffkonzentrationsprofil in einer Elastomerkomponente zu berechnen. Das Diffusionsreaktionsmodell wurde an die Änderung des Materialverhaltens über phänomenologische Ansätze geknüpft, sodass die Autoren den DLO-Effekt darstellen konnten. Von Johlitz und Lion [51] wird ebenfalls eine Diffusionsreaktionsgleichung gelöst. Die Herangehensweise in dieser Arbeit basiert jedoch auf der Formulierung eines Mehrphasenproblems, indem eine thermodynamisch konsistente Auswertung der Gleichungen nach dem Entropieprinzip von Liu-Müller [63] vollzogen wurde. Die Theorie wurde im Rahmen der linearen Viskoelastizität vorgestellt. In einer späteren Arbeit von Dippel et. al. [24] wurde das von Johlitz und Lion [51] vorgelegte Materialmodell an finite Dehnungen adaptiert und am Beispiel der Alterung von Polymerklebungen dargestellt. Dieses Materialmodell wurde in [71] um die Betrachtung der Einflüsse der Antioxidantien auf die thermooxidative Alterung von Nitrilkautschuk erweitert und im Rahmen der finiten Hyperelastizität dargestellt. Eine vollständige Parameteridentifikation anhand diverser experimenteller Untersuchungen ist hier ebenfalls zu finden.

Um die Reaktionsparameter der Diffusionsreaktionsgleichung von Sauerstoff zu identifizieren, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Das direkte Messverfahren stellt eine Messung des Sauerstoffverbrauchs des Elastomers während der thermooxidativen Alterung durch ein respirometrisches Verfahren dar, dessen Anwendung und Auswertung in den Arbeiten von Steinke et al. [100], Herzig et. al. [40] und Naumann [74] beschrieben werden. Durch dieses Verfahren kann der Sauerstoffverbrauch an der für die Messung verwendeten Probengeometrie ermittelt werden. Da der DLO-Effekt jedoch ausgeprägte Geometrieabhängigkeiten aufweist, ist hinterher eine Übertragung auf beliebige Elastomerbauteile beschränkt. Auch indirekte Identifikationsmethoden sind möglich. In Wise et. al. [118] und Nasdala et. al. [72] wurde das sog. Modulusprofiling als Indikator für den DLO-Effekt erfolgreich herangezogen. Hierbei handelt es sich um die Erstellung der Mikrohärteprofile von thermooxidativ gealterten Proben und deren Simulation. Der Nachteil liegt jedoch in der anspruchsvollen Probenvorbereitung sowie in der Tatsache, dass die Beziehung zwischen der gemessenen lokalen Mikrohärte und dem reagierten Sauerstoff für bestimmte Elastomere empirisch formuliert wird.

Die chemische Alterung von Elastomeren wurde natürlich auch aus der chemischen Sicht mithilfe von verschiedenen chemoanalytischen Methoden in diversen Studien untersucht. In den Arbeiten von Celina et al. [17, 16] wurde die thermooxidative Alterung von bestimmten Elastomeren mittels spektroskopischen Methoden untersucht und es wurden Profile der relativen Oxidation als Indikator des DLO-Effektes ermittelt. In weiteren Arbeiten, wie z. B. Santoso et. al. [88] oder Ronan et. al. [84] wurde unter anderem mittels Chemilumineszenz ermittelt, dass die Oxidation von Elastomeren erst nach einer gewissen Zeit startet, die als *oxidation induction time* (OIT) bezeichnet wird. In Santoso et. al. [88] wird zudem Verbrauch von Antioxidantien während der Alterung mittels GC/MS experimentell untersucht.

Da die Diffusion von Sauerstoff im Elastomer ein wesentlicher Bestandteil der thermooxidativen Alterung ist, wurde dies bereits im Jahre 1964 in der Arbeit von Van Amerongen [111] experimentell untersucht. In den neueren Arbeiten von Steinke [101] und Kömmling et. al. [54] wurde darüber hinaus für bestimmte Elastomere die Abhängigkeit der Diffusivität bzw. Permeabilität von Sauerstoff im Elastomer von der Alterung experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wurden so genannte Permeationsmessungen [20, 86] an ungealterten und gealterten Elastomerproben erfolgreich angewendet.

### 1.3 Ziele und Aufbau der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit sollen experimentelle Untersuchungen an ungealtertem und gealtertem Nitrilkautschuk durchgeführt werden, um das Werkstoffverhalten vollständig charakterisieren und parametrieren zu können. Das Alterungsverhalten von Nitrilkautschuk soll unter dem Einfluss verschiedener Umgebungsmedien wie Luft und Öl untersucht und modelliert werden. Basierend auf früheren Arbeiten, in denen ebenfalls die chemische Alterung modelliert wurde, soll hier ein kontinuumsmechanischer Ansatz vorgeschlagen werden, bei dem die Gummi-Viskoselastizität und die chemische Alterung berücksichtigt werden. Dies soll die Möglichkeit erschaffen, den möglichen Einfluss der bei Viskoelatizität entstehenden Eigenerwärmung auf die Entwicklung der Alterung zu berücksichtigen. Aufgrund des DLO-Effekts, der während der thermooxidativen Alterung auftritt, soll dies im Modellierungsansatz in den Vordergrund gestellt werden und es soll ein damit einhergehender Einfluss der Antioxidantien auf die chemische Alterung und schließlich auf die mechanischen Eigenschaften betrachtet werden. Aus diesen Gründen werden NBR-Proben an der Luft künstlich gealtert und verschiedenen experimentellen Methoden unterzogen, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden. Zusätzliche Ergebnisse aus inhomogenen mechanischen Versuchen und Permeationsversuchen deuten auf die Ursachen des DLO-Effekts hin, zeigen den Einfluss der chemischen Alterung und werden anschließend zur Parameteridentifikation in Bezug auf die Diffusionsreaktionsgleichungen verwendet. Diese Problemstellung führt auf ein gekoppeltes Mehrfeldproblem hin, das effektiv im Rahmen der Finite-Elemente-Methode umgesetzt und gelöst werden soll. Eine Validierung des vorgeschlagenen kontinuumsmechanischen Modellierungsansatzes ist ebenfalls vorgesehen.

Das Kapitel 1 gibt eine Einführung in die Thematik und setzt sich mit dem Stand der Forschung in Bezug auf die chemische Alterung von Elastomeren auseinander. Anschließend folgen drei Grundlagenkapitel zu den Polymerwerkstoffen (Kap. 2), zu den Grundlagen der Alterung (Kap. 3) sowie zu den Grundlagen der Kontinuumsmechanik (Kap. 4). Diese Kapitel dienen dem Verständnis der im weiteren Verlauf der Arbeit angewendeten Theorien und schaffen die Basis zu den in Kapitel 6 durchgeführten Herleitungen und Berechnungen.

In Kapitel 5 wird der Werkstoff beschrieben und experimentell untersucht. Die Messergebnisse und beobachteten Zusammenhänge dienen im Weiteren der Modellbildung als Grundlage.

Kapitel 6 behandelt sodann die Modellierung der chemischen Alterung von Nitrilkau-

tschuk im Rahmen der Kontinuumsmechanik. Das Materialmodell, das sowohl die finite Thermoviskoelastizität als auch die chemische Alterung und ihre Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften beschreiben soll, wird thermodynamisch konsistent hergeleitet. Dabei liegt der Schwerpunkt der Modellbildung auf der thermooxidativen Alterung.

Das hergeleitete Materialmodell wird anschließend im Kapitel 7 im Rahmen der FEM numerisch umgesetzt.

Eine Parameteridentifikation wird in Kapitel 8 durchgeführt. Hier werden zuerst die Konstitutivgleichungen des thermo-mechanischen Modells des jungfräulichen Werkstoffs anhand der durchgeführten experimentellen Untersuchungen angepasst. Im Anschluss werden alle Modellparameter, die zur Beschreibung des Alterungsverhaltens gehören, identifiziert. Eine indirekte Identifikation der Reaktionsparameter der Diffusionsreaktionsgleichungen wird im Gegensatz zur Strategie des Modulusprofilings aus Abschnitt 1.2 mittels inverser FEM in Kombination mit einem nichtlinearen Optimierungsverfahren durchgeführt. Dementsprechend sind keine empirischen Ansätze notwendig und die Reaktionsparameter können mit dem implementierten chemischmechanischen Materialmodell direkt identifiziert werden.

Im vorletzten Kapitel 9 der Arbeit wird das numerisch umgesetzte und identifizierte Materialmodell anhand bestimmter Validierungsversuche mit Prüfkörpern, die eine Proben- bzw. Bauteilgeometrie besitzen, validiert.

Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Bewertung und den ausblickenden Betrachtungen im Kapitel 10 ab.

# 2 Grundlagen der Polymerwerkstoffe

Polymere bzw. Kunststoffe gehören zu den Werkstoffen, die aus makromolekularen Strukturen (Makromolekülen) bestehen, die man sich als lange Ketten vorzustellen kann. Diese können aus Naturprodukten, wie z. B. Kautschuk, oder auch synthetisch hergestellt werden. Bei der synthetischen Herstellung werden Grundbausteine, sogenannte Monomere, durch verschiedene chemische Reaktionen aneinander addiert, sodass eine makromolekulare Struktur entsteht. Die Monomere entsprechen meistens Molekülen mit Kohlenstoffbindungen. Die makromolekularen Strukturen können als ungeordnet (amorph) oder teilkristallin vorliegen. Außerdem besteht die Möglichkeit diese Strukturen chemisch zu verknüpfen (vernetzen). Eine detaillierte Beschreibung von Elastomeren und ihrer Struktur kann z. B. in [29, 28] sowie [85] nachgelesen werden.

Die Polymerwerkstoffe lassen sich also aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Herstellungsverfahren in drei grundlegenden Gruppen einteilen: Thermoplaste, Elastomere und Duromere. Ein weiteres mögliches Kriterium für die Einteilung von Polymeren stellt die Glasübergangstemperatur dar, die zu den wesentlichen Kenngrößen bei Polymeren gehört. Unterhalb dieses Übergangbereiches verhält sich das Material glasartig spröde, oberhalb wird es deutlich weicher, weshalb bei dieser Umwandlung vom Glasübergang gesprochen wird. Die Glasübergangstemperatur ist ein zentraler Anhaltspunkt für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Formbeständigkeit.

#### 2.1 Thermoplaste

Bei den Thermoplasten handelt es sich um lineare oder verzweigte makromolekulare Strukturen, die nicht vernetzt sind. Zwischen den Makromolekülketten liegen also keine chemischen Bindungen vor und sie werden lediglich durch schwache physikalische Anziehungskräfte zusammen gehalten (Nebenvalenzkräfte). Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind die Thermoplaste glasartig und hart. Bei einer Temperaturerhöhung oberhalb der Glasübergangstemperatur erweichen sie, da sich die Makromolekülketten zueinander verschieben können und beginnen aneinander abzugleiten. Bei größeren Temperaturen sind sie sogar schmelzbar und beim anschließenden Abkühlen erstarren sie wieder. Der Anwendungsbereich der Thermoplaste sollte daher immer unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen, da hier die Formbeständigkeit des Werkstoffs am besten ist. Die Erwärmungsvorgänge sind immer reversibel, solange keine Zersetzung der Makromolekülketten durch thermische Einwirkung eingetreten ist. Ein typisches Beispiel für diese Gruppe der Polymere sind Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylen (PE) und Polyamid (PA).

#### 2.2 Elastomere

Bei den Elastomeren handelt es sich um weitmaschig chemisch vernetzte makromolekulare Strukturen. Sie entstehen durch Vernetzung von amorphen Vorprodukten (z. B. Kautschuk). Die Vernetzung findet im Vulkanisationsprozess mit Schwefel statt, da die Doppelbindungen der Makromolekülketten mit Schwefel reagieren. Es werden hierbei zwischen den Makromolekülketten Schwefelbrücken gebildet, die die Makromolekülketten miteinander vernetzen. Aufgrund der weitmaschigen und losen Verbindungen lassen sich die Makromolekülketten infolge von mechanischen Beanspruchungen sehr leicht verformen. Anschließend gehen sie wieder in den Ausgangszustand zurück (reversibel), können jedoch nicht aneinander abgleiten. Die Elastomere weisen also eine hohe Elastizität auf und können große Deformationen ertragen.

Die Makromolekülketten liegen im realen Werkstoff verknäult vor, da sie aus einer Vielzahl frei beweglicher Kettensegmente aufgebaut sind, die eine hohe inter- und intramolekulare Beweglichkeit (Brownsche Molekularbewegung) besitzen. Diese Molekülbeweglichkeit entsteht auch dank eines genügend großen freien Volumens, das die Platzwechselvorgänge erlaubt. Der Knäuelzustand des Gesamtsystems ergibt sich nun daraus, dass thermodynamisch-statistisch betrachtet eine völlig ungeordnete Anordnung der Makromolekülketten am wahrscheinlichsten ist, weil dadurch die Entropie ein Maximum besitzt.

Die Beweglichkeit der Makromolekülketten wird allerdings auch eingeschränkt. Einerseits ist hierfür ihre räumliche Anordnung mit den Vernetzungspunkten und Verschleifungen verantwortlich. Andererseits trägt die Entstehung von kristallinen Bereichen hierzu bei, die durch die temperaturabhängige Aneinanderlagerung von Kettensegmenten entstehen. Eine andere Form der Kristallisation tritt auf, wenn sich die Kettensegmente aufgrund einer Deformation ausrichten und somit kristallin anordnen. Dieser Effekt wird als dehnungsinduzierte Kristallisation bezeichnet. Kristalline Elastomere setzen einer äußeren Deformation einen größeren Widerstand entgegen als die amorphen Elastomere. Dies wird begründet mit einem erhöhten Widerstand der kristallinen Struktur gegen Rissausbreitung [110, 64, 107].

Die Glasübergangstemperatur kennzeichnet bei Elastomeren den Übergang vom energieelastischen in den entropieelastischen Zustand und liegt bei den Elastomeren unterhalb des Gebrauchstemperaturbereichs. Dadurch bleiben die spezifischen gummielastischen Eigenschaften im Einsatzbereich erhalten. Ein typisches Beispiel sind hier Naturkautschuk (NR), Nitrilkautschuk (NBR) und Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Eine für die industrielle Anwendung relevante Modifikation besteht in der Mischung von Elastomeren mit bestimmten Füllstoffen (z. B. Ruß oder Kieselsäure). Dadurch bilden sich Sekundärbindungen zwischen Elastomeren und Füllstoffen aus, was eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (z. B. Formbeständigkeit, Steifigkeit) zu Folge hat. Andere chemische Additive wie z. B. Weichmacher helfen wesentlich beim Herstellungsprozess (z. B. beim Mischen) und die zugegebenen Alterungsschutzmittel sollen die Beständigkeit von Elastomerbauteilen gegen äußere Einflüssen unterstützen. Elastomere umfassen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. Autoreifen, Dichtungen, Motorlager und Schläuche.

#### 2.2.1 Füllstoffe

Die aktiven Füllstoffe wie z. B. Ruß haben die Aufgabe, bestimmte mechanische Eigenschaften von Elastomeren zu verbessern; sie werden während des Mischprozesses zu einer Elastomermischung als Zutat hinzugegeben. Dadurch verteilen sich die kugelförmigen Rußpartikel in der Elastomermatrix und ordnen sich zu Aggregaten an. Der hergestellte gefüllte Elastomer verhält sich wesentlich steifer und viskoser im Vergleich zu einem ungefüllten Elastomer.

Der Füllstoff wird an die Molekülketten durch physikalische und chemische Bindungen gebunden. Diese Bindungen stellen die Nebenvalenzkräfte dar und außerdem entstehen beim Verarbeitungsprozess durch die mechanische Beanspruchung freie Kettenenden, die mit freien Radikalen an der Rußoberfläche reagieren können. Eine Wechselwirkung der Füllstoffpartikel untereinander kann ebenso die mechanischen Eigenschaften eines Elastomers beeinflussen. Wenn eine kritische Füllstoffkonzentration erreicht wird, bilden sich nicht nur Aggregate, sondern es kann auch zur Bildung eines Füllstoffnetzwerks kommen [32, 36].

#### 2.2.2 Weichmacher

Die Anwendung von Weichmachern hat einen positiven Einfluss während des Verarbeitungsprozesses der noch unvulkanisierten Elastomermischung. Weichmacher unterstützen den Mischprozess durch die Verbesserung der Fließfähigkeit der Mischung. Gleichzeitig wird eine bessere Füllstoffverteilung erreicht. In der Regel kann durch eine gleichzeitige Erhöhung des Füllstoffs und des Weichmachers eine bestimmte Menge an Kautschuk gestreckt werden, um die Kosten zu reduzieren. Die sich ergebende Härte bleibt dadurch unverändert, da eine höhere Dosierung des Rußes eine Erhöhung der Härte und eine höhere Dosierung des Weichmachers eine Erniedrigung der Härte bewirkt.

Die primären niedrigviskosen Weichmacher werden von den Kautschukmolekülen aufgenommen, wodurch eine Viskositätserniedrigung für die ganze Mischung entsteht. Damit einhergehend ergibt sich eine Verbesserung der Beweglichkeit der Molekülketten, wodurch sich ebenso die Härteabnahme erklären lässt. Die sekundären Weichmacher werden zwischen die Moleküle des Kautschuks eingelagert, da sie eine geringe Ähnlichkeit zum verwendeten Kautschuk aufweisen. Sie wirken wie ein Gleitmittel zwischen den Molekülketten und verbessern somit die Verformbarkeit. Ihr Einfluss auf die Viskosität der Mischung ist vernachlässigbar.

#### 2.2.3 Alterungsschutz

Die Dosierung der Alterungsschutzmittel bzw. Stabilisatoren beträgt ca. 1 bis 2 phr. Sie sollen die Elastomere gegen den schädlichen Einfluss von Temperatur, Strahlung und Sauerstoff bei möglichst großer Dauerwirksamkeit schützen. Die Antioxidantien sollen die Abbaureaktionen während der thermooxidativen Beanspruchung unterdrücken. Da alle Antioxidantien nur eine Wirkung auf die nähere molekulare Umgebung haben, ist ihre homogene Verteilung in der Mischung von Bedeutung.

Die Autooxidation der Elastomere und ihre Initiierungsreaktion können durch die Antioxidantien nicht verhindert oder verringert werden. Die primären Antioxidantien (z. B. Phenole und aromatische Amine) greifen in die anschließende Radikalkettenreaktion ein, indem sie reaktive Radikale abfangen, bzw. wird der reaktive Peroxidsauerstoff chemisch gebunden. Als Folge dieser chemischen Reaktionen werden die Antioxidantien während der thermooxidativen Alterung verbraucht. Sekundäre Antioxidantien (z. B. Phosphite/Phosphonite und Schwefelverbindungen) zersetzen die Hydroperoxide ohne weitere Radikalbildung. Dadurch verzögern sie den Verbrauch von primären Antioxidantien und werden deswegen auch als Synergisten oder Costabilisatoren bezeichnet.

### 2.3 Duromere

Duromere sind chemisch engmaschig vernetzte Polymere, deren Herstellung ebenso mit einer chemischen Reaktion verbunden ist. Die einzelnen Komponenten wie Basis (z. B. Harz), Reaktionsmittel und Beschleuniger werden gemischt, was zu chemischen Reaktionen mit folgender Härtung der Mischung führt. Das Endprodukt der Härtung ist ein dreidimensional vernetztes Duromer. Der Grad der Vernetzung ist im Vergleich mit Elastomeren wesentlich höher. Duromere zeichnen sich durch hohe Steifigkeit und Wärmebeständigkeit aus. Ein typisches Beispiel kann in diesem Fall Polyesterharz (UP) oder Epoxidharz (EP) sein. Da die Glasübergangstemperatur höher ist als die Zersetzungstemperatur, spielt sie für die Werkstoffeigenschaften keine relevante Rolle. Duromere finden oftmals Anwendung als Epoxidklebungen im Fahrzeug- und Flugzeugbau.

# 3 Grundlagen der Alterung

"Unter Alterung von Kunststoffen versteht man die Gesamtheit von chemischen und physikalischen Änderungen dieser Materialien im Laufe der Zeit, die zur Veränderung von deren mechanischen Eigenschaften derart führen, dass die Anwendbarkeit von Kunststoffprodukten zeitlich reduziert wird." (Zitat: Ehrenstein und Pongratz, Beständigkeit von Kunststoffen, 2007 [28])

Verallgemeinert kann gesagt werden, dass alle Veränderungen des Werkstoffs auf molekularer Ebene oder Phasenstruktur, die eine Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften nach sich ziehen, als Alterung bezeichnet werden. Diese Vorgänge können während der Herstellung, Verarbeitung, Lagerung und im Gebrauch des Werkstoffs geschehen.

### 3.1 Physikalische Alterung

Physikalische Alterungsvorgänge sind thermoreversibel und laufen bei thermoplastischen Polymeren meist unterhalb der Glasübergangstemperatur ab. Die Materialien befinden sich aufgrund ihres Herstellungsprozesses in einem Nichtgleichgewichtszustand und relaxieren im Laufe der Zeit auf einen Gleichgewichtszustand hin [91, 79, 41, 78]. Folglich ändern sie ihr mechanisches Verhalten wie auch ihr thermisches Ausdehnungsverhalten. Eine vollständige Heilung tritt ein, wenn das Material wieder über seine Glasübergangstemperatur hinaus erwärmt wird [102, 78].

Infolge der thermodynamisch instabilen Zustände meist schon während der Herstellung, treten unterschiedliche physikalische Alterungsvorgänge auf:

Die Nachkristallisation tritt bei teilkristallinen Kunststoffen unter erhöhten Temperaturen auf. Dabei handelt es sich um eine strukturelle Änderung, die sich in der Erhöhung des Kristallisationsgrades mit wachsender Lamellendicke bis hin zur Optimierung der Kristallstruktur äußert. Durch die Anlagerung der amorphen Molekülketten an die kristallinen Bereiche können sich jedoch Risse bilden.

Eine Relaxation der Orientierung tritt ebenfalls bei erhöhten Temperaturen ein. Hierbei orientieren sich die Molekülketten entgegen der ursprünglichen Orientierungsrichtung, die während der Herstellung eingetreten ist, neu. Dabei kommt es immer zu Schrumpfungserscheinungen, wodurch sich das Material verzieht und ebenfalls Rissbildungen auftreten.

Die Eigenspannungen hängen meist mit ungleichen Volumenänderungen im Material infolge eines Temperaturgradienten zusammen [102, 78]. Dadurch liegt eine lokale me-

chanische Spannung im Bauteil vor, obwohl keine äußeren Kräfte wirken. Dies kann bei der Herstellung und auch durch Weichmacherwanderungen während des Einsatzes geschehen. Das Material strebt einen Abbau der Eigenspannungen an, was zu Schwindungen und Verzug während des Relaxationsvorgangs führt.

#### 3.2 Chemische Alterung von Elastomeren

Die chemische Alterung ist ein Prozess von irreversiblen Veränderungen in der Mikrostruktur des Elastomers, der im Endeffekt in einer Beeinträchtigung von mechanischen und anderen relevanten Eigenschaften resultiert. Als chemische Alterung werden alle Vorgänge zusammengefasst, bei denen sich die chemische Zusammensetzung in Form der Molekülstruktur ändert. Die Makromoleküle werden aufgrund von diffusionsgesteuerten oder reaktionsgetriebenen Prozessen umgebaut.

Die inneren Alterungsursachen können beispielsweise auf thermodynamisch instabile Zustände zurückgeführt werden. Dazu zählen z. B. eine unvollständige Polykondensation, Polymerisation oder Polyaddition oder durch ungleichmäßige Abkühlung erzeugte Eigenspannungen. Derartige Alterungsprozesse liegen in der physikalischen Struktur der Elastomere begründet, finden immer statt und sind meist thermisch aktivierbar, d. h. eine Erhöhung der Temperatur kann den Alterungsprozesse beschleunigen [10, 28].

Die äußeren Ursachen für chemische Alterungsvorgänge finden sich in den schwachen zwischenmolekularen Bindungskräften, die verschiedenartigen Umwelteinflüssen unterliegen [28]. Die chemische Alterung kann also durch den Einfluss der Umgebung hervorgerufen werden. Dazu zählen UV-Strahlung, Wärme, Sauerstoff (Oxidation) und der Kontakt mit Chemikalien. Die daraus resultierende Änderung des molekularen Aufbaus geschieht durch das Aufbrechen bestehender Bindungen und die anschließende Neuvernetzung. Zu den äußeren Alterungsursachen zählen noch Energiezufuhr in Form von Wärme oder Strahlung sowie mechanische Beanspruchung. Die mechanischen (statischen und dynamischen) Belastungen können das Materialverhalten über die Einsatzdauer signifikant beeinflussen. Dies wird mit dem Begriff des Betriebsfestigkeitsverhaltens beschrieben. Eine dynamische Lastwechselbeanspruchung kann auf Grund des thermoviskoelastischen Materialverhaltens von Elastomeren eine Eigenerwärmung des Bauteils hervorrufen, die wiederum das mechanische Verhalten des Materials verändert. Zudem kann eine dauerhafte und starke Eigenerwärmung den Alterungsprozess beschleunigen und dadurch die Lebensdauer des Bauteils beeinflussen. Einer der bedeutesten Alterungsprozesse ist die Reaktion der Elastomermoleküle mit Sauerstoff [10], die so genannte thermooxidative Alterung. Es handelt sich hierbei um einen diffusions-reaktionsgetriebenen Prozess. Im ersten Schritt diffundiert der Sauerstoff in den Polymerwerkstoff und geht dort Bindungen ein. Nach einer Initialisierungsphase werden chemische Reaktionen mit dem Elastomernetzwerk ausgelöst, die im Endeffekt Materialeigenschaften irreversibel verändern. Die hierbei ablaufen-



Abbildung 3.1 – Modellvorstellung: Das ungealterte Elastomernetzwerk (links) und Netzwerk infolge chemischer Prozesse (rechts), Degradation von Vernetzungspunkten (weiss) und Kettenspaltung (weiss) sowie Netzwerkneubildung (blau) [49]

den chemischen Prozesse können zum einen dazu führen, dass eine Degradation von Vernetzungspunkten und eine Kettenspaltung ablaufen. Diese Erscheinung kann zusammenfassend als Netzwerkabbau beschrieben werden. Zum anderen ist es aber auch möglich, dass zwischenzeitlich eine Neuvernetzung stattfindet. Dieser Netzwerkaufbau kann parallel zum Netzwerkabbau ablaufen, wobei je nach Material und Umgebungsmedium der eine oder der andere Effekt dominant sein kann [105]. Die Temperatur fungiert dabei als Antrieb und beschleunigt diese Netzwerkumbauprozesse beträchtlich. Tobolsky et al. haben bereits im Jahr 1944 experimentelle Untersuchungen hierzu durchgeführt und veröffentlicht [106].

Der Netzwerkabbau und -aufbau sind schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die beiden Netzwerkumbauprozesse umfassen komplexe chemische Prozesse und können durch experimentelle Untersuchungen erfasst werden, was im Weiteren näher vorgestellt wird. Die Modellvorstellung der beiden Netzwerke ermöglicht ebenso eine phänomenologische Betrachtung und Modellierung der Alterung im Rahmen der Kontinuumsmechanik.

#### 3.2.1 Thermische Alterung

Die reine thermische Alterung läuft bei höheren Temperaturen ohne Beteiligung einer anderen Komponente ab. Dies kann nur unter vollständigem Sauerstoffausschluss in inerter und trockener Atmosphäre stattfinden. In der Praxis tritt jedoch meist eine Überlagerung mit oxidativem Abbau auf.

Bei der thermischen Degradation werden hauptsächlich chemische Bindungen gespalten. In vielen Fällen ist die Bindungsenergie der Kohlenstoffbindungen der Hauptkette geringer als zwischen der Hauptkette und einer Seitengruppe, sodass diese Bindungen für die thermische Stabilität eine zentrale Rolle spielen. Die Bindungen werden durch die Schwingungen der Atome mit steigender Temperatur zunehmend belastet, bis es zum Bindungsbruch kommt. Die dabei gebildeten Radikale stellen den Ausganspunkt für eine weitere oxidative Abbaureaktion dar.

#### 3.2.2 Oxidation

Die thermooxidative Alterung von Elastomeren basiert auf chemischen Reaktionen, die nach einem Modellierungskonzept ablaufen, das als BAS bekannt ist [13] (siehe Abb. 3.2). Dieses beschreibt die autokatalytische Oxidation von Elastomeren und basiert auf den Reaktionen der freien Radikale der Elastomerketten mit Sauerstoff. Der Mechanismus der Oxidation kann gemäß BAS in drei Stadien untergeteilt werden: Initiierung, Wachstum, Abbruch.

Aufgrund verschiedenartiger Belastungen (z. B. thermische Energie, Strahlung, mechanische Belastung bei der Verarbeitung) kommt es im Elastomer zum Aufbrechen von chemischen Bindungen und der damit verbundenen Bildung von freien Radikalen. Ein H-Atom wird aus der Elastomerkette abgespalten

$$RH (Elastomer) \longrightarrow R \bullet$$
 (3.1)

und somit entsteht ein Elastomermolekül mit einem freien ungepaarten Elektron, ein sog. freies Radikal  $(R\bullet)$ .

Nach dieser Initiierung reagieren die freien Radikale praktisch sofort, ohne Aktivierungsenergie, mit vorhandenem Sauerstoff

$$R \bullet + O_2 \longrightarrow ROO \bullet$$
 (3.2)

zu einem Peroxidradikal (ROO $\bullet$ ). Diese Reaktion ist kaum temperaturabhängig, vielmehr spielt die Sauerstoffkonzentration eine zentrale Rolle [45]. Die Peroxidradikale reagieren weiter mit den Elastomermolekülen (RH), sodass ein H-Atom abgespalten wird

$$ROO \bullet + RH \longrightarrow ROOH + R \bullet$$
. (3.3)

Es entstehen sowohl Hydroxidperoxide (ROOH) als auch neue freie Radikale. Die gebildeten Radikale starten wiederum einen neuen Oxidationszyklus, solange der Reaktionspartner (Sauerstoff) vorhanden ist. Die Reaktion (3.3) besitzt eine höhere Aktivierungsenergie und ist stark temperaturabhängig. Die Hydroxidperoxide zerfallen im Weiteren zu neuen Radikalen

$$\begin{array}{l} \text{ROOH} \longrightarrow \text{RO} \bullet + \bullet \text{OH} \\ \text{ROOH} \longrightarrow \text{RO} \bullet + \text{ROO} \bullet + \text{H}_2\text{O} \,, \end{array} \tag{3.4}$$

da es sich hier um eine sehr schwache Bindung zwischen den Sauerstoffatomen des Hydroxidperoxides handelt [113]. Die entstandenen Radikalen können genauso neue Autooxidationszyklen starten.

Die Abbruchreaktionen finden durch Rekombination zweier Radikale

$$R \bullet + R \bullet \longrightarrow RR$$

$$R \bullet + ROO \bullet \longrightarrow ROOR \qquad (3.5)$$

$$ROO \bullet + ROO \bullet \longrightarrow ROOR + O_2$$

bzw. Inaktivierung statt. Am häufigsten erfolgt eine Rekombination zweier Peroxidradikalen  $(3.5)_3$ , da diese wegen ihrer höheren Aktivierungsenergie in größeren Mengen als die freien Radikale im Elastomer vorliegen. Wenn jedoch weniger Sauerstoff vorhanden ist, stellt eine Rekombination von zwei freien Radikalen  $(3.5)_1$  die dominierende Abbruchreaktion dar. Die Rekombination zweier Radikale wird auch als Vernetzung der Radikale bezeichnet und kann zur Netzwerkneubildung führen [28].

Im Allgemeinen verläuft die Oxidation von Elastomeren inhomogen. Die Sauerstoffmoleküle werden aus der Umgebung vom Elastomer aufgenommen und durch Diffusion in das Material weitergetrieben. Viele der am Rand eines Elastomers gelösten Sauerstoffmoleküle dringen jedoch gar nicht in das Materialinnere ein, da sie vorher bereits mit den freien Radikalen reagiert haben. Dazu werden auch noch die Beweglichkeit der Radikale und vor allem die Sauerstoffdiffusion durch die vorhandene Netzwerkstruktur eingeschränkt. Ebenso wurde experimentell nachgewiesen ([112], [101], [54]), dass die Oxidation von Elastomeren eine Verringerung der Diffusivität verursacht, was durch den Einfluss der Nachvernetzung infolge der Oxidation sowie das Einlagern polarer sauerstoffenthaltender Gruppen in den Elastomerketten zu erklären ist. Die Erscheinung der resultierenden heterogenen Oxidation von Elastomeren wird auch als Diffusion-Limited-Oxidation bzw. DLO-Effekt bezeichnet.

Die Inaktivierung der Radikale erfolgt durch folgende mögliche Reaktionen

$$ROO \bullet + AH \longrightarrow ROOH + A \bullet$$

$$RO \bullet + AH \longrightarrow ROH + A \bullet$$

$$OH \bullet + AH \longrightarrow H_2O + A \bullet$$

$$ROO \bullet + A \bullet \longrightarrow ROOA$$
(3.6)

mit den Antioxidantien (AH). Die primären Antioxidantien (H-Donatoren und Radikalfänger) reagieren mit den sauerstoffhaltigen Radikalen. Diese werden zu inaktiven oder weniger reaktiven Verbindungen umgewandelt und es folgt damit der Abbruch der Radikalkettenreaktion.

Die sekundären Antioxidantien verhindern den Zerfall von Hydroxidperoxiden (ROOH) zu freien Radikalen und verzögern somit den Verbrauch von primären Antioxidantien. Die verschiedenen Stabilisatoren ergänzen sich gegenseitig, wodurch sich ihre Wirksamkeit deutlich verstärkt. Die Schwefelverbindungen des Elastomernetzwerks dienen auch als sekundäre Antioxidantien und zersetzen die Hydroxidperoxide



**Abbildung 3.2** – Vereinfachte Darstellung von BAS; durchgezogene Linie: Mechanismus der Oxidation; gestrichelte Linie: Wirkungsweise von Antioxidantien [28]

zu nichtradikalischen Produkten. Aus diesem Grund verhalten sich vulkanisierte Elastomere beständiger gegenüber der thermooxidativen Alterung als unvulkanisierte Mischungen. Bei solchen Reaktionen kommt es allerdings zur Degradation der Schwefelbrücken, wodurch der gesamte Netzwerkabbau verstärkt wird [8, 19].

#### 3.2.3 Medienalterung

Elastomerbauteile wie z. B. Dichtungen oder Schläuche werden nicht nur einer thermooxidativen Beanspruchung ausgesetzt. Sie kommen zudem oft in Kontakt mit diversen Medien, vor allem mit Ölen, Kraftstoffen, Kühlflüssigkeiten, etc. Die Elastomeroberfläche kann dabei vollständig oder auch nur teilweise von diversen Medien benetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist ein O-Ring im Motorenraum, der von seiner inneren Seite mit Öl benetzt ist und dessen äußere Seite Luftkontakt ausgesetzt ist. Dabei herrscht zusätzlich oft eine hohe thermische Belastung.

Der Verlauf der Reaktionen von Medien mit Elastomeren wird stark von Diffusionsvorgängen beeinflusst. Nach Absorption des Mediums in den Werkstoff werden analog zu den thermooxidativen Alterungsvorgängen die Molekülstrukturen angegriffen und verändert [25, 28].

Die Gegenwart von Öl kann die Oxidation von Elastomeren verringern. Ein umgebendes Ölvolumen kann ähnlich wie eine Schutzschicht wirken und somit eine direkte Sauerstoffaufnahme in den Elastomer aus der Umgebung behindern. Die Gegenwart von Wasser kann im Gegenteil dazu führen, dass die Oxidationsreaktionen beschleunigt werden. Darüber hinaus können Medien während der Alterung als Weichmacher wirken und auch für die Quellung und Schädigung von Elastomeren verantwortlich sein [28].

## 4 Grundlagen der Kontinuumsmechanik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Kontinuumsmechanik beschrieben und bestimmte kontinuumsmechanische Größen hergeleitet, die für diese Arbeit von Relevanz sind. Im Rahmen der geometrisch nichtlinearen Theorie werden zuerst die Bewegung und die Deformation eines Körpers vorgestellt, bevor im Anschluss die benötigten Bilanzgleichungen eingeführt werden. Im letzten Abschnitt werden die Prinzipien der Materialtheorie diskutiert und es wird die Clusius-Duhem-Ungleichung vorgestellt. Die Grundlagen der Kontinuumsmechnik werden in dieser Arbeit zusammenfassend angeführt und eine ausführlichere Beschreibung und Herleitung der Theorien ist in der zugehörigen Literatur (z. B. Altenbach [2], Haupt [38], Greve [37], Holzapfel [42] sowie Bonet & Wood [14]) zu finden.

### 4.1 Kinematik

Ein materieller Körper stellt in der Kontinuumsmechanik einen kontinuierlichen Bereich von materiellen Punkten vor, die Träger der physikalischen Eigenschaften sind. Ein materieller Körper führt im Belastungsprozess eine Bewegung aus. Mit Hilfe der Kinematik wird eine solche Bewegung und Deformation von materiellen Körpern beschrieben. Um die Bewegung beschreiben zu können, wird ein Konzept von Konfigurationen des materiellen Körpers eingeführt (siehe Abb. 4.1).

Die Referenzkonfiguration stellt die undeformierte Lage des materiellen Körpers dar, d. h. zum Zeitpunkt  $t = t_0$ . Es werden zwei materielle Punkte X und Y betrachtet. Der Abstand bzw. Differenzvektor zwischen den beiden materiellen Punkten wird als

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{Y} - \mathbf{X} \tag{4.1}$$

definiert. Die Referenzlage des materiellen Punktes X bzw. Y kann mit Hilfe des Ortsvektors X bzw. Y mit den materiellen Koordinaten  $(X_1, X_2, X_3)$  beschrieben werden. Während der Bewegung bzw. Deformation ändert der materielle Körper zum Zeitpunkt  $t > t_0$  seine undeformierte Lage in eine beliebige deformierte Lage, die als Momentankonfiguration bezeichnet wird. Die Lage des materiellen Punktes X bzw. Y kann jetzt mit Hilfe des Ortsvektors x bzw. y mit den räumlichen Koordinaten  $(x_1, x_2, x_3)$ beschrieben werden. Der Abstand bzw. Differenzvektor der beiden materiellen Punkte



Abbildung 4.1 – Referenz- und Momentankonfiguration

in der Momantankonfiguration wird als

$$\Delta \mathbf{x} = \mathbf{y} - \mathbf{x} \tag{4.2}$$

definiert.

Durch die Einführung der bijektiven Bewegungsfunktion  $\chi(\mathbf{X}, t)$  wird eine eineindeutige Verknüpfung zwischen der Ausgansposition  $\mathbf{X}$  des materiellen Punktes X und der aktuellen Position  $\mathbf{x}$  zum Zeitpunkt t erstellt:

$$\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t), \qquad \mathbf{X} = \boldsymbol{\chi}^{-1}(\mathbf{x}, t).$$
(4.3)

Damit kann allgemein die Position eines materiellen Punktes in der Referenzkonfiguration mit der Position in der Momentankonfiguration verknüpft werden.

Werden die Koordinaten des Vektors  $\mathbf{X}$  und die Zeit t als unabhängigen Variablen ausgewählt, ist eine solche Beschreibung der Bewegung als Lagrangesche Darstellung bekannt. Die im Allgemeinen nichtlineare Bewegungsfunktion  $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$  beschreibt die Bewegung in Bezug auf die Referenzkonfiguration. Bei der Lagrangeschen Darstellung werden also die Bewegung und die Deformation des materiellen Körpers aus der Referenzkonfiguration in die Momentankonfiguration verfolgt, was bei der Lösung der Probleme in der Mechanik notwendig ist. Eine andere Möglichkeit besteht in der Formulierung des Problems unter Verwendung von  $\mathbf{x}$  und t als unabhängigen Variablen. In diesem Fall wird von der Eulerschen Darstellung gesprochen.

Geht man davon aus, dass die zwei betrachteten materiellen Punkte in direkter Nachbarschaft liegen, kann die nichtlineare Bewegungsfunktion im Bereich um den materiellen Punkt X in eine Taylor-Reihe entwickelt werden

$$\boldsymbol{\chi}(\mathbf{Y}, t) = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t) + \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} \cdot (\mathbf{Y} - \mathbf{X}).$$
(4.4)
Unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung, wird die Bewegungsfunktion eingeführt. Wird die Gleichung (4.4) mit (4.1) und (4.2) kombiniert, so ergibt sich

$$\Delta \mathbf{x} = \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} \cdot \Delta \mathbf{X}.$$
(4.5)

Für einen infinitesimalen Abstand zwischen den materiellen Punkten gehen die Differenzvektoren in die materiellen Linienelemente über zu

$$d\mathbf{x} = \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} \cdot d\mathbf{X} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X}.$$
(4.6)

Der Verbindungsvektor zwischen der alten Position  $\mathbf{X}$  des materiellen Punktes X zum Zeitpunkt  $t_0$  und der neuen Position  $\mathbf{x}$  zum Zeitpunkt t ist als Verschiebungsvektor definiert

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X}.$$
(4.7)

Die Ableitung der Bewegungsfunktion nach dem Ortsvektor  $\mathbf{X}$  der Referenzkonfiguration in (4.6) ergibt den Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$ , der auch mit Hilfe des Verschiebungsvektors dargestellt werden kann

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{x} = \mathbf{I} + \text{Grad } \mathbf{u}.$$
(4.8)

Diese Formulierung wird vor allem in der FEM zur Berechnung des Deformationsgradienten verwendet. Dabei ist der Gradient ein Tensor der zweiten Stufe und definiert als

$$\operatorname{Grad}(\bullet) = \frac{\partial(\bullet)}{\partial \mathbf{X}}.$$
 (4.9)

Der eingeführte zweistufige Tensor I ist der Identitätstensor.

Der Deformationsgradient beinhaltet eine relevante Auskunft über die Veränderung, d. h. die Streckung und Rotation des Linienelementes d $\mathbf{X}$ , das die zwei materiellen Punkte verbindet. Mit Hilfe von (4.6) können also die Linienelemente d $\mathbf{X}$  der Referenzkonfiguration in die Linienelemente d $\mathbf{x}$  der Momentankonfiguration abgebildet werden.

Analog lassen sich die Volumenelemente dV der Referenzkonfiguration in die Volumenelemente dv der Momentankonfiguration abbilden

$$\mathrm{d}v = J\,\mathrm{d}V\,.\tag{4.10}$$

Dabei wird die Determinante det  $\mathbf{F}$  benötigt, die auch als Jacobi-Determinante J bezeichnet wird. Zudem lassen sich auch die Flächenelemente d $\mathbf{A}$  und d $\mathbf{a}$  zwischen den beiden Konfigurationen transformieren. Es gilt:

$$d\mathbf{a} = (\det \mathbf{F})\mathbf{F}^{-T} \cdot d\mathbf{A}.$$
(4.11)

Der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$  beinhaltet sowohl die Formänderungen als auch die Rotationen. Dadurch lässt er sich auf zwei Weisen polar zerlegen

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \,. \tag{4.12}$$

Die symmetrischen Tensoren  $\mathbf{U}$  und  $\mathbf{V}$  sind der rechte und der linke Strecktensor, die die reinen Deformationen des Körpers beschreiben. Der Tensor  $\mathbf{R}$  wird als orthogonaler Rotationstensor bezeichnet und beschreibt die Rotationsanteile. Die Strecktensoren lassen sich durch die Vorwärts- und Rückwärtsrotationen ineinander überführen als

$$\mathbf{V} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}^T, \qquad \mathbf{U} = \mathbf{R}^T \cdot \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}.$$
(4.13)

Da in der Regel nur die reinen Deformationen des Körpers von Interesse sind, werden Deformationsmaße eingeführt, die die Quadrate von Linienelementen der zugehörigen Konfigurationen aufeinander abbilden

$$ds^{2} = d\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x} = d\mathbf{X} \cdot \mathbf{F}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} := d\mathbf{X} \cdot \mathbf{C} \cdot d\mathbf{X}$$
  

$$dS^{2} = d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X} = d\mathbf{x} \cdot \mathbf{F}^{-\mathrm{T}} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot d\mathbf{x} := d\mathbf{x} \cdot \mathbf{B}^{-1} \cdot d\mathbf{x}.$$
(4.14)

Daraus lässt sich der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}^2 \tag{4.15}$$

als Maß der Referenzkonfiguration herleiten. Der linke Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2 \tag{4.16}$$

operiert auf der Momentankonfiguration. Unter Verwendung dieser Deformationsmaße wird die Starrkörperrotation eliminiert, wobei der undeformierte Zustand dem Einheitstensor I entspricht.

Damit der undeformierte Zustand einem Nulltensor entspricht, wird weiterhin die Differenz der Quadrate von Linienelementen d $\mathbf{x} \cdot d\mathbf{x} - d\mathbf{X} \cdot d\mathbf{X}$  mit Bezug auf die jeweilige Konfiguration gebildet

$$ds^{2} - dS^{2} = d\mathbf{X} \cdot (\mathbf{C} - \mathbf{I}) \cdot d\mathbf{X}$$
  

$$ds^{2} - dS^{2} = d\mathbf{x} \cdot (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) \cdot d\mathbf{x}.$$
(4.17)

Daraus folgt für die Referenzkonfiguration der Green-Lagrangesche Verzerrungstensor

$$\mathbf{E} := \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) \tag{4.18}$$

und für die Momentankonfiguration der Euler-Almansische Verzerrungstensor

$$\mathbf{A} := \frac{1}{2} (\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}).$$
 (4.19)

Diese beiden Definitionen lassen sich besser in einer umgewandelten Form nachvollziehen unter Verwendung der Definition (4.8) des Deformationsgradienten **F** 

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \left( \operatorname{Grad} \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \mathbf{u} \cdot \operatorname{Grad} \mathbf{u} \right)$$
  
$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \left( \operatorname{grad} \mathbf{u} + \operatorname{grad}^{T} \mathbf{u} + \operatorname{grad}^{T} \mathbf{u} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{u} \right) .$$
  
(4.20)

Treten nur kleine Deformationen auf, vereinigen sich die beiden Verzerrungsmaße in den linearisierten Verzerrungstensor

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( u_{i,j} + u_{j,i} \right), \qquad (4.21)$$

dessen Komponenten die Ingenieursdehnungen darstellen. Die beiden Tensoren A und E lassen sich mit Hilfe von *push forward* bzw. *pull back* Operationen aus der Referenzin die Momentankonfiguration bzw. aus der Momentan- in die Referenzkonfiguration transformieren. Es gilt:

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \qquad \mathbf{E} = \mathbf{F}^{T} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}.$$
(4.22)

Um nicht nur die Deformation, sondern auch die Deformationsgeschwindigkeit beschreiben zu können, erhält man je nach Darstellung den materiellen Geschwindigkeitsgradienten

$$\dot{\mathbf{F}} = \text{Grad } \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{X}}$$
 (4.23)

oder den räumlichen Geschwindigkeitsgradienten

$$\mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1}.$$
(4.24)

Der räumliche Geschwindigkeitsgradient beschreibt die Änderungsgeschwindigkeit des Linienelementes als

$$(\mathbf{d}\mathbf{x})^{\dot{}} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{d}\mathbf{x} = \dot{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{d}\mathbf{x} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{d}\mathbf{x} \,. \tag{4.25}$$

Wird der räumliche Geschwindigkeitsgradient in einen symmetrischen und einen schiefsymmetrischen Anteil zerlegt

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}, \qquad (4.26)$$

ergibt sich der Deformationsgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) = \mathbf{D}^T, \qquad (4.27)$$

der auf der Momentankonfiguration operiert. Der schiefsymmetrische Anteil wird als Wirbeltensor definiert

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = -\mathbf{W}^T, \qquad (4.28)$$

23

der die Rotationsgeschwindigkeit der Hauptachsen beschreibt. Bildet man weiterhin die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors, so werden folgende Zusammenhänge sichtbar

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}^{-1}, \qquad \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^{T} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}.$$
(4.29)

Zwischen der materiellen Verzerrungsrate  $\dot{\mathbf{E}}$  und der Deformationsgeschwindigkeit  $\mathbf{D}$  gelten also die Regeln des *push forward* bzw. *pull back*. Außerdem besteht zwischen den materiellen Zeitableitungen der Tensoren  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{C}$  folgender Zusammenhang

$$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}}. \tag{4.30}$$

Auf der anderen Seite entspricht die Deformationsgeschwindigkeit **D** der objektiven Zeitableitung  $\stackrel{\triangle}{\mathbf{A}}$  des Almansi-Tensors

$$\mathbf{D} = \overset{\triangle}{\mathbf{A}} = \mathbf{F}^{-T} \cdot \left( \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} \right)^{\bullet} \cdot \mathbf{F}^{-1}$$
  
=  $\dot{\mathbf{A}} + \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{L}$ , (4.31)

die im Allgemeinen als *push forward* der materiellen Zeitableitung des *pull back* einer Eulerschen Größe definiert ist.

## 4.2 Volumetrisch-isochore Zerlegung und Zwischenkonfiguration

Wenn es sich um komplexes Materialverhalten handelt, das modelliert werden soll, reicht es oft nicht aus lediglich die Referenz- und Momentankonfiguration zu betrachten. Das Verhalten des Körpers unter der Belastung, aus der seine Deformation resultiert, schafft die Möglichkeit den Deformationspfad des Körpers in mehrere fiktive Zwischenschritte bzw. Zwischenkonfigurationen zu teilen. Mathematisch gesehen kann dementsprechend der Deformationsgradient, der den gesamten Pfad der Deformation beinhaltet, multiplikativ zerlegt werden. Dieses Konzept ermöglicht es physikalische Phänomene voneinander getrennt zu modellieren. Es handelt sich hier z. B. um thermomechanisches, plastisches oder viskoelastisches Materialverhalten bei großen Deformationen.

Die multiplikative Zerlegung bzw. der multiplikative Split des Deformationsgradienten wurde erstmals von Kröner [56] und Lee [58, 57] im Bereich der Plastizitätstheorie erfolgreich verwendet. In den erwähnten Arbeiten wurde eine elastisch-plastische multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten durchgeführt. Es ist auch vorstellbar, dass zunächst nur reine volumenändernde Deformationen auftreten und danach reine gestaltändernde Deformationen auf den Körper wirken. Dies motiviert die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten in einen volumetrischen und isochoren



 $Abbildung \ 4.2 - {\rm Darstellung \ einer \ fiktiven \ Zwschenkonfiguration}$ 

Anteil. Daraus folgt eine fiktive isochor-volumetrische Zwischenkonfiguration (IVZK) (siehe Abb. 4.2). Eine solche Zerlegung wurde von Flory [30] vorgeschlagen. Wird das thermomechanische Verhalten von Polymeren in Betracht gezogen, wurde hier von Lu und Pister [65] die thermomechanische Zerlegung vorgeschlagen. Ein ähnlicher Vorschlag findet sich auch in der Arbeit von [66], in der bei der Modellierung der Viskoelastizität eine elastisch-inelastische Zerlegung durchgeführt wurde.

Auch in dieser Arbeit wird das Konzept der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten verwendet. Es werden sogar mehrere Zwischenkonfigurationen eingeführt, da es sich bei Elastomeren im Allgemeinen um ein thermo-viskoelastisches Materialverhalten handelt. Eine solche kinematische Betrachtung ermöglicht eine einfachere Herleitung der Materialgleichungen. Es wird erstmals nur von einer isochorvolumetrischen Zerlegung des Deformationsgradienten ausgegangen

$$\mathbf{F} = \hat{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}, \qquad (4.32)$$

in der das Konzept vorgestellt wird. Es muss gewährleistet werden, dass der isochore Anteil des Deformationsgradienten  $\hat{\mathbf{F}}$  keine Volumenänderung bewirkt, d. h.

$$\det \hat{\mathbf{F}} = \hat{J} = 1. \tag{4.33}$$

Diese Bedingung ist durch

$$\hat{\mathbf{F}} = J^{-1/3} \mathbf{F} \tag{4.34}$$

gegeben. Aus der multiplikativen Zerlegung folgt dann für den volumetrischen Anteil

$$\bar{\mathbf{F}} = J^{1/3} \mathbf{I}. \tag{4.35}$$

Unter Verwendung des push forward des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors mit dem volumetrischen Anteil $\bar{\mathbf{F}}$ 

$$\Gamma_{\rm IV} = \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1}, \qquad (4.36)$$

oder des pull back des Almansischen Verzerrungstensors mit dem isochoren Anteil  $\hat{\mathbf{F}}$ 

$$\boldsymbol{\Gamma}_{\mathrm{IV}} = \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{F}}, \qquad (4.37)$$

kann das Verzerrungsmaß  $\Gamma_{IV}$  der IVZK festgelegt werden. Werden diese Operationen durchgeführt, ergibt sich die additive Aufspaltung des Tensors  $\Gamma_{IV}$ 

$$\Gamma_{\rm IV} = \hat{\Gamma} + \bar{\Gamma}$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}} - \mathbf{I} \right] + \frac{1}{2} \left[ \mathbf{I} - \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} \right]$$
(4.38)

in einen isochoren Anteil  $\hat{\Gamma}$  vom Green-Lagrangeschen Typ und einen volumetrischen Anteil  $\bar{\Gamma}$  vom Almansischen Typ. Dabei können der isochore rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\hat{\mathbf{C}} := \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \hat{\mathbf{F}} \tag{4.39}$$

und der inverse volumetrische linke Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\bar{\mathbf{B}}^{-1} := (\bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^T)^{-1} \tag{4.40}$$

definiert werden. Zwischen dem rechten Cauchy-Green-Deformationstensor und dem isochoren rechten Cauchy-Green-Deformationstensor gilt auch folgende Beziehung

$$\hat{\mathbf{C}} = J^{-2/3} \,\mathbf{C} \,. \tag{4.41}$$

Außerdem gilt für den isochoren Anteil der Deformation, dass über die Zeit keine Volumenänderung stattfinden soll. Dies kann mit Hilfe der Zeitableitung von (4.33)

$$\dot{\hat{J}} = \frac{\partial \hat{J}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \dot{\mathbf{C}} = \frac{1}{2} \hat{J} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\mathbf{C}} = 0$$
(4.42)

ausgedrückt werden. Diese Beziehung stellt damit die resultierende Inkompressibilitätsbedingung des isochoren Anteils dar. Geometrisch gesehen sind die beiden Tensoren  $\hat{\mathbf{C}}^{-1}$  und  $\hat{\mathbf{C}}$  zueinander orthogonal, da das Skalarprodukt gleich null ist. Eine andere Bedingung, die ebenso aus der Inkompressibilität resultiert (Gl. 4.33), kann mit Bezug auf den isochoren Deformationsgradienten zu

$$\det \hat{\mathbf{F}} = 1 \Rightarrow \left(\det \hat{\mathbf{F}}\right)^{\bullet} = \mathrm{I}\dot{\mathrm{I}}\mathrm{I}_{\hat{\mathbf{F}}} = \hat{\mathbf{F}}^{-T} : \dot{\hat{\mathbf{F}}} = \mathrm{tr}\left(\dot{\hat{\mathbf{F}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-1}\right) = \mathrm{tr}\,\hat{\mathbf{L}} = 0 \qquad (4.43)$$

aufgestellt werden. Diese besagt, dass die Spur des räumlichen isochoren Geschwindigkeitsgradienten  $\hat{\mathbf{L}}$  gleich null ist. Daraus folgt für den räumlichen isochoren Deformationsgeschwindigkeitstensor die Beziehung

$$\hat{\mathbf{D}} = \frac{1}{2} \left( \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{L}}^T \right) \Rightarrow \operatorname{tr} \hat{\mathbf{D}} = 0.$$
(4.44)

Es kann noch die Rate des Verzerrungstensors der Zwischenkonfiguration gemäß (4.31) gebildet werden. So ergibt sich die objektive Zeitableitung  $\stackrel{\triangle}{\Gamma}_{\rm IV}$  des Verzerrungstensors  $\Gamma_{\rm IV}$ 

$$\overset{\Delta}{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{IV}} = \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \left( \bar{\mathbf{F}}^{T} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{IV}} \cdot \bar{\mathbf{F}} \right)^{\bullet} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} 
= \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} 
= \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{IV}} + \bar{\mathbf{L}}^{T} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{IV}} + \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{IV}} \cdot \bar{\mathbf{L}},$$
(4.45)

indem beispielsweise die materielle Zeitableitung des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors  $\dot{\mathbf{E}}$  auf die Zwischenkonfiguration transformiert wird. Der Tensor

$$\bar{\mathbf{L}} = \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} \tag{4.46}$$

beschreibt den volumetrischen Geschwindigkeitsgradienten.

## 4.3 Bilanzgleichungen und Spannungsmaße

Neben der Bewegung und Deformation des Körpers, welche die Kinematik beschrieben hat, werden in der Kontinuumsmechanik Bilanzgleichungen benötigt. Die Bilanzgleichungen stellen Zusammenhänge her bzw. bilanzieren verschiedene physikalische Größen und werden axiomatisch eingeführt. Alle Bilanzgleichungen besitzen dieselbe Form, deshalb wird von einer Masterbilanz ausgegangen [2, 21, 42]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{dt}} \int_{\Omega} \psi(\mathbf{x}, t) \,\mathrm{dv} = \int_{\partial\Omega} \varphi(\mathbf{x}, t) \,\mathrm{da} + \int_{\Omega} \sigma(\mathbf{x}, t) \,\mathrm{dv} + \int_{\Omega} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \,\mathrm{dv} \,. \tag{4.47}$$

In dieser Gleichung wird allgemein eine auf der linken Seite stehende zeitliche Änderung einer physikalischen Größe  $\psi$  bilanziert. Auf der rechten Seite der Gleichung stehen die Summe aus dem Fluss  $\varphi = \mathbf{\Phi} \cdot \mathbf{n}$  dieser physikalischen Größe über den Körperrrand  $\partial\Omega$ , ein volumenbezogener Zufuhrterm  $\sigma$  und ein Produktionsterm  $\hat{\psi}$ . Nach einigen mathematischen Umformulierungen liegt die lokale Form der Masterbilanz für den materiellen Punkt vor

$$\dot{\psi} + \psi \operatorname{div} \mathbf{v} = \operatorname{div} \mathbf{\Phi} + \sigma + \hat{\psi}.$$
 (4.48)

In einer solchen Masterbilanz können nun unterschiedliche physikalische Größen eingesetzt werden, was zur Formulierung der Massen-, Drall-, Energie- und Entropiebilanz führt. Auf diesem Wege ergibt sich die Massenbilanz

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \tag{4.49}$$

mit der Dichte  $\rho$  der Momentankonfiguration. Es besteht zwischen den Dichten der Momentan- und Referenzkonfiguration  $\rho_0$  der Zusammenhang  $\rho = J^{-1} \rho_0$ .

Im Hinblick auf die Modellierung der Alterung lautet die lokale Massenbilanz für den Sauerstoff als Spurenelement auf der Momentankonfiguration wie folgt

$$\rho \dot{c} + \operatorname{div} \mathbf{j} - \hat{c} = 0. \tag{4.50}$$

Diese Diffusionsreaktionsgleichung beschreibt die Veränderung des Sauerstoffs als Funktion des Ortes und der Zeit. Hierbei repräsentiert c ( $0 \le c \le 1$ ) die dimensionslose Sauerstoffkonzentration, **j** ist der Sauerstofffluss und  $\hat{c}$  der Reaktionsterm. Um den Diffusionsfluss zu beschreiben, wird in der Regel vom Fickschen Gesetz

$$\mathbf{j} = -\lambda_{\rm c} \,\,{\rm grad}\,c \tag{4.51}$$

ausgegangen mit dem Diffusionskoeffizienten  $\lambda_c$ . Bezüglich einer Darstellung der Gleichung (4.50) auf der Referenzkonfiguration

$$\rho_0 \dot{c} + \operatorname{Div} \mathbf{j}_0 - \hat{c} = 0 \tag{4.52}$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung (4.11) folgender Zusammenhang

$$\mathbf{j}_0 = J \,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{j} \,. \tag{4.53}$$

Geht man von einer Fickschen Diffusion (Gl. 4.51) aus, kann der Diffusionsfluss  $\mathbf{j}_0$  der Referenzkonfiguration umgeschrieben werden als

$$\mathbf{j}_{0} = -\lambda_{c} J \mathbf{F}^{-1} \cdot \operatorname{grad} c$$

$$= -\lambda_{c} J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{F}^{-T} \cdot \operatorname{Grad} c$$

$$= -\mathbf{\Lambda}_{c} \cdot \operatorname{Grad} c.$$
(4.54)

Dabei kann  $\Lambda_c$ 

$$\mathbf{\Lambda}_{\rm c} = \lambda_{\rm c} \, J \, \mathbf{C}^{-1} \tag{4.55}$$

als Diffusionstensor bezeichnet werden. Somit wird eine Lösung des Diffusionsproblems direkt von der mechanischen Deformation beeinflusst.

Die klassische Impulsbilanz in der räumlichen Darstellung ergibt sich zu

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b}. \tag{4.56}$$

Hierzu wird das Cauchy-Theorem benötigt

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n}, \qquad (4.57)$$

mit dem Cauchyschen Spannungstensor  $\mathbf{T}$  sowie die Volumenkraft  $\mathbf{b}$  (z. B. die Schwerkraft). Der Cauchysche Spannungstensor operiert auf der Momentankonfiguration und bezieht die am Körper angreifenden Kräfte auf das aktuelle Flächenelement. Aus diesem Grund wird die Cauchy-Spannung als wahre Spannung bezeichnet. Die Impulsbilanz kann auch in der materiellen Darstellung formuliert werden als

$$\rho_0 \frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{x}}{\mathrm{d}t^2} = \mathrm{Div} \, \mathbf{P} + \rho_0 \, \mathbf{b} \,. \tag{4.58}$$

Ausgehend von Gleichung (4.57) und dem Flächentransport (4.11)

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \, \mathrm{da} = \mathbf{T} \cdot \mathrm{d}\mathbf{a} = \mathbf{T} \cdot (\det \mathbf{F}) \, \mathbf{F}^{-\mathbf{T}} \cdot \mathrm{d}\mathbf{A} = \mathbf{P} \cdot \mathrm{d}\mathbf{A} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{N} \, \mathrm{d}\mathbf{A} \,, \tag{4.59}$$

ergibt sich der 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor zu

$$\mathbf{P} = (\det \mathbf{F})\mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T} \,. \tag{4.60}$$

Dieser Spannungstensor operiert auf der Referenzkonfiguration und bezieht die aktuelle Kraft auf das Flächenelement der Referenzkonfiguration. Dieser Spannungsmaß wird als Ingenieursspannung bezeichnet.

Die Auswertung der Drallbilanz führt zur Bedingung der Symmetrie des Chauchy-Spannungstensors

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T. \tag{4.61}$$

Der 1. Piola-Kirchhoff Spannungstensor **P** ist im Gegenteil nicht symmetrisch.

Im nächsten Schritt wird die lokale Bilanz der inneren Energie e formuliert. Diese wird allgemein aus der Energiebilanz (1. Hauptsatz der Thermodynamik) hergeleitet, die die Energieerhaltung von thermodynamischen Systemen beschreibt. Hier wird die Änderung der gesamten Energie des materiellen Körpers, d. h. kinetische und innere Energie, mit der an ihm verrichteten mechanischen und thermischen Leistung bilanziert. Die Energiebilanz steuert somit die Transformation vom einen Energietyp in den anderen, trifft aber keine Aussage über die Richtung dieses Prozesses. Mit der Ausnutzung der Impulsbilanz ergibt sich die lokale Bilanz der spezifischen inneren Energie zu

$$\rho \dot{e} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r, \qquad (4.62)$$

mit Bezug auf die Momentankonfiguration. Die in der Bilanz auftretenden Größen sind die Spannungsleistung  $\mathbf{T} : \mathbf{D}$ , die Wärmeflussdichte  $\mathbf{q}$  und die von außen zugeführte spezifische Strahlungswärme  $\rho r$ . Die Bilanzgleichung der inneren Energie

$$\rho_0 \dot{e} = \mathbf{S} : \mathbf{E} - \operatorname{Div} \mathbf{q}_0 + \rho_0 r \tag{4.63}$$

kann ebenso auf der Referenzkonfiguration formuliert werden. Der Zusammenhang zwischen der Wärmeflussdichte der Referenzkonfiguration  $\mathbf{q}_0$  und der Momentankonfiguration

$$\mathbf{q}_0 = J \,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{q} \tag{4.64}$$

ergibt sich unter Berücksichtigung der Gleichung (4.11). Aus dem Konzept der dualen Variablen [39], lässt sich über die Invarianz der Spannungsleistung

$$\frac{1}{\rho_0}\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{\rho}\mathbf{T} : \mathbf{D}.$$
(4.65)

der 2. Piola-Kirchhoff Spannungstensor  $\mathbf{S}$  herleiten, der die energetisch konjugierte Spannung zur Verzerrungsrate  $\dot{\mathbf{E}}$  darstellt. Der Spannungstensor  $\mathbf{S}$  ist symmetrisch und lässt sich aus der Beziehung

$$\mathbf{S} = (\det \mathbf{F})\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}$$
(4.66)

berechnen. Diese Transformationsvorschrift wird gemäß [14] auch als *piola pull back* bezeichnet. Mit der *piola push forward* Transformation lässt sich wiederum die Cauchy-Spannung

$$\mathbf{T} = (\det \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{F}^T$$
(4.67)

aus der 2. Piola-Kirchhoff Spannung berechnen. Diese beiden Operationen stammen aus dem Konzept der dualen Variablen. Hiermit ist es möglich die Spannungsmaße nicht nur auf der Referenz- und Momentankonfiguration, sondern auch auf den auftretenden Zwischenkonfigurationen zu berechnen und ineinander zu transformieren. Dies wird im Weiteren bei der Modellierung der Alterung ausgenutzt.

In bestimmten Fällen wird auch eine Rate der Spannungs- bzw. Dehnungsmaße benötigt, weshalb noch der Begriff der Objektivität angesprochen werden soll. Objektivität bedeutet, dass die Materialeigenschaften unabhängig von Veränderungen des Beobachters sind. Ein Wechsel des Beobachters kann gleichwertig als eine Starrkörperbewegung angesehen werden, die der Momentankonfiguration überlagert ist. Für alle objektiven Tensoren auf einer neuen zur Momentankonfiguration gedrehten Konfiguration gilt folgende Transformationsvorschrift

$$\mathbf{T}' = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{Q}^T, \qquad (4.68)$$

wobei  $\mathbf{Q}$  ein orthogonaler Tensor ist, der die Starrkörperrotationen beschreibt. Die materielle Zeitableitung einer Lagrangeschen Größe ist immer objektiv, da diese Größen grundsätzlich unabhängig von einer möglichen Starrkörperrotation sind. Die materielle Zeitableitung der Cauchy-Spannung ist allerdings nicht objektiv

$$\dot{\mathbf{T}}' = \mathbf{Q} \cdot \dot{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{Q}^T + \dot{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{Q}^T + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T} \cdot \dot{\mathbf{Q}}^T, \qquad (4.69)$$

sodass durch eine zusätzliche Starrkörperrotation weitere Spannungsbeiträge erzeugt würden. Demzufolge ist  $\dot{\mathbf{T}}' \neq \mathbf{Q} \cdot \dot{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{Q}^T$ , es sei denn, die Starrkörperrotation ist

keine zeitabhängige Transformation. Die einfachste objektive Rate des Cauchychen Spannungstensors

$$\overset{\circ}{\mathbf{T}} = J^{-1}\mathbf{F} \cdot \left(J \,\mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T}\right)^{\bullet} \cdot \mathbf{F}^{T}$$

$$= \dot{\mathbf{T}} - \mathbf{L} \cdot \mathbf{T} - \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^{T} + (\operatorname{tr} \mathbf{L}) \,\mathbf{T}$$
(4.70)

ist die Trusdell-Spannungsrate. Diese basiert auf dem Prinzip der objektiven Lie-Ableitungen (siehe Gl. 4.31), das den abzuleitenden Spannungstensor mittels *piola pull back* zuerst auf die Referenzkonfiguration zieht, bevor im Anschluss die materielle Ableitung gebildet wird. Es gilt:

$$\overset{\circ}{\mathbf{T}}' = \mathbf{Q} \cdot \overset{\circ}{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{Q}^T \,. \tag{4.71}$$

Als letztes wird die Entropiebilanz formuliert, der aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgt. Dieser besagt, dass die Entropieproduktion nicht negativ sein darf. Daraus ergibt sich die Entropiebilanz in Form einer Ungleichung zu

$$\rho \dot{s} + \operatorname{div} \boldsymbol{\varphi}_s - \sigma_s = \hat{s} \ge 0.$$
(4.72)

Dabei repräsentiert  $\dot{s}$  die Entropieänderung,  $\varphi_s$  den Entropiefluss und  $\sigma_s$  die Entropiezufuhr. Mit der Formulierung für den Entropiefluss<sup>1</sup>

$$\varphi_s = -\frac{\mathbf{q}}{\theta} \tag{4.73}$$

und die Entropieproduktion

$$\sigma_s = \frac{\rho r}{\theta} \tag{4.74}$$

ergibt sich die Entropieungleichung in Bezug auf die Momentankonfiguration zu

$$\rho \dot{s} + \operatorname{div}\left(\frac{\mathbf{q}}{\theta}\right) - \frac{\rho r}{\theta} = \hat{s} \ge 0.$$
(4.75)

Der Symbol  $\theta$  stellt die absolute Temperatur in der Einheit Kelvin dar. Eine alternative Formulierung mit Bezug auf die Referenzkonfiguration führt auf die Ungleichung

$$\rho_0 \dot{s} + \operatorname{Div}\left(\frac{\mathbf{q}_0}{\theta}\right) - \frac{\rho_0 r}{\theta} = \hat{s} \ge 0.$$
(4.76)

## 4.4 Materialtheorie

In den vorherigen Abschnitten wurden die Gleichungen der Kinematik sowie Bilanzgleichungen formuliert, die unabhängig vom Material des Körpers gelten. Im Rahmen der Materialtheorie werden Konstitutivgesetze formuliert. Mit Hilfe der Konstitutivgleichungen können Zusammenhänge, z. B. zwischen Spannungs-, Dehnungs- oder

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Diese Annahme ist restriktiv und muss bei der Berücksichtigung chemischer Prozesse erweitert werden, wie Kapitel 6 zeigen wird.

Wärmefluss-Temperatur beschrieben werden. Solche Beziehungen repräsentieren den Werkstoff, sodass dieser adäquat simuliert werden kann. Die gesuchten Konstitutivgesetze bzw. Materialgesetze sind Auswirkungsfunktionen, z. B.

$$\mathcal{R}\left\{\psi, \, \mathrm{s}, \, \mathbf{T}, \, \mathbf{q}\right\} \,, \tag{4.77}$$

die als Funktionale der Bewegung  $\mathbf{x} = \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$  und Temperatur  $\theta$  formuliert werden. In der Regel sind die Konstitutivgleichungen als Funktionen der Ableitungen von  $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)$ und  $\theta$  formuliert und sollen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllen. Dabei wird die freie Helmholtzsche Energiefunktion

$$\psi = e - \theta s \tag{4.78}$$

in Form der Legendre Transformation eingeführt. Die zeitliche Ableitung dieser Gleichung aufgelöst nach der Entropierate  $\dot{s}$ , kann nun in die Gleichung (4.75) eingesetzt werden. Wird die daraus resultierende Gleichung mit der Energiebilanz (4.62) kombiniert, ergibt sich die Clausius-Duhem-Ungleichung auf der Momentankonfiguration zu

$$-\rho \dot{\psi} - \rho s \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \operatorname{grad} \theta + \mathbf{T} : \mathbf{D} \ge 0$$
(4.79)

und analog mit Bezug auf die Referenzkonfiguration zu

$$-\rho_0 \dot{\psi} - \rho_0 s \dot{\theta} - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta + \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} \ge 0.$$
(4.80)

Die freie Energiefunktion spielt eine zentrale Rolle in der Materialmodellierung. Sie wird als Funktion der Prozessvariablen formuliert, die z. B. die Verzerrung  $\mathbf{E}$ , die Temperatur  $\theta$ , innere Variablen  $\mathbf{Q}_k$  und sogar chemische Konzentration c sein können. Eine freie Helmholtzsche Energiefunktion könnte die folgende Form haben:

$$\psi = \psi(\mathbf{E}, \theta, \mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, ..., \mathbf{Q}_n).$$
(4.81)

Die skalarwertigen oder tensoriellen inneren Variablen können Schädigungsvariablen oder beim viskoelastischen Materialverhalten die inelastischen Dehnungen repräsentieren. Es lässt sich die totale zeitliche Ableitung der freien Energiefunktion bilden

$$\dot{\psi} = \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}} : \dot{\mathbf{E}} + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}_k} : \dot{\mathbf{Q}}_k$$
(4.82)

und in die Clausius-Duhem-Ungleichung (4.80) einsetzen, was zum folgenden Ausdruck führt

$$\left(\mathbf{S} - \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}}\right) : \dot{\mathbf{E}} - \rho_0 \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right) \dot{\theta} - \rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}_k} : \dot{\mathbf{Q}}_k\right) - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta \ge 0. \quad (4.83)$$

Die Ungleichung in dieser Form kann nun unter der Argumentation von Coleman und Noll [18] ausgewertet werden. Es wird gefordert, dass die Ungleichung für beliebige **É** und  $\hat{\theta}$  erfüllt ist. So ergeben sich folgende konstitutiven Zusammenhänge für den Spannungstensor

$$\mathbf{S} = \rho_0 \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{E}}, \qquad (4.84)$$

und für die Entropie

$$s = -\frac{\partial\psi}{\partial\theta}.\tag{4.85}$$

Nun ist die verbleibende Restungleichung

$$-\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}_k} : \dot{\mathbf{Q}}_k\right) - \frac{\mathbf{q}_0}{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta \ge 0$$
(4.86)

auszuwerten, was zur Konstitutivbeziehung für den Wärmeflussvektor

$$\mathbf{q}_0 = -\mathbf{\Lambda}_{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta \tag{4.87}$$

und zu den Evolutionsgleichungen für die inneren Variablen führt

$$\dot{\mathbf{Q}}_{k} = -\frac{1}{\eta_{k}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{Q}_{k}}.$$
(4.88)

Diese werden so formuliert, dass die Restungleichung nicht negativ ist. Dabei können der eingeführte Tensor  $\mathbf{\Lambda}_{\theta}$  und die Proportionalitätskonstante  $\eta_k$  z. B. von der Temperatur, der Deformation, oder anderen Größen abhängen. Die Auswertung der Clausius-Duhem-Ungleichung stellt dann sicher, dass die Materialmodellierung thermodynamisch konsistent ist und die hergeleiteten Konsitutivgleichungen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik nicht verletzen.

Zur Wahl der freien Energiefunktion muss ein entsprechender Satz an Prozessvariablen festgelegt werden. Die freie Energiefunktion soll dabei bestimmte Anforderungen erfüllen, z. B. Skalarwertigkeit, Objektivität, Polykonvexität. Es bietet sich deshalb an, die freie Energiefunktion für hyperelastische Werkstoffe in Abhängigkeit von Invarianten des linken bzw. rechten Cauchy-Green Deformationstensors zu formulieren. Falls die inneren Variablen vom Dehnungstyp sind, soll die zugehörige freie Energiefunktion auch in Form von Invarianten aufgestellt werden. Als Beispiele hierzu können die Modelle von Neo-Hooke [108, 109] bzw. Mooney-Rivlin [67, 83] aufgeführt werden. Ein ebenfalls häufig eingesetztes Modell ist das Ogden Modell [75]. Dieses gibt die freie Energie  $\psi$  als Funktion der Hauptstreckungen an. Bis auf das Neo-Hooke Modell sind diese genannten Modelle alle phänomenologisch motiviert. Eine andere Gruppe von Modellen besteht aus mikromechanisch motivierten Ansätzen. Hierzu gehören z. B. das Arruda-Boyce-Modell [4] sowie das sogenannte *Extended Tube Model* von Kaliske et. al. [53].

Der Satz an Variablen der freien Energiefunktion kann beliebig erweitert werden, um thermo-chemische Prozesse zu berücksichtigen.

Zurück zur Mechanik und der Formulierung der freien Energiefunktion in Invarianten; Die drei Hauptinvarianten eines Tensors, hier am Beispiel des rechten Cauchy-Green Deformationstensor  $\mathbf{C}$ , ergeben sich aus der charakteristischen Gleichung

$$\lambda^{3} - I_{\mathbf{C}} \lambda^{2} + II_{\mathbf{C}} \lambda - III_{\mathbf{C}} = 0, \qquad (4.89)$$

die aus der Behandlung des Eigenwertproblems

$$(\mathbf{C} - \lambda \mathbf{I}) \cdot \mathbf{v} = 0$$
 bzw.  $\det(\mathbf{C} - \lambda \mathbf{I}) = 0$  (4.90)

folgt. Sie lauten:

$$I_{\mathbf{C}} = \operatorname{tr} \mathbf{C} = \mathbf{C} : \mathbf{I},$$
  

$$II_{\mathbf{C}} = \frac{1}{2} \left( (\mathbf{C} : \mathbf{I})^2 - \mathbf{C}^T : \mathbf{C} \right),$$
  

$$III_{\mathbf{C}} = \det \mathbf{C} = (\det \mathbf{F})^2.$$
(4.91)

Die Hauptinvarianten des linken Cauchy-Green-Deformationstensors besitzen die gleiche Form wie (4.91). Bei der Auswertung der Clausius-Duhem-Ungleichung (4.80) kommt die freie Energiefunktion als zeitlich abgeleitet vor. Aus diesem Grund sind die Ableitungen der Invarianten nach den Prozessvariablen nötig. Sie folgen nach der Anwendung der Differentiationsregeln der Tensorrechnung zu

$$\frac{\mathrm{dI}_{\mathbf{C}}}{\mathrm{dC}} = \mathbf{I},$$

$$\frac{\mathrm{dII}_{\mathbf{C}}}{\mathrm{dC}} = \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{I} - \mathbf{C},$$

$$\frac{\mathrm{dIII}_{\mathbf{C}}}{\mathrm{dC}} = (\det \mathbf{C}) \mathbf{C}^{-T}.$$
(4.92)

# **5** Experimentelle Untersuchungen

In diesem Kapitel werden experimentelle Untersuchungen mit dem zu charakterisierenden Werkstoff (ungealtert und gealtert) durchgeführt, um dessen Material- und Alterungsverhalten zu verstehen. Zunächst wird der zu untersuchende Werkstoff vorgestellt.

## 5.1 Untersuchter Werkstoff und seine Eigenschaften



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 5.1}-{\rm Acrylnitril-Butadien-Kautschuk}$ 

Die Zusammensetzung des untersuchten Werkstoffs ist in Tabelle 5.1 zu sehen. Es handelt sich um eine industrielle Elastomermischung von Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, auch Nitrilkautschuk genannt, Kurzzeichen NBR (Nitrile Butadiene Rubber). NBR ist ein Copolymer aus Acrylnitril (ACN) und 1,3-Butadien und zählt zu den Synthese-kautschuken. Der Werkstoff wird z. B. unter dem Markennamen Perbunan N (früher Buna N) oder Europrene N vertrieben. Seine Strukturformel ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Durch die Variation der beiden monomeren Anteile mit den Indizes k für Acrylnitril und m für Butadien, sowie verschiedene weitere Syntheseparameter wie der Polymerisationstemperatur, lassen sich verschiedene Materialeigenschaften des Polymerwerkstoffes einstellen.

In der Materialbezeichnung NBR 1846 kann der Anteil von Acrylnitril abgelesen werden. Bei dieser Mischung sind es 18% Acrylnitril. Der im Werkstoff enthaltene Füllstoff ist Ruß vom Typ N550, der die charakteristische schwarze Färbung erzeugt. Bei dem in Tabelle 5.1 eingeführten Weichmacher handelt es sich um ein Diethylhexylphthalat (DEHP). Das Alterungsschutzmittel besteht aus N-(1,3-Dimethylbuthyl)-N'-Phenyl-P-Phenylendiamin (6-PPD). Der Schwefel als Vernetzer ist durch die allgemeine Produktion von Kautschukmischungen durch Vulkanisation zu erklären. Mit der Schwefelmenge kann zum einen die Lebensdauer und zum anderen die Alterungsbeständigkeit

Komponente	Menge [phr]
NBR 1846	100
Füllstoff (Ruß N 550)	60
Weichmacher (DEHP)	20
Antioxidantien (6-PPD)	2
Zinkoxid	5
Stearinsäure	1
Schwefel	2
CBS	$1,\!5$
TMTM-80	0,5

Tabelle 5.1 – Rezepturübersicht

variiert werden. Das Zinkoxid (ZnO) dient bei der Verarbeitung als Katalysator für eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit. Das Gesamtsystem aus Kautschuk-Schwefel-Beschleuniger-Zinkoxid wird durch Stearinsäure zusätzlich verbessert. Durch den Einsatz von Vulkanisationsbeschleunigern wie Teteramethylthiurammonosulfid (TMTM) und N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (CBS) wird die Vulkanisationszeit stark reduziert. Der Anteil an Komponenten wird in phr (per hundert rubber) angegeben, d. h. bezogen auf hundert Teile des Kautschuk-Rohmaterials.

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk hängt in seinen Eigenschaften stark vom Mischverhältnis der monomeren Bestandteile ab. Mit steigendem ACN-Anteil nimmt die Elastizität des Werkstoffs ab. Die Ursache dafür liegt in der Bindung zwischen den Polymerketten auf Molekülebene. Die einzelnen Polymerketten im NBR sind über die Nitrilseitenketten des Acrylnitrils miteinander verbunden. Diese polare Bindung sorgt dafür, dass NBR eine sehr gute Beständigkeit gegen unpolare Medien, beispielsweise Öl oder Kraftstoff, besitzt. Mit steigendem ACN-Anteil versteift sich der Werkstoff daher und verbessert seine Beständigkeit gegen unpolare Medien. Aufgrund der Doppelbindung ist NBR jedoch nicht sehr witterungsbeständig, da sich diese hydrieren lassen, wodurch der Kautschuk HNBR entsteht, der wiederum ähnliche Eigenschaften aufweist. Die beste Medienbeständigkeit wird durch einen gleichen Anteil von Acrylnitril und Butadien erreicht.

Aufgrund der vielfältigen Materialeigenschaften ist NBR in vielen Anwendungsbereichen angesiedelt. Durch die Beständigkeit gegenüber unpolaren Medien, wie beispielsweise Ölen oder Kraftstoffen, ist NBR häufig in Tankschläuchen und Dichtungen mit unmittelbarem Kontakt zu den genannten Medien zu finden. Der hauptsächliche Anwendungsbereich ist in der Automobilindustrie zu verorten, wo NBR in Reifen, Kraftstoffleitungen, Motorendichtungen aber auch in Oberflächenbeschichtungen anzutreffen ist.



**Abbildung 5.2** – Mullins-Effekt am Beispiel eines zyklischen Zugversuches mit NBR 1846

### 5.1.1 Thermomechanische Eigenschaften

Bezüglich der gefüllten Elastomere (wie z. B. NBR) ergibt sich ein charakteristisches mechanisches Werkstoffverhalten, wodurch sich Elastomere vor allem in ihrer hohen Elastizität oberhalb der Glasübergangstemperatur kennzeichnen. Dies beruht auf der molekularen Beweglichkeit der Kettenmoleküle. Eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung ist dabei nichtlinear, d. h. eine Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt einen nichtlinearen Verlauf. Durch eine äußere Deformation bzw. durch eine Interaktion mit Füllstoffen kommt es im Material zu Reibungsprozessen, z. B. zwischen den Polymerketten. Dadurch wird die durch äußere Belastung in das System eingebrachte Energie in Wärme umgewandelt, d. h. dissipert. Somit werden Elastomere als viskoelastisch bezeichnet. Die viskoelastischen Eigenschaften verursachen bei einer zyklischen Beanspruchung im Spannungs-Dehnungs-Diagramm entstehende Hysterese-Schleifen, deren Fläche proportional zur dissipierten Energie ist. Das mechanische Verhalten von Elastomeren ist ebenfalls stark dehnratenabhängig. Eine schnelle Verformung erzeugt im Material höhere Spannungen als eine langsame Beanspruchung. Wird die Deformation sehr langsam aufgebracht, spielen die viskosen Anteile eine untergeordnete Rolle. Wird ein viskoelastisches Material mit einer über die Zeit konstanten Dehnung beaufschlagt, nimmt die Spannung über die Zeit ab, sodass sich eine Relaxationskurve ergibt. Dieses Verhalten wird als Relaxationsverhalten bezeichnet und ist im Allgemeinen nichtlinear von der Dehnung abhängig. Mit zunehmender Temperatur laufen die Relaxationsvorgänge im Werkstoff schneller ab und die Relaxationskurven nähern sich zu früheren Zeitpunkten ihrer Gleichgewichtsspannung.

Als weiterer Effekt ist die Spannungserweichung während der Beanspruchung zu nennen. Dieser Effekt zeigt sich bei einem zyklischen Zugversuch in Form eines Spannungsabfalls nach der Erstbelastung und wird am Beispiel von NBR 1846 in Abbildung 5.2 veranschaulicht. Wird eine jungfräuliche Zugprobe auf einen bestimmten Wert gedehnt, so erreicht die Spannung einen Maximalwert. Nach Ent- und erneuter Belastung auf dieselbe Dehnung, ist diese erreichte Spannung geringer. Dieser Effekt ist in der Literatur als Mullins-Effekt [15, 68, 69] bekannt. Er wird dadurch erklärt, dass die maximal gestreckten Polymerketten bei der Erstbelastung brechen und einzelne Verbindungen zwischen Füllstoffpartikeln oder zwischen Partikeln und Matrix zerstört wurden. In Abhängigkeit von Polymer und Füllstoff ergibt sich eine unterschiedliche Zyklenanzahl der Belastung, nach der sich ein konstantes Werkstoffverhalten einstellt. In diesem Zustand wird der Werkstoff als vorkonditioniert bezeichnet. Um den Einfluss des Mullins-Effektes auf die Experimente, die der Materialcharakterisierung dienen, zu minimieren, werden alle Proben vorkonditioniert.

Ein weiterer Effekt lässt sich bei der Durchführung dynamischer Untersuchungen beobachten. Der sog. Payne-Effekt [62, 76, 77] zeigt sich während der dynamischen Beanspruchung als Abhängigkeit des Speichermoduls von der Amplitude der aufgebrachten Dehnung. Oberhalb der Dehnungsamplitude von etwa 0,1% nimmt der Speichermodul mit zunehmender Amplitude stark ab. In dem Bereich, in dem der Speichermodul abnimmt, zeigt der Verlustmodul ein Maximum. Die möglichen Ursachen dieses Effektes können sowohl dem Aufbrechen des Füllstoffnetzwerks als auch den Füllstoff-Polymer-Interaktionen zugeschrieben werden. Der Payne-Effekt ist abhängig vom Füllstoffgehalt des Materials und verschwindet bei ungefüllten Elastomeren.

Während einer statischen Beanspruchung verhalten sich ungefüllte Elastomere mit zunehmender Temperatur steifer, wofür die Entropieelastizität verantwortlich ist. Bei gefüllten Elastomeren kann dagegen das thermische Verhalten aufgrund der komplexen Zusammenhänge, die durch Füllstoffe verursacht werden, völlig unterschiedlich sein. Die Menge und Art des Füllstoffs kann sich darauf auswirken, ob sich der Werkstoff überwiegend entropieelastisch verhält oder die temperaturabhängigen Eigenschaften der Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix in den Vordergrund treten.

Alle beschriebenen Werkstoffeigenschaften gelten jedoch nur oberhalb der Glasübergangstemperatur. Unter diesem Temperaturbereich befindet sich der Werkstoff im energieelastischen Zustand. Hier finden aufgrund der niedrigen Temperaturen fast keine brownschen Molekularbewegungen statt und eine Deformation kann nur im Nahbereich der kovalenten bzw. nebenvalenten Kraftfelder der Atome stattfinden [36, 104]. Solche Deformationen sind linear-elastisch.

## 5.1.2 Probengeometrien

#### Zugproben für quasi-statische Versuche

Für alle mechanischen quasi-statischen Versuche, die unter uniaxialer Zugbelastung erfolgen (z. B. monotone Zugversuche, Relaxationsversuche), wurden rechteckige Proben verwendet. Diese wurden aus gelieferten Prüfplatten der Dicke von ca. 2 mm ausgestanzt und hatten somit folgende Abmessungen: 70 mm x 5 mm x 2 mm. Die



Abbildung 5.3 – Bauteilartige Probe

eigentliche Einspannlänge betrug bei den Prüfungen 50 mm. Daraus ergibt sich ein Verhältnis der Probenlänge (Einspannlänge) zur Probenbreite von 10:1. Die Einspannungseffekte klingen daher gemäß dem Saint-Venant-Prinzip in Richtung der Probenmitte ab und werden somit vernachlässigbar. Im Fall der globalen Dehnungsmessung kann demzufolge von einem homogenen Spannungszustand während einer Zugprüfung ausgegangen werden.

### Zugproben für dynamische Versuche

Für die dynamischen Versuche werden größere Probendimensionen benötigt, um die genaue Temperaturverteilung über der Probenbreite optisch auf dem Thermogramm sichtbar zu machen. Die Proben haben hierbei eine Breite von 11 mm bei einer gleichbleibenden Dicke von ca. 2 mm. Das Verhältnis von Einspannlänge zu Probenbreite beträgt ungefähr 6:1. Dadurch kann ebenfalls von einem homogenen Spannungszustand ausgegangen werden.

### Druckproben

Die verwendeten Druckproben besitzen eine zylindrische Form mit folgenden Abmessungen: Ø13 mm x 6,3 mm (nach DIN 53517 Probenkörper Typ A). Um die Proben während der Druckprüfung zentrisch und stabil in der Prüfmaschine zu halten, waren die Probenhalter jeweils mit einem kleinen Dorn versehen. Dadurch wird zudem ein mögliches seitliches Verrutschen der Probe während der Prüfung verhindert. Vor der Platzierung der Proben in die Prüfmaschine wurden die Proben-Kontaktflächen zusätzlich mit einem Silikonöl beaufschlagt. Dieses hat die Aufgabe die Reibung zwischen Probe und Halterung (Stempel) zu minimieren und sorgt dafür, dass die zylindrische Probenform während der gesamten Prüfung erhalten bleibt. Ansonsten würde aufgrund der Reibung in der Regel ein Bauch in der Mitte der Probe entstehen, was in einem inhomogenen Deformationszustand resultieren würde.

#### Membranen

Die Membranen für die Permeationsversuche wurden mit Hilfe einer speziellen Spaltmaschine von der Firma Fortuna GmbH aus ca. 2 mm dicken Prüfplatten hergestellt. Die Dicke der auf diese Weise hergestellten Folien betrug ca. 200  $\mu$ m. Anschließend wurde eine kreisförmige Membran mit einem Durchmesser von Ø38,5 mm ausgestantzt.

#### **Bauteilartige Proben**

Diese Proben besitzen von den Dimensionen eine bauteilähnliche quaderförmige Geometrie und wurden deswegen für Validierungsmessungen konzipiert (siehe Abbildung 5.3). Die Abmessungen der gelieferten Proben beträgt: 10 mm x 10 mm x 60 mm.

#### Proben für thermische Untersuchungen

Für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten mittels Thermisch-Mechanischer Analyse (TMA) wurden kleine Probengeometrien verwendet. Die Probenabmessungen sollen ausreichend klein sein, um erhebliche Temperaturgradienten innerhalb der Probe während der Prüfung zu vermeiden. Bei den DSC- und TMA-Messungen wurde die Probengröße ebenfalls durch die für die Durchführung der Prüfung benötigten Aluminiumtiegel bzw. durch die Sondenbreite vorgegeben. Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden die bereits genannten Druckproben verwendet. Dabei sollen folgende Anforderungen an die Probengeometrie erfüllt werden: Die verfügbare Probentiefe soll größer als der Radius des Sensors sein und der Probendurchmesser soll nicht kleiner als der zweifache Durchmesser des Sensors sein.

## 5.2 Materialcharakterisierung des ungealterten Nitrilkautschuks

In diesem Abschnitt wird das mechanische und thermische Verhalten des jungfäulichen NBR anhand von diversen experimentellen Methoden untersucht.

## 5.2.1 Grundelastizität

Als erstes wird die Grundelastizität bzw. das Gleichgewichtsverhalten des Werkstoffs untersucht. Dieses beschreibt die Spannungs-Dehnungs-Beziehung unter einer theoretischen unendlich langsamen Belastung. Ebenfalls ließe sich das Gleichgewichtsverhalten nach einer unendlich langen Relaxation ermitteln, was jedoch aus praktischen Gründen



Abbildung 5.4 – Zeitlicher Dehnungsverlauf des Stufenversuches unter Zugbelastung

nicht realisierbar ist. Das Relaxationsverhalten dient gleichwohl als Ausgangspunkt der etablierten mehrstufigen Relaxationsversuche (sog. Stufenversuche).

Die am Anfang der Prüfung spannungsfreie Probe wird dehnungsgesteuert belastet. In dieser Arbeit wird die Dehnung unter Zugbelastung stufenweise jeweils um 10%erhöht, bis die Maximaldehnung erreicht wird. Bei jeder Dehnungsstufe wird diese Dehnung für eine bestimme Zeitdauer konstant gehalten, d.h. ein Relaxationsversuch findet statt. Die Haltezeiten erlauben es dem Material im Idealfall auf die Gleichgewichtsspannung auszurelaxieren. Wird die Maximaldehnung erreicht und die Haltezeit abgewartet, folgt die Entlastungsphase des Experimentes. Während dieser Phase wird die Zugprobe ebenso stufenweise mit Haltezeiten von jeweils 10% Dehnung nach und nach entlastet. Der zugehörige zeitliche Dehnungsverlauf ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Bezüglich der Stufenversuche unter Druckbelastung beträgt die Stufenhöhe jeweils 5%. Bei beiden Versuchsarten wurden die Haltezeiten zu 15 Minuten je Stufe festgelegt. Für das Anfahren der jeweiligen Stufe wurde eine Geschwindigkeit von 100 mm/min gewählt. Alle Stufenversuche wurden an der quasi-statischen Zug/Druck Prüfmaschine von der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Bei den Messungen wurden vier unterschiedliche Prüftemperaturen von 40°C, 60°C, 80°C und Raumtemperatur betrachtet.

Um das Gleichgewichtsverhalten eines Polymers zu ermitteln, sind auch andere experimentelle Methoden denkbar, die z. B. in [22, 55, 90] beschrieben sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden ebenfalls monotone Zugversuche mit einer sehr geringen Dehnungsgeschwindigkeit von 0,001%/s zur Charakterisierung des Gleichgewichts- und Alterungsverhaltens verwendet. Diese werden in Abschnitt 5.3 näher vorgestellt.



**Abbildung 5.5** – Auswertung des Stufenversuches unter Zug: (a) zeitlicher Verlauf der Spannung, (b) Spannungs-Dehnungs-Kurve



Abbildung 5.6 – Auswertung des Stufenversuches unter Druck: (a) zeitlicher Verlauf der Spannung, (b) Spannungs-Dehnungs-Kurve

#### Versuchsergebnisse

Bei dem in dieser Prüfung ermittelten zeitlichen Spannungsverlauf werden jeweils zwei Relaxationskurven, die zur selben Dehnungsstufe gehören, benötigt. Eine Relaxationskurve gehört zur Belastungsphase und die zweite folgt aus der Entlastungsphase. Die beiden Spannungswerte zum Ende der Halterzeiten werden nun ausgewählt und gemittelt. Dieser Mittelwert wird als Gleichgewichtsspannung bei der entsprechenden Dehnungsstufe angenommen. Wird diese Auswertung für jede Dehnungsstufe ausgeführt,



Abbildung 5.7 – (a) Ermittelte Spannungs-Dehnungs-Kurven bei verschiedenen Prüftemperaturen, (b) Mittelwert der Grundelastizität aus vier Temperaturen

wird die Gleichgewichtskurve des Werkstoffs ermittelt. Die Auswertung der Stufenversuche unter Zug- und Druckbelastung ist am Beispiel einer Prüfung bei Raumtemperatur in den Abbildungen 5.5 und 5.6 dargestellt.

Alle ermittelten Gleichgewichtskurven bei allen Prüftemperaturen werden nun in Abbildung 5.7-(a) gemeinsam dargestellt. Diese repräsentieren die Grundelastizität des Werkstoffs sowohl im Zug- als auch im Druckbereich. Ein entropieelastisches Materialverhalten, das eine Versteifung mit zunehmender Temperatur hervorruft, scheint jedoch lediglich den Druckbereich zu beeinflussen. Die Temperatur weist keinen eindeutigen Einfluss auf die Grundelastizität im Zugbereich auf. Dies kann darauf beruhen, dass die Spannungen im Druckbereich gegenüber dem Zugbereich erheblich höher und sensitiver sind. Die Gleichgewichtskurve unter Zugbelastung bei 80°C aus der Abbildung 5.7-(a) zeigt zudem ein abweichendes Verhalten, indem sie sogar leicht unter der bei Raumtemperatur gemessenen Kurve liegt. Hierfür können die noch nicht ausrelaxierten viskosen Anteile bzw. die in den Vordergrund tretenden Erscheinungen der Füllstoff-Matrix-Kopplung verantwortlich sein. Daher werden die ermittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven zu einer temperaturunabhängigen Gleichgewichtskennlinie zusammengefasst, die in Abbildung 5.7-(b) dargestellt ist und zur weiteren Parameteridentifikation dient.

## 5.2.2 Viskoelastizität

Im nächsten Schritt wird das viskoelastische Materialverhalten untersucht, das grundsätzlich zeit- und temperaturabhängig ist. Eine mögliche Untersuchungsmethode hierfür sind Relaxationsversuche bei verschiedenen Prüftemperaturen. Eine Zugprobe wird



**Abbildung 5.8** – Experimentell ermittelte Relaxationskurven bei unterschiedlichen Prüftemperaturen

dabei auf eine bestimmte Dehnung gebracht und anschließend für eine bestimmte Zeitdauer konstant gehalten. Dabei wird die zeitliche Spannungsantwort aufgenommen. In der ermittelten Relaxationskurve sind sowohl die schnellen als auch die langsamen im Werkstoff ablaufenden Prozesse enthalten, da die Relaxationskurve in der Regel über mehrere Zeitdekaden verläuft.

Eine weitere Option, mit der das geschwindigkeitsabhängige Materialverhalten untersucht werden kann, sind zyklische Versuche. Dabei werden die Proben zyklisch mit einer bestimmten Dehnrate belastet. Der Nachteil dieser Versuchsart liegt darin, dass mehrere Versuche mit unterschiedlichen Dehnraten durchgeführt werden müssen, um einen ausreichend großen Zeit- und Geschwindigkeitsbereich charakterisieren zu können. Die Hysterese, die sich bei zyklischen Versuchen ausbildet, kann allerdings als Indikator für die dissipierte Energie während eines Zyklus herangezogen werden.

#### Versuchsergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden Relaxationsversuche unter Zugbelastung bei Prüftemperaturen von 40°C, 60°C, 80°C und bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wird angenommen, dass das Relaxationsverhalten unter Zugbelastung auf den Fall der Druckbelastung übertragbar ist. Die Zugprobe wird sprungartig, d. h. mit einer hohen Geschwindigkeit von 100 mm/s, auf 10% Dehnung gebracht, die anschließend konstant gehalten wird. Somit ergeben sich Relaxationskurven, die über mehrere Zeitdekaden verlaufen, beginnend beim Kurzzeitverhalten von zehntel Sekunden bis hin zu mehreren tausend Sekunden. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 in halblogarithmischer Darstellung dargestellt. Alle Experimente zur Charakterisierung der Viskoelastizität wurden an der Zug/DMA-Prüfmaschine von der Firma Bose durchgeführt.



Abbildung 5.9 – DSC-Signale der Blind-, Saphir- und Probenmessung

Die ermittelten Relaxationskurven weisen ein von der Temperatur abhängiges viskoelastisches Verhalten auf. Bei niedrigeren Temperaturen führt eine Dehnung zu höheren Spannungen als bei höheren Temperaturen. Dieser Effekt weist auf eine Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Steifigkeitsanteile hin. Die Krümmung der Relaxationskurven bleibt dabei von der Temperatur näherungsweise unbeeinflusst. Daher wird ein Modellierungsansatz der temperaturunabhängigen Relaxationszeiten physikalisch plausibel.

## 5.2.3 Untersuchung der thermischen Eigenschaften

### Spezifische Wärmekapazität

Für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  werden kalorimetrische Untersuchungen mittels DSC durchgeführt. Prinzipiell wird bei dieser Messmethode die untersuchte Probe in einem Aluminiumtiegel und ein leerer Referenztiegel mit konstantem Wärmestrom beheizt. Aufgrund der Wärmekapazität der Probe kommt es zu einer Temperaturdifferenz im Probentiegel und Referenztiegel, der Rückschlüsse auf die Wärmekapazität der Probe zulässt.

Um die spezifische Wärmekapazität mittels Vergleichsmethode ermitteln zu können, müssen drei Messungen erfolgen (siehe Abb. 5.9). Dabei ist zu beachten, dass die untersuchte Probe annähernd dieselbe Masse wie die Referenzprobe, in diesem Fall Saphir, aufweist. Die Referenzmessung mit Saphir dient allgemein zur Empfindlichkeitskalibrierung. Für die eigentlichen Messungen wird ein Temperaturverlauf konzipiert: Zuerst findet eine Aufheizung von Raumtemperatur auf 110°C statt und anschließend erfolgen drei Zyklen, die zwischen 110°C und -5°C mit einer Kühl- bzw. Heizrate von 10 K/min ablaufen.

Die spezifische Wärmekapazität wird innerhalb der Software des DSC-Gerätes von der



Abbildung 5.10 – Ermittelte spezifische Wärmekapazität mit zugehöriger Simulation

Firma Netzsch wie folgt ermittelt:

$$c_{\rm p} = \frac{Signal_{\rm DSC}(Probe) - Signal_{\rm DSC}(Basislinie)}{Masse(Probe) \cdot Heizrate \cdot Empfindlichkeit},$$
  

$$Empfindlichkeit = \frac{Signal_{\rm DSC}(Saphir) - Signal_{\rm DSC}(Basislinie)}{Masse(Saphir) \cdot Heizrate \cdot c_{\rm p}(Saphir)}.$$
(5.1)

Die in den Gleichungen (5.1) erwähnte Basislinie stellt das Ergebnis einer Blindmessung mit einem leeren Tiegel und dem Referenztiegel dar.

Die ermittelte spezifische Wärmekapazität wird in Abbildung 5.10 in einem relevanten positiven Temperaturbereich dargestellt. Die beiden Kurven repräsentieren das zweite bzw. dritte Aufheizsegment im Temperaturverlauf und sollen die Streuung von  $c_{\rm p}$  illustrieren, wobei ein nahezu identischer Verlauf zu beobachten ist. Eine Kühlratenunabhängigeit der spezifischen Wärmekapazität wird vorausgesetzt.

Der ermittelte nahezu lineare Verlauf kann nun mit dem Modellierungsansatz

$$c_{\rm p} = A + B\,\theta \tag{5.2}$$

gefittet werden (siehe Abb. 5.10), dessen Parameter in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Es wird ebenfalls angenommen, dass während der relativ kurzen Zeitdauer der DSC-Messung eine Alterung der Probe ausgeschlossen werden kann.

#### Thermische Ausdehnung

Der nächste für die Materialcharakterisierung notwendige Parameter ist der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$ . Ausgehend von isotropen Materialverhalten reicht es aus, die lineare thermische Ausdehnung zu ermitteln, da sich die Ausdehnung in eine materielle Richtung in die volumetrische Ausdehnung umrechnen lässt.

A	$1,\!43e3$	$\rm J/kgK$
В	$2,\!6092$	${\rm J/kgK^2}$

Tabelle 5.2 – Materialparameter der Funktion der spezifischen Wärmekapazität

$\alpha$ 1,34e-4	4 1/K
------------------	-------

 ${\bf Tabelle} \ {\bf 5.3-Der} \ lineare \ thermische \ Ausdehnungskoeffizient$ 

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient lässt sich mittels TMA ermitteln. Hierfür wird die Probe homogen erwärmt und die dadurch entstehende Ausdehnung in einer definierten Richtung mit einem piezoelektrischen Tastensensor erfasst. Die TMA-Messung wurde an der TMA-Prüfmaschine der Firma Mettler Todledo durchgeführt. Für die Bestimmung von  $\alpha$  wird das Sekantenmodul

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{L - L_0}{\theta - \theta_0} \tag{5.3}$$

herangezogen. Hierin repräsentiert  $L_0$  die Ausgangslänge und  $\theta_0$  die Ausgangstemperatur der Probe. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient wird analog zur spezifischen Wärmekapazität für einen relevanten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 110°C ermittelt und weist den Wert aus Tabelle 5.3 auf.

#### Wärmeleitfähigkeit

Zur Charakterisierung des thermomechanischen Verhaltens gehört neben der Kenntnis von der spezifischen Wärmekapazität und thermischen Ausdehnung ebenfalls die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit.

Um die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\theta}$  experimentell zu bestimmen, wird die sog. Hot Disk Methode bei Raumtemperatur angewendet. Ein Sensorelement in Form einer Doppelspirale wird dabei zwischen zwei Druckproben angebracht. Diese Doppelspirale dient sowohl als Wärmequelle zur Erhöhung der Probentemperatur als auch als Widerstandsthermometer zur Erfassung der zeitabhängigen Temperaturerhöhung der Probe. Aufgrund dieser Temperaturänderungen kommt es zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands, woraus die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach EN ISO 22007 erfolgt.

Die auf diese Weise ermittelte Wärmeleitfähigkeit ist in Tabelle 5.4 eingetragen.

$$\lambda_{\theta} = 0.3374 \, \mathrm{W/m \, K}$$

Tabelle 5.4 – Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur

## 5.3 Untersuchung der homogenen Alterung von Nitrilkautschuk

In diesem Abschnitt wird das homogene Alterungsverhalten von Nitrilkautschuk in Luftatmosphäre und im Referenzöl IRM 901 untersucht, um den Einfluss diverser Medien bei der chemischen Alterung berücksichtigen zu können. Das Referenzöl ist repräsentativ für Mineralöle mit geringem Additivanteil und eine Auslagerung der Zugproben findet in diesem Medium gemäß DIN ISO 1817 statt. Unabhängig vom Alterungsmedium (Luft- bzw. Ölalterung) wird jeweils von einem homogenen Alterungszustand ausgegangen. Im Falle einer homogenen Alterung kommt es zu einer gleichwertigen Entwicklung der Alterungsprozesse in jedem materiellen Punkt des Werkstoffs über die Zeit. Eventuell wird oft trotz einer bauteilnahen Geometrie des Prüfkörpers die Heterogenität der Alterungsprozesse vernachlässigt und der Alterungszustand wird für das Bauteil als Gesamtsystem ermittelt, d. h. es wird homogenisiert. Eine solche Auswertung kann z. B. bei Dichtungsprüfungen angewendet werden.

Um das homogene Alterungsverhalten untersuchen zu können, werden folgende experimentelle Methoden herangezogen:

- Kontinuierliche Relaxationsversuche
- Intermittierende Alterungsversuche
- Dynamisch-mechanische Analyse
- Spektroskopische Untersuchungen

## 5.3.1 Kontinuierliche Relaxationsversuche

Die kontinuierlichen Relaxationsversuche dienen dazu den Netzwerkabbau in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur zu bestimmen. Das Verfahren wird analog zum klassischen Relaxationstest durchgeführt, bei dem die zu untersuchende Probe auf eine konstante Dehnung gebracht und die Spannungsantwort aufgezeichnet wird. Dieser Versuch ist unabhängig vom Einfluss der Netzwerkneubildung, da die Dehnung über die gesamte Dauer konstant gehalten wird, während das neue Netzwerk in dieser deformierten Konfiguration spannungsfrei gebildet wird.

Während im klassischen Relaxationsversuch der Spannungsabfall jedoch durch viskoelastische Effekte verursacht wird, basiert der Spannungsabfall in diesem Langzeitexperiment hauptsächlich auf dem chemischen Abbau des Primärnetzwerks. Um den Einfluss der Temperatur auf den Abbauprozess zu bestimmen, wird dieses Experiment in der Regel bei verschiedenen erhöhten Temperaturen durchgeführt. Durch eine relevante Erhöhung der Prüftemperatur werden einerseits eine Beschleunigung ablaufender chemischer Prozesse und dadurch andererseits eine Beschleunigung der Alterungsvorgänge erzielt. Diese Arbeit fokussiert auch auf den Einfluss des umgebenden



Abbildung 5.11 – Elastocon Alterungsofen mit einzelnen Prüfvorrichtungen

Mediums, sodass das beschriebene Experiment sowohl in Luftatmosphäre als auch in Ölumgebung durchgeführt werden kann.

Hierfür sind spezielle Öfen von der Firma Elastocon verfügbar (siehe Abb. 5.11). Diese besitzen jeweils sechs Heizzellen, bei denen die Temperatur und das Medium unabhängig voneinander eingestellt werden können. Eine konstante Zufuhr des Luftstroms in die einzelnen Zellen ist ebenso sichergestellt. Für die Probeneinspannung und eigentliche Versuchsdurchführung wurden die Prüfvorrichtungen aus Abbildung 5.12 verwendet. Dabei sind die wichtigsten Teile die Probenhalterungen, ein Schraubmechanismus, mit dem die Dehnung der Probe genau eingestellt werden kann, sowie die Kraftsensoren, deren Signale über die Leitungen in die Messverstärker geleitet werden. Es handelt sich hierbei um einen Eigenbau, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und gefertigt wurde und eine parallellaufende Untersuchung von drei Zugproben ermöglicht. Die eigentliche Datenerfassung erfolgt über die Software LabVIEW. Die Temperatur in der Heizzelle wird über die Versuchsdauer zusätzlich mit externen Thermoelementen überwacht.

#### Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.13 in der logarithmischen Zeitskala dargestellt. Es handelt sich um die auf den Anfangswert  $F_0$  normierten Kraftverläufe. Die Langzeitprüfungen unter Zugbelastung wurden in zwei Alterungsmedien (Luft bzw. Öl) bei jeweils drei unterschiedlichen Temperaturen von 60°C, 80°C und 100°C bzw. bei Temperaturen von 80°C, 100°C und 120°C durchgeführt.

Das ermittelte Relaxationsverhalten besteht aus einem physikalischen Anteil, der durch die viskoelastischen Eigenschaften des Werkstoffs begründet ist und aus dem



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 5.12-Pr} \ddot{\rm u} fvor richtung \ {\rm zum} \ kontinuierlichen \ Relaxationsversuch$ 

Anteil der chemischen Relaxation, der von dem Netzwerkabbauprozess abhängt. Der physikalische Anteil zeigt in der halblogarithmischen Darstellung einen nahezu linearen Verlauf, dessen Dauer von der Temperatur abhängig ist. Der Anteil der chemischen Relaxation wird durch einen deutlichen Kraftabfall geprägt, vor allem im Bereich der größeren Zeitdauer. Der Einfluss der Temperatur als Beschleuniger der chemischen Reaktionen ist erkennbar. Mit zunehmender Temperatur finden die chemischen Abbauprozesse zu früheren Zeitpunkten statt und laufen zudem schneller ab.

In der Schlussphase der 100°C-Kurve in Luft lässt sich ein Kraftanstieg beobachten. Dieser Anstieg kann durch einen Schrumpfungsprozess verursacht werden, sodass nach einer derart langen Zeit bei höheren Temperaturen eine Schrumpfung des Materials nicht ungewöhnlich ist. Aufgrund der konstanten Probenlänge während des Versuches führt dies zu einer Erhöhung der effektiven Dehnung und damit zu einer Erhöhung der gemessenen Kraft. Hierbei handelt es sich um einen relevanten Nebeneffekt der chemischen Alterung, der in dieser Arbeit jedoch nicht untersucht wurde. Daher wird



Abbildung 5.13 – Kontinuierliche Relaxationsversuche (a) in Luft und (b) in Öl



Abbildung 5.14 – Kontinuierliche Relaxationsversuche in Luft mit dünnen Zugproben

das Kraftsignal nach dem Minimum für eine weitere Parameteridentifikation vernachlässigt.

Im Hinblick auf die Untersuchung und Modellierung der inhomogenen thermooxidativen Alterung finden dort die kontinuierlichen Relaxationsversuche ebenfalls ihre Anwendung. Der Zweck dieses Experimentes liegt darin, unabhängig von den durch die thermooxidative Alterung induzierten Inhomogenitäten eine Ermittlung des Netzwerkabbaus als Funktion von Zeit und Temperatur zu ermöglichen. Hierfür werden spezielle dünne Zugproben gefertigt, um tatsächlich in jedem materiellen Punkt über die Zeit denselben Alterungszustand zu erreichen, d. h. es wird von einer homogenen Alterung ausgegangen. Anhand der Ergebnisse der Mikrohärteprüfungen (siehe Abschnitt 5.4.1) ergab sich eine geeignete Probendicke von ca. 0,8 mm.



Abbildung 5.15 – Intermittierende Zugversuche mit in Öl bei 80°C gealterten Zugroben



Abbildung 5.16 – Intermittierende Zugversuche mit thermooxidativ gealterten dünnen Zugproben bei 120°C

Für diese Experimente wurden die Prüftemperaturen von 80°C, 100°C und 120°C gewählt. Die ermittelten Relaxationskurven sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

### 5.3.2 Intermittierende Alterungsversuche

Gemäß der intermittierenden Alterungsversuche werden Zugproben unter den gleichen thermischen und chemischen Bedingungen ausgelagert, wie bei den zuvor genannten kontinuierlichen Relaxationsversuchen. Der einzige Unterschied liegt in der spannungsfreien Alterung. Mit Hilfe dieser Experimente wird der Prozess der Netzwerkneubildung untersucht, weshalb zu vorher bestimmten Zeitpunkten die Alterung unterbrochen wird und die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Mit solchen vorgelagerten Proben kann anschließend ein geeigneter mechanischer Kurzzeitversuch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, sodass eine Fortsetzung der Alterung während dieses Versuches ausgeschlossen werden kann.

#### Versuchsergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden langsame uniaxiale Zugversuche durchgeführt, wobei die Dehnrate (0,001%/s) konstant bleibt. Somit kann ein Einfluss der beiden Netzwerkumbauprozesse auf das Gleichgewichtsverhalten untersucht werden. Um eine detailliertere Aussage über den Netzwerkneubildungsprozess treffen zu können, sind sehr viele Zugversuche mit gealterten Proben durchgeführt worden. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit werden jedoch nur einige der Zugkurven in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt.

Anhand der Ergebnisse der kontinuierlichen Relaxationsversuche könnte davon ausgegangen werden, dass die Materialsteifigkeit im Laufe der Alterung deutlich abnimmt. Die intermittierenden Zugversuche haben jedoch das Gegenteil gezeigt, sodass sich mit zunehmendem Alterungszustand eine Erhöhung der Steifigkeit beobachten lässt. Infolgedessen stellt der Netzwerkaufbau einen dominierenden Alterungsprozess dar. Für einige Elastomere kann allerdings auch der Netzwerkabbau dominieren, wodurch die Gesamtsteifigkeit im Laufe der Alterung absinken kann. Bei schwefelvernetzten Elastomeren ist jedoch überwiegend die Netzwerkneubildung dominierend, was bereits Tobolsky [105] in seiner Forschung herausgefunden hat.

## 5.3.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) werden Werkstoffe unter dynamischer Belastung geprüft, um die Werkstoffeigenschaften im Frequenzbereich zu untersuchen. Die Belastung erfolgt als harmonische Dehnungsanregung in der Form

$$\varepsilon(t) = \hat{\varepsilon} e^{i\,\omega\,t} \,. \tag{5.4}$$

Die Dehnungsamplitude  $\hat{\varepsilon}$  wird so gewählt, dass die Belastung im linearviskoelastischen Bereich erfolgt. Es handelt sich demzufolge um kleine Amplituden und die Spannungsantwort

$$\sigma(t) = \hat{\sigma}(\omega) e^{i\,\omega\,t} \tag{5.5}$$

oszilliert mit derselben Kreisfrequenz  $\omega$ . Die Spannungsamplitude  $\hat{\sigma}(\omega)$  ist allerdings frequenzabhängig.

In die charakteristische Differentialgleichung

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau}\sigma = (E + \mu)\dot{\varepsilon} + \frac{E}{\tau}\varepsilon$$
(5.6)

des Dreiparameter-Modells, das in Abbildung 5.17 dargestellt ist, werden nun die Gleichungen (5.4) und (5.5) eingesetzt. Nach ein paar Umformungen und Rechenschritten



Abbildung 5.17 – Dreiparameter-Modell der linearen Viskoelastizität

folgt

$$\frac{\hat{\sigma}}{\hat{\varepsilon}} = E + \frac{(\omega\tau)^2 \mu}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau\mu}{1 + (\omega\tau)^2}.$$
(5.7)

In der Gleichung (5.7) entspricht der Realteil dem Speichermodul E', der Imaginärteil dem Verlustmodul E'':

$$E'(\omega) = E + \frac{(\omega \tau)^2 \mu}{1 + (\omega \tau)^2},$$
  

$$E''(\omega) = \frac{\omega \tau \mu}{1 + (\omega \tau)^2}.$$
(5.8)

Dabei ist E die Steifigkeit der Gleichgewichtsfeder des Dreiparameter-Modells. Die Steifigkeit  $\mu$  und die Viskosität  $\eta$  lassen sich in die Relaxationszeit  $\tau = \eta/\mu$  des Maxwell-Elementes umrechnen. Der Speichermodul ist ein Maß für die frequenzabhängigen elastischen Materialeigenschaften und der Verlustmodul stellt einen Zusammenhang für die pro Belastungszyklus dissipierte Energie dar. Das Verhältnis

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \tag{5.9}$$

der beiden dynamischen Modulen beschreibt die Phasendifferenz zwischen Spannung und Dehnung und somit ein Maß der Dämpfung des Werkstoffs darstellt.

#### Versuchsergebnisse

Im Rahmen dieser experimentellen Methode werden sowohl ungealterte als auch thermooxidativ gealterte Zugproben unter harmonischen Zugbelastung untersucht. Es wurde ein Satz an Zugproben spannungsfrei bei verschiedenen Temperaturen und für diverse Zeitdauern thermooxidativ gealtert. Anschließend werden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt und bei Raumtemperatur DMA-Versuche (sog. Frequenzsweeps) durchgeführt, sodass eine Fortsetzung der Alterung während dieses Versuches ausgeschlossen werden kann. In den einzelnen Abbildungen (Abb. 5.18, Abb. 5.19 und Abb. 5.20) sind die Ergebnisse dargestellt.

Bezüglich des Speichermoduls wird ein Einfluss der Alterung für alle Alterungstemperaturen deutlich. Insgesamt ergibt sich eine Versteifung, die sich durch die Prozesse des



Abbildung 5.18 – Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 80°C: (a) Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls



**Abbildung 5.19** – Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 100°C: (a) Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls

Netzwerkabbaus und -aufbaus erklären lässt. Lediglich in Abbildung 5.19-(a) kann für die Alterungszeit von 1008 Stunden eine dominierende Erweichung erkannt werden. Einerseits wird die Alterungsabhängigkeit des Speichermoduls durch das alterungsabhängige Gleichgewichtsverhalten verursacht, das in den Speichermodul eingeht. Dies würde an sich eine vertikale Verschiebung des Verlaufes des ungealterten Werkstoffs bewirken. Anderseits hat hier ein Einfluss der Alterung auf die viskoelastischen Eigenschaften eine Änderung in der Steigung einzelner Verläufe des Speichermoduls zur



**Abbildung 5.20** – Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 120°C: (a) Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls



Abbildung 5.21 – Steigung des frequenzabhängigen Speichermoduls von thermooxidativ gealterten Proben bei 120°C

Folge. In Abbildung 5.21 ist ein solches Verhalten dargestellt, in dem sich die Steigungen vor allem bei niedrigeren Frequenzen offensichtlich mit dem Alterungszustand ändern.

Um die Alterungseinflüsse auf die Entwicklung des Verlustmoduls untersuchen zu können, muss zunächst festgestellt werden, dass sich die Effekte hier in anderen Größenordnungen abspielen als beim Speichermodul. Der Unterschied zwischen den beiden Verläufen liegt etwa in einer Zehnerpotenz. Dies ist ein Grund dafür, dass in der zugehörigen Literatur keine Berücksichtigung der Kopplung zwischen Alterung und Viskoelastizität erfolgt. Der Verlustmodul zeigt jedoch qualitativ ein ähnliches alte-


**Abbildung 5.22** – ATR-FTIR-Spektren von NBR-Proben gealtert bei 100°C (a) in Luft (b) in Öl

rungsabhängiges Verhalten wie der Speichermodul. Dies beweist, dass die in der Zeit ablaufenden Netzwerkumbauprozesse sowohl in den frequenzabhängigen Anteil des Speichermoduls als auch in den Verlustmodul eingehen und die Viskoelastizität somit ebenso einem Alterungsprozess unterliegt.

In Bezug auf das Langzeitverhalten von Elastomeren bei einer quasi-statischen Belastung ist es nicht zwingend notwendig, eine Alterungsabhängigkeit des transienten Kurzzeitverhaltens zu berücksichtigen. Im Falle der Modellierung von dynamischen Alterungsprozessen sollte dies jedoch betrachtet werden. Hierzu sind allerdings weitere Untersuchungen notwendig, sodass dieses Thema ein Gegenstand der aktuellen Forschung darstellt. Bezüglich der dynamischen Alterungserscheinungen wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die in Abschnitt 5.4.4 näher erläutert werden.

# 5.3.4 Spektroskopische Untersuchung

In diesem Abschnitt wird die homogene Alterung aus dem chemischem Blickwinkel untersucht. Dabei wird auf die relative Oxidation des Werkstoffs während der Alterung fokussiert, sodass dadurch einige ermittelte Effekte bei mechanischen Untersuchungen besser verstanden werden können.

Die Attenuated Total Reflectance (ATR) ist eine spezielle Methode der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) zur Oberflächenuntersuchung von nicht transparenten Werkstoffen, z. B. gefüllten Elastomeren. Mit dieser zerstörungsfreien Untersuchungsmethode können selbst kleinste Proben schnell untersucht werden. Der Kernpunkt dieser Methode ist ein ATR-Kristall, wie z. B. Silizium, Germa-



Abbildung 5.23 – Entwicklung der relativen Oxidation von NBR-Proben während der Alterung in Luft und Öl bei $100^{\circ}\mathrm{C}$ 

nium oder Diamant. Die Probe wird mit einem Druckstab auf eine Kristalloberfläche gedrückt, durch die die IR-Strahlung geleitet wird [99].

#### Versuchsergebnisse

Die gealterten NBR-Proben aus den intermittierenden Alterungsversuchen wurden ebenfalls mit der oben genannten spektroskopischen Methode untersucht. Dies erlaubt es, die strukturellen Veränderungen im Laufe der chemischen Alterung zu erkennen. Infrarot-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer des Herstellers Thermo Fisher Scientific unter Verwendung eines Germaniumkristalls im abgeschwächten Totalreflexionsmodus aufgenommen, was eine Analyse der ersten Mikrometer von der Probenoberfläche ermöglicht. Die Spektren wurden mit einer Reihe von 16 Aufnahmen und einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> gemessen und mit einer Wellenzahl von 4000 bis 600 cm<sup>-1</sup> erfasst.

Die folgenden FTIR-aktiven Schwingungen wurden analysiert:

Methylen, 2975-2770 cm<sup>-1</sup>; Nitril, 2250-2210 cm<sup>-1</sup>; Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (1,4-Trans-Bindung), 986-931 cm<sup>-1</sup>; Carbonyl von organischen Estern (vom Weichmacher), 1750-1685 cm<sup>-1</sup> und Carbonyl, 1685-1550 cm<sup>-1</sup>, das als oxidatives Produkt anzusehen ist.

Die Änderungen dieser funktionellen Gruppen sowie die Stabilität der Nitrilbande sind in den ermittelten Spektren in Abbildung 5.22 sichtbar. Während der Alterung des Nitrilkautschuks wird ein allgemein breitflächiger Anstieg der Carbonylbande (1685-1550 cm<sup>-1</sup>) bei gleichzeitiger Abnahme der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (1,4-Trans-Bindung, 986-931 cm<sup>-1</sup>) und der Methylenbande (2974-2777 cm<sup>-1</sup>) im Spektrum beobachtet. Diese spektralen Veränderungen stimmen mit den Erwartungen gemäß der allgemeinen Autoxidation von Elastomeren überein [17]. Es ist zu erkennen, dass die charakteristische Nitrilbande (2235 cm<sup>-1</sup>) mit der Alterungsdauer unverändert bleibt.

Somit kann die Nitrilbande als ideale interne Referenzbande betrachtet werden. Die relative Oxidation wurde als Verhältnis der Peakflächen der Carbonylbänder zur Nitrilbande  $(A_{1595 \text{ cm}^{-1}}/A_{2235 \text{ cm}^{-1}})$  berechnet. Die interne Normalisierung ermöglicht den Vergleich des Grades der relativen Oxidation mit dem ungealterten Material. Abbildung 5.23 zeigt die Entwicklung der relativen Oxidation sowohl bei Luft- als auch bei Ölalterung.

Im Fall der thermooxidativen Alterung lässt sich deutlich eine mit der Alterungszeit zunehmende Oxidation erkennen. Betrachtet man die Ölalterung, so steigt die Oxidation mit der Alterungszeit nur gering an. Aufgrund der geringeren Oxidation kommt es bei der Ölalterung ebenfalls zu einem geringeren Netzwerkaufbau, was die intermittierenden Alterungsexperimente nachgewiesen haben.

# 5.4 Untersuchung der inhomogenen Alterung von Nitrilkautschuk

Da die thermooxidative Alterung im Allgemeinen inhomogen verläuft, wird dies in diesem Teil der Arbeit näher untersucht. Eine zentrale resultierende Erscheinung der im Werkstoff ablaufenden Diffusionsreaktionsvorgänge während der thermooxidativen Alterung ist der DLO-Effekt, vorgestellt in Abschnitt (3.2.2). Dabei handelt es sich um eine heterogene Oxidation, durch die die Materialeigenschaften in Zeit und Ort unterschiedlich beeinflusst werden. Aus einem ursprünglich homogenen Werkstoff wird zudem aufgrund der thermooxidativen Alterung während des Betriebs eine unerwünschte Inhomogenität in einem Elastomerbauteil verursacht, was eine Beeinträchtigung der Einsetzbarkeit und Lebensdauer zur Folge haben kann.

Um eine Charakterisierung der inhomogenen thermooxidativen Alterung durchführen zu können, werden folgende experimentelle Methoden herangezogen:

- Mikrohärteprüfungen
- Permeationsversuche
- Inhomogene mechanische Versuche
- Wärmebildtomographie

## 5.4.1 Mikrohärteprüfungen

Für weitere Alterungsuntersuchungen werden Mikrohärteprüfungen eingesetzt. Hierfür werden zuerst Zugproben bei Temperaturen von 80°C, 100°C und 120°C spannungsfrei gealtert. Dabei werden unterschiedliche Alterungsmedien wie Luftatmosphäre und



Abbildung 5.24 – Probe für das Modulusprofiling

Ölumgebung für die Auslagerung betrachtet. Nach bestimmten Zeitpunkten wird die Alterung unterbrochen und die Proben werden auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass der Alterungszustand quasi eingefroren bleibt. Anschließend werden die gealterten Proben mittels instrumentierter Mikrohärteprüfung gemäß der europäischen Norm EN ISO 14577 bei Raumtemperatur getestet. Das Ziel dieser Untersuchungsmethode besteht in der Erstellung der Alterungsprofile entlang des Probenquerschnittes, dem sog. *Modulusprofiling* [34].

Hierfür ist jedoch im ersten Schritt eine präzise Probenaufbereitung mittels materialographischer Probenpräparation notwendig [31]. Ein Probenstück wird aus der Mitte der gealterten Zugprobe herausgeschnitten und in Epoxidharz eingebettet. Die Ränder des Probenstücks werden vor der Einbettung mit einer Schutzfolie versehen, um einen möglichen Diffusionsvorgang des Harzes in den Werkstoff zu verhindern. Um die Probe aufrecht zu halten, wird sie in eine Halterung eingebettet. Eine anschließende Aushärtung des Epoxidharzes erfolgt bei Raumtemperatur für ca. 24 Stunden an der Luft. Nach dem abgeschlossenen Aushärtevorgang und der Entnahme der eingebetteten Probe aus dem Einbettungstiegel, folgt eine mehrstufige Aufbereitung der Messoberfläche. Die eingebettete Probe wird in einer Schleifmaschine eingespannt. Es werden insgesamt vier Schleifstufen mit der jeweils feineren Korngröße der SiC-Schleifscheibe (P320, P500, P1200 und P2500) durchgeführt. Die Normalkraft auf die Proben sollte gering (ca. 5 N) sein und die Drehzahl der Schleifscheibe sollte nicht höher als 150 rpm sein. Die Probenoberfläche ist jeweils nach 15 bis 30 Sekunden des Schleifvorgangs überprüft worden, um sicherzustellen, dass der Materialabtrag nicht über den interessierenden Bereich hinausgeht. Standardmäßig wird Wasser als Kühlflüssigkeit während des Schleifvorgangs verwendet, um eine Wärmeentwicklung durch Reibungsprozesse zu vermeiden und gleichzeitig die abgeschliffenen Werkstoffpartikeln wegzuspülen. Eine auf diese Weise präparierte Probe ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Die eigentliche Eindringprüfung erfolgt am Mikroindentor der Firma Fischer GmbH.



Abbildung 5.25 – Alterungsprofile unterschiedlich gealterter Proben (a) in Luft (b) in Öl

Dieses Gerät ermöglicht eine computergesteuerte Vermessung an mehreren Positionen entlang der Achse der Probendicke. Die kontrollierte Prüfkraft wurde auf 12,5 mN eingestellt, wodurch die erreichte maximale Eindringtiefe im Bereich von ca. 4  $\mu$ m bis 24  $\mu$ m je nach Materialhärte lag. Es wurde ein Vickers-Eindringkörper verwendet, sodass der elastische Eindringsmodul  $E_{\rm IT}$ , der mit dem Elastizitätsmodul des zu untersuchenden Werkstoffs vergleichbar ist, ermittelt werden kann.

#### Versuchsergebnisse

In Abbildung 5.25 sind die ermittelten Alterungsverläufe von Proben dargestellt, die unter unterschiedlichen Bedingungen gealtert worden sind. Der Materialparameter  $E_{\rm IT}$ , der als ein Indikator des lokalen Alterungszustandes anzusehen ist, weist in der Abbildung 5.25-(a) auf einen deutlichen Einfluss der thermooxidativen Alterung hin. Bei den ca. 2 mm dicken Zugproben bildet sich aufgrund des DLO-Effektes ein inhomogener Verlauf aus, der mit zunehmender Alterungstemperatur und -dauer ausgeprägter wird. Dies ist als ein klarer Beweis für eine inhomogene Alterung solcher Proben zu bezeichnen. Um einen homogenen Verlauf der thermooxidativen Alterung zu erreichen, musste die Probendicke auf ca. 0,8 mm reduziert werden. Betragsmäßig liegen die Werte jedoch etwas höher im Vergleich zur 2 mm dicken Probe desselben Alterungszustandes, was durch den geometrieabhängigen DLO-Effekt zu erklären ist. Da viel Sauerstoff bereits am Rand des Werkstoffs verbraucht wird, dringen nur wenige Sauerstoffmoleküle in das Probeninnere ein. Je dünner die Probe gewählt wird, desto eher kann man in guter Näherung von einem homogenen Alterungszustand ausgehen. Zudem ergibt sich eine Ähnlichkeit zwischen den Alterungsverläufen der Proben bei



120°C für eine Woche gealtert und 100°C für sechs Wochen gealtert, die auf einen vergleichbaren Alterungszustand der Proben hinweisen.

Im Falle der Ölalterung (siehe Abbildung 5.25-(b)) ergeben sich in Bezug auf die an Luft gealterten Proben wesentlich geringere ermittelte Werte und es kann sogar von einem nahezu konstanten Alterungsverlauf für beide Alterungsdauern ausgegangen werden. Betragsmäßig steigen die Werte der ermittelten Verläufe mit der Alterungsdauer leicht an, was durch die rein thermische Alterung zu erklären ist (siehe Abschnitt 3.2.1). Einen homogenen Verlauf der lokalen Werkstoffeigenschaften kann ebenfalls bei der ungealterten Probe festgestellt werden.

#### Einfluss der Antioxidantien

Im Weiteren werden mittels Mikrohärteprüfungen die Alterungserscheinungen an der Probenoberfläche von Proben unterschiedlicher Geometrien näher untersucht. Dahingehend wäre zu erwarten, dass der Alterungszustand an der Oberfläche unabhängig von der Proben- bzw. Bauteilgeometrie sein sollte, da die Oberfläche grundsätzlich nicht von der DLO-induzierten Inhomogenität betroffen ist. Ein homogener Alterungszustand, bei dem die dimensionslose Sauerstoffkonzentration in jedem materiellen Punkt gleich eins ist (siehe Gl. (8.16)), entspricht somit einem Alterungszustand an der Oberfläche eines inhomogen gealterten Bauteils, für das auch c = 1 gilt.

Es scheint jedoch, als sei die Alterung am Rand einer dickeren bzw. inhomogen gealterten Probe langsamer. Diese Aussage wurde experimentell durch eine spannungsfreie Alterung eines Probensatzes, bestehend aus einer Zugprobe und einer bauteilartigen Probe größerer Abmessungen, in Luft bei 120°C für verschiedene Dauer bestätigt. Parallel dazu wurde der gleiche Probensatz unter den gleichen Alterungsbedingungen gealtert, wobei bei den zunächst ungealterten Elastomeren die Antioxidantien durch



**Abbildung 5.27** – Permeationsverusche; Druckanstiegskurven von Proben gealtert bei (a) 120°C und (b) 80°C

chemische Extraktion extrahiert worden sind. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde die Alterung unterbrochen, die Proben wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend einer Mikrohärteprüfung bei Raumtemperatur unterzogen. Der elastische Eindringsmodul  $E_{\rm IT}$  wurde als Indikator des Alterungszustandes auf der Elastomeroberfläche bestimmt und über die Alterungszeit in Abbildung 5.26 dargestellt.

Für das Bauteil und die Zugprobe, die Antioxidantien enthalten, kann ein signifikanter Unterschied in der Oberflächenalterung beobachtet werden. Andererseits zeigte die Geometrie bei extrahierten Prüfkörpern keinen Einfluss und das wesentlich größere Bauteil weist einen nahezu identischen Alterungszustand gegenüber der 2 mm dicken Zugprobe auf.

Der Einfluss von Antioxidantien ist daher bei der chemischen Alterung von stabilisierten Elastomeren nicht zu vernachlässigen. Bei einer heterogenen Oxidation und DLO-Effektbildung kann auch ein Gradient von Antioxidantien entstehen, da diese an den Rändern schneller verbraucht werden. Bei großvolumigen Komponenten ist natürlich eine höhere Menge an Antioxidantien enthalten und kann somit durch einen Diffusionsprozess vom Innenbereich zu den Rändern nachgeliefert werden. Dieser Effekt kann die Oxidation und die Alterung an den Oberflächen größerer Elastomerbauteile verlangsamen.

## 5.4.2 Permeationsversuche

Permeationsmessungen werden verwendet, um die Diffusionseigenschaften von Gasen in Elastomeren zu untersuchen. Im Allgemeinen können die Permeabilität P, die Löslichkeit S und der Diffusionskoeffizient  $\lambda_c$  eines bestimmten Gases im Elastomer bestimmt werden.

Zunächst wird eine Elastomermembran in einer Permeationszelle montiert und die Membran im Hochvakuum (<  $10^{-3}$  Pa) für mindestens 24 Stunden entgast. Unterhalb der Membran, auf der sogenannten Abströmseite, ist ein bekanntes Volumen angebracht, in dem der Druck mit einem Kapazitätsmanometer mit hoher Genauigkeit gemessen werden kann. Um das Permeationsexperiment durchzuführen, wird die Anströmseite der zunächst gasfreien Membran sofort einem genau definierten Gasdruck  $p_{\rm oben}$  ausgesetzt. Durch den diffusiven Transport entlang des Konzentrationsgradienten über die Membrandicke dringt das Gas in das zuvor evakuierte Abströmungsvolumen ein und verursacht einen entsprechenden Druckanstieg. Dieser Druck  $p_{\rm unten}$  wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Die Steigung der resultierenden Kurve nimmt zu, bis ein stationärer Diffusionszustand erreicht ist. Die Steigung dieses Zustands bezieht sich auf den Permeationskoeffizienten P. Permeationszelle sowie Anström- und Abströmseite werden in ein Luftbad platziert, durch das eine konstante Temperatur von  $35^{\circ}$ C gehalten wird.

#### Versuchsergebnisse

Um die Entwicklung der inhomogenen Alterung zu untersuchen, werden Permeationsversuche sowohl an ungealterten als auch an gealterten NBR-Membranen durchgeführt. Die resultierenden Druckanstiegskurven sind in Abbildung 5.27 für die Sauerstoffpermeabilität bei 0,1 MPa Sauerstoffdruck dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Steigung der Kurven mit zunehmendem Alterungszustand abnimmt, was mit einer abnehmenden Permeabilität einhergeht. Ein ähnliches Permeationsverhalten bei gealterten Elastomeren wurde auch in [54] und [101] beobachtet. Ursächlich dafür ist vor allem der Einfluss der zunehmenden Vernetzungsdichte und der damit verbundenen Veränderung des Permeations- und Diffusionsverhaltens.

### 5.4.3 Inhomogene mechanische Versuche

Eine andere dem Modulusprofiling ähnliche indirekte Methode zur Charakterisierung des inhomogenen thermooxidativen Alterungsverhaltens ist die Erstellung von alterungsinduzierten Spannungsprofilen.

Zunächst wird ein Satz von NBR-Platten mit wesentlich größeren Querabmessungen als ihrer Dicke von ca. 2 mm spannungsfrei in Luft bei 120°C für verschiedene Dauern gealtert. Dadurch wird gewährleistet, dass im mittleren Teil der Platte ein eindimensionaler Diffusions- bzw. Alterungszustand entsteht. Aus der Mitte der gealterten Platten werden dann rechteckige Probenkörper ausgestanzt. Mit einer von der Firma Fortuna GmbH entwickelten Spaltmaschine werden die Proben in einzelne dünne Schichten mit einer Dicke von ca. 200  $\mu$ m aufgeschnitten. Eine Lösung aus Wasser und Isopropanol sorgt für eine gleichzeitige Kühlung und Schmierung während des Trennvorgangs.



**Abbildung 5.28** – Ein Beispiel für Zugversuche mit einzelnen Schichten von einer bei 120°C für 14 Tage gealterten NBR-Platte



**Abbildung 5.29** – Spannungsprofile von thermooxidativ bei 120°C gealterten NBR-Proben

#### Versuchsergebnisse

Mit solchen Schichten kann ein geeignetes mechanisches Experiment durchgeführt werden, wobei in dieser Arbeit monotone uniaxiale Zugversuche mit einer Dehnrate von 0,001%/s bei Raumtemperatur vorgesehen wurden. Die ermittelten Zugkurven (siehe Abbildung 5.28) werden bei bestimmten Dehnungen entlang der ursprünglichen Probendicke von ca. 2 mm ausgewertet. Dies führt zu einem inhomogenen Spannungsverlauf über die Elastomerprobe, dargestellt in Abbildung 5.29. Zum besseren Vergleich wird auch für eine ungealterte Probe ein Profil der Ingenieurspannung erstellt, sodass eine konstante Spannungsverteilung beobachtet werden kann. Bei gealterten Proben erreicht die Spannung in den äußeren Schichten Maximalwerte und fällt dann



**Abbildung 5.30** – Temperaturfeld aufgrund der Eigenerwärmung bei dynamischer Belastung einer bei 120°C für 1 Woche in Luft gealterten NBR-Probe

in Richtung Probenmitte ab. Diese inhomogene Spannungsverteilung ist ein deutlicher Indikator für den DLO-Effekt. Am Rand des Elastomers findet eine zunehmende Sauerstoffreaktion statt und im Inneren eine reduzierte Oxidation, da der Luftsauerstoff an den Rändern schneller verbraucht wird und nur der nicht reagierte Sauerstoff für die weitere Zufuhr durch Diffusionstransport zur Verfügung steht. Dieser Effekt ist natürlich dimensionsabhängig und wäre bei Komponenten größerer Abmessungen noch ausgeprägter. Auch die alterungsabhängige Diffusivität spielt eine Rolle, da die Diffusion lokal verlangsamt wird. Um einige statistische Informationen zu liefern, wurden in allen drei Alterungssituationen (7 Tage, 10 Tage und 14 Tage) Spannungsprofile für mehrere Proben erstellt, wobei eine gute Reproduzierbarkeit des DLO-Effektes erkennbar ist.

# 5.4.4 Wärmebildtomographie

Mit allen vorherigen Experimenten wurden unterschiedliche Abhängigkeiten der Materialeigenschaften unter Temperatureinfluss untersucht. Bei Elastomeren wirkt jedoch auch eine andere Kopplungsrichtung, indem mechanische Beanspruchungen in Wärme umgewandelt (dissipiert) werden. Ein aufgrund dynamischer Lasten entstehendes Temperaturfeld kann als Antrieb der chemischen Reaktionen schließlich eine Auslösung bzw. Beschleunigung der chemischen Alterung zur Folge haben. Zudem kann die chemische Alterung durch ihre Einflüsse auf die Materialeigenschaften wiederum das Dissipationsverhalten von Elastomeren verändern. Wie und in welcher Größenordnung dies geschehen kann, wird nun mittels Wärmebildtomographie untersucht.

Zur Ermittlung der dissipativen Erwärmung verschiedenartig gealterter NBR-Proben wird eine Wärmebildkamera der Firma Jenoptik verwendet. Die Vorteile liegen hierbei



Abbildung 5.31 – Transiente Entwicklung der Eigenerwärmung bei Raumtemperatur von NBR-Proben gealterten bei (a) 80°C, (b) 100°C und (c) 120°C

in der berührungslosen Messung der Oberflächentemperatur bei dynamischen Belastungen, wobei eine transiente Messung ebenso realisierbar ist. Vor der Messung wurde zuerst ein temperaturabhängiger Emissionsgrad der Probe ermittelt und auch eine Kalibrierung der Wärmebildkamera durchgeführt. Die mechanischen Lasten werden hierzu mittels DMA-Prüfmaschine der Firma Gabo aufgebracht.

#### Versuchsergebnisse

Um die Einflüsse der chemischen Alterung auf die dissipative Erwärmung zu untersuchen, werden zunächst Zugproben bei Temperaturen von 80°C, 100°C und 120°C jeweils für zwei Tage und eine Woche in Luft spannungsfrei gealtert. Dann wurde die Alterung unterbrochen und die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend werden die gealterten Proben in die DMA-Prüfmaschine eingespannt und folgenden Lasten bei Raumtemperatur unterzogen: statische Vordeformation von 10% und sinusförmige Anregung mit einer dynamischen Amplitude von 2% und einer Frequenz von 25 Hz. Eine zusätzliche Alterung während der dynamischen Prüfung kann aufgrund der entstehenden Eigenerwärmung der Proben nicht ausgeschlossen werden.

Nach einer bestimmten Zeit stellt sich ein stationäres Temperaturfeld an der Probenoberfläche ein, das mittels Wärmebildkamera aufgenommen wird. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Es lässt sich ein inhomogenes Temperaturfeld beobachten, wobei der markierte Punkt den heißesten Punkt der Probenoberfläche darstellt. Da der obere Probenrand fest eingespannt ist und die Anregung nur durch die untere Einspannung erfolgt, bilden sich vor allem im unteren Probenbereich turbulente Luftströmungen aus, wodurch eine verstärkte Konvektion die geringeren Temperaturen des unteren Probenbereichs erklärt.

In Abbildung 5.31 sind transiente Temperaturverläufe am Punkt der Höchsttemperatur für unterschiedlich gealterte Proben aufgetragen. Alle Verläufe weisen qualitativ ein ähnliches transientes nichtlineares Verhalten auf, wobei sich nach ca. 200 Sekunden ein stationärer Zustand einstellt. Solange das Material nicht ausgeprägt gealtert worden ist, werden die Einflüsse auf die dissipative Erwärmung nicht besonderes signifikant. Ein stärker ausgeprägter Alterungszustand des Materials bewirkt jedoch eine zunehmende Eigenerwärmung unter dynamischer Beanspruchung, was die Abbildung 5.31-(c) deutlich darstellt. Hierin wurde die 3,5 fache maximale Eigenerwärmung beobachtet im Vergleich zum ungealterten Werkstoff. Diese Erscheinung bestätigt nun die Ergebnisse der DMA-Versuche aus Abschnitt 5.3.3, sodass bei dynamischen Prozessen ein Einfluss der Alterung auf die viskoelastischen Materialeigenschaften nicht zu vernachlässigen ist und in der Zukunft bei der Modellierung der Alterung betrachtet werden sollte.

# 6 Kontinuumsmechanische Modellierung der Alterung

In diesem Kapitel wird die Modellierung der chemischen Alterung von Nitrilkautschuk (NBR) im Rahmen der Kontinuumsmechanik vorgestellt. Der Fokus der Modellbildung liegt dabei auf der thermooxidativen Alterung. Die Problemstellung der chemischen Alterung von Elastomeren führt auf ein Mehrfeldproblem hin, so dass außer der für die Mechanik relevanten Impulsbilanz zusätzlich weitere Bilanzgleichungen für Temperatur- und Konzentrationsfeld gelöst werden. Das Materialverhalten von NBR ist grundsätzlich nichtlinear thermoviskoelastisch, was aus der Sicht der Kinematik eine Einführung mehrerer Zwischenkonfigurationen motiviert.

Des Weiteren werden folgende Annahmen getroffen: Sowohl das ungealterte als auch das gealterte Elastomer weisen ein mechanisch inkompressibles und isotropes Verhalten auf. Die chemische Alterung wird phänomenologisch durch die inneren Variablen  $q_{\rm d}$  und  $q_{\rm r}$  beschrieben, deren Entwicklung von der lokalen Sauerstoff- und Antioxidantienkonzentration abhängig sein kann. Sauerstoff und Antioxidantien liegen im Festkörper-Gasgemisch als Spurenelemente vor, die das Volumen des Festkörper-Gasgemisches nur unwesentlich beeinflussen. Eine mögliche chemische Schrumpfung bzw. Quellung aufgrund von Diffusionsprozessen eines Alterungsmediums werden im Rahmen dieses Modellierungskonzeptes nicht betrachtet und auch nicht experimentell untersucht. Der modulare Aufbau des Materialmodells wird jedoch eine Erweiterung um Quell- und Schrumpfungsphänomene ermöglichen. Weiterhin wird postuliert, dass das chemische Alterungsverhalten bis zu einer Deformation von ca. 200 % von der mechanischen Deformation nahezu unbeeinflusst bleibt, was für einige Elastomere experimentell nachgewiesen wurde [52, 105]. Eine Änderung der mechanischen Eigenschaften infolge der chemischen Alterung wird im Hinblick auf die Grundelastizität modelliert, was ebenfalls mit der Forschung von [105] übereinstimmt. Aufgrund mangelnder experimenteller Hinweise ist bis jetzt die Kopplung zwischen Viskoelastizität und Alterung nicht berücksichtigt worden. Darüber hinaus läuft die Viskoelastizität im Gegensatz zur thermooxidativen Alterung auf Zeitskalen zwischen Sekunden bis Stunden ab. Dies hat simulationstechnisch zur Folge, dass die Zeitschrittweite bei viskoelastischen Problemen dementsprechend kleiner zu wählen ist. Das Resultat durch eine Kopplung mit der Alterung wäre eine deutliche Verlängerung der Simulationszeit. An dieser Stelle sollen auch im Rahmen dieser Arbeit verfügbare Lösungsstrategien vorgeschlagen werden, um zeitintensive Berechnungen möglichst zu vermeiden.



Abbildung 6.1 – Multiplikativer Split des Deformationsgradienten; Darstellung der eingeführten Zwischenkonfigurationen

# 6.1 Deformations- und Verzerrungsmaße

Hinsichtlich der generellen Bewegung eines materiellen Körpers wird das Konzept der multiplikativen Zerlegung des Deformationsgradienten **F** betrachtet (siehe Abb. 6.1). Dahingehend wird auf folgende Arbeiten hingewiesen [30, 57, 66, 59, 93]. Als erstes wird der Deformationsgradient in einen rein thermischen Anteil  $\mathbf{F}_{\theta}$  und einen mechanischen Anteil  $\mathbf{F}_{\mathrm{M}}$ 

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta} \tag{6.1}$$

multiplikativ zerlegt. Dies motiviert eine thermisch-mechanische Zwischenkonfiguration (TMZK), die nur rein thermische Dehnungen abbildet. Der thermische Anteil ist gegeben durch

$$\mathbf{F}_{\theta} = (\alpha(\theta - \theta_0) + 1) \mathbf{I} = \varphi(\theta) \mathbf{I}.$$
(6.2)

Dabei ist  $\alpha$  der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und  $\theta_0$  eine Referenztemperatur. Für isotherme Prozesse gilt  $\mathbf{F}_{\theta} = \mathbf{I}$ . Weiterhin wird der mechanische Anteil

$$\mathbf{F}_{\mathrm{M}} = \hat{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}} \tag{6.3}$$

in einen isochoren (volmenerhaltenden)  $\hat{\mathbf{F}}$  und einen volumetrischen (volumenändernden)  $\bar{\mathbf{F}}$  Anteil aufgeteilt. Daraus resultiert die isochor-volumetrische Zwischenkonfiguration (IVZK). Um die genannte Viskoelastizität zu berücksichtigen, motiviert eine weitere multiplikative Zerlegung des isochoren Deformationsgradienten

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{F}}_{e} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{i} \tag{6.4}$$

in den isochoren elastischen Anteil  $\hat{\mathbf{F}}_{e}$  und den isochoren inelastischen Anteil  $\hat{\mathbf{F}}_{i}$  eine elastisch-inelastische Zwischenkonfiguration (EIZK).

Wie in Abschnitt (4.2) bereits eingeführt, gelten für den isochoren und den volumetrischen Anteil folgende Beziehungen

$$\hat{\mathbf{F}} = J_{\mathrm{M}}^{-1/3} \mathbf{F}_{\mathrm{M}}$$

$$\bar{\mathbf{F}} = J_{\mathrm{M}}^{1/3} \mathbf{I}.$$
(6.5)

Die Jacobi-Determinante  $J_{\rm M}$  des mechanischen Anteils ist definiert als

$$J_{\rm M} = \det(\mathbf{F}_{\rm M}) = \det(\mathbf{F}) \, \det(\mathbf{F}_{\theta}^{-1}) = J \, J_{\theta}^{-1} \,. \tag{6.6}$$

Unter Verwendung der *push forward* Operationen des Verzerrungsmaßes  $\mathbf{E}$  der Referenzkonfiguration, bzw. der *pull back* Operationen des Verzerrungsmaßes  $\mathbf{A}$  der Momentankonfiguration, lassen sich folgende Verzerrungsmaße einzelner Zwischenkonfigurationen herleiten:

Auf der TMZK ergibt sich der Verzerrungsmaß  $\Gamma_{\rm TM}$  als

$$\Gamma_{\rm TM} = \mathbf{F}_{\theta}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-1}$$

$$= \frac{1}{2} \left( \mathbf{C}_{\rm M} - \mathbf{I} \right) + \frac{1}{2} \left( \mathbf{I} - \mathbf{B}_{\theta}^{-1} \right)$$

$$= \Gamma_{\rm M} + \Gamma_{\theta} , \qquad (6.7)$$

mit dem rechten Cauchy-Green Deformationstensor  $\mathbf{C}_{\mathrm{M}} := \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^T \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}$  zu  $\mathbf{F}_{\mathrm{M}}$  und dem linken Cauchy-Green Deformationstensor  $\mathbf{B}_{\theta} := \mathbf{F}_{\theta} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^T$  zu  $\mathbf{F}_{\theta}$ .

Durch den Transport von  $\Gamma_{\rm M}$ ergibt sich das Verzerrungsmaß der IVZK zu

$$\begin{split} \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{IV}} &= \bar{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{M}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{-1} \\ &= \frac{1}{2} \left( \hat{\mathbf{C}} - \mathbf{I} \right) + \frac{1}{2} \left( \mathbf{I} - \bar{\mathbf{B}}^{-1} \right) \\ &= \hat{\mathbf{\Gamma}} + \bar{\mathbf{\Gamma}} \,. \end{split}$$
(6.8)

Für die Deformationstensoren  $\hat{\mathbf{C}}$  und  $\bar{\mathbf{B}}$  gelten die Gleichungen (4.39 und 4.40) sowie folgender Zusammenhang

$$\hat{\mathbf{C}} = J_{\rm M}^{-2/3} \, \mathbf{C}_{\rm M} \,. \tag{6.9}$$

Letztlich lässt sich analog, durch den Transport von  $\hat{\Gamma}$ , das Verzerrungsmaß der EIZK herleiten

$$\hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{\mathrm{EI}} = \mathbf{F}_{\mathrm{i}}^{-T} \cdot \hat{\boldsymbol{\Gamma}} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{i}}^{-1}$$

$$= \frac{1}{2} \left( \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{e}} - \mathbf{I} \right) + \frac{1}{2} \left( \mathbf{I} - \hat{\mathbf{B}}_{\mathrm{i}}^{-1} \right)$$

$$= \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{\mathrm{e}} + \hat{\boldsymbol{\Gamma}}_{\mathrm{i}}.$$
(6.10)

71

In dieser Gleichung ist  $\hat{\mathbf{C}}_{e} := \hat{\mathbf{F}}_{e}^{T} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{e}$  der rechte isochore elastische Cauchy-Green Deformationstensor und  $\hat{\mathbf{B}}_{i} := \hat{\mathbf{F}}_{i} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{i}^{T}$  der linke isochore inelastische Cauchy-Green Deformationstensor.

Dieses Vorgehen gewährleistet jeweils den additiven Split der zugehörigen Verzerrungsmaße auf den einzelnen Konfigurationen in ein Verzerrungsmaß vom Green-Lagrangeschen Typ und ein Verzerrungsmaß vom Almansischen Typ.

# 6.2 Spannungsmaße und Spannungsleistung

In diesem Abschnitt werden die zur Modellierung benötigten Spannungsmaße und ihre Zusammenhänge dargestellt, ausgehend vom Cauchyschen Spannungstensor T

$$\mathbf{T} = -p\,\mathbf{I} + \mathbf{T}^{\mathrm{D}}\,,\tag{6.11}$$

gegeben in der volumetrisch-isochoren Aufteilung. Der Faktor  $p = -\frac{1}{3} \operatorname{tr} \mathbf{T}$  entspricht im Fall einer Inkompressibilität dem hydrostatischen Druck und  $\mathbf{T}^{\mathrm{D}}$  dem deviatorischen Spannungsanteil. Mit Hilfe der *piola pull back* Transformation (siehe Gl. 4.66) können nun folgende Spannungstensoren auf den Zwischenkonfigurationen aufgestellt werden:

Durch den Rücktransport der Cauchy-Spannung auf die IVZK ergibt sich das Spannungsmaß $\mathbf{T}_{\rm IV}$ zu

$$\mathbf{T}_{\mathrm{IV}} = \hat{J}\,\hat{\mathbf{F}}^{-1}\cdot\mathbf{T}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T}$$

$$= \hat{J}\,\hat{\mathbf{F}}^{-1}\cdot(-p\,\mathbf{I})\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T} + \hat{J}\,\hat{\mathbf{F}}^{-1}\cdot\mathbf{T}^{D}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T}$$

$$= -p\,\hat{J}\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} + \hat{J}\,\hat{\mathbf{F}}^{-1}\cdot\mathbf{T}^{D}\cdot\hat{\mathbf{F}}^{-T}$$

$$= \bar{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{T}}.$$
(6.12)

Dabei gilt die Gleichung (4.33).

Der Rücktransport der Cauchy-Spannung auf die TMZK ergibt das folgende Spannungsmaß $\mathbf{S}_{\rm M}$ zu

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}} = J_{\mathrm{M}} \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-T}$$
  
=  $J_{\mathrm{M}} \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-1} \cdot (-p \mathbf{I}) \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-T} + J_{\mathrm{M}} \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{\mathrm{D}} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-T}$  (6.13)  
=  $-p J_{\mathrm{M}} \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} + J_{\mathrm{M}} \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{\mathrm{D}} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{-T}$ .

Unter Verwendung der Gleichungen (6.9) und (6.5<sub>1</sub>) kann der Spannungstensor  $\mathbf{S}_{M}$  als

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}} = -p J_{\mathrm{M}}^{1/3} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J_{\mathrm{M}} J_{M}^{-1/3} \, \hat{\mathbf{F}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{\mathrm{D}} \cdot J_{\mathrm{M}}^{-1/3} \, \hat{\mathbf{F}}^{-T} 
= -p J_{\mathrm{M}}^{1/3} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J_{\mathrm{M}}^{1/3} \, \hat{\mathbf{T}} 
= \bar{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}}$$
(6.14)

dargestellt werden. Somit ergibt sich für beide Spannungstensoren  $\mathbf{T}_{IV}$  und  $\mathbf{S}_{M}$  analog zum Cauchyschen Spannungstensor eine additive volumetrisch-isochore Aufteilung. Im Weiteren wird von der Invarianz der Spannungsleistung

$$\frac{1}{\rho_0} \mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{\rho_\theta} \mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \overset{\triangle}{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{TM}}$$
(6.15)

der Referenzkonfiguration und der TMZK ausgegangen (vgl. [23]). Hier beschreibt $\mathop{\bigtriangleup}\limits_{\Gamma_{\rm TM}}$ 

$$\overset{\Delta}{\Gamma}_{\mathrm{TM}} = \mathbf{F}_{\theta}^{-T} \cdot \left( \mathbf{F}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\mathrm{TM}} \cdot \mathbf{F}_{\theta} \right)^{\bullet} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-1}$$

$$= \mathbf{F}_{\theta}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-1}$$

$$(6.16)$$

die objektive Zeitableitung des Verzerrungsmaßes  $\Gamma_{\rm TM}.$  Nach der Anwendung folgender Beziehungen

$$\dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{C}}_{\mathrm{M}}$$

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^{T} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{F}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}}^{T} \cdot \mathbf{F}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta} = \mathbf{F}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta}$$

$$\dot{\mathbf{C}} = \dot{\mathbf{F}}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta} + \mathbf{F}_{\theta}^{T} \cdot 2 \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta} + \mathbf{F}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \cdot \dot{\mathbf{F}}_{\theta}$$
(6.17)

wird zunächst die Invarianz der Spannungsleistung (6.15) umformuliert zu

$$\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = J_{\theta} \mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \mathbf{F}_{\theta}^{-T} \cdot \dot{\mathbf{E}} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-1}$$
  
=  $J_{\theta} \mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \left(\frac{1}{2} \mathbf{L}_{\theta}^{T} \cdot \mathbf{C}_{\mathrm{M}} + \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} + \frac{1}{2} \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{L}_{\theta}\right).$  (6.18)

Dabei ist  $\mathbf{L}_{\theta} = \dot{\mathbf{F}}_{\theta} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-1}$  der thermische Geschwindigkeitsgradient und aus der Abbildung der Volumenelemente folgt  $\rho_0 = J_{\theta} \rho_{\theta}$ . Für den thermischen Geschwindigkeitsgradienten kann der Ansatz

$$\mathbf{L}_{\theta} = \frac{\alpha \dot{\theta}}{1 + \alpha \left(\theta - \theta_0\right)} \mathbf{I}$$
(6.19)

gewählt werden und unter der Annahme,  $\alpha \dot{\theta} \ll 1 + \alpha (\theta - \theta_0)$ , ergibt sich die Beziehung

$$\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = J_{\theta} \, \mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \dot{\boldsymbol{\Gamma}}_{\mathrm{M}} \,. \tag{6.20}$$

Nun soll die Spannungsleistung bezüglich der TMZK

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} = \left( -p \, J_{\mathrm{M}}^{1/3} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J_{\mathrm{M}}^{1/3} \, \hat{\mathbf{T}} \right) : \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} \,, \tag{6.21}$$

dargestellt mit Hilfe der Gleichung (6.14), ausgerechnet werden. Für diesen Zweck kann die Verzerrung  $\Gamma_{\rm M}$  wie folgt

$$\mathbf{\Gamma}_{\mathrm{M}} = \frac{1}{2} \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}} - \mathbf{I} \right) = \frac{1}{2} \left( J_{\mathrm{M}}^{2/3} \, \hat{\mathbf{C}} - \mathbf{I} \right) 
= \frac{1}{2} \left( J_{\mathrm{M}}^{2/3} \left( 2 \, \hat{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{I} \right) - \mathbf{I} \right) 
= J_{\mathrm{M}}^{2/3} \, \hat{\mathbf{\Gamma}} + \frac{1}{2} \left( J_{\mathrm{M}}^{2/3} - 1 \right) \, \mathbf{I}$$
(6.22)

umformuliert werden. Damit folgt für die materielle Zeitableitung

$$\dot{\Gamma}_{\rm M} = \frac{2}{3} J_{\rm M}^{-1/3} \dot{J}_{\rm M} \, \hat{\Gamma} + J_{\rm M}^{2/3} \, \dot{\hat{\Gamma}} + \frac{1}{3} J_{\rm M}^{-1/3} \, \dot{J}_{\rm M} \, \mathbf{I} \,.$$
(6.23)

Nach dem Einsetzen der Gleichung (6.23) in die Spannungsleistung (6.21) entsteht der Ausdruck

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} = -p \frac{2}{3} \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{\Gamma}} + \frac{2}{3} \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \hat{\mathbf{\Gamma}}$$
$$- p J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}} + J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}$$
$$- p \frac{1}{3} \, \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \mathbf{I} + \frac{1}{3} \, \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \mathbf{I} .$$
(6.24)

Diese Gleichung kann noch vereinfacht werden zu

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}} : \dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} = -p \frac{1}{3} \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \left( 2 \, \hat{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{I} \right) + \frac{1}{3} \, \dot{J}_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \left( 2 \, \hat{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{I} \right) - p \, J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}} + J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}} \,.$$

$$(6.25)$$

Die Gleichung (6.25) lässt sich nun unter Ausnutzung folgender Zusammenhänge

$$\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \left(2\,\hat{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{I}\right) = \hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{C}} = \operatorname{tr}\left(\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \hat{\mathbf{C}}\right) = 3,$$
$$\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}} = \frac{1}{2}\,\hat{\mathbf{C}}^{-1} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} = 0,$$
$$\hat{\mathbf{T}} : \left(2\,\hat{\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{I}\right) = \hat{\mathbf{T}} : \hat{\mathbf{C}} = \hat{\mathbf{F}}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{\mathrm{D}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-T} : \hat{\mathbf{C}}$$
$$= \hat{\mathbf{F}}^{-T} \cdot \hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{-1} : \mathbf{T}^{\mathrm{D}} = \mathbf{I} : \mathbf{T}^{\mathrm{D}}$$
$$= \operatorname{tr} \mathbf{T}^{\mathrm{D}} = 0$$

weiter vereinfachen. Daraus resultiert endgültig für die Spannungsleistung

$$\mathbf{S}_{\mathrm{M}}:\dot{\mathbf{\Gamma}}_{\mathrm{M}} = -p\,\dot{J}_{\mathrm{M}} + J_{\mathrm{M}}\,\hat{\mathbf{T}}:\hat{\mathbf{\Gamma}}\,. \tag{6.27}$$

Somit ergibt sich in Bezug auf TMZK der zerlegte Spannungsleistungsterm, der für die Formulierung des Materialmodells essenziell sein wird. Dieser wurde erstmalig in [60] verwendet.

# 6.3 Materialmodell

In diesem Abschnitt wird das Materialmodell thermodynamisch konsistent formuliert. Dieses soll sowohl die Werkstoffeigenschaften, d. h. die Thermoviskoelastizität wie auch die thermooxidative Alterung und ihre Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften, beschreiben können.

## 6.3.1 Clausius-Duhem Ungleichung

Bezüglich der Entropiebilanz (4.76) wird nun der Ansatz für den Entropiefluss (vgl. [51])

$$\sigma_{s} = \frac{r}{\theta} = 0$$

$$\varphi_{s} = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \psi}{\partial c} \mathbf{j}_{0} + \frac{1}{\theta} \mathbf{q}_{0}$$
(6.28)

motiviert. Dadurch wird die Entropie sowohl von der absoluten Temperatur  $\theta$  als auch von der Sauerstoffkonzentration c abhängig. Die Entropiebilanz mit Bezug auf die Referenzkonfiguration lautet somit

$$\rho_0 \dot{s} + \operatorname{Div}\left(-\frac{1}{\theta} \frac{\partial \psi}{\partial c} \mathbf{j}_0 + \frac{\mathbf{q}_0}{\theta}\right) = \hat{s} \ge 0.$$
(6.29)

Nach dem Einsetzen der Beziehung (4.78) für die Entropie s und der Kopplung der Entropiebilanz mit der Energiebilanz (4.63) ergibt sich nach einigen Rechenschritten die Ungleichung

$$-\rho_{0}\dot{\psi} + \mathbf{S}: \dot{\mathbf{E}} - \rho_{0}s\dot{\theta} + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\psi}{\partial c}\mathbf{j}_{0} - \mathbf{q}_{0}\right) \cdot \operatorname{Grad}\theta$$

$$-\mathbf{j}_{0} \cdot \operatorname{Grad}\frac{\partial\psi}{\partial c} - \frac{\partial\psi}{\partial c}\operatorname{Div}\mathbf{j}_{0} \geq 0.$$
(6.30)

Diese Gleichung definiert die endgültige Formulierung der Clausius-Duhem Ungleichung, die durch das Materialmodell erfüllt werden muss. Sie erfordert die Nichtnegativität der gesamten Entropieproduktion und berücksichtigt insbesondere den Fluss der Entropie, der durch den diffundierenden Sauerstoff und Wärme verursacht wird.



**Abbildung 6.2** – Rheologisches Modell zur Beschreibung der Thermoviskoelastizität und Alterung

## 6.3.2 Konstitutivgleichungen

Das Materialmodell, das sowohl das viskoelastische als auch das Alterungsverhalten darstellen soll, wird durch ein einfaches rheologisches Modell (Abb. 6.2) motiviert. Zwei parallele Gleichgewichtsfedern, die die Grundelastizität repräsentieren, sind parallel zu den Maxwell-Elementen geschaltet. Diese bestehen aus k Feder-Dämpferelementen und können beliebig komplexes viskoelastisches Materialverhalten abbilden. Im physikalischen Sinne approximieren sie das kontinuierliche Relaxationsspektrum des viskoelastischen Materials an diskreten Stützstellen. Somit kann noch so komplexes viskoelastisches Materialverhalten durch eine ausreichende Anzahl von Maxwell-Elementen wiedergegeben werden. Sie weisen je eine Steifigkeit  $\mu_e^k$  und eine Viskosität  $\eta^k$  auf, die sich mit  $\tau^k = \mu_e^k / \eta^k$  in die Relaxationszeiten umrechnen lassen. Um die thermische Abhängigkeit des Materials abbilden zu können, wird grundsätzlich angenommen, dass sowohl die Viskositäten  $\eta^k(\theta)$  als auch die einzelnen Steifigkeiten  $\mu_e^k(\theta)$  gleichermaßen von der Temperatur abhängig sind. Diese Überlegung führt automatisch zu temperaturunabhängigen Relaxationszeiten  $\tau^k$  (vgl. [47]). Eine andere gleichwertige Strategie beruht auf einer temperaturabhängigen Formulierung der Relaxationszeiten, wobei die Steifigkeiten thermisch unbeeinflusst bleiben (vgl. [50]). Zusätzlich zu den temperaturabhängigen Maxwell-Elementen ist ein Thermoelement mit dem Parameter  $\alpha$  in Reihe geschaltet. Dies repräsentiert die thermische Ausdehnung des Werkstoffs.

Die erste Gleichgewichtsfeder der Grundelastizität stellt das abbauende Netzwerk (primäres Netzwerk) dar. Ihre Steifigkeitsabnahme wird über die Funktion  $\mu_d(q_d)$  beschrieben. Das zweite Federelement repräsentiert das aufbauende Netzwerk (sekundäres Netzwerk). Seine Steifigkeitszunahme wird über die Abhängigkeit des Schermoduls  $\mu_r$  von der inneren Variable  $q_r$  dargestellt. Das sekundäre Netzwerk wird während der Alterung spannungsfrei aufgebaut, sodass dieses unter zeitlich konstanter Deformation nicht feststellbar ist [3]. Zu diesem Zweck wird eine hypoelastische Formulierung der konstitutiven Gleichung verwendet, mit dem entsprechenden Anteil der freien Energiefunktion in integraler Form als Geschichtsfunktional (6.37). Ein ähnliches Modell wurde in [43] und [61] verwendet.

Aus all diesen Überlegungen heraus wird eine physikalisch plausible additive Aufteilung der spezifischen Helmholtzschen freien Energiefunktion  $\psi$  motiviert:

$$\psi = \psi_{\theta}(\theta) + \psi_{\mathrm{M}} + \psi_{\mathrm{c}}(\theta, c) \,. \tag{6.31}$$

Diese setzt sich zusammen aus einem thermischen Anteil  $\psi_{\theta}$ , einem mechanischen Anteil  $\psi_{M}$  und einem chemischen Anteil  $\psi_{c}$ . Der Ansatz der freien Helmholtzschen Energiefunktion wird in Abhängigkeit von Prozessvariablen

$$\mathcal{S} = \left\{ \theta, J_{\mathrm{M},}, \, \hat{\mathbf{C}}, \, \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{e}}^{k}, \, q_{\mathrm{d}}, \, q_{\mathrm{r}}, \, c \right\}$$
(6.32)

formuliert. Für das vorliegende Mehrfeldproblem ergeben sich die Auswirkungsfunktionen

$$\mathcal{R} = \{\psi, \mathbf{q}_0, s, \mathbf{S}, \mathbf{j}_0, \hat{c}\}, \qquad (6.33)$$

für die Materialgesetze formuliert werden müssen. Es wird angenommen, dass die Funktionen (6.33) explizit nur von den Prozessvariablen abhängen. Eine Abhängigkeit von Ort und Zeit erfolgt über die entsprechende Abhängigkeit der Prozessvariablen. Der mechanische Anteil

$$\psi_{\mathrm{M}} = \psi_{\mathrm{eq}}^{\mathrm{vol}}(J_{\mathrm{M}}) + \psi_{\mathrm{eq}}^{\mathrm{iso}}(\hat{\mathbf{C}}, q_{\mathrm{d}}, q_{\mathrm{r}}) + \psi_{\mathrm{neq}}^{\mathrm{iso}}(\hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{e}}^{k}, \theta)$$
(6.34)

wird weiterhin in einen volumetrischen  $\psi_{\rm eq}^{\rm vol}$  und einen isochoren Gleichgewichts- $\psi_{\rm eq}^{\rm iso}$ bzw. Nichtgleichgewichtsanteil $\psi_{\rm neq}^{\rm iso}$  unterteilt. Der isochore Gleichgewichtsanteil

$$\psi_{\rm eq}^{\rm iso} = \psi_{\rm d} + \psi_{\rm r} \tag{6.35}$$

besteht aus einem Netzwerkabbau<br/>anteil $\psi_d$ und einem Aufbau<br/>anteil $\psi_r,$ der den Netzwerkneubildungsprozess beschreibt.

Die Zeitableitung von  $\psi$  ergibt sich zu

$$\dot{\psi} = \frac{\partial \psi_{\theta}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \psi_{eq}^{\text{vol}}}{\partial J_{M}} \dot{J}_{M} + \frac{\partial \psi_{d}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} + \frac{\partial \psi_{d}}{\partial q_{d}} \dot{q}_{d} + \dot{\psi}_{r} + \frac{\partial \psi_{neq}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{e}^{k} + \frac{\partial \psi_{neq}^{\text{iso}}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \psi_{c}}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \psi_{c}}{\partial c} \dot{c}.$$

$$(6.36)$$

Die Zeitableitung von  $\psi_{\rm r}$ 

$$\psi_{\rm r} = \frac{1}{2} \int_0^t \left( [\hat{\mathbf{D}}_{\rm IV}(s) \ q_{\rm r}(s)]' : [\hat{\mathbf{\Gamma}}(t) - \hat{\mathbf{\Gamma}}(s)] \right) : [\hat{\mathbf{\Gamma}}(t) - \hat{\mathbf{\Gamma}}(s)] \, ds$$
  
$$= \frac{1}{2} \int_0^t A(s, t) \, ds$$
(6.37)

77

kann folgendermaßen berechnet werden:

 $\dot{\psi}_{\rm r} = \frac{1}{2} A(t, t) + \frac{1}{2} \int_0^t \frac{\partial}{\partial t} A(s, t) \, ds \,, \qquad (6.38)$ 

wobei

$$A(t, t) = 0$$
  

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{2} \left( [\stackrel{4}{\mathbf{D}}_{\text{IV}}(s) q_{\text{r}}(s)]' : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}(t) \right) : [\hat{\mathbf{\Gamma}}(t) - \hat{\mathbf{\Gamma}}(s)]$$
  

$$+ \frac{1}{2} \left( [\stackrel{4}{\mathbf{D}}_{\text{IV}}(s) q_{\text{r}}(s)]' : [\hat{\mathbf{\Gamma}}(t) - \hat{\mathbf{\Gamma}}(s)] \right) : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}(t) .$$
(6.39)

Unter Berücksichtigung von

$$\dot{\hat{\Gamma}} = \frac{1}{2}\dot{\hat{C}} \tag{6.40}$$

ergibt sich für den Aufbauanteil die Zeitableitung

$$\dot{\psi}_{\rm r} = \frac{1}{2} \int_0^t [\mathbf{\hat{D}}_{\rm IV}(s) \ q_{\rm r}(s)]' : [\hat{\Gamma}(t) - \hat{\Gamma}(s)] \ ds : \dot{\hat{\mathbf{C}}} .$$
(6.41)

Nun kann in die Clausius-Duhem Ungleichung (6.30) die Zeitableitung  $\dot{\psi}$  (6.36) eingesetzt werden und die darin enthaltene Spannungsleistung der Referenzkonfiguration

$$\mathbf{S} : \dot{\mathbf{E}} = J_{\theta} \left( -p \, \dot{J}_{\mathrm{M}} + J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}} \right)$$
(6.42)

anhand der Gleichungen (6.20, 6.27) umgeschrieben werden. Unter Verwendung folgender Zusammenhänge

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{e}^{k} = \hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-1}} - \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k^{T}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} - \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} \cdot \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k}$$

$$\frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{e}^{k} = \frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} : \left(\hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-1}}\right) - \frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} : \left(\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} \cdot \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k} + \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k^{T}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}\right)$$

$$(6.43)$$

ergibt sich die Dissipationsungleichung in der Form

$$-\rho_{0}\left(s+\frac{\partial\psi_{\theta}}{\partial\theta}+\frac{\partial\psi_{c}}{\partial\theta}+\frac{\partial\psi_{neq}}{\partial\theta}\right)\dot{\theta}-\left(pJ_{\theta}+\rho_{0}\frac{\partial\psi_{eq}}{\partial J_{M}}\right)\dot{J}_{M}$$

$$+\left(\frac{1}{2}J\hat{\mathbf{T}}-\rho_{0}\frac{\partial\psi_{d}}{\partial\hat{\mathbf{C}}}-\frac{1}{2}\hat{\mathbf{T}}_{r}-\rho_{0}\hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-1}}\cdot\frac{\partial\psi_{neq}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}}\cdot\hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{-T}}\right):\dot{\mathbf{C}}$$

$$+\rho_{0}\frac{\partial\psi_{neq}}{\partial\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}}:\left(\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}\cdot\hat{\mathbf{L}}_{i}^{k}+\hat{\mathbf{L}}_{i}^{k^{T}}\cdot\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}\right)-\frac{\mathbf{q}_{0}}{\theta}\cdot\operatorname{Grad}\theta-\rho_{0}\frac{\partial\psi_{d}}{\partial q_{d}}\dot{q}_{d}$$

$$-\rho_{0}\frac{\partial\psi_{c}}{\partial c}\dot{c}+\frac{\partial\psi_{c}}{\partial c}\frac{\mathbf{j}_{0}}{\theta}\cdot\operatorname{Grad}\theta-\mathbf{j}_{0}\cdot\operatorname{Grad}\frac{\partial\psi_{c}}{\partial c}-\frac{\partial\psi_{c}}{\partial c}\operatorname{Div}\mathbf{j}_{0}\geq0,$$

$$(6.44)$$

 $\operatorname{mit}$ 

$$\hat{\mathbf{T}}_{\mathrm{r}} = \int_0^t [\stackrel{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{IV}}(s) \ q_{\mathrm{r}}(s)]' : [\hat{\mathbf{\Gamma}}(t) - \hat{\mathbf{\Gamma}}(s)] \, ds \,.$$
(6.45)

Unter Berücksichtigung der Inkompressibilitätsbedingung (4.42) kann die Ungleichung (6.44) mittels Standardmethoden (siehe z. B. [18]) ausgewertet werden. Dies führt zu den Konstitutivgleichungen

$$p = -J_{\theta}^{-1} \rho_{0} \frac{\partial \psi_{\text{eq}}^{\text{vol}}}{\partial J_{\text{M}}},$$

$$\rho_{0} s = -\rho_{0} \left( \frac{\partial \psi_{\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi_{\text{c}}}{\partial \theta} + \frac{\partial \psi_{\text{neq}}}{\partial \theta} \right),$$

$$\mathbf{q}_{0} = -\mathbf{\Lambda}_{\theta} \cdot \text{Grad} \,\theta = -\lambda_{\theta} J \, \mathbf{C}^{-1} \cdot \text{Grad} \,\theta,$$

$$J \, \hat{\mathbf{T}} = 2 \left[ \rho_{0} \frac{\partial \psi_{\text{d}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} + \frac{1}{2} \, \hat{\mathbf{T}}_{\text{r}} + \rho_{0} \, \hat{\mathbf{F}}_{\text{i}}^{k^{-1}} \cdot \frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{\text{e}}^{k}} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{\text{i}}^{k^{-T}} \right] + \Phi \, \hat{\mathbf{C}}^{-1},$$
(6.46)

für den Spannungstensor  $\hat{\mathbf{T}}$  auf der IVZK, den Druck p, die Entropie s und den Wärmefluss  $\mathbf{q}_0$ . Zur Beschreibung des Wärmestromvektors  $\mathbf{q}_0$  wird das Fouriersche Wärmeleitgesetz in der materiellen Darstellung angewendet, mit dem Wärmeleitkoeffizienten  $\lambda_{\theta}$ . Damit ist sichergestellt, dass der Term mit  $\mathbf{q}_0$  immer die Clausius-Duhem-Ungleichheit erfüllt. Für den isochoren Dformationstensor  $\hat{\mathbf{C}}$  können nur seine fünf Komponenten frei gewählt werden; die sechste Komponente folgt aus der Inkompressibilitätsbedingung. Deshalb wird, ähnlich wie bei [23, 50, 60], der Term  $\Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}$ eingeführt. Die Funktion  $\Phi$  muss so bestimmt werden, dass der Spannungstensor  $\hat{\mathbf{T}}$ nach dem Transport auf die Momentankonfiguration

$$\mathbf{T}^{\mathrm{D}} = \hat{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{T}$$
(6.47)

eine deviatorische Form hat. Dann führt die Berechnung des Ausdrucks

$$\operatorname{tr} \mathbf{T}^{\mathrm{D}} = \mathbf{I} : \mathbf{T}^{\mathrm{D}} = \mathbf{0} \tag{6.48}$$

zur Funktion  $\Phi$ 

$$\Phi = -\frac{2}{3} \left( \frac{\partial \psi_{\rm d}}{\partial \hat{\mathbf{C}}} : \hat{\mathbf{C}} + \frac{1}{2} \, \hat{\mathbf{T}}_{\rm r} : \hat{\mathbf{C}} + \frac{\partial \psi_{\rm neq}^{\rm iso}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{\rm e}^k} : \hat{\mathbf{C}}_{\rm e}^k \right) \,. \tag{6.49}$$

# 6.3.3 Berechnung der Konstitutivgleichungen für ausgewählte Materialfunktionen

In diesem Teil werden die allgemeinen konstitutiven Gleichungen des Modells (6.46) reformuliert. Für die Anteile  $\psi_d$  und  $\psi_{neq}^{iso}$  kann das Neo-Hooke Stoffmodell [108, 109]

$$\rho_{0} \psi_{d} = \frac{1}{2} \mu_{d}(q_{d}) \left( I_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right) ,$$

$$\rho_{0} \psi_{neq}^{iso} = \frac{1}{2} \mu_{e}^{k}(\theta) \left( I_{\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} - 3 \right)$$
(6.50)

gewählt werden. Dieses beschreibt das geometrisch nichtlineare Materialverhalten der Grundelastizität und der Viskoelastizität. Die Materialparameter sind dabei die Schermoduln  $\mu_d(q_d)$  und  $\mu_e^k(\theta)$ . An dieser Stelle wären auch andere Modelle denkbar. Im Fall von sehr großen Dehnungen eignen sich Mooney-Rivlin-Ansätze [67], z. B.

$$\rho_0 \psi_d = c_{10}(q_d) \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right) + c_{01}(q_d) \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right)$$
(6.51)

mit den Materialparametern  $c_{10}(q_d)$  und  $c_{01}(q_d)$ , bzw. das Yeoh-Modell [120] vor allem für die Beschreibung der Grundelastizität. Die Deformationen der Maxwell-Elemente bleiben in der Regel ziemlich klein, weshalb für die Modellierung der Viskoelastizität ein Neo-Hooke-Ansatz meistens ausreichend ist. Wird in der Gleichung (6.51) der Parameter  $c_{01}$  gleich Null gesetzt, reduziert sich dieser Ansatz zum Neo-Hooke Modell. Die freie Energiefunktion für den volumetrischen Anteil wird gemäß [98]

$$\rho_0 \psi_{\rm eq}^{\rm vol} = \frac{1}{2} K \left[ (J_{\rm M} - 1)^2 + (\ln J_{\rm M})^2 \right]$$
(6.52)

gewählt. Um die mechanische Inkompressibilität des Werkstoffs simulieren zu können, muss die Wahl des Kompressionsmoduls K etwa drei Größenordnungen höher sein als die des Schermoduls.

In Anlehnung an [23, 50] wird für den thermischen Anteil  $\psi_{\theta}$  ein experimentell motivierter Ansatz

$$p_0 \frac{\partial^2 \psi_\theta(\theta)}{\partial \theta^2} = -\frac{1}{\theta} \left( A + B \, \theta \right) \tag{6.53}$$

verwendet, wobei A und B Materialparameter aus kalorimetrischen Experimenten sind.

Nun werden die einzelnen Materialfunktionen (6.50 - 6.53) in die Gleichungen (6.46) und (6.49) eingesetzt und die entsprechenden partiellen Ableitungen durchgeführt. Daraus ergibt sich für den Spannungstensor  $\hat{\mathbf{T}}$ 

$$\hat{\mathbf{T}} = J^{-1} \left[ \mu_{\mathrm{d}}(q_{\mathrm{d}}) \left( \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) + \hat{\mathbf{T}}_{\mathrm{r}} - \frac{1}{3} (\hat{\mathbf{T}}_{\mathrm{r}} : \hat{\mathbf{C}}) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{-1} + \mu_{e}^{k}(\theta) \left( \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{i}}^{k^{-1}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{i}}^{k^{-1}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) \right]$$

$$(6.54)$$

unter Ausnutzung des Zusammenhangs tr $\hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} = \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}} \cdot \hat{\mathbf{C}})$ . Um die Konstitutivgleichung für den zweiten Piola-Kirchhoff-Spannungstensor **S** zu erhalten, wird der Spannungstensor **S**<sub>M</sub> mit Hilfe der Gleichung (6.14) berechnet und mittels *piola pull* back

$$\mathbf{S} = J_{\theta} \mathbf{F}_{\theta}^{-1} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{M}} \cdot \mathbf{F}_{\theta}^{-T}$$
(6.55)

auf die Referenzkonfiguration überführt. So erhält man schließlich mit Berücksichtigung der Beziehungen (6.2), (6.6), (6.9) die Konstitutivgleichung

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{S}_{\text{vol}} + \mathbf{S}_{\text{d}} + \mathbf{S}_{\text{r}} + \mathbf{S}_{\text{neq}}^{k} \\ \mathbf{S} &= -p J \mathbf{C}^{-1} \\ &+ J_{\text{M}}^{-\frac{2}{3}} \left[ \mu_{\text{d}}(q_{\text{d}}) \left( \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} \, \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) \right. \\ &+ \hat{\mathbf{T}}_{\text{r}} - \frac{1}{3} (\hat{\mathbf{T}}_{\text{r}} : \hat{\mathbf{C}}) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{-1} \\ &+ \mu_{e}^{k}(\theta) \left( \hat{\mathbf{C}}_{\text{i}}^{k^{-1}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}}_{\text{i}}^{k^{-1}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) \right] \frac{1}{\varphi^{2}(\theta)} \end{aligned}$$
(6.56)

und für den Druck p die Gleichung

$$p = -\frac{K}{J_{\theta}} \left[ (J_{\rm M} - 1) + \frac{\ln J_{\rm M}}{J_{\rm M}} \right].$$
 (6.57)

Dieses Konstitutiv<br/>modell ist modular aufgebaut. Somit lässt sich erkennen, dass der Spannungstensor additiv in den volumetrischen Anteil<br/>  $\mathbf{S}_{vol}$ , den Abbauanteil $\mathbf{S}_{d}$ , den Aufbau<br/>anteil $\mathbf{S}_{r}$  und die Überspannungsanteil<br/>e $\mathbf{S}_{neq}^{k}$ aufgeteilt ist.

Im Betrachtungsfall des Mooney-Rivlin-Stoffmodells (Gl. 6.51), ergibt sich der Abbauanteil ${\bf S}_d$ zu

$$\mathbf{S}_{d} = J_{M}^{-\frac{2}{3}} 2 \left[ c_{10}(q_{d}) + c_{01}(q_{d}) \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} \mathbf{I} - \hat{\mathbf{C}} \right) - \frac{1}{3} \left( c_{10}(q_{d}) \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} + c_{01}(q_{d}) \mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right] \frac{1}{\varphi^{2}(\theta)}.$$
(6.58)

## 6.3.4 Hypoelastische Formulierung

Bezüglich des Aufbauanteils wird die integrale Form des Spannungstensors  $\hat{\mathbf{T}}_{r}$  (Gl. 6.45) durch die Verwendung der Zeitdifferenzierung

$$\dot{\hat{\mathbf{T}}}_{\mathbf{r}} = q_{\mathbf{r}}(t) \, \overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{IV}}(t) : \dot{\hat{\mathbf{\Gamma}}}$$

$$= \frac{1}{2} q_{\mathbf{r}}(t) \, \overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{IV}}(t) : \dot{\hat{\mathbf{C}}}$$
(6.59)

umformuliert. Der Steifigkeitstensor  $\overset{4}{\mathbf{D}}_{M}$  der vierten Stufe gehört der TMZK und kann als (vgl. [14, 43, 48])

$$\overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{M}} = 4 \frac{\partial^2 w}{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^2} \tag{6.60}$$

definiert werden. Um den Tensor  $\overset{4}{\mathbf{D}}_{M}$  auf die IVZK zu übertragen, in der die Gleichung (6.59) gültig ist, kann folgende Transformationsvorschrift (vgl. [14])

$$\overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{IV}} = J_{\mathrm{M}}^{-1} \, \bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{F}} \cdot \overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{M}} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{T} \cdot \bar{\mathbf{F}}^{T}$$

$$= J_{\mathrm{M}}^{1/3} \overset{4}{\mathbf{D}}_{\mathrm{M}}$$
(6.61)

ausgenutzt werden. Gleichung (6.59) ist eine hypoelastische Formulierung, bei der die Rate des isochoren rechten Cauchy-Green-Deformationstensors und die zweite partielle Ableitung der Dehnungsenergiedichte w

$$w = \frac{1}{2}\mu_{\rm r} \left( {\rm I}_{\hat{\rm C}} - 3 \right) \tag{6.62}$$

des Netzwerkneubildungsprozesses folgendermaßen lauten:

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}} = J_{\mathrm{M}}^{-\frac{2}{3}} \left( \dot{\mathbf{C}}_{\mathrm{M}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr} \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{C}}_{\mathrm{M}} \right) \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \right)$$

$$\frac{\partial^{2} w}{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{2}} = \frac{1}{2} \mu_{\mathrm{r}} J_{\mathrm{M}}^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{3} \left[ \mathbf{I}_{\mathbf{C}_{\mathrm{M}}} \left( \frac{1}{3} \, \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} + \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right)^{T_{23}} \right) - \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{I} - \mathbf{I} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right].$$
(6.63)

Im Fall eines sekundären Mooney-Netzwerks

$$w = d_{10} \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right) + d_{01} \left( \mathbf{II}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right)$$
(6.64)

ergibt sich die partielle Ableitung zu

$$\frac{\partial^2 w}{\partial \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^2} = d_{10} J_{\mathrm{M}}^{-\frac{2}{3}} \frac{1}{3} \left[ \mathbf{I}_{\mathbf{C}_{\mathrm{M}}} \left( \frac{1}{3} \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} + \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right)^{T_{23}} \right) - \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{I} - \mathbf{I} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right] \\
+ d_{01} J_{\mathrm{M}}^{-\frac{4}{3}} \frac{2}{3} \left[ \mathrm{II}_{\mathbf{C}_{\mathrm{M}}} \left( \frac{2}{3} \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} + \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right)^{T_{23}} \right) - \mathbf{I}_{\mathbf{C}_{\mathrm{M}}} \left( \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{I} + \mathbf{I} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \right) + \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} + \mathbf{C}_{\mathrm{M}}^{-1} \otimes \mathbf{C}_{\mathrm{M}} \\
+ \frac{3}{2} \left( \mathbf{I} \otimes \mathbf{I} - (\mathbf{I} \otimes \mathbf{I})^{T_{23}} \right) \right].$$
(6.65)

Hierin sind  $\mu_{\rm r}$  und  $d_{10}$ ,  $d_{01}$  die Materialparameter des sekundären Netzwerks. Der Operator  $(\cdot)^{T_{ij}}$  steht für eine spezielle Transposition, d. h. den Austausch des *i*-ten mit dem *j*-ten Basissystem.

### 6.3.5 Evolutionsgleichungen

Es verbleibt nun die Dissipationsrestungleichung

$$\rho_{0} \frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} : \left( \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} \cdot \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k} + \hat{\mathbf{L}}_{i}^{k^{T}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} \right) - \rho_{0} \frac{\partial \psi_{d}}{\partial q_{d}} \dot{q}_{d} - \rho_{0} \frac{\partial \psi_{c}}{\partial c} \dot{c} + \frac{\partial \psi_{c}}{\partial c} \frac{\mathbf{j}_{0}}{\theta} \cdot \text{Grad} \theta - \mathbf{j}_{0} \cdot \text{Grad} \frac{\partial \psi_{c}}{\partial c} - \frac{\partial \psi_{c}}{\partial c} \text{Div} \mathbf{j}_{0} \ge 0$$

$$(6.66)$$

auszuwerten. In Bezug auf den ersten Term dieser Ungleichung gilt die Berechnung aus der Gleichung (4.43) analog für  $\hat{\mathbf{F}}_i$  und liefert somit die Beziehung

$$\operatorname{tr} \hat{\mathbf{D}}_{i} = 0 \tag{6.67}$$

für den isochoren inelastischen Deformationsgeschwindigkeitstensor  $\hat{\mathbf{D}}_{i}$ . Ausgehend von der kommutativen Eigenschaft der isotropen Tensorfunktion  $\frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}}$  [38], kann der erste Term der Dissipationsrestungleichung umformuliert werden zu

$$2\rho_0 \,\hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{e}}^k \cdot \frac{\partial \psi_{\mathrm{neq}}^{\mathrm{nso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{e}}^k} : \hat{\mathbf{D}}_{\mathrm{i}}^k \ge 0.$$
(6.68)

Über die Einführung einer nicht-negativen Proportionalitätskonstante  $\eta(\theta)$ , die eine physikalische Bedeutung der Viskosität hat, lässt sich die Evolutionsgleichung für  $\hat{\mathbf{D}}_{i}$ 

$$\hat{\mathbf{D}}_{i}^{k} = \frac{1}{\eta^{k}(\theta)} 2 \rho_{0} \, \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k} \cdot \frac{\partial \psi_{neq}^{iso}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{e}^{k}} + \beta \, \mathbf{I}$$
(6.69)

ableiten. Da die isochore inelastische Deformationsrate ebenso eine deviatorische Form haben muss, wird der Term  $\beta$  I eigeführt. Aus der Bedingung (6.67) kann die Funktion  $\beta$ 

$$\beta = -\frac{2\rho_0}{3\eta^k(\theta)} \frac{\partial \psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{\text{e}}^k} : \hat{\mathbf{C}}_{\text{e}}^k$$
(6.70)

direkt berechnet werden. Anhand der Umrechnung

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{i}^{k} = 2\,\hat{\mathbf{F}}_{i}^{k^{T}} \cdot \hat{\mathbf{D}}_{i}^{k} \cdot \hat{\mathbf{F}}_{i}^{k}$$

$$(6.71)$$

ergibt sich für die Evolutionsgleichung eine Darstellung in der materiellen Zeitableitung des inelastischen isochoren rechten Cauchy-Green Deformationstensors  $\hat{\mathbf{C}}_{i}$ . Wird zudem die Relaxationszeit  $\tau^{k} = \mu_{e}^{k}(\theta)/\eta^{k}(\theta)$  definiert und den Ansatz (Gl. 6.50<sub>2</sub>) für  $\psi_{\text{neq}}^{\text{iso}}$  betrachtet, folgt daraus die thermodynamisch konsistente Evolutionsgleichung zu

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{i}^{k} = \frac{2}{\tau^{k}} \left( \hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k-1}) \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k} \right).$$
(6.72)

Der Laufindex k indiziert dabei die verschiedenen Maxwell-Elemente.

Für den zweiten Term der Dissipationsrestungleichung (6.66) können aus der physikalischen Sicht folgende Anforderungen formuliert werden: Die zeitliche Entwicklung der inneren Variable  $q_d$  muss positiv sein und soll zwischen den Werten 0 und 1 liegen

$$\dot{q}_{\rm d} \ge 0, \ 0 \le q_{\rm d} \le 1.$$
 (6.73)

Die partielle Ableitung der Steifigkeit des primären Netzwerks muss dabei negativ sein

$$\frac{\partial c_{ij}\left(q_{\rm d}\right)}{\partial q_{\rm d}} \le 0. \tag{6.74}$$

Diese Annahmen werden durch den linearen Ansatz

$$c_{ij}(q_{\rm d}) = c_{ij}(1-q_{\rm d}), \ q_{\rm d}(0) = 0, \ c_{ij}(1) = 0$$
 (6.75)

erfüllt. Hierfür bedarf es einer Evolutionsgleichung für die innere Variable  $q_d$  des Netzwerkabbaus (vgl. [51])

$$\dot{q}_{\rm d} = \nu_{\rm d} \, e^{-\frac{\nu_{\rm d}}{R\theta}} \left(1 - q_{\rm d}\right) \, c \,,$$
(6.76)

die die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Prozesses berücksichtigt. Bezüglich der inneren Variable  $q_r$ , die den Netzwerkneubildungsprozess beschreibt, kann in ähnlicher physikalisch sinnvoller Weise argumentiert werden und es müssen folgende Restriktionen getroffen werden:

$$\dot{q}_{\rm r} \ge 0, \ 0 \le q_{\rm r} \le 1, \ q_{\rm r}(0) = 0.$$
 (6.77)

Analog zur Gleichung (6.76) wird eine Evolutionsgleichung für die innere Variable  $q_r$ 

$$\dot{q}_{\rm r} = \nu_{\rm r} \, e^{-\frac{E_{\rm r}}{R\theta}} \left(1 - q_{\rm r}\right) c \tag{6.78}$$

formuliert. In den beiden Evolutionsgleichungen (6.76) und (6.78) repräsentiert R die universelle Gaskonstante und die Parameter  $\nu_{\rm d}$ ,  $\nu_{\rm r}$  und  $E_{\rm d}$ ,  $E_{\rm r}$  sind präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien. Diese Evolutionsgleichungen basieren auf den experimentellen Beobachtungen, da beide Netzwerkumbauprozesse ein Arrheniusähnliches Verhalten aufweisen. Um inhomogene Alterungsprozesse zu beschreiben, können die beiden etablierten Evolutionsgleichungen zudem anders formuliert werden, z. B.  $\dot{q}_{\rm d} = f(c, \theta, q_{\rm d}, q_{\rm r}, ...), \dot{q}_{\rm r} = f(c, \theta, q_{\rm d}, q_{\rm r}, ...),$  wobei die Alterungsprozesse gekoppelt sein können. Hierfür sind weitere Untersuchungen erforderlich.

#### 6.3.6 Sauerstoffdiffusion und -reaktion

Die Auswertung des restlichen Anteils

$$-\rho_0 \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} \dot{c} + \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} \frac{\mathbf{j}_0}{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta - \mathbf{j}_0 \cdot \operatorname{Grad} \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} - \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} \operatorname{Div} \mathbf{j}_0 \ge 0, \qquad (6.79)$$

ergo der Dissipationsungleichung wird ähnlich wie bei [51] und [24] behandelt. Die Ungleichung (6.79) wird zunächst mit der Diffusionsreaktionsgleichung (4.52) kombiniert, was zu folgendem Ergebnis führt:

$$\frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} \frac{\mathbf{j}_0}{\theta} \cdot \operatorname{Grad} \theta - \mathbf{j}_0 \cdot \operatorname{Grad} \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} - \frac{\partial \psi_{\rm c}}{\partial c} \hat{c} \ge 0.$$
(6.80)

Unter Verwendung des quadratischen Ansatzes für  $\psi_{\rm c}$ 

$$\psi_{\rm c} = \frac{1}{2} \kappa c^2 \,, \tag{6.81}$$

mit der nicht-negativen Proportionalitätskonstante  $\kappa$ , nimmt die Ungleichung (6.80) die folgende Form an

$$\kappa \mathbf{j}_0 \cdot \left(\frac{c}{\theta} \operatorname{Grad} \theta - \operatorname{Grad} c\right) - \kappa c \, \hat{c} \ge 0 \tag{6.82}$$

und ist für die konstitutiven Beziehungen

$$\hat{c} = -kc$$
  

$$\mathbf{j}_{0} = -\mathbf{\Lambda}_{c} \cdot \left(\operatorname{Grad} c - \frac{c}{\theta} \operatorname{Grad} \theta\right)$$

$$= -\lambda_{c} J \mathbf{C}^{-1} \cdot \left(\operatorname{Grad} c - \frac{c}{\theta} \operatorname{Grad} \theta\right)$$
(6.83)

85

erfüllt. In [51] werden auch höhere Polynome, die eine Funktion der absoluten Temperatur und Sauerstoffkonzentration sind, als mögliche Ansätze für den chemischen Anteil  $\psi_c$  der freien Energiefunktion formuliert. Dies resultiert in gegenseitig gekoppelten thermodynamisch konsistenten Konstitutivgleichungen für den Reaktionsterm, Diffusionsfluss und den Wärmestrom. Die Gleichung (6.83<sub>1</sub>) beschreibt eine lineare Reaktion der ersten Ordnung zwischen Sauerstoff und Elastomer und korreliert ebenfalls mit der Annahme von [33, 118].

In Bezug auf den Reaktionsterm  $\hat{c}$  wird eine alterungsabhängige Reaktion des Sauerstoffs mit dem Elastomernetzwerk

$$k = [k_{01}(1 - q_{\rm d}) + k_{02}(1 - q_{\rm r})] e^{-\frac{-\kappa}{R\theta}}$$
(6.84)

 $E_{1}$ 

motiviert [51]. Hier wird der Reaktionsterm zu einer Funktion der absoluten Temperatur  $\theta$  und der inneren Variablen  $q_d$ ,  $q_r$ . Einerseits steigt die Reaktionsgeschwindigkeit k mit steigender Temperatur und andererseits wird die Reaktivität mit zunehmendem Alterungszustand lokal verlangsamt. Sind die beiden Alterungsprozesse (der Netzwerkabbau und die Netzwerkneubildung) abgeschlossen ( $q_d = 1, q_r = 1$ ), findet keine Reaktion mehr statt und damit ergibt sich kein weiterer Sauerstoffverbrauch im Elastomer. In einem solchen Fall wird die Diffusionsreaktionsgleichung (4.52) zu einer reinen Diffusionsgleichung. Eine weitere Diffusion von Sauerstoff in den Werkstoff ist zwar möglich, es wird aber keine chemische Reaktion ausgelöst. In der Gleichung (6.84) sind  $k_{01}, k_{02}$  die Basisparameter und  $E_k$  ist die Aktivierungsenergie des Alterungsprozesses bzw. des Sauerstoffverbrauchs, die zu identifizieren sind.

Hinsichtlich des Diffusionsflusses  $\mathbf{j}_0$  (Gl. 6.83<sub>1</sub>) kann der Diffusionskoeffizient  $\lambda_c$  auch als alterungsabhängig formuliert werden. Zunächst wird jedoch die Alterungsabhängigkeit experimentell untersucht, um auf der Grundlage der Ergebnisse einen konstitutiven Ansatz vorzuschlagen. Der Term mit Grad  $\theta$  beschreibt aus der physikalischen Sicht eine mögliche Thermodiffusion von Sauerstoff [27].

# 6.4 Einfluss von Antioxidantien

Die kontinuumsmechanische Modellierung der Alterung wird zusätzlich um den Einfluss der Antioxidantien erweitert. Die Antioxidantien reagieren mit den Sauerstoffmolekülen und können dadurch den Alterungsprozess wesentlich verändern. In dieser Arbeit wird ein einfacher Ansatz vorgeschlagen, mit dem die Auswirkungen der Antioxidantien auf den Alterungsprozess und schließlich auf die Werkstoffeigenschaften modelliert werden können.

Es wird grundsätzlich angenommen, dass bei inhomogener Alterung zwei Diffusions-Reaktionsprozesse ablaufen: Einerseits die Reaktion von Sauerstoff mit dem Elastomer und andererseits die Reaktion des Sauerstoffs mit den Antioxidantien, was durch die zwei folgenden Diffusionsreaktionsgleichungen modelliert werden kann (vgl. [73])

$$\dot{c} + \operatorname{Div} \mathbf{j}_0 - \hat{c} - \hat{c}_a = 0$$
  
$$\dot{c}_a + \operatorname{Div} \mathbf{j}_a^0 - \hat{c}_a = 0.$$
 (6.85)

Der Index a steht dabei für Antioxidantien. Der Entropiefluss (6.28)

$$\boldsymbol{\varphi}_{s} = -\frac{1}{\theta} \left( \frac{\partial \psi}{\partial c} \, \mathbf{j}_{0} + \frac{\partial \psi}{\partial c_{a}} \, \mathbf{j}_{a}^{0} \right) + \frac{1}{\theta} \, \mathbf{q}_{0} \tag{6.86}$$

wird somit auch durch die Änderung der Antioxidantien beeinflusst und die Clausius-Duhem-Ungleichung (6.30) ergibt sich zu

$$-\rho_{0}\dot{\psi} + \mathbf{S}: \dot{\mathbf{E}} - \rho_{0}s\dot{\theta} + \frac{1}{\theta}\left(\frac{\partial\psi}{\partial c}\mathbf{j}_{0} + \frac{\partial\psi}{\partial c_{a}}\mathbf{j}_{a}^{0} - \mathbf{q}_{0}\right) \cdot \operatorname{Grad}\theta$$

$$-\mathbf{j}_{0} \cdot \operatorname{Grad}\frac{\partial\psi}{\partial c} - \frac{\partial\psi}{\partial c}\operatorname{Div}\mathbf{j}_{0} - \mathbf{j}_{a}^{0} \cdot \operatorname{Grad}\frac{\partial\psi}{\partial c_{a}} - \frac{\partial\psi}{\partial c_{a}}\operatorname{Div}\mathbf{j}_{a}^{0} \ge 0.$$
(6.87)

Der Satz an Prozessvariablen (6.32) wird nun um die dimensionslose Antioxidantienkonzentration  $c_{\rm a}$  ( $0 \le c_{\rm a} \le 1$ ) erweitert, so dass für den Diffusionsfluss  $\mathbf{j}_{\rm a}^0$  und den Reaktionsterm  $\hat{c}_{\rm a}$  ebenso Konstitutivgesetze formuliert werden müssen.

Verwendet man für den chemischen Anteil  $\psi_c$  der freien Energiefunktion den Ansatz

$$\psi_{\rm c} = \frac{1}{2} \kappa \left( c^2 + c_{\rm a}^2 \right) , \qquad (6.88)$$

führt letztendlich, wie in Abschnitt (6.3.6) bereits behandelt, die Auswertung der sich ergebenden Dissipationsrestungleichung zu den konstitutiven Beziehungen:

$$\hat{c} = -k c$$

$$\hat{c}_{a} = -k_{a} c c_{a}$$

$$\mathbf{j}_{0} = -\mathbf{\Lambda}_{c} \cdot \left(\operatorname{Grad} c - \frac{c}{\theta} \operatorname{Grad} \theta\right)$$

$$\mathbf{j}_{a}^{0} = -\mathbf{\Lambda}_{a} \cdot \left(\operatorname{Grad} c_{a} - \frac{c_{a}}{\theta} \operatorname{Grad} \theta\right).$$
(6.89)

Die Gleichung (6.89<sub>2</sub>) stellt die Reaktion zweiter Ordnung des Sauerstoffs mit den Antioxidantien dar [6], wobei die Reaktionsrate  $k_{\rm a}$  identifiziert werden muss. Der Diffusionskoeffizient  $\lambda_{\rm a}$  der Antioxidantien im Elastomer, der im Diffusionstensor  $\Lambda_{\rm a} = \lambda_{\rm a} J \mathbf{C}^{-1}$ auftritt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht experimentell untersucht und sein Wert ist gemäß [80] gewählt worden. Auf diese Weise können die Sauerstoff- und Antioxidantienkonzentration an jedem Ort und zu jedem Zeitpunkt für ein Elastomerbauteil während der thermooxidativen Alterung berechnet werden.

Um die Auswirkungen von Antioxidantien auf das Alterungsverhalten modellieren zu können, werden die Evolutionsgleichungen (6.76) und (6.78) so modifiziert

$$\dot{q_{\rm d}} = \nu_{\rm d} \, e^{-\frac{E_{\rm d}}{R\theta}} (1 - q_{\rm d}) \, c \, (1 - c_{\rm a}) \,, \quad q_{\rm d}(0) = 0 \dot{q_{\rm r}} = \nu_{\rm r} \, e^{-\frac{E_{\rm r}}{R\theta}} (1 - q_{\rm r}) \, c \, (1 - c_{\rm a}) \,, \quad q_{\rm r}(0) = 0 \,,$$
(6.90)

dass die Antioxidantienkonzentration im Elastomer Berücksichtigung findet. Für einen Ausgangszustand bzw. solange eine Konzentration von  $c_{\rm a} = 1$  vorhanden ist, wird die Oxidation durch Antioxidantien verhindert und es kann daher keine Alterung stattfinden. Falls keine Antioxidantien vorhanden sind, d. h.  $c_{\rm a} = 0$ , kann dies nicht mehr zur thermooxidativen Alterung beitragen und die Evolutionsgleichungen nehmen die ursprüngliche Form (Gl. 6.76, 6.78) an.

# 6.5 Wärmeleitungsgleichung

Mit den zuvor vorgestellten Konstitutiv- und Evolutionsgleichungen wird eine einseitige Kopplung zwischen den mechanischen Eigenschaften und der Temperatur erreicht. Zur Beschreibung der zweiten Kopplungsrichtung, die zu deformationsbedingten Temperaturänderungen führt, wird die Bilanz der inneren Energie (4.63)

$$\rho_0 \dot{e} = J_\theta \left( -p \, \dot{J}_{\mathrm{M}} + \frac{1}{2} \, J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}} \right) - \operatorname{Div} \mathbf{q}_0 + \rho_0 \, r \,, \tag{6.91}$$

d.h. der erste Hauptsatz der Thermodynamik, betrachtet und ausgewertet. Dabei wurde die Spannungsleistung der Referenzkonfiguration gemäß der Gleichungen (6.40) und (6.42) dargestellt. Gleichung (6.91) kann mit Hilfe der Legendre-Transformation  $e = \psi + \theta s$  wie folgt

$$\rho_0 \dot{\psi} - J_\theta \left( -p \, \dot{J}_{\mathrm{M}} + \frac{1}{2} \, J_{\mathrm{M}} \, \hat{\mathbf{T}} : \hat{\mathbf{C}} \right) + \rho_0 \, \dot{\theta} \, s + \rho_0 \, \theta \, \dot{s} - \mathrm{Div} \, \mathbf{q}_0 = 0 \tag{6.92}$$

umgeschrieben werden. Nach Berechnung der Spannungsleistung und dem Einsetzen der Zeitableitung  $\dot{\psi}$  lässt sich dieser Ausdruck umformen und vereinfachen, wobei die spezifische Strahlungswärme  $\rho_0 r$  vernachlässigt wird. Die hergeleitete Wärmeleitungsgleichung ergibt sich schließlich in der Form

$$\rho_{0}\theta \dot{s} + \operatorname{Div}\mathbf{q}_{0} - \frac{1}{2}\mu_{e}^{k}(\theta)\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}}\cdot\hat{\mathbf{C}}\cdot\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}}:\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{i}^{k}$$

$$-\frac{1}{2}\mu_{0}\left(\mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}}-3\right)\dot{q}_{d} + \frac{\partial\psi_{c}}{\partial c}\dot{c} + \frac{\partial\psi_{c}}{\partial c_{a}}\dot{c}_{a} = 0.$$
(6.93)

Der dritte Term der Gleichung (6.93) sorgt für die dissipative Erwärmung des Materials unter vorgegebener Belastung. Der Netzwerkabbauprozess bewirkt durch die Kettenspaltung und Degradation von Vernetzungsstellen, dass die gespeicherte Energie in Wärme umgewandelt, d.h. dissipiert, wird. Die Netzwerkneubildung erfolgt dabei nicht dissipativ. Zudem kann auch eine Sauerstoff- bzw. Antioxidantiendiffusion zu einer Temperaturveränderung führen.

Der Vollständigkeit halber wird die Entropie s (Gl. 6.46)<sub>2</sub> mit Berücksichtigung der Gleichungen (6.50)<sub>2</sub> und (6.53) über die Zeit abgeleitet

$$\dot{s} = \frac{1}{\rho_0} \left( \frac{1}{\theta} \left( A + B \, \theta \right) \dot{\theta} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mu_e^k(\theta)}{\partial \theta^2} \, \dot{\theta} \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}_e^k} - 3 \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial \mu_e^k(\theta)}{\partial \theta} \, \frac{d}{dt} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}}_i^{k^{-1}} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \right) \,, \tag{6.94}$$

die in der Wärmeleitungsgleichung vorkommt. Da die Steifigkeiten der Maxwell-Elemente als temperaturabhängig formuliert wurden, ist die Entropie in der Gleichung (6.94) direkt von den mechanischen Eigenschaften und der Deformation abhängig.

Somit ist das Modell in beide Richtungen gekoppelt. Einerseits hängen der Spannungstensor und die inneren Alterungsvariablen (Netzwerkabbau und -aufbau) von der Temperatur ab, andererseits rufen dynamische Deformationen eine Eigenerwärmung des Materials hervor. Eine mechanisch induzierte Eigenerwärmung kann schließlich die chemische Alterung wesentlich beeinflussen.

# 7 Numerische Umsetzung des Modells

In diesem Kapitel wird die numerische Umsetzung des vorgestellten Materialmodells im Rahmen der Finite-Elemente-Methode (FEM) durchgeführt. Die zu lösenden Gleichungen werden als ein Mehrfeldproblem in der kommerziellen FE-Software COMSOL Multiphysics implementiert. Eine tiefergehende Einführung in die Theorie der finiten Elemente ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit, diesbezüglich seien die Grundlagenwerke von [9, 82, 119, 121] empfohlen.

# 7.1 Schwache Formulierung

Die Impulsbilanz, die Wärmeleitungsgleichung, die Diffusionsreaktionsgleichungen und die Evolutionsgleichungen müssen zuerst in die schwachen Formen überführt werden. Um die schwache Formulierung der quasi-statischen Impulsbilanz

$$\operatorname{Div} \mathbf{P} = \mathbf{0}, \tag{7.1}$$

d.h. die im Integral über das Volumen des Körpers gewichtete Form, zu erhalten, wird die Gleichung (7.1) mit einer Testfunktion  $\delta \mathbf{u}$  multipliziert und über das Referenzvolumen des Körpers  $\Omega$  integriert

$$\int_{\Omega} \operatorname{Div} \mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dV} = 0.$$
(7.2)

Durch partielle Integration mit nachfolgender Anwendung des Gaußschen Integralsatzes

$$\int_{\Omega} \operatorname{Div} \mathbf{P} \cdot \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dV} = \int_{\partial \Omega} \mathbf{P} \cdot \mathbf{n} \cdot \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dA} - \int_{\Omega} \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dV} = 0$$
(7.3)

und der Einarbeitung der Spannungsrandbedingung

$$\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}, \qquad (7.4)$$

ergibt sich die schwache Form der Impulsbilanz zu

$$\int_{\Omega} \mathbf{P} : \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dV} = \int_{\partial \Omega} \bar{\mathbf{p}} \cdot \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dA} \,. \tag{7.5}$$

91

Mit Hilfe der Beziehung  $\mathbf{P} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S}$  kann der Integrand auf der linken Seite der Gleichung (7.5)

$$\mathbf{P} : \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{S} : \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u}$$
  
=  $\mathbf{S} : \mathbf{F}^T \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u}$  (7.6)

umgeschrieben werden. Dieser Ausdruck kann unter Ausnutzung des Tensorregels  $\mathbf{S}$ :  $\mathbf{A} = \mathbf{S} : \frac{1}{2}(\mathbf{A} + \mathbf{A}^T)$  und der Gleichung (4.8) weiter vereinfacht werden. Hierbei stellt  $\mathbf{S}$ einen symmetrischen zweistufigen Tensor und  $\mathbf{A}$  einen beliebigen zweistufigen Tensor dar. Dann gilt:

$$\mathbf{S} : \mathbf{F}^{T} \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} = \mathbf{S} : \frac{1}{2} \left[ \mathbf{F}^{T} \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} + \left( \mathbf{F}^{T} \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} \right)^{T} \right]$$

$$= \mathbf{S} : \frac{1}{2} \left[ \mathbf{F}^{T} \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{F} \right]$$

$$= \mathbf{S} : \frac{1}{2} \left[ \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \delta \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \delta \mathbf{u} \right]$$

$$+ \operatorname{Grad}^{T} \delta \mathbf{u} \cdot \operatorname{Grad} \mathbf{u} + \operatorname{Grad}^{T} \mathbf{u} \cdot \operatorname{Grad} \delta \mathbf{u} \right]$$

$$= \mathbf{S} : \delta \mathbf{E}.$$
(7.7)

In der Gleichung (7.7) bezeichnet  $\delta \mathbf{E}$  die Variation des Green-Lagrangeschen Verzerrungstensors. Somit kann die Impulsbilanz in der schwachen Form

$$\int_{\Omega} \mathbf{S} : \delta \mathbf{E} \, \mathrm{dV} = \int_{\partial \Omega} \bar{\mathbf{p}} \cdot \delta \mathbf{u} \, \mathrm{dA}$$
(7.8)

im Rahmen der totalen Lagrangeschen Formulierung implementiert werden. Dabei stellt die primäre Variable das Verschiebungsfeld  $\mathbf{u}$  dar, das mit einer Lagrangeschen Ansatzfunktion mit quadratischer Elementordnung diskretisiert wird.

Eine herkömmliche verschiebungsbasierte Methode kann nicht direkt angewendet werden, da die Ansatzfunktionen die volumenerhaltende Verformung nicht richtig beschreiben können. Die Genauigkeit einer reinen verschiebungsbasierten Formulierung ist von der Poissonzahl bzw. dem Kompressionsmodul abhängig. In solchen Formulierungen wird die volumetrische Dehnung aus Ableitungen der Verschiebungen bestimmt, die nicht so genau berechnet werden wie die Verschiebungen selbst. Unter nahezu inkompressiblen Bedingungen (Poissonzahl nahe 0,5 bzw. Kompressionsmodul nähert sich unendlich) erscheint jeder kleine Fehler in der berechneten volumetrischen Dehnung als großer Fehler im hydrostatischen Druck und anschließend im Spannungstensor. Dieser Fehler wirkt sich wiederum auch auf die Verschiebungsrechnung aus, da äußere Lasten durch die Spannungen ausgeglichen werden und dadurch Verschiebungen hervorgerufen werden können, die wesentlich kleiner sind, als sie für ein bestimmtes Netz sein sollten. Diese Erscheinung wird in der zugehörigen Literatur als volumetrisches Locking bezeichnet. In einigen Fällen kann sogar überhaupt keine Konvergenz
stattfinden. Ein weiterer Nachteil der reinen verschiebungsbasierten Formulierung besteht darin, dass sie nicht in der Lage ist, vollständig inkompressible Materialien zu behandeln. Daher wird eine gemischte u-p Finite-Elemente-Formulierung verwendet (vgl. [103]). Der Spannungstensor **S** wird in der Gleichung (7.8) durch eine modifizierte Form  $\tilde{\mathbf{S}}$ 

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + (p - \tilde{p}) J \mathbf{C}^{-1}$$
  
=  $-\tilde{p} J \mathbf{C}^{-1} + \mathbf{S}^{\mathrm{D}}$  (7.9)

ersetzt. In dieser Gleichung ist p der hydrostatische Druck, der nach Gleichung (6.57) berechnet werden kann. Zusätzlich wird ein Hilfsdruck  $\tilde{p}$  eingeführt. Dieser wird durch eine schwache Zwangsbedingung

$$\int_{\Omega} \frac{1}{K} (p - \tilde{p}) \,\delta \tilde{p} \,\mathrm{dV} = 0 \tag{7.10}$$

erhalten, worin dieser gezwungen ist, dem hydrostatischen Druck p gleich zu sein. Die Ordnung der Ansatzfunktion für die Hilfsdruckvariable wird um eine Ordnung kleiner als die für das Verschiebungsfeld gewählt.

Um die schwache Formulierung der Wärmeleitungsgleichung (6.93) zu erhalten, wird diese mit einer Testfunktion  $\delta\theta$  multipliziert und über das Volumen integriert. Anschließend wird eine partielle Integration mit Anwendung des Gaußschen Integralsatzes durchgeführt, was zu folgendem Ergebnis führt:

$$\int_{\Omega} \mathbf{q}_{0} \cdot \operatorname{Grad} \delta\theta \, \mathrm{dV} - \int_{\Omega} \left( \rho_{0} \, \theta \, \dot{\mathbf{s}} - \frac{1}{2} \, \mu_{\mathrm{e}}^{\mathrm{k}}(\theta) \, \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{k}^{-1}} \cdot \hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{k}^{-1}} : \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{k}} - \frac{1}{2} \, \mu_{0} \left( \mathbf{I}_{\hat{\mathbf{C}}} - 3 \right) \, \dot{q}_{\mathrm{d}} + \frac{\partial \psi_{\mathrm{c}}}{\partial c} \, \dot{c} + \frac{\partial \psi_{\mathrm{c}}}{\partial c_{\mathrm{a}}} \, \dot{c}_{\mathrm{a}} \right) \delta\theta \, \mathrm{dV} = \int_{\partial\Omega} \bar{\mathbf{q}} \, \delta\theta \, \mathrm{dA} \,,$$
(7.11)

wobei

$$\bar{q} = \mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{n} \tag{7.12}$$

eine Randbedingung für den Wärmestrom darstellt.

Ein analoges Vorgehen führt für die Diffusionsreaktionsgleichungen (6.85) zu folgenden schwachen Formen:

$$\int_{\Omega} \mathbf{j}_0 \cdot \operatorname{Grad} \delta c \, \mathrm{dV} - \int_{\Omega} \left( \dot{c} - \hat{c} - \hat{c}_a \right) \delta c \, \mathrm{dV} = \int_{\partial \Omega} \bar{j} \, \delta c \, \mathrm{dA}$$
(7.13)

$$\int_{\Omega} \mathbf{j}_{\mathbf{a}}^{0} \cdot \operatorname{Grad} \delta c_{\mathbf{a}} \, \mathrm{dV} - \int_{\Omega} \left( \dot{\mathbf{c}}_{\mathbf{a}} - \hat{\mathbf{c}}_{\mathbf{a}} \right) \delta \mathbf{c}_{\mathbf{a}} \, \mathrm{dV} = \int_{\partial \Omega} \bar{j}_{\mathbf{a}} \, \delta c_{\mathbf{a}} \, \mathrm{dA} \,. \tag{7.14}$$

Hierin bezeichnen  $\bar{j}$  und  $\bar{j}_{a}$ 

$$\bar{j} = \mathbf{j}_0 \cdot \mathbf{n}$$
  
$$\bar{j}_a = \mathbf{j}_a^0 \cdot \mathbf{n}$$
(7.15)

93

die Randbedingungen für die beiden Diffusionsflüsse. Sowohl das Temperatur- als auch das Konzentrationsfeld werden mit linearen Lagrangeschen Ansatzfunktionen aproximiert.

Die schwachen Formulierungen der zu lösenden Evolutionsgleichungen (6.59), (6.72) und (6.90) ergeben sich zu

$$\int_{\Omega} \left( \dot{\mathbf{S}}_{r} - \frac{1}{2} q_{r}(t) \mathbf{D}^{4}(t) : \dot{\mathbf{C}} \right) : \delta \mathbf{S}_{r} \, \mathrm{dV} = 0$$

$$\int_{\Omega} \left( \dot{\hat{\mathbf{C}}}_{i}^{k} - \frac{2}{\tau^{k}} \left( \hat{\mathbf{C}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k-1}) \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k} \right) \right) : \delta \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k} \, \mathrm{dV} = 0$$

$$\int_{\Omega} \left( \dot{q}_{d} - \nu_{d} e^{-\frac{E_{d}}{R\theta}} (1 - q_{d}) c (1 - c_{a}) \right) \delta q_{d} \, \mathrm{dV} = 0$$

$$\int_{\Omega} \left( \dot{q}_{r} - \nu_{r} e^{-\frac{E_{r}}{R\theta}} (1 - q_{r}) c (1 - c_{a}) \right) \delta q_{r} \, \mathrm{dV} = 0.$$
(7.16)

In Bezug auf den Spannungstensor  $\mathbf{S}_{r}$  und die inneren Variablen  $\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}$ ,  $q_{d}$  und  $q_{r}$  wird eine diskontinuierliche Lagrange-Diskretisierung verwendet. Die Ordnung der Ansatzfunktionen wird um eine Ordnung geringer gewählt als die, die für das Verschiebungsfeld verwendet wird. Dies führt zu einer geringen Anzahl von zusätzlichen Freiheitsgraden im Vergleich zur Gauß-Punktdaten Diskretisierung, wobei sich die Genauigkeit von einer diskontinuierlichen Lagrange-Diskretisierung im Allgemeinen nicht unterscheidet. Es wird jedoch eine Verkürzung der Berechnungszeit erreicht.

## 7.2 Numerisches Lösungsverfahren

In der FE-Software COMSOL Multiphysics wird im Allgemeinen ein System von partiellen Differentialgleichungen (PDE) durch eine räumliche Diskretisierung mit Finiten Elementen in ein implizites System von differential-algebraischen Gleichungen (DAE) umgewandelt. Eine Zeitdiskretisierung (im einfachsten Fall ein Euler-Rückwärts-Verfahren) wird verwendet, um einen Satz nichtlinearer algebraischer Gleichungen (NAE) für die unbekannten Freiheitsgrade zu erhalten. In jedem Zeitschritt werden die algebraischen Gleichungen mittels des Newton-Verfahrens (typischerweise ein vollgekoppelter Löser oder ein gestaffelter Löser) durch automatische Linearisierung mittels numerischer Tangente gelöst. Die daraus resultierenden linearen algebraischen Gleichungen (LAE) werden entweder mit direkten Lösern oder mit iterativen Lösern behandelt. Dieses Lösungsverfahren ist schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt.



Abbildung 7.1 – Schematische Darstellung einer FE-Berechnung

#### 7.2.1 Zeitdiskretisierung

Da viskoelastische Werkstoffe und ebenfalls die gesamte Problemstellung der chemischen Alterung klare Zeitabhängigkeiten aufweisen, werden grundsätzlich transiente Berechnungen bzw. Simulationen durchgeführt, um eine zeitliche Entwicklung der unbekannten Variablen (Verschiebungsfeld, Konzentrationsfeld, Temperaturfeld, usw.) zu erhalten. Transiente Simulationen müssen eine diskrete Lösung berechnen, die die Zeitentwicklung widerspiegelt. Ausgehend von den Startwerten werden die unbekannten transienten Freiheitsgrade mittels Zeitintegrationsschema bestimmt. Die aus einem Zeitschritt berechnete Lösung wird akzeptiert, wenn die Lösung die vorgegebenen Fehlergrenzen unter Berücksichtigung der vorgegebenen Toleranzen erfüllt.

Als Zeitintegrationsschema wird das implizite BDF-Verfahren (backward differentiation formula)

$$\sum_{k=0}^{p} \alpha_k \mathbf{u}(t_{n+1-k}) = \beta f(\mathbf{u}(t_{n+1}), t_{n+1}) \Delta t$$
(7.17)

verwendet [5]. Der Index p bezeichnet die Ordnung des Verfahrens, d. h. wie viele vorherige transiente Lösungen für eine Bestimmung der Lösung  $\mathbf{u}(t_{n+1})$  im nächsten Zeitschritt betrachtet werden, mit den Konstanten  $\alpha_k$  und  $\beta$ . Das BDF-Verfahren der Ordnung p = 1

$$\mathbf{u}(t_{n+1}) - \mathbf{u}(t_n) = f\left(\mathbf{u}(t_{n+1}), t_{n+1}\right) \Delta t$$
(7.18)

stellt das implizite Euler-Rückwärts-Verfahren dar. Im Falle von p = 2 ergibt sich die Zeitintegrationsvorschrift

$$\mathbf{u}(t_{n+1}) - \frac{4}{3}\mathbf{u}(t_n) + \frac{1}{3}\mathbf{u}(t_{n-1}) = \frac{2}{3}f(\mathbf{u}(t_{n+1}), t_{n+1})\Delta t.$$
(7.19)

In der Software COMSOL Multiphysics kann die Ordnung p von 1 bis 5 eingestellt werden. Die Schemata höherer Ordnung werden verwendet, wenn die Qualität der Lösung dies ermöglicht, und die Schemata niedrigerer Ordnung werden verwendet, wenn zusätzliche Stabilität erforderlich ist. BDF-Methoden sind für ihre Stabilität bekannt und werden standardmäßig bei Problemen mit Diffusion, Konvektion und Reaktionen eingesetzt.

Um eine Kopplung der Viskoelastizität mit der Alterung simulationstechnisch effektiv zu behandeln, wird eine adaptive Zeitschrittweite  $\Delta t$  verwendet. Der adaptive Zeitschritt-Algorithmus kann bei einer Vorgabe der minimalen und maximalen Zeitschrittweite diese automatisch anhand der im Modell auftretenden Nichtlinearitäten anpassen. Wird der viskoelastische Kurzzeitbereich überschritten, so dass die Maxwell-Elemente mit geringeren Relaxationszeiten bereits ausrelaxiert haben, wird die Zeitschrittweite im Langzeitbereich adaptiv vergrößert. Dadurch kommt es zu keiner Verlängerung der benötigten Simulationszeit beim Übergang auf größere Zeitskalen. Der adaptive Zeitschritt-Algorithmus kann jedoch auch einen zu großen Zeitschritt verwenden, sodass der Fehlertest nicht für einen bereits durchgeführten Schritt durchlaufen wird. In solchen Fällen wird der Zeitschritt reduziert und der Schritt wiederholt. Der Zeitschritt wird auch verkürzt, wenn das Newton-Verfahren die algebraischen Gleichungen innerhalb der maximalen Anzahl von Iterationen nicht lösen kann.

# 8 Parameteridentifikation und Simulation

In diesem Kapitel der Arbeit werden zuerst die Konstitutivgleichungen des thermomechanischen Modells vom jungfräulichen Werkstoff anhand der durchgeführten experimentellen Untersuchungen angepasst. Im Anschluss werden ebenfalls alle Modellparameter identifiziert, die zur Beschreibung des Alterungsverhaltens gehören.

## 8.1 Thermo-mechanisches Modell

### 8.1.1 Hyperelastizität

Die Konstitutivgleichungen (6.56) des Modells werden nun bezüglich der Identifikation der Grundelastizitätsparameter vereinfacht. Es können dahingehend folgende Annahmen getroffen werden:

Für den reinen Gleichgewichtsanteil müssen keine Überspannungsanteile betrachtet werden, d.h. die Viskoelastizität bleibt ausgeschlossen. Es wird von einem isothermen Zustand ausgegangen, d. h. die thermischen Anteile spielen keine Rolle. Zudem wird angenommen, dass während der relativ kurzen Dauer des Stufenversuches der Werkstoff durch die Alterungsprozesse nicht beeinflusst wird.

Ausgehend von der mechanischen Inkompressibilität des Werkstoffs reduziert sich nun die Gleichung (6.6) zu:

$$J = J_{\rm M} = 1.$$
 (8.1)

Unter diesen Annahmen wird der Spannungstensor (6.56) zum Gleichgewichtsanteil

$$\mathbf{S} = -p \mathbf{C}^{-1} + \mu_0 \left( \mathbf{I} - \frac{1}{3} \mathbf{I}_{\mathbf{C}} \mathbf{C}^{-1} \right)$$
(8.2)

reduziert. Im Falle eines uniaxialen Zug- bzw. Druckversuches wird die globale Streckung in  $\mathbf{e}_1$ -Richtung ( $\lambda_1 = \lambda$ ) aufgebracht, woraus sich die orthogonalen Streckungen  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  ergeben. Unter der Annahme eines isotropen Materialverhaltens sind diese gleichwertig. Wird zudem die Inkompressibilitätsbedingung (6.6) berücksichtigt, folgt daraus

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}.$$
(8.3)



Abbildung 8.1 – Simulation der gemittelten Spannungs-Dehnungs-Kurve

Da in der Querrichtung keine äußere Belastung aufgebracht wird, gilt

$$S_{22} = 0 = -p \lambda + \mu_0 \left( 1 - \frac{1}{3} \operatorname{I}_{\mathbf{C}} \lambda \right)$$
(8.4)

und der unbekannte hydrostatische Druck

$$p = \mu_0 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{3} \mathbf{I_C}\right) \tag{8.5}$$

kann bestimmt werden. Um die Parameteridentifikation durchführen zu können, muss die  $S_{11}$ -Komponente des Spannungstensor **S** in die experimentell bestimmte  $P_{11}$ -Komponente

$$P_{11} = \lambda S_{11} \tag{8.6}$$

der ersten Piola-Kirchhoff-Spannung überführt werden. Somit ergibt sich als Konstitutivgleichung für die Ingenieursspannung

$$P_{11} = \mu_0 \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \,. \tag{8.7}$$

Im Fall des Mooney-Rivlin Stoffmodells (Gl. 6.51) folgt

$$P_{11} = 2\left[c_{10}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) + c_{01}\left(I_{\mathbf{C}}\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) - \lambda^3 + \frac{1}{\lambda^3}\right)\right].$$
(8.8)

Für die eigentliche Anpassung der Konstitutivgleichung (8.8) auf die experimentellen Daten aus Abbildung 5.7, wird ein nichtlineares Optimierungsverfahren mit Hilfe der Software Matlab angewendet. Dabei wurden die Materialparameter  $c_{10}$  und  $c_{01}$  so angepasst, dass der Fehler, definiert als

error 
$$=\sum_{i} \left(1 - \frac{P_{11,i}}{P_{11,i}^{\exp}}\right)^2,$$
 (8.9)

$c_{10}$	0,5034	MPa
$c_{01}$	0,3632	MPa

Tabelle 8.1 – Materialparameter der Grundelastizität

minimiert wurde. Die zugehörige Simulation mit dem identifizierten Konstitutivmodell ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Die identifizierten Materialparameter können aus Tabelle 8.1 entnommen werden.

#### 8.1.2 Thermoviskoelastizität

Bezüglich der Parameteridentifikation der Viskoelastizität wird von denselben Annahmen, wie bei der Anpassung der Grundelastizität, ausgegangen. Somit folgt für die Überspannungsanteile der Konstitutivgleichung (6.56)

$$\mathbf{S}_{\text{neq}}^{k} = \mu_{e}^{k}(\theta) \left( \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}} \cdot \mathbf{C}) \cdot \mathbf{C}^{-1} \right).$$
(8.10)

Die Evolutionsgleichungen für die Berechnung der inneren Variablen  $\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}$  ergeben sich zu

$$\dot{\hat{\mathbf{C}}}_{i}^{k} = \frac{2}{\tau^{k}} \left( \mathbf{C} - \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\mathbf{C} \cdot \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k-1}) \, \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k} \right) \,. \tag{8.11}$$

Bezüglich der numerischen Lösung der Gleichung (8.11)kann nun das implizite Euler-Verfahren

$$\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n+1}) = \frac{2\Delta t}{\tau^{k}} \left( \mathbf{C}(t_{n+1}) - \frac{1}{3} \operatorname{tr} \left( \mathbf{C}(t_{n+1}) \cdot \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k^{-1}}(t_{n+1}) \right) \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n+1}) \right) + \hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n}) \quad (8.12)$$

zur zeitlichen Diskretisierung angewendet werden. Dabei repräsentiert  $\Delta t$  die Zeitschrittweite. Diese implizit aufgestellte Form lässt sich durch das Vorgehen nach Shutov et al. [97] explizit lösen. Somit reduziert sich die Gleichung (8.12) zu

$$\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n+1}) = \det\left(\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n}) + \frac{2\,\Delta t}{\tau^{k}}\,\mathbf{C}(t_{n+1})\right)^{-1/3} \left(\hat{\mathbf{C}}_{i}^{k}(t_{n}) + \frac{2\,\Delta t}{\tau^{k}}\,\mathbf{C}(t_{n+1})\right), \quad (8.13)$$

wodurch die Rechenzeit bei der Parameteridentifikation wesentlich verringert wird. Der Spannungstensor **S** kann nun in die erste Piola-Kirschhoff-Spannung **P** transformiert werden, deren  $P_{11}$ -Komponente für die Optimierung benötigt wird. Die berechnete Ingenieursspannung wurde auf die experimentell ermittelten Relaxationskurven so angepasst, dass der Fehler (Gl. 8.9) minimiert wurde. Somit sind insgesamt fünf temperaturunabhängige Relaxationszeiten  $\tau^k$  und zu jeder Prüftemperatur zugehörige fünf Schermoduln  $\mu_e^k(\theta)$  identifiziert worden, die in Tabelle 8.2 angeführt sind. Für



Abbildung 8.2 – Die Temperaturabhängigkeiten von einzelnen Steifigkeiten  $\mu_e^k(\theta)$  der Maxwell-Elemente mit den zugehörigen Simulationen



**Abbildung 8.3** – Experimentell ermittelte Relaxationskurven bei unterschiedlichen Prüftemperaturen mit zugehörigen Simulationen

die eigentliche Optimierung sind noch folgende zusätzliche Zwangsbedingungen der Parameter vorgeschrieben worden

$$0 \leq \mu_{e}^{k}(40^{\circ}\text{C}) - \mu_{e}^{k}(\text{RT}),$$
  

$$0 \leq \mu_{e}^{k}(60^{\circ}\text{C}) - \mu_{e}^{k}(40^{\circ}\text{C}),$$
  

$$0 \leq \mu_{e}^{k}(80^{\circ}\text{C}) - \mu_{e}^{k}(60^{\circ}\text{C}).$$
(8.14)

Damit wird gewährleistet, dass die identifizierten Schermoduln bei einer höheren Temperatur nicht größer sind, als die bei einer niedrigeren Temperatur. Für die Anpassung der Viskoelastizität wurde der genetische Algorithmus, der z. B. in [81, 89, 92] näher vorgestellt wird, als Optimierungsverfahren angewendet.

Im nächsten Identifikationsschritt werden die gefitteten Schermoduln über die Temperatur für jedes Maxwell-Element dargestellt. Die sich daraus ergebende Temperaturabhängigkeit kann, wie in Abbildung 8.2 zu sehen ist, mit der WLF-Gleichung [114]

$$\mu_e^k(\theta) = \mu_e^k(\theta_0) \exp\left(-\frac{c_1\left(\theta - \theta_0\right)}{c_2 + \theta - \theta_0}\right)$$
(8.15)

in guter Weise beschrieben werden. Die dabei angepassten Materialparameter  $c_1$  und  $c_2$  der Gleichung (8.15) sind in Tabelle 8.3 eingetragen. Das ermittelte temperaturabhängige Relaxationsverhalten kann nun mit dem identifizierten Modell nachsimuliert werden und ist in Abbildung 8.3 dargestellt.

k	$\tau^k$ [s]	$\mu_{e}^{k}(\mathrm{RT})$ [MPa]	$\mu_e^k \left( 40^{\circ} \mathrm{C} \right)  [\mathrm{MPa}]$	$\mu_e^k \left( 60^{\circ} \mathrm{C} \right)  [\mathrm{MPa}]$	$\mu_e^k(80^\circ\mathrm{C})~[\mathrm{MPa}]$
1	0,0177	1,749	1,381	1,046	0,977
2	$0,\!9377$	$0,\!240$	0,222	0,222	0,211
3	$15,\!689$	0,163	$0,\!136$	$0,\!133$	$0,\!133$
4	$477,\!59$	$0,\!157$	0,093	0,073	0,066
5	$1,\!65e5$	0,379	0,367	0,242	$0,\!187$

Tabelle 8.2 – Materialparameter der Thermoviskoelastizität

k	$c_1$ [-]	$c_2 [\mathrm{K}]$
1	1,518	$90,\!35$
2	$0,\!179$	$30,\!57$
3	$0,\!230$	$5,\!542$
4	$1,\!306$	$29,\!40$
5	2,1e6	1,9e8

Tabelle 8.3 – Materialparameter der WLF-Gleichung

### 8.2 Alterungsmodell

#### 8.2.1 Netzwerkabbau

Ausgehend von einem homogenen Alterungsverhalten werden nicht alle Diffusions-Reaktionsvorgänge für eine Berechnung des Materialmodells betrachtet. Dies vereinfacht das Verfahren zur Parameteridentifikation, sodass die Sauerstoffkonzentration im Probenbereich als konstant und gleich der Konzentration an der Probenoberfläche angenommen wird. Somit wird ein dimensionsloses Konzentrationsfeld c

$$c = \frac{\bar{c}}{c^*}, \quad 0 \le c \le 1$$
 (8.16)

definiert, wobei  $\bar{c}$  die lokale Sauerstoffkonzentration und  $c^*$  die Konzentration an der Probenoberfläche ist. Im Falle einer homogenen Alterung wird die dimensionslose Konzentration gleich eins, und die Evolutionsgleichungen (6.76) und (6.78)

$$\dot{q_{\rm d}} = \nu_{\rm d} \, e^{-\frac{E_{\rm d}}{R\theta}} (1 - q_{\rm d}) \,,$$
  
$$\dot{q_{\rm r}} = \nu_{\rm r} \, e^{-\frac{E_{\rm r}}{R\theta}} (1 - q_{\rm r}) \,,$$
(8.17)

nehmen eine vereinfachte Form an. Um die Parameter des Netzwerkabbaus aus der



**Abbildung 8.4** – Kontinuierliche Relaxationsversuche (a) in Luft und (b) in Öl mit zugehörigen Simulationen



**Abbildung 8.5** – Kontinuierliche Relaxationsversuche mit dünnen Zugproben in Luft und zugehörige Simulationen

Evolutionsgleichung  $(8.17_1)$  zu identifizieren, wird die Ingenieursspannung, die über die Zeit aus den kontinuierlichen Relaxationstests ermittelt wird, verwendet und mit dem Ansatz

$$P_{11}^{d} = P_{11,0} (1 - q_{d}),$$

$$q_{d} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} q_{d}^{j}$$
(8.18)

gefittet. In diesem Ansatz hängt die Spannung  $P_{11}^{d}$  des abbauenden Netzwerks von der inneren Variable  $q_{d}$  im gleichen Sinne wie der Materialparameter dieses Netzwerks

$E_{\rm d}^1$	1,143e5	J/mol
$E_{\rm d}^2$	1,005e5	$\mathrm{J/mol}$
$E_{\rm d}^3$	1,005e5	$\mathrm{J/mol}$
$ u_{ m d}^1$	4,834e10	1/s
$ u_{ m d}^2$	3,368e7	1/s
$ u_{ m d}^3$	3,368e7	1/s

 Tabelle 8.4 – Parameter des Netzwerkabbaus bei Luftalterung

$E_{\rm d}^1$	8,364e4	J/mol
$E_{\rm d}^2$	1,126e5	J/mol
$E_{\rm d}^3$	$6,\!487\mathrm{e}4$	J/mol
$ u_{ m d}^1$	5,410e6	1/s
$ u_{ m d}^2$	2,942e9	1/s
$ u_{ m d}^3$	$95,\!302$	1/s

Tabelle 8.5 – Parameter des Netzwerkabbaus bei Ölalterung

ab, siehe Gleichung (6.75). Wie in den experimentellen Daten erkennbar, kann die Spannung zum Anfangspunkt  $P_{11,0}$  nicht direkt abgeleitet werden, da sich die Prozesse der physikalischen Relaxation zu Beginn der Prüfung und der chemischen Alterung überlappen. Daher wird  $P_{11,0}$  als Anpassungsparameter für jede Kurve verwendet. Um mehr Freiheitsgrade einzuführen, wird ein diskretes Spektrum von inneren Variablen verwendet. Für isotherme Bedingungen kann die Gleichung (8.17<sub>1</sub>) analytisch gelöst werden. Dies führt zu den folgenden Ausdrücken:

$$q_{\rm d}^{j} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\rm d}^{j(\theta)}}},$$

$$\tau_{\rm d}^{j}(\theta) = \nu_{\rm d}^{j} e^{-\frac{E_{\rm d}^{j}}{R\theta}}.$$
(8.19)

Da die chemische Spannungsrelaxation bzw. der chemische Abbau über mehrere Dekaden erfolgt, wird ein Ansatz mit mehreren Evolutionsgleichungen verwendet, was n = 2 bzw. n = 3 in der Gleichung (8.18<sub>2</sub>) entspricht. Ein Ansatz mit einem diskreten Spektrum von Evolutionsgleichungen erwies sich hier als die beste Option, da die Verwendung nur einer Evolutionsgleichung nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen geführt hat.

Die Simulationen unter Verwendung der identifizierten Modellparameter, die in den Tabellen 8.4, 8.5 und 8.6 aufgeführt sind, sind in den Abbildungen 8.4 und 8.5 dargestellt. In diesen Simulationen ist eine gute Übereinstimmung zwischen dem iden-

$E_{\rm d}^1$	8,973e4	J/mol
$E_{\rm d}^2$	1,036e5	J/mol
$ u_{\mathrm{d}}^{1}$	5,396e6	1/s
$ u_{ m d}^2$	$5,\!401\mathrm{e}7$	1/s

**Tabelle 8.6** – Parameter des Netzwerkabbaus bei thermooxidativen Alterung von dünnen Zugproben

tifizierten Alterungsmodell und den zugrunde liegenden Messungen erkennbar. Die experimentell ermittelten Relaxationskurven werden lediglich im Bereich des Langzeitverhaltens angepasst, da die Modellierung der Alterung durch den Einfluss auf das Gleichgewichtsverhalten erfolgt. Das Kurzzeitverhalten infolge der physikalischen Relaxation wird bei der Anpassung der Modellparameter nicht berücksichtigt. Die Anpassungspunkte sind durch Dreiecke dargestellt.

#### 8.2.2 Netzwerkaufbau

Um nun die Entwicklung des Netzwerkaufbaus zu ermitteln, werden die gemessenen Zugkurven aus Abschnitt 5.3.2 bei verschiedenen Dehnungen ausgewertet und es wird der Beitrag des Netzwerkabbaus

$$P_{11}^{\mathrm{r}}(\lambda, t, \theta) = P_{11}(\lambda, t, \theta) - P_{11}^{\mathrm{d}}(\lambda, t, \theta)$$

$$(8.20)$$

abgezogen. So erhält man die Entwicklung der Spannung  $P_{11}^{r}$  des neugebildeten Netzwerks über die Alterungszeit t bei bestimmten Dehnungen  $\lambda$  für jede Alterungstemperatur  $\theta$ . Die ermittelten Ergebnisse werden in den Abbildungen 8.6 und 8.7 präsentiert. Bezüglich der Gleichung (8.20) wird nun die Spannung  $P_{11}^{d}$  des abbauenden Netzwerks unter Verwendung des Ansatzes (8.18) mit den bereits identifizierten Modellparametern  $\nu_d^j$  und  $E_d^j$  berechnet. Die hierfür benötigte Spannung  $P_{11,0}$  des ungealterten Werkstoffs wird direkt aus der Spannungs-Dehnungs-Kurve der ungealterten Probe, dargestellt in den Abbildungen 5.15 bzw. 5.16 durch eine gestrichelte Linie, entnommen.

Ein Einfluss des Alterungsmediums auf Entwicklung der Netzwerkneubildung ist vor allem bei höheren Alterungstemperaturen zu bemerken. Im Fall der Ölalterung ergibt sich ein nahezu identischer Netzwerkaufbau bei den Alterungstemperaturen von 80°C und 100°C, wobei bei der Luftalterung die ermittelten Verläufe deutlich voneinander abweichen. Dieses Verhalten ist durch einen sich ändernden Grad der Oxidation des Werkstoffs zu erklären, wie in Abschnitt 5.3.4 beschrieben wurde.

Um die Modellparameter des Netzwerkaufbaus  $\nu_{\rm r}^{j}$  und  $E_{\rm r}^{j}$  zu identifizieren, werden die



Abbildung 8.6 – Entwicklung des sekundären Netzwerks für  $\lambda = 1,25$  über die Alterungszeit bei verschiedenen Alterungstemperaturen (a) bei Luftalterung und (b) bei Ölalterung m<br/>t zugehörigen Simulationen



Abbildung 8.7 – Entwicklung des sekundären Netzwerks für  $\lambda = 1,25$  über die Alterungszeit bei verschiedenen Alterungstemperaturen mt zugehörigen Simulationen

bereits bestimmten Daten der Spannung $P_{11}^{\rm r}$  benötigt und mit dem Ansatz

$$P_{11}^{r} = q_{r} P_{11,\infty}^{r},$$

$$q_{r} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n} q_{r}^{j}$$
(8.21)

angepasst. Hierin hängt  $P_{11}^{\rm r}$  von  $q_{\rm r}$  im gleichen Sinne ab wie der Spannungstensor des Aufbauanteils in der Gleichung (6.59). In Bezug auf die inneren Variablen des



Abbildung 8.8 – Spannungs-Dehnungs-Kurven des sekundären Netzwerks mit zugehörigen Simulationen

Netzwerkaufbaus  $q_r^j$  wird ebenfalls ein diskretes Spektrum eingeführt, wobei eine analytische Lösung analog zur Gleichung (8.19) verwendet wird. Die Variable  $P_{11,\infty}^r$  repräsentiert die Spannung des vollständig aufgebauten sekundären Netzwerks bei  $q_r = 1$  und wird als Anpassungsparameter verwendet. Simulationen mit dem identifizierten Alterungsmodell der Netzwerkneubildung sind in den Abbildung 8.6 und 8.7 dargestellt. Eine gute Übereinstimmung in Bezug auf die experimentell ermittelten Daten ist sichtbar.

Darüber hinaus ist es essentiell, die Materialeigenschaften des neugebildeten sekundären Netzwerks zu beschreiben. In den vorherigen Schritten wurde lediglich die Entwicklung des sekundären Netzwerks über die Alterungszeit behandelt, jedoch wurden die mechanischen Eigenschaften dieses Netzwerks nicht untersucht. Die aus der Gleichung (8.21) angepassten Spannungen  $P_{11,\infty}^{\rm r}(\lambda)$ , die von der Alterungstemperatur unabhängig sind, können nun in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (siehe Abbildung 8.8) dargestellt werden. Im Falle der thermooxidativen Alterung kommt es zu einer ausgeprägteren Neuvernetzung als bei der Ölalterung, was auf die Reaktionskinetik mit Sauerstoff zurückzuführen ist.

Unter der Annahme eines mechanisch inkompressiblen Materialverhaltens wird das Mooney-Rivlin-Stoffmodell mit der entsprechenden Dehnungsenergiedichte w des Netzwerkneubildungsprozesses aus der Gleichung (6.64) bzw. das Neo-Hooke Stoffmodell (Gl. 6.62) verwendet. Somit kann das Materialverhalten des sekundären Netzwerks anhand der Simulationen in Abbildung 8.8 abgebildet werden. Alle identifizierten Materialparameter sind in den Tabellen 8.7, 8.8 und 8.9 zusammengefasst.

$E_{\rm r}^1$	3,927e4	J/mol
$E_{\rm r}^2$	1,073e5	J/mol
$E_{\rm r}^3$	1,074e5	J/mol
$ u_{ m r}^1$	$0,\!850$	1/s
$ u_{ m r}^2$	$4,\!681e8$	1/s
$ u_{ m r}^3$	4,767e8	1/s
$d_{10}$	$2,\!188$	MPa
$d_{01}$	$0,\!007$	MPa

Tabelle 8.7 – Parameter des Netzwerkaufbaus bei Luftalterung

$E_{\rm r}^1$	$5,\!673e4$	J/mol
$E_{\rm r}^2$	$6,\!279e4$	J/mol
$E_{\rm r}^3$	$3,\!438e4$	J/mol
$ u_{ m r}^1$	1,773e3	1/s
$ u_{ m r}^2$	$1{,}587\mathrm{e}2$	1/s
$ u_{ m r}^3$	0,0056	1/s
$d_{10}$	$1,\!475$	MPa
$d_{01}$	0,003	MPa

Tabelle 8.8 – Parameter des Netzwerkaufbaus bei Ölalterung

$E_{\rm r}^1$	9,585e4	J/mol
$ u_{ m r}^1$	8,745e4	1/s
$\mu_{ m r}$	$567,\!3$	MPa

 $\label{eq:tabelle} \begin{array}{l} \textbf{Tabelle 8.9}-\text{Parameter des Netzwerkaufbaus bei thermooxidativen Alterung von dünnen Proben} \end{array}$ 

#### 8.2.3 Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs

Laut Gillen et al. [35] sind Mikrohärteprüfungen sowie uniaxiale Zugversuche geeignete Verfahren zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs aus der Gleichung (6.84). Der Vorteil der Mikrohärteprüfung besteht darin, dass die erfassten Daten an der Probenoberfläche nicht durch DLO-induzierte Inhomogenitäten beeinflusst werden.

Vor der Durchführung der intermittierenden Zugversuche wurden die thermooxidativ



Abbildung 8.9 – Alterungsabhängigkeit von  $E_{\rm IT}$  mit zugehörigen Simulationen

$E_k$	1,0513e5	J/mol
-------	----------	-------

Tabelle 8.10 – Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs

gealterten dünnen Zugproben aus Abschnitt 5.3.2 mittels instrumentierter Mikrohärteprüfung gemäß der europäischen Norm EN ISO 14577 bei Raumtemperatur getestet. Für jede Probe wurden Messungen an der Probenoberfläche durchgeführt. Dadurch ergibt sich, wie in Abbildung 8.9 dargestellt, eine Abhängigkeit des ermittelten elastischen Eindringmoduls  $E_{\rm IT}$  von der Alterungsdauer für verschiedene Alterungstemperaturen.

Basierend auf den Versuchsergebnissen werden die Messwerte mit einer Exponentialfunktion

$$E_{\rm IT} = E_{\rm IT,0} e^{-t/\tau(\theta)} \tag{8.22}$$

angepasst. Somit werden die temperaturabhängigen Relaxationszeiten  $\tau(\theta)$  identifiziert. Um die Temperaturabhängigkeit des Alterungsprozesses zu beschreiben, werden die erhaltenen Relaxationszeiten in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 8.10). Es ist deutlich zu erkennen, dass das thermische Alterungsverhalten aufgrund der ablaufenden chemischen Reaktionen ein Arrhenius-Verhalten aufweist. So lässt sich mit Hilfe einer Arrhenius-Gleichung

$$\tau(\theta) = a_0 e^{\frac{E_k}{R\theta}} \tag{8.23}$$

die Aktivierungsenergie  $E_k$  des Sauerstoffverbrauchs bestimmen. Die identifizierten Werte aus Tabelle 8.10 korrelieren mit den Ergebnissen für Nitrilkautschuk aus der Studie von [35].



Abbildung 8.10 – Arrhenius-Diagramm

#### 8.2.4 Sauerstoffdiffusion

In diesem Teil wird eine Identifikation des alterungsabhängigen Diffusionsverhaltens anhand der experimentellen Untersuchungen aus Abschnitt 5.4.2 durchgeführt. Um den Diffusionskoeffizienten aus den ermittelten Druckanstiegskurven zu bestimmen, wird in der Regel die Time-Lag-Methode (vgl. [20], [86]) angewandt. Der erste transiente Teil der Druckanstiegskurve bezieht sich auf die Zeit, die benötigt wird, damit sich ein konstantes Konzentrationsprofil über die Membrandicke einstellt, wodurch die stationäre Permeabilität entsteht. War die Membran zunächst gasfrei, ermöglicht dieser Time-Lag, d. h. der Schnittpunkt der stationären Steigung mit der Zeitachse, die Bestimmung eines effektiven Diffusionskoeffizienten.

Es ist jedoch auch möglich, den Diffusionskoeffizienten unter Verwendung einer numerischen Lösung der Diffusionsgleichung in Verbindung mit einem nichtlinearen Optimierungsalgorithmus zu identifizieren. Im Rahmen des Optimierungsverfahrens wird die Diffusionsgleichung über die Membrandicke L gelöst. Als Randbedingungen werden die beiden Drücke aus dem Permeationstest verwendet. Das Gesetz von Henry wird angewendet, um die Sauerstoffkonzentration auf der Anströmseite der Membran  $c(0,t) = p_{\text{oben}} S$  und auf der Abströmseite  $c(L,t) = p_{\text{unten}} S$  zu beschreiben. Für den Druck im Abströmungsvolumen gilt die ideale Gasgleichung

$$p_{\text{unten}} = \frac{R\theta}{V_{\text{unten}}} q, \qquad (8.24)$$

wobei  $\theta$  die Prüftemperatur und  $V_{\text{unten}}$  das Volumen Abströmseite ist. Gemäß [111] ist

$$q = A \int_0^t j \, dt = -A \,\lambda_c \int_0^t \frac{\partial c}{\partial x} \, dt \tag{8.25}$$

die Quantität der diffundierenden Substanzen, die durch einen Bereich der Oberfläche A der Membran in der Gesamtzeit t hindurchgeht. Die beiden Gleichungen (8.24) und



Abbildung 8.11 – Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit aus der Druckanstiegskurve

(8.25) führen zu dem Ausdruck

$$p_{\text{unten}} = -\frac{R\,\theta\,A}{V_{\text{unten}}}\,\lambda_{\text{c}}\int_{0}^{t}\frac{\partial c}{\partial x}\,dt\,,\qquad(8.26)$$

in dem  $\partial c/\partial x$  der Konzentrationsgradient von Sauerstoff auf der Abströmseite der Membran ist und für jeden Zeitschritt der Lösung berechnet wird. Die beiden unbekannten Materialparameter S und  $\lambda_c$ , werden so optimiert, dass der Fehler zwischen dem berechneten  $p_{\text{unten}}$  aus der Gleichung (8.26) und dem gemessenen Druckanstieg minimiert wird (siehe Abbildung 8.11). Die mit der numerischen Methode erzielten Ergebnisse waren identisch mit den Ergebnissen der Time-Lag-Methode.

Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Alterungszeit und der Alterungstemperatur ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Bei der Alterungstemperatur von 120°C nimmt der Diffusionskoeffizient mit der Alterungszeit deutlich ab, was auf eine erhöhte Reaktion des Elastomernetzwerks mit Sauerstoff hinweist. Bei der niedrigeren Alterungstemperatur von 80°C verhält sich der Diffusionskoeffizient über die Alterungszeit von etwa 500 Stunden nahezu konstant, sodass der Einfluss einer zunehmenden Vernetzungsdichte hier vernachlässigt wird. Somit kann das Diffusionsverhalten bei 120°C über den Zusammenhang

$$\lambda_{\rm c} = \lambda_{\rm c,0} \, e^{-\gamma_{\rm c} \, q_{\rm r}} \tag{8.27}$$

empirisch als alterungsbedingt beschrieben werden. Es ist eine nichtlineare Funktion der inneren Variablen  $q_r$ , die den Prozess der Netzwerkneubildung charakterisiert. In dieser Gleichung stellt  $\lambda_{c,0}$  den Diffusionskoeffizienten des ungealterten NBR dar, der Parameter  $\gamma_c$  muss angepasst werden (siehe Tab. 8.11). Eine zugehörige Simulation ist in Abbildung 8.12 dargestellt.

Im Allgemeinen spielt der Diffusionskoeffizient bei der thermooxidativen Alterung eine zentrale Rolle, wobei er insbesondere bei hohen Temperaturen eine ausgeprägte



$\lambda_{ m c,0}$	1,1e-10	$\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$
$\gamma_{ m c}$	$72,\!196$	

Tabelle 8.11 – Parameter der Sauerstoffdiffusion

Alterungsabhängigkeit aufweist. Dies führt zu einer Verringerung der Diffusivität von Sauerstoff an den stärker oxidierten Elastomeroberflächenbereichen. Trotz der lokalen Verlangsamung der Diffusion reicht dieses Wissen jedoch allein nicht aus, um den DLO-Effekt zu beschreiben. Selbst bei einer Abnahme des Diffusionskoeffizienten um ca. 80%, wie sie im Falle der Alterung bei 120°C beobachtet wurde, wäre eine Elastomerkomponente schließlich vollständig mit Sauerstoff gesättigt. Die Zeit bis zum Erreichen eines solchen stationären Zustands wäre natürlich länger als bei einer moderaten Umgebungstemperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle mit dem Elastomernetzwerk gering ist. Um den DLO-Effekt zu repräsentieren, ist es daher essentiell, auch die Reaktionseigenschaften zu identifizieren.



Abbildung 8.13 – Randwertproblem mit vorgeschriebenen Randbedingungen; Berechnete Spannungsverteilung  $P_{22}$  in Pa

#### 8.2.5 Sauerstoff- und Antioxidantienreaktion

Um die Basisparameter  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  und  $k_a$  der Reaktionsterme aus den Gleichungen (6.84) und (6.89<sub>2</sub>) zu identifizieren, wird mit dem implementierten Materialmodell ein Randwertproblem im Rahmen der FEM gelöst. Es handelt sich um einen Zugversuch mit einer thermooxidativ gealterten NBR-Probe, wie in Abbildung 8.13 dargestellt. Es wird ein 2D-Modell der Probengeometrie mit einer entsprechenden Probendicke von ca. 2 mm aufgebaut. Die Dickenfläche der Probe wird modelliert und für den ebenen Spannungszustand berechnet.

Im ersten Simulationsschritt wird eine lastfreie Alterung in Luft bei 120°C simuliert, sodass die dimensionslose Sauerstoffkonzentration  $c^* = 1$  an den Seitenrändern der Probe vorgeschrieben ist. Am oberen und unteren Probenrand ist der Konzentrationsfluss gleich null und der Sauerstoff kann daher nur in horizontaler Richtung diffundieren, was einem eindimensionalen Diffusionsreaktionszustand entspricht. Für die Probe werden Initialwerte der Sauerstoff- und Antioxidantienkonzentration als c = 0 und  $c_a = 1$  vorgeschrieben. Dies entspricht einem sauerstoffungesättigten Anfangszustand, wobei Antioxidantien im Werkstoff enthalten sind. Zudem werden für Antioxidantien adiabate Randbedingungen betrachtet, sodass kein Austreten bzw. Ausdampfen der Antioxidantien aus dem Werkstoff stattfinden kann. Im zweiten Simulationsschritt wird nach der Alterungsphase ein uniaxialer Zugversuch simuliert, bei dem die Verschiebung  $u_2^*$  am oberen Rand vorgeschrieben wird. Die daraus resultierende Spannungsverteilung ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Die Vernetzung wird so erstellt,



**Abbildung 8.14** – Spannungsprofile von thermooxidativ bei 120°C gealterten NBR-Proben mit zugehörigen Simulationen

$k_{01}$	2,776e7	1/s
$k_{02}$	2,136e10	1/s
$k_{\rm a}$	2,702e-5	1/s

Tabelle 8.12 – Parameter der Sauerstoff- und Antioxidantienreaktion

dass die Elementenbreite der Breite einer dünnen Schicht aus dem Experiment entspricht.

Diese FE-Simulation wird im Rahmen eines Optimierungsverfahrens unter Verwendung des genetischen Algorithmus durchgeführt und die unbekannten Parameter  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  und  $k_a$  werden so optimiert, dass der Fehler zwischen der experimentell ermittelten Spannungsverteilung aus Abschnitt 5.4.3 und der berechneten Spannungsverteilung minimiert wird. Die identifizierten Reaktionsparameter sind in Tabelle 8.12 zu finden. Dieses indirekte Identifikationsverfahren hat nützliche Ergebnisse hervorgebracht, die in Abbildung 8.14 dargestellt sind. Die Simulationskurven laufen über die Messdaten hinaus im Sinne einer Extrapolation in Richtung der Probenränder. Jeder Messpunkt stellt einen Mittelwert der experimentell ermittelten Spannung der einzelnen dünnen Schicht dar und wird als Marker in der Mitte der Schichtdicke dargestellt. Je dünner eine Schicht hergestellt werden kann, desto besser ist die Auflösung gegenüber dem Probenrand. Die gewählte Schichtdicke von ca. 200  $\mu$ m hat das Optimum ergeben.

# 9 Validierung und Anwendung des Modells

In diesem Kapitel wird das vorgestellte und numerisch umgesetzte Materialmodell anhand bestimmter Validierungsversuche mit Prüfkörpern, die eine Proben- bzw. Bauteilgeometrie besitzen, validiert. Es handelt sich um Versuche, deren Ergebnisse nicht zur direkten Parameteridentifikation herangezogen wurden. Eine Validierungsrechnung, d. h. eine FE-Simulation des Validierungsversuches, sollte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment liefern.

Abschließend wird das Modell am Beispiel einer Simulation vorgestellt, die für die Anwendung des Modells denkbar wäre und eine breite Einsetzbarkeit des Modells zeigt.

# 9.1 Validierung der Modellierung von homogener Alterung

### 9.1.1 Intermittierende Zugversuche

Der Fokus liegt hierbei auf der Validierung der homogenen Alterung, d. h. der Darstellung des Netzwerkabbaus und –aufbaus mittels Evolutionsgleichungen mit identifizierten Modellparametern. Die Diffusions- und Reaktionsvorgänge werden in den Simulationen nicht berücksichtigt. Für die Validierungsversuche werden als Prüfkörper ca. 2 mm dicke Zugproben verwendet. Diese werden unter Nullspannung intermittierend gealtert, d. h. nach bestimmten Alterungsdauern wird die Alterung unterbrochen und die Proben werden auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Alterungsmedien werden das Referenzöl und Luft betrachtet, wobei die Alterungstemperaturen 100°C und 80°C betrugen. Anschließend werden mit den gealterten Proben uniaxiale Zugversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Im gleichen Sinne wurden FE-Simulationen mit dem implementierten Modell durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen, wie die Kurven in den Abbildungen 9.1 und 9.2 zeigen.

Diese Validierung zeigt, dass das Modell das mechanische und das homogene Alterungsverhalten gut darstellen kann. Somit kann die alterungsbedingte Versteifung des Werkstoffs in Bezug auf verschiedene Alterungsmedien (Luft und Öl) gut simuliert werden. Für einige Kurven (z.B. eine Woche bei 100°C in Luft gealtert) offenbart die Qualität der Simulation jedoch noch Verbesserungspotenzial. Solche Abweichungen können aber auch durch Ungenauigkeiten bei der Parameteridentifikation des Netz-



**Abbildung 9.1** – Zugversuche mit in Luft gealterten Proben bei (a) 80°C (b) 100°C; Volllinie beschreibt die Experimente, gestrichelte Linie die FE-Simulationen



**Abbildung 9.2** – Zugversuche mit in Öl gealterten Proben bei (a) 80°C (b) 100°C; Volllinie beschreibt die Experimente, gestrichelte Linie die FE-Simulationen

werkaufbaus oder experimentelle Streuung beeinflusst werden. Eine Erweiterung der Modellierung um die Einflüsse der Alterung auf die Viskoelastizität kann an dieser Stelle ebenfalls zu einer Simulationsverbesserung führen.



**Abbildung 9.3** – Zugverformungsrestmessungen von in Luft gealterten Proben bei (a) 100°C (b) 80°C und deren FE-Simulationen

#### 9.1.2 Zugverformungsrest

Die Bestimmung des Zugverformungsrestes wird häufig in der Dichtungsproduktion und -auslegung eingesetzt. In dieser Arbeit wurden Zugverformungsrestmessungen nach DIN ISO 2258 durchgeführt und ebenfalls zur Validierung der dargestellten Modellierung der homogenen Alterung verwendet. Zu diesem Zweck werden Zugproben unter vorgegebener Deformation (ca. 20%) bei einer bestimmten Temperatur in Luftatmosphäre gelagert. Nach bestimmten Zeiten wird die Alterung unterbrochen und die Proben werden auf Raumtemperatur abgekühlt, mit ihrer anschließenden Entlastung. Die Elastomerproben beginnen dann in ihre Ausgansgestalt zurückzukehren (zu relaxieren). Diese wurde jedoch durch die Alterung (Netzwerkdegradation und -neubildung) während der Auslagerung geändert. Dies zeigt sich daran, dass die Probenlänge  $L_0$ , die vor der Auslagerung ermittelt wurde, nicht mehr erreicht wird. Nach der Unterbrechung der Alterung und der Entlastung der Proben wird nach 24 Stunden die gealterte Länge  $L_A$  ermittelt, sodass der Zugverformungsrest (ZVR) als

$$ZVR = 100 \cdot \frac{L_A - L_0}{L - L_0}$$
(9.1)

bestimmt werden kann. Dabei ist L die deformierte Länge der Probe während der Alterung. Wenn das Material nicht gealtert oder vom Alterungsmedium nicht beeinflusst wird, ist der ZVR gleich null. Wenn die Länge L nach der Entlastung unverändert bleibt, so ist der ZVR gleich 100%. Um eine minimale Statistik zu gewährleisten, wurden pro Alterungszeit jeweils drei Proben ausgelagert und gemessen.

Analog dazu wurde das Zugverformungsverfahren mit dem vorgeschlagenen Konstitutivmodell mittels FEM simuliert. Die Ergebnisse für verschiedene Alterungstempera-



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 9.4-Ein} \ {\bf Drei-Punkt-Biegeversuch} \ {\bf mit} \ einem \ Elastomerbauteil$ 

turen sind in Abbildung 9.3 präsentiert. In Bezug auf die homogene thermooxidative Alterung kann eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationen und den zugrunde liegenden Zugverformungsrestmessungen festgestellt werden.

# 9.2 Validierung der Modellierung von inhomogener Alterung

Das identifizierte und implementierte Materialmodell wurde unter Berücksichtigung aller Diffusions-Reaktionsprozesse am Beispiel eines Elastomerbauteils validiert. Die bauteilartige Probe (siehe Abb. 5.3) liefert eine geeignete Validierungsgeometrie. Aufgrund des Querschnittsverhältnisses von 1 : 1 finden die Diffusions- und Reaktionsvorgänge während der thermooxidativen Alterung zweidimensional statt. Für das Validierungsexperiment wurde das Bauteil zehn Tage lang spannungsfrei an der Luft bei 120°C gealtert. Danach wurde das Bauteil auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde ein Drei-Punkt-Biegeversuch bei Raumtemperatur durchgeführt, wie Abbildung 9.4 erkennen lässt. Im gleichen Sinne wurde eine FE-Simulation durchgeführt. Der Stahlstempel und die Stahlstützen der Prüfvorrichtung wurden als starre Körper modelliert, sodass die Kontakt-Randbedingungen in die Berechnung miteinbezogen wurden. Der Stahlstempel wurde verschiebungsgesteuert bewegt, bis die ge-



Abbildung 9.5 – Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprüfung mit gealtertem und ungealtertem Elastomerbauteil



Abbildung 9.6 – Ein Viertelmodell des biegebelasteten Elastomerbauteils; Berechnete dimensionslose Sauerstoffkonzentration $\boldsymbol{c}$ 

wünschte Durchbiegung des Bauteils erreicht wurde. Das Kraft-Weg-Diagramm wurde aufgezeichnet und mit dem aus der FE-Simulation verglichen. Die in Abbildung 9.5 dargestellten Validierungsergebnisse zeigen die Plausibilität des vorgeschlagenen kontinuumsmechanischen Modellierungsansatzes und der einzelnen zur Parameteridentifikation durchgeführten Experimente. Was das gealterte Bauteil anbelangt, wird die Wirklichkeit durch das Modell leicht unterschätzt, wobei die Ergebnisse qualitativ gut erscheinen und eine geringfügige Abweichung kleiner als 10% aufweisen.



Abbildung 9.7 – Gummipuffer (Silentblock)



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 9.8-FE-Modell} \ {\rm des} \ {\rm Gummipuffers} \ {\rm mit} \ {\rm vorgeschriebenen} \ {\rm Randbedingungen}$ 

# 9.3 Simulation eines Gummipuffers

Ein Gummipuffer, auch als Silentblock bzw. Silentbusche bekannt, ist ein Bauteil, das hauptsächlich aus einem Elastomerblock besteht. Dieser wird auf einem bzw. auf beiden seinen Rändern jeweils an ein Metallsegment anvulkanisiert (siehe Abb. 9.7). Das Bauteil wird als Verbindungselement eingesetzt, um die damit verbundenen Teile zu entkoppeln. Anwendungsbeispiele sind die Motorlagerung, die Befestigung von Stabilisatoren im Automobilbau oder die gedämpfte Abkopplung von Maschinen vom Gebäudeboden.

Aufgrund seiner technischen Anwendungen muss das Bauteil während des Betriebs hohe mechanische wie auch thermische Beanspruchungen ertragen. Dies führt zur Auslösung bzw. Beschleunigung der Alterungsvorgänge, denen alle technisch relevanten Elastomere ausgesetzt sind. Die chemische Alterung und die damit verbundene Beein-



Abbildung 9.9 – Temperaturfeld $\boldsymbol{\theta}$  in K



Abbildung 9.10 – Transiente Entwicklung der Eigenerwärmung

trächtigung der Materialeigenschaften beeinflussen schließlich die Einsatzbarkeit und die Lebensdauer des Gummipuffers in hohem Maße. Dank des in dieser Arbeit vorgestellten Materialmodells wird jedoch die Möglichkeit geschaffen, alle genannten Erscheinungen zu berücksichtigen und somit eine genauere Lebensdauervorhersage treffen zu können.

Bezüglich der Simulation wird ein FE-Modell im axial-symmetrischen Modus aufgebaut, der in Abbildung 9.8 dargestellt ist. Am unteren Rand des Bauteils wird eine feste Einspannung durch  $u_1^* = 0$  und  $u_2^* = 0$  vorgeschrieben. Am oberen Bauteilrand gilt  $u_1^* = 0$ . Zudem wird durch die Dirichlet-Randbedingung

$$u_2^*(t) = u_{20} + \hat{u}_2 \sin\left(2\,\pi\,f\,t\right) \tag{9.2}$$

eine wechselnde Belastung aufgebracht. Dabei weist die statische Druckverformung  $\varepsilon_{20}$  einen Wert von 20% mit einer Dehnungsamplitude  $\hat{\varepsilon}_2$  von 2% auf. Die Frequenz

f wurde gleich 10Hz gewählt. Die thermischen Dirichlet-Randbedingungen werden auf dem oberen und dem unteren Bauteilrand vorgeschrieben, an denen ein direkter Kontakt mit dem Metallsegment der Temperatur  $\theta^* = 373$  K zustande kommt. An der Seitenfläche des Bauteils werden konvektive Randbedingungen betrachtet und mittels der Gleichung

$$q^* = -\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_0 = -h \left(\theta - \theta^*\right) \tag{9.3}$$

modelliert. Somit wird eine freie Konvektion zwischen der Elastomeroberfläche und der Umgebungsluft angenommen, wobei der zugehörige Wärmeübertragungskoeffizient hin dieser Simulation gemäß der Studie von [87] gewählt wurde. Die Temperatur der Umgebungsluft beträgt ebenso  $\theta^* = 373$  K. Da Sauerstoff nur in die radiale Richtung des Bauteils diffundieren kann, wird an der Seitenfläche die Sauerstoffkonzentration  $c^* = 1$  vorgegeben. Adiabate Randbedingungen der Sauerstoffdiffusion am oberen und unteren Bauteilrand stellen die Barriere des Metallsegmentes dar.

Für das Bauteil werden Initialwerte der Sauerstoff- und Antioxidantienkonzentration als c = 0 und  $c_a = 1$  vorgegeben. Dies entspricht einem sauerstoffungesättigten Anfangszustand, wobei Antioxidantien im Werkstoff enthalten sind. Zudem werden für Antioxidantien adiabate Randbedingungen betrachtet, sodass kein Austreten bzw. Ausdampfen der Antioxidantien aus dem Werkstoff stattfinden kann. Die Anfangstemperatur des Bauteils beträgt 293 K.

Dieses Beispiel soll einen Silentblock im Motorenraum darstellen. Zunächst wird eine statische Druckbelastung mittels  $u_{20}$  aufgebracht, gefolgt durch eine Simulation der thermooxidativen Alterung für eine Dauer von t = 168 Stunden bei 100°C. Dadurch wird ein bestimmter Alterungszustand des mechanisch deformierten Bauteils erreicht. Anschließend wird zusätzlich eine wechselnde mechanische Belastung für eine Dauer von t = 500 Sekunden aufgebracht, die eine Motorenschwingung repräsentiert.

Durch die vorgegebene dynamische Beanspruchung ist eine Eigenerwärmung des Silentblocks zu erkennen, wie die Abbildung 9.9 präsentiert. Die transiente Entwicklung der absoluten Temperatur weist dabei ein qualitativ ähnliches nichtlineares Verhalten auf, wie in Unterkapitel 5.4.4 experimentell ermittelt wurde (siehe Abb. 9.10). Dabei ist eine dissipative Erwärmung um ca. 2°C im Bauteilinneren zu beobachten. Die in Abbildung 9.11 dargestellte berechnete Sauerstoffkonzentration weist auf den DLO-Effekt hin, der sich während der Alterung des Silentblocks aufgrund seiner Abmessungen deutlich ausbildet. Die Sauerstoffkonzentrationsprofile entlang des Bauteilradius aus Abbildung 9.12 stellen die Entwicklung dieses Effektes über die Alterungszeit dar. Durch die heterogene Oxidation wird auch die berechnete Antioxidantienkonzentration aus Abbildung 9.13 beeinflusst. Wie die Abbildung 9.14 präsentiert, findet ein schneller Verbrauch der Antioxidantien am Bauteilrand statt, wo die größte Oxidation herrscht. Trotz der geringen Oxidation im Bauteilinneren wird jedoch auch hier die Antioxidantienkonzentration verringert. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch Diffusionsprozesse die Antioxidantien zum Randbereich nachgeliefert werden, wo diese anschließend verbraucht werden. Aus einem zum ungealterten Zustand konstanten



Abbildung 9.11 – Dimensionsloses Sauerstoffkonzentrationsfeld c



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 9.12-Sauerstoffkonzentrationsprofile} \ \ddot{{\bf u}}ber \ die \ Alterungszeit$ 

Konzentrationsprofil der Antioxidantien, ergibt sich mit der Alterung eine resultierende Antioxidantienverteilung, wie sie in Abbildung 9.15 entlang des Bauteilradius für verschiedene Alterungszeiten dargestellt ist. Eine Darstellung des Verlaufs der inneren Variablen  $q_d$  spiegelt schließlich den inhomogenen Alterungszustand des Gummipuffers während seines Betriebs wider (siehe Abb. 9.16).

Im letzten Simulationsschritt wird mit dem gealterten Bauteil ein Druckverformungsrest berechnet. Der Gummipuffer wird hierzu auf seine Anfangstemperatur abgekühlt und entlastet. Wie in der Simulation in Abbildung (9.17) veranschaulicht, ergibt sich nach der Entlastung eine durch die inhomogene Alterung bedingte Gestalt des Gummipuffers, wobei eine bleibende Verformung deutlich zu beobachten ist. Diese weist zudem am stärker gealterten Bauteilrand höhere Werte auf.



 Abbildung 9.13 – Dimensions<br/>loses Antioxidantienkonzentrations<br/>feld  $c_{\rm a}$ 



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 9.14-Transiente\ Entwicklung\ der\ Antioxidantienkonzentration}$ 



 ${\bf Abbildung} \ {\bf 9.15}-{\rm Antioxidantienkonzentrations profile} \ \ddot{{\rm uber}} \ die \ {\rm Alterungszeit}$ 



Abbildung 9.16 – Entwicklung der inneren Variable<br/>n $q_{\rm d}$ 



Abbildung 9.17 – Verschiebungsfeld $u~[\mathrm{m}]$ des gealterten Gummipuffers nach Entlastung

# **10 Zusammenfassung und Ausblick**

In diesem Beitrag wurde die inhomogene thermooxidative Alterung von NBR experimentell untersucht und simuliert. Es wurde ein thermodynamisch konsistentes Modell im Rahmen der finiten Viskoelastizität formuliert, das sowohl das Diffusionsreaktionsverhalten von Sauerstoff als auch den Einfluss der Antioxidantien berücksichtigt. Ein Konzept von inneren Variablen wurde verwendet, um den Einfluss der Alterung auf die Materialeigenschaften zu modellieren. Die Materialparameter, die sich auf das Material- und Alterungsmodell sowie die Diffusionsreaktionsgleichungen beziehen, wurden erfolgreich angepasst. Die Ergebnisse der einzelnen Simulationen passen sehr gut zu den zugrunde liegenden Messungen. Anschließend wurden die daraus resultierenden partiellen Differentialgleichungen, Evolutionsgleichungen und konstitutiven Gleichungen des zu lösenden Mehrfeldproblems in einer kommerziellen FE-Software implementiert. Basierend auf der Simulation der inhomogenen Alterung und Biegebeanspruchung eines Elastomerbauteils wurde der kontinuumsmechanische Modellierungsansatz erfolgreich validiert.

Um die Simulationsergebnisse zu verbessern, sollte die Identifikation der Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs  $E_{\rm k}$  optimiert werden. In diesem Beitrag wurde  $E_{\rm k}$ anhand des Oberflächenmoduls  $E_{\rm IT}$  aus Laborproben ohne Berücksichtigung des Einflusses von Geometrie und Antioxidantien ermittelt. Im vorliegenden Validierungsbeispiel wurde ein Bauteil mit einem wesentlich größeren Volumen gealtert und hat damit einen anderen Alterungszustand an der Oberfläche erreicht. Dies kann auch eine andere Aktivierungsenergie bedeuten. Im Hinblick auf stabilisierte Elastomere könnte ein anderes Identifikationsverfahren für  $E_k$  von Vorteil sein. Eine Abweichung der Validierung wird auch durch die Wahl des Diffusionskoeffizienten der Antioxidantien gemäß der Arbeit von [80] beeinflusst. Dieser wurde nicht genau für die in der Mischung verwendeten NBR 1846 und 6-PPD-Antioxidantien bestimmt. Um die Identifikation der Reaktion  $k_{\rm a}$  zwischen Sauerstoff und Antioxidantien aus chemischer Sicht plausibler zu machen, sollten Konzentrationsprofile der Antioxidantien von gealterten Proben mittels GC/MS-Methode [11] ermittelt werden, um dies im Rahmen der Parameteridentifikation zu berücksichtigen. Schließlich sollte der Einfluss der thermischen Alterung auf das mechanische Verhalten von Elastomeren nicht vergessen werden. Insbesondere bei großvolumigen Bauteilen tritt im Innenbereich nur eine geringe Oxidation auf und der entsprechende Alterungsmechanismus kann rein thermisch sein. Der gleiche Effekt ist bei dem gealterten Bauteil zu beobachten (siehe Abb. 9.6), bei dem die berechnete Sauerstoffkonzentration nach zehn Tagen Alterung nur geringe Werte im Inneren anzeigt und der Beitrag eines reinen thermischen Abbaus an Bedeutung gewinnen kann.

Dies wird sicherlich auch die geringe Abweichung zwischen den Ergebnissen der Simulation und des Validierungsexperimentes beeinflussen. Andernfalls ist die Validierung des Elastomerbauteils als erfolgreich anzusehen, jedoch steht eine Validierung bei einer niedrigeren Alterungstemperatur als 120°C noch offen.

Somit offenbart die Modellierungs- und Parameteridentifizierungsstrategie der inhomogenen thermooxidativen Alterung von Elastomeren immer noch Optimierungspotenzial. Nichtsdestotrotz wurde die Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit entwickelten Modells zur Simulation eines komplexen Material- und Alterungsverhaltens von Nitrilkautschuk dargestellt und es wurden einige mögliche Verbesserungen diskutiert. Für industrielle Anwendungen kann mit diesem Modell die inhomogene chemo-thermomechanische Alterung von Elastomeren unter Berücksichtigung des DLO-Effekts simuliert werden, wodurch sich auch der Einfluss auf die Materialeigenschaften in der Zeit darstellen lässt, was für eine Lebensdauerprognose der Gummikomponenten von entscheidender Bedeutung sein kann.
## Abbildungsverzeichnis

3.1	Modellvorstellung: Das ungealterte Elastomernetzwerk (links) und Netzwerk infolge chemischer Prozesse (rechts), Degradation von Ver-	
	knowbildung (blau) [40]	13
39	Vereinfachte Darstellung von BAS: durchgezogene Linie: Mechanismus	10
0.2	der Oxidation; gestrichelte Linie: Wirkungsweise von Antioxidantien [28]	16
4.1	Referenz- und Momentankonfiguration	20
4.2	Darstellung einer fiktiven Zwschenkonfiguration	25
5.1	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	35
5.2	Mullins-Effekt am Beispiel eines zyklischen Zugversuches mit NBR 1846	37
5.3	Bauteilartige Probe	39
5.4	Zeitlicher Dehnungsverlauf des Stufenversuches unter Zugbelastung	41
5.5	Auswertung des Stufenversuches unter Zug: (a) zeitlicher Verlauf der	
	Spannung, (b) Spannungs-Dehnungs-Kurve	42
5.6	Auswertung des Stufenversuches unter Druck: (a) zeitlicher Verlauf der	
	Spannung, (b) Spannungs-Dehnungs-Kurve	42
5.7	(a) Ermittelte Spannungs-Dehnungs-Kurven bei verschiedenen Prüf-	
	temperaturen, (b) Mittelwert der Grundelastizität aus vier Temperaturen	43
5.8	Experimentell ermittelte Relaxationskurven bei unterschiedlichen Prüf-	
	temperaturen	44
5.9	DSC-Signale der Blind-, Saphir- und Probenmessung	45
5.10	Ermittelte spezifische Wärmekapazität mit zugehöriger Simulation	46
5.11	Elastocon Alterungsofen mit einzelnen Prüfvorrichtungen	49
5.12	Prüfvorrichtung zum kontinuierlichen Relaxationsversuch	50
5.13	Kontinuierliche Relaxationsversuche (a) in Luft und (b) in Ol	51
5.14	Kontinuierliche Relaxationsversuche in Luft mit dünnen Zugproben	51
5.15	Intermittierende Zugversuche mit in Ol bei 80°C gealterten Zugroben .	52
5.16	Intermittierende Zugversuche mit thermooxidativ gealterten dünnen	
	Zugproben bei 120°C	52
5.17	Dreiparameter-Modell der linearen Viskoelastizität	54
5.18	Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 80°C: (a)	
	Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls	55

5.19	Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 100°C: (a)	
	Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls	55
5.20	Frequenzsweeps von thermooxidativ gealterten Proben bei 120°C: (a)	
	Verlauf des Speichermoduls, (b) Verlauf des Verlustmoduls	56
5.21	Steigung des frequenzabhängigen Speichermoduls von thermooxidativ	
	gealterten Proben bei 120°C	56
5.22	ATR-FTIR-Spektren von NBR-Proben gealtert bei 100°C (a) in Luft	
	(b) in Öl	57
5.23	Entwicklung der relativen Oxidation von NBR-Proben während der Al-	
	terung in Luft und Öl bei 100°C	58
5.24	Probe für das Modulusprofiling	60
5.25	Alterungsprofile unterschiedlich gealterter Proben (a) in Luft (b) in Öl	61
5.26	Entwicklung des Eindringsmoduls an der Oberfläche bei unterschiedli-	
	chen Proben gealterten bei 120°C in Luft	62
5.27	Permeationsverusche; Druckanstiegskurven von Proben gealtert bei (a)	
	120°C und (b) 80°C	63
5.28	Ein Beispiel für Zugversuche mit einzelnen Schichten von einer bei	
	120°C für 14 Tage gealterten NBR-Platte	65
5.29	Spannungsprofile von thermooxidativ bei 120°C gealterten NBR-Proben	65
5.30	Temperaturfeld aufgrund der Eigenerwärmung bei dynamischer Belas-	
	tung einer bei 120°C für 1 Woche in Luft gealterten NBR-Probe	66
5.31	Transiente Entwicklung der Eigenerwärmung bei Raumtemperatur von	
	NBR-Proben gealterten bei (a) 80°C, (b) 100°C und (c) 120°C	67
6.1	Multiplikativer Split des Deformationsgradienten; Darstellung der ein-	
	geführten Zwischenkonfigurationen	70
6.2	Rheologisches Modell zur Beschreibung der Thermoviskoelastizität und	
	Alterung	76
<b>₽</b> 1		05
(.1	Schematische Darstellung einer FE-Berechnung	95
8.1	Simulation der gemittelten Spannungs-Dehnungs-Kurve	98
8.2	Die Temperaturabhängigkeiten von einzelnen Steifigkeiten $\mu^k(\theta)$ der	
0.2	Maxwell-Elemente mit den zugehörigen Simulationen	100
8.3	Experimentell ermittelte Belaxationskurven bei unterschiedlichen Prüf-	
0.0	temperaturen mit zugehörigen Simulationen	101
8.4	Kontinuierliche Relaxationsversuche (a) in Luft und (b) in Öl mit zu-	
5.1	gehörigen Simulationen	103
8.5	Kontinuierliche Relaxationsversuche mit dünnen Zugproben in Luft und	
0.0	zugehörige Simulationen	103

8.6	Entwicklung des sekundären Netzwerks für $\lambda = 1,25$ über die Alterungszeit bei verschiedenen Alterungstemperaturen (a) bei Luftalterung	100
	und (b) bei Olalterung mt zugehörigen Simulationen	106
8.7	Entwicklung des sekundären Netzwerks für $\lambda = 1,25$ über die Alte-	
	rungszeit bei verschiedenen Alterungstemperaturen mt zugehörigen Si-	
	mulationen	106
8.8	Spannungs-Dehnungs-Kurven des sekundären Netzwerks mit zugehöri-	
	gen Simulationen	107
8.9	Alterungsabhängigkeit von $E_{\rm IT}$ mit zugehörigen Simulationen	109
8 10	Arrhenius-Diagramm	110
8 11	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeit aus der	110
0.11	Druckanstionskurvo	111
Q 19	Alterungsahhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit der zugehörigen	111
0.12	Simulation	110
0 1 9	Den deventeren blever mit er er en de en de e die men er en en et e	112
8.13	Randwertproblem mit vorgeschriedenen Randbedingungen; Berechnete	110
0.1.4	Spannungsverteilung $P_{22}$ in Pa	113
8.14	Spannungsprofile von thermooxidativ bei 120°C gealterten NBR-	
	Proben mit zugehorigen Simulationen	114
91	Zugversuche mit in Luft gealterten Proben bei (a) 80°C (b) 100°C: Voll-	
0.1	linie beschreibt die Experimente, gestrichelte Linie die EE-Simulationen	116
0.2	Zugvorsucho mit in $\ddot{O}$ l goalterton Probon boi (a) $80^{\circ}C$ (b) $100^{\circ}C$ : Voll	110
5.4	linio boschroibt die Experimente, gestrichelte Linio die EE Simulationen	116
0.2	Zuguerformungenestmessungen von in Luft geelterten Dreben hei (a)	110
9.5	Lugverformungsrestmessungen von in Luit geatterten Froben ber (a)	117
0.4	$100 \ C \ (b) \ 80 \ C \ und \ deren \ FE-Simulationen \ $	110
9.4	Ein Drei-Punkt-Biegeversuch mit einem Elastomerbauteil	118
9.5	Ergebnisse der Drei-Punkt-Biegeprufung mit gealtertem und ungealter-	110
0.0	tem Elastomerbauteil	119
9.6	Ein Viertelmodell des biegebelasteten Elastomerbauteils; Berechnete di-	
	mensionslose Sauerstoffkonzentration $c$	119
9.7	Gummipuffer (Silentblock)	120
9.8	FE-Modell des Gummipuffers mit vorgeschriebenen Randbedingungen .	120
9.9	Temperaturfeld $\theta$ in K	121
9.10	Transiente Entwicklung der Eigenerwärmung	121
9.11	Dimensionsloses Sauerstoffkonzentrationsfeld $c$	123
9.12	Sauerstoffkonzentrationsprofile über die Alterungszeit	123
9.13	Dimensionsloses Antioxidantienkonzentrationsfeld $c_a \ldots \ldots \ldots \ldots$	124
9.14	Transiente Entwicklung der Antioxidantienkonzentration	124
9.15	Antioxidantienkonzentrationsprofile über die Alterungszeit	124
9.16	Entwicklung der inneren Variablen $q_d$	125
9.17	Verschiebungsfeld $u\ [\mathrm{m}]$ des gealterten Gummipuffers nach Entlastung .	125

## Tabellenverzeichnis

5.1	Rezepturübersicht
5.2	Materialparameter der Funktion der spezifischen Wärmekapazität 47
5.3	Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient
5.4	Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur 47
8.1	Materialparameter der Grundelastizität
8.2	Materialparameter der Thermoviskoelastizität
8.3	Materialparameter der WLF-Gleichung
8.4	Parameter des Netzwerkabbaus bei Luftalterung
8.5	Parameter des Netzwerkabbaus bei Ölalterung
8.6	Parameter des Netzwerkabbaus bei thermooxidativen Alterung von
	dünnen Zugproben
8.7	Parameter des Netzwerkaufbaus bei Luftalterung
8.8	Parameter des Netzwerkaufbaus bei Ölalterung
8.9	Parameter des Netzwerkaufbaus bei thermooxidativen Alterung von
	dünnen Proben
8.10	Aktivierungsenergie des Sauerstoffverbrauchs
8.11	Parameter der Sauerstoffdiffusion
8.12	Parameter der Sauerstoff- und Antioxidantienreaktion

## Literaturverzeichnis

- M. Achenbach. »Service life of seals-numerical simulation in sealing technology enhances prognoses«. In: *Computational materials science* 19.1-4 (2000), S. 213–222.
- [2] J. Altenbach und H. Altenbach. Einführung in die Kontinuumsmechanik. B. G. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [3] R. Andrews, A. Tobolsky und E. Hanson. »The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates«. In: J. Appl. Phys. 17 (1946), S. 352–361.
- [4] E. M. Arruda und M. C. Boyce. »A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials«. In: J. Mech. Phys. Solids 41 (1993), S. 389–412.
- [5] U. M. Ascher und L. R. Petzold. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations. Bd. 61. Siam, 1998.
- [6] P. Atkins und J. De Paula. *Physical Chemistry: Thermodynamics, structure,* and change 8th ed. Oxford University Press, 2006.
- [7] L. Audouin, V. Langlois, J. Verdu und J. de Bruijn. »Review: Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects«. In: J. Mat. Sci. 29 (1994), S. 569–583.
- [8] D Barnard, M. Cain, J. Cunneen und T. Houseman. »Oxidation of vulcanized natural rubber«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 45.2 (1972), S. 381–401.
- [9] K. J. Bathe. *Finite Elemente Procedures*. 2. Aufl. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1996.
- [10] G. Becker und D. Braun. Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe-Chemie, Physik, Technologie. Carl Hanser Verlag, München, 1996.
- [11] A Blivernitz, T Förster, S Eibl, A Lion und M Johlitz. »Sorption experiments on elastomers assisted by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)«. In: Constitutive Models for Rubber X. CRC Press, 2017, S. 267–271.
- [12] G. Blum, J. Shelton und H. Winn. »Rubber Oxidation and Ageing Studies«. In: Ind. Eng. Chem. 43.464-471 (1951).
- [13] J. Bolland. »Kinetics of olefin oxidation«. In: Quarterly Reviews, Chemical Society 3.1 (1949), S. 1–21.

- [14] J. Bonet und R. D. Wood. Nonlinear continuum mechanics for finite element analysis. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [15] F. Bueche. »Mullins effect and rubber-filler interaction«. In: J. Appl. Polymer Sci. 5 (1961), S. 271–281.
- [16] M Celina, J Wise, D. Ottesen, K. Gillen und R. Clough. »Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene«. In: *Polymer degradation and Stability* 68.2 (2000), S. 171–184.
- [17] M Celina, J Wise, D. Ottesen, K. Gillen und R. Clough. »Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber«. In: *Polymer degradation and stability* 60.2-3 (1998), S. 493–504.
- [18] B. D. Coleman und W. Noll. »The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity«. In: Arch. Rat. Mech. Anal. 13 (1963), S. 167– 178.
- [19] X Colin, L Audouin und J Verdu. »Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene«. In: *Polymer degradation and stability* 92.5 (2007), S. 886–897.
- [20] J. Crank u. a. The mathematics of diffusion. Oxford university press, 1979.
- [21] S. Diebels. Mikropolare Zweiphasenmodelle: Formulierung auf der Basis der Theorie Poröser Medien. Institut für Mechanik (Bauwesen), Universität Stuttgart, 2000.
- [22] N. Diercks. »The dynamic behaviour of rubber under consideration of the Mullins and the Payne effect«. Diss. Universität der Bundeswehr München, 2015.
- [23] B. Dippel. »Experimentelle Charakterisierung, Modellierung und FE-Berechnung thermomechanischer Kopplungen am Beispiel eines rußgefüllten Naturkautschuks«. Diss. Universität der Bundeswehr München, 2015.
- B. Dippel, M. Johlitz und A. Lion. »Ageing of polymer bonds: A coupled chemomechanical modelling approach«. In: *Continuum Mech. Thermodyn.* 26 (2014), S. 247–257.
- [25] B. Dolezel. *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. Carl Hanser Verlag, München, 1978.
- [26] J. Duarte und M. Achenbach. »On the modelling of rubber ageing and performance changes in rubbery components«. In: *Kaut. Gummi Kunstst.* 60 (2007), S. 172–175.
- [27] S. Duhr und D. Braun. »Why molecules move along a temperature gradient«. In: Proceedings of the National Academy of Sciences 103.52 (2006), S. 19678– 19682.

- [28] G. Ehrenstein und S. Pongratz. Beständigkeit von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, 2007.
- [29] P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth. Dominghaus-Kunststoffe. Springer Verlag, 2012.
- [30] P. J. Flory. »Thermodynamic relations for hight elastic materials«. In: *T. Fa-raday Soc.* 57 (1961), S. 829–838.
- [31] K. Geels, D. B. Fowler, W.-U. Kopp und M. Rückert. Metallographic and materialographic specimen preparation, light microscopy, image analysis, and hardness testing. Bd. 46. ASTM international West Conshohocken, 2007.
- [32] A. N. Gent. Engineering with rubber: how to design rubber components. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.
- [33] K. T. Gillen und R. L. Clough. »Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation«. In: *Polymer* 33.20 (1992), S. 4358–4365.
- [34] K. T. Gillen, R. L. Clough und C. A. Quintana. »Modulus profiling of polymers«. In: *Polymer Degradation and Stability* 17.1 (1987), S. 31–47.
- [35] K. T. Gillen, R. L. Clough und J. Wise. »Prediction of elastomer lifetimes from accelerated thermal-aging experiments«. In: ACS Publications, 1996.
- [36] A. Grambow. »Bestimmung der Materialparameter gefüllter Elastomere in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Beanspruchungszustand«. Diss. Bibliothek der RWTH Aachen, 2002.
- [37] R. Greve. *Kontinuumsmechanik*. Springer Verlag Berlin-Heidelberg, 2003.
- [38] P. Haupt. Continuum Mechanics and Theory of Materials. Springer-Verlag, Berlin, 2000.
- [39] P. Haupt und C. Tsakmakis. »On the application of dual variables in continuum mechanics«. In: *Continuum Mech. Therm.* 1 (1989), S. 165–196.
- [40] A. Herzig, M. Johlitz und A. Lion. »An experimental set-up to analyse the oxygen consumption of elastomers during ageing by using a differential oxygen analyser«. In: *Continuum Mech. Therm.* (2014), DOI 10.1007/s00161-014-0396-z.
- [41] I. Hodge. »Physical ageing in polymer glasses«. In: Science 267 (1995), S. 1945– 1947.
- [42] G. A. Holzapfel. *Nonlinear Solid Mechanics*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [43] M. Hossain, G. Possart und P. Steinmann. »A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity«. In: *Comput. Mech.* 44 (2009), S. 621–630.

- [44] M. Hossain, G. Possart und P. Steinmann. »A small-strain model to simulate the curing of thermosets«. In: *Comput. Mech.* 43 (2008), S. 769–779.
- [45] K. Jacobson. »Oxidation of stressed polymers as studied by chemiluminescence«. Diss. Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology at Stockholm, Sweden, 1999.
- [46] M. Johlitz. »On the representation of ageing phenomena«. In: J. Adhesion 88.7 (2012), S. 620–648.
- [47] M. Johlitz, S. Diebels, A. Lion und W. Possart. »Modelling of viscoelastic material behaviour close to the glass transition temperature«. In: *Proc. Appl. Math. Mech.* 9 (2009), S. 351–352.
- [48] M. Johlitz, N. Diercks und A. Lion. »Thermo-Oxidative Aging of Elastomers: A Modelling Approach Based on a Finite Strain Theory«. In: Int. J. Plasticity 63 (2014), S. 138–151.
- [49] M. Johlitz. »Zum Alterungsverhalten von Polymeren: Experimentell gestützte, thermo-chemomechanische Modellbildung und numerische Simulation«. Habilitation. Universität der Bundeswehr München, 2015.
- [50] 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* 28.4 (2016), S. 1111–1125.
- [51] M. Johlitz und A. Lion. »Chemo-thermomechanical ageing of elastomers based on multiphase continuum mechanics«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 25.5 (2013), S. 605–624.
- [52] M. Johlitz, J. Retka und A. Lion. "Chemical ageing of elastomers: experiments and modelling". In: Bd. 7. 2011, S. 113–118.
- [53] M. Kaliske und G. Heinrich. »An extended tube-model for rubber elasticity: Statistical-mechanical theory and finite element implementation«. In: *Rubber Chem. Technol.* 72 (1999), S. 602–632.
- [54] A. Kömmling, M. Jaunich und D. Wolff. »Effects of heterogeneous aging in compressed HNBR and EPDM O-ring seals«. In: *Polymer Degradation and Stability* 126 (2016), S. 39–46.
- [55] N. Koprowski-Theiß. »Kompressible, viskoelastische Werkstoffe: Experimente, Modellierung und FE-Umsetzung«. In: Saarbrücker Reihe, Band 25, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Shaker Verlag, Aachen (2011).
- [56] E. Kröner. »Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen«. In: Arch. Rat. Mech. Anal. 4 (1960), S. 273–334.
- [57] E. H. Lee. »Elastic-plastic deformation at finite strain«. In: J. Appl. Mech. 36 (1969), S. 1–6.

- [58] E. H. Lee und D. T. Liu. »Finite-strain elastic-plastic theory with application to plane-wave analysis«. In: J. Appl. Phys. 38(1) (1967), S. 19–27.
- [59] A. Lion. Thermomechanik von Elastomeren. Experimente und Materialtheorie. Berichte des Instituts f
  ür Mechanik der Universit
  ät Kassel (Bericht 1/2000), 2000.
- [60] 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: Int. J. Solids Struct. 51 (2014), S. 729–739.
- [61] A. Lion und M. Johlitz. »On the representation of chemical ageing of rubber in continuum mechanics«. In: *Int. J. Solids Struct.* 49.10 (2012), S. 1227–1240.
- [62] A. Lion und C. Kardelky. »The Payne effect in finite viscoelasticity: constitutive modelling based on fractional derivatives and intrinsic time scales«. In: Int. J. Plasticity 20 (2004), S. 1313–1345.
- [63] I. S. Liu. »Method of Lagrangian multipliers for exploitation of the entropy principle«. In: Arch. Rat. Mech. Anal. 46 (1972), S. 131–148.
- [64] K. Loos, A. B. Aydogdu, A. Lion, M. Johlitz und J. Calipel. »Strain-induced crystallisation in natural rubber: a thermodynamically consistent model of the material behaviour using a multiphase approach«. In: *Continuum Mechanics* and Thermodynamics (2019), S. 1–26.
- [65] S. Lu und K. Pister. »Decomposition of deformation and representation of the free energy function for isotropic thermoelastic solids«. In: Int. J. Solids Struct. 11 (1975), S. 927–934.
- [66] J. Lubliner. »A model of rubber viscoelasticity«. In: Mech. Res. Commun. 12 (1985), S. 93–99.
- [67] M. Mooney. »A theory of large elastic deformation«. In: J. Appl. Phys. 11 (1940), S. 582–592.
- [68] L. Mullins. »Effect of stretching on the properties of rubber«. In: Rubber Chem. Technol 21 (1948), S. 281–300.
- [69] L. Mullins und N. R. Tobin. »Stress softening in rubber vulcanizates Part I: Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of fillerreinforced vulcanized rubber«. In: J. Appl. Polymer Sci. 9 (1965), S. 2993– 3009.
- [70] B. Musil, M. Johlitz und A. Lion. »On the ageing behaviour of NBR: Chemomechanical Experiments, Modelling and Simulation of Tension set«. In: Continuum Mech. Thermodyn. (2018), DOI 10.1007/s00161-018-0728-5.

- [71] B. Musil, M. Böhning, M. Johlitz und A. Lion. »On the inhomogenous chemomechanical ageing behaviour of nitrile rubber: experimental investigations, modelling and parameter identification«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 32.1 (2019), S. 127–146.
- [72] L. Nasdala, M. Kaliske und H. Rothert. Entwicklung von Materialmodellen zur Alterung von Elastomerwerkstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Sauerstoffeinflusses. Mitteilungen des Instituts für Statik und Dynamik der Universität Hannover, Universität Hannover, 2005.
- [73] C Naumann und J Ihlemann. »Chemomechanically coupled finite element simulations of oxidative ageing in elastomeric components«. In: *Constitutive Models* for Rubber 8 (2013), S. 43–49.
- [74] C. Naumann. »Chemisch-mechanisch gekoppelte Modellierung und Simulation oxidativer Alterungsvorgänge in Gummibauteilen«. Diss. 2016.
- [75] R. W. Ogden. »Large deformation isotropic elasticity on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids«. In: Proc. R. Soc. Lond. A 326 (1972), S. 565–584.
- [76] A. R. Payne. »A note on the existence of a yield point in the dynamic modulus of loaded vulcanizates «. In: J. Appl. Polymer Sci. 3 (1960), S. 127.
- [77] A. R. Payne. »The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates«. In: *j. Appl. Polymer Sci.* 6 (1962), S. 57–63.
- [78] D. Perera. »Physical ageing of organic coatings«. In: Prog. Org. Coat. 47 (2003), S. 61–76.
- [79] J. Perez u. a. »Physical ageing of amorphous polymers theoretical analysis and experiments on polymethylmethacrylate«. In: *Die Makromolekulare Chemie* 192 (1991), S. 2141–2161.
- [80] S. Pushpa, P Goonetilleke und N. Billingham. »Diffusion of antioxidants in rubber«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 68.5 (1995), S. 705–716.
- [81] I. Rechenberg. »Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution«. In: Frommann-Holzboog, Stuttgart (1973).
- [82] J. N. Reddy. An Introduction to Nonlinear Finite Elements Analysis. Oxford University Press, 2004.
- [83] R. S. Rivlin. »Large elastic deformation of isotropic materials IV: Further developments of the general theory «. In: *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond A* A241 (1948), S. 379–397.
- [84] S Ronan, M Santoso, T Alshuth, U Giese und R. Schuster. »The impact of chain oxidation on stress relaxation of NR-elastomers and life-time prediction«. In: *Kautschuk Gummi Kunststoff* 62 (2009), S. 182–186.

- [85] F. Röthemeyer und F. Sommer. *Kautschuktechnologie: Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte.* Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013.
- [86] S. Rutherford und D. Do. »Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes«. In: Adsorption 3.4 (1997), S. 283–312.
- [87] P Sae-Oui, P. Freakley und P. Oubridge. »Determination of heat transfer coefficient of rubber to air«. In: *Plastics, rubber and composites* 28.2 (1999), S. 65– 68.
- [88] M. Santoso, Y. N. Torrejon, U. Giese und R. H. Schuster. »Untersuchung Thermischer und Oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren; Verbrauch von P-Phenylendiaminen mit der Chemilumineszenz«. In: Kaut. Gummi Kunstst. 61.6 (2008), S. 306–311.
- [89] G Scheday. »Theorie und Numerik der Parameteridentifikation von Materialmodellen der finiten Elastizität und Inelastizität auf der Grundlage optischer Feldmessmethoden«. Diss. Bericht-Nr. I-11 des Instituts für Mechanik, Lehrstuhl I, Universität Stuttgart, 2003.
- [90] 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), S. 1659–1678.
- [91] A. Schönhals und E. Donth. »Analyse einiger Aspekte der physikalischen Alterung von amorphen Polymeren«. In: *Acta Polym.* 37 (1986), S. 475–480.
- [92] H. P. Schwefel. »Evolution and Optimum Seeking«. In: John Wiley & Sons, New York (1995).
- [93] K. Sedlan. Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen, Experimentelle Untersuchung und Modellbildung. Dissertation, Berichte des Instituts für Mechanik (2/2001), Universität Gesamthochschule Kassel, 2001.
- [94] E. Septanika und L. Ernst. »Application of the network alteration theory for modelling the time-dependent constitutive behaviour of rubbers. Part I. General theory«. In: *Mechanics of Materials* 30 (1998), S. 253–263.
- [95] E. Septanika und L. Ernst. »Application of the network alteration theory for modelling the time-dependent constitutive behaviour of rubbers. Part II. Further evaluation of the general theory and experimental verification«. In: *Mechanics of Materials* 30 (1998), S. 265–273.
- [96] J. Shaw, S. Jones und A. Wineman. »Chemorheological response of elastomers at elevated temperatures: experiments and simulations«. In: J. Mech. Phys. Solids 53 (2005), S. 2758–2793.

- [97] A. Shutov, R. Landgraf und J. Ihlemann. »An explicit solution for implicit time stepping in multiplicative finite strain viscoelasticity«. In: Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg. 265 (2013), S. 213–225.
- [98] J. C. Simo und R. L. Taylor. »Penalty function formulations for incompressible nonlinear elastostatics«. In: Comp. Meth. Appl. Mech. Eng. 35 (1982), S. 107– 118.
- [99] B. C. Smith. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. CRC Press, 2011.
- [100] L. Steinke, U. Veltin, M. Flamm, A. Lion und M. Celina. »Numerical analysis of the heterogeneous ageing of rubber products«. In: *Constitutive Models for Rubber VII*. Hrsg. von S. Jerrams und N. Murphy. Bd. 7. 2011, S. 155–160.
- [101] L. Steinke. Ein Beitrag zur Simulation der thermo-oxidativen Alterung von Elastomeren. VDI-Verlag, 2013.
- [102] L. Struik. »Physical ageing in amorphous glassy polymers«. In: Ann. NY Acad. Sci. 279 (1976), S. 78–85.
- [103] T. Sussman und K. J. Bathe. »A finite element formulation for nonlinear incompressible elastic and inelastic analysis«. In: *Comput. Struct.* 26 (1987), S. 357– 409.
- [104] T. Timm. »Erfahrungen mit der Anwendbarkeit der WLF-Gleichung zur Abschätzung der Relaxation von Elastomeren im langzeitigen Einsatz«. In: Kautschuk Gummi Kunststoffe 26.4 (1973), S. 134–140.
- [105] A. V. Tobolsky. Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren. Berliner Union Stuttgart, 1967.
- [106] A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman und J. H. Dillon. »Stress Relaxation of Natural and Synthetic Rubber Stocks«. In: J. Appl. Phys. 15 (1944), S. 380–395.
- [107] S. Toki, T Fujimaki und M Okuyama. »Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique«. In: *Polymer* 41.14 (2000), S. 5423–5429.
- [108] L. R. G. Treloar. "The elasticity of a network of long-chain molecules. I". In: T. Faraday Soc. 39 (1943), S. 36–41.
- [109] L. R. G. Treloar. "The elasticity of a network of long-chain molecules. II". In: T. Faraday Soc. 39 (1943), S. 241–246.
- [110] L. Treloar. The Physics of Rubber Elasticity. Bd. Third Edition. Clarendon Press Oxford, 1975.
- [111] G. Van Amerongen. »Diffusion in elastomers«. In: Rubber Chemistry and Technology 37.5 (1964), S. 1065–1152.

- [112] G. J. Van Amerongen. "The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility". In: Journal of Applied Physics 17.11 (1946), S. 972–985.
- [113] J. Verdu. Oxydative ageing of polymers. John Wiley & Sons, 2012.
- [114] 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: J. Am. Chem. Soc. 77.14 (1955), S. 3701–3707.
- [115] A. Wineman. »Some comments on the mechanical response of elastomers undergoing scission and healing at elevated temperatures«. In: *Mathematics and Mechanics of Solids* 10 (2005), S. 673–689.
- [116] A. Wineman und J. Min. »Time-dependent scission and cross-linking in an elastomeric cylinder undergoing circular shear and heat conduction«. In: International Journal of Non-Linear Mechanics 38 (2003), S. 969–983.
- [117] A. Wineman und J. Shaw. »Combined deformation- and temperature-induced scission in a rubber cylinder in torsion«. In: International Journal of Non-linear Mechanics 42 (2007), S. 330–335.
- [118] J Wise, K. Gillen und R. Clough. »Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles «. In: *Polymer* 38.8 (1997), S. 1929–1944.
- [119] P. Wriggers. *Nichtlineare Finite-Elemente-Methoden*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [120] O. H. Yeoh und P. D. Flemming. »A new attempt to reconcile the statistical and phenomenological theories of rubber elasticity«. In: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 35 (1997), S. 1919–1931.
- [121] O. C. Zienkiewicz und R. L. Taylor. The Finite Element Method. 4. Aufl. Bd. 1. McGraw-Hill Book Company, New York-London, 1967.