

**Beitrag zur kontinuumsmechanischen Modellierung des
Glasübergangs und der daraus resultierenden physikalischen
Alterung**

M. Sc. Christoph Mittermeier

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

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Prüfungskommission:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Helmut Rapp
Erstgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Lion
Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr. habil. Andrei Constantinescu

Die Dissertation wurde am 12.05.2017 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 17.05.2017 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 20.10.2017 statt.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des DFG-Projekts „Kontinuumsmechanische Modellierung der physikalischen Alterung von Polymerschichten im Glasübergangsbereich“ GZ: LI 696/12-1 am Institut für Mechanik der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität der Bundeswehr München.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Alexander Lion, für sein Vertrauen und die Freiheiten die er mir bei meinen Forschungen gab. Dabei nahm er sich trotz seines überquellenden Terminkalenders stets die Zeit für fachliche Diskussionen, woraus ich immer Inspiration für neue Ideen schöpfen konnte. Ohne seine Vorarbeiten zum Glasübergang wäre diese Arbeit in der Form nicht möglich gewesen.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Professor Andrei Constantinescu für die Übernahme des Zweitgutachtens und bei Herrn Professor Helmut Rapp für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei Herrn Professor Wulff Possart bedanke ich mich sehr herzlich für die Starthilfe bei der Probenherstellung und für die freundliche und geduldige Beantwortung der Fragen, die über meinen rein phänomenologischen Tellerrand hinausgingen.

Des weiteren möchte ich mich bei Herrn Privatdozent Michael Johlitz ganz besonders bedanken. So erstellte er in Zusammenarbeit mit meinem Doktorvater den oben genannten Antrag. Zudem stand durch seine Anstrengungen, die weit über das übliche Maß hinausgingen, jegliche gewünschte Laborausstattung zur Verfügung die der Markt bot. Des weiteren sorgte er für eine gleichmäßige Verteilung der Lehrtätigkeiten im Kollegenkreis und für vielfältige Möglichkeiten des wissenschaftlichen Austausches weit über die Institutsgrenzen hinaus.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch den Kolleginnen und Kollegen am Institut. Ohne einzelne Namen zu erwähnen (es wären zu viele) war es mir eine große Ehre mit euch während meiner Promotion zusammenzuarbeiten. Vielen Dank für die unzähligen fachlichen Diskussionen, für das Gegenlesen dieser Arbeit sowie für die Unterstützung bei Messungen und bei administrativen Tätigkeiten. Dabei sei auch ein besonderer Dank an die Studentinnen und Studenten gerichtet, die mich während meiner Promotion mit ihren Abschlussarbeiten und hilfswissenschaftlichen Tätigkeiten unterstützten.

Nicht vergessen möchte ich die Mitbürgerinnen und Mitbürger. Letzten Endes ist es deren Hände Arbeit, die meine Arbeit finanzierten, vielen Dank dafür. In den Zusammenhang möchte ich auch dem Gremium der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken, das den oben genannten Antrag genehmigte und damit meiner Forschung attestierte, dass diese dem Allgemeinwohl dient.

Zuletzt möchte ich einen sehr herzlichen Dank an mein privates Umfeld richten. Danke für eure moralische Unterstützung, für das Verständnis wenn ich mal wieder keine Zeit hatte und für den bedingungslosen Rückhalt auf den ich mich verlassen konnte. All das behalte ich in guter Erinnerung.

München, im Mai 2017

Christoph Mittermeier

Zusammenfassung

Amorphe Polymere, eine Unterart der Kunststoffe, stellen einen festen Anteil der industriell genutzten Werkstoffpalette dar. Bei der bedarfsgerechten Auslegung von technischen Produkten aus diesem Werkstoff ist, neben chemischer Fragestellungen, besonders dessen viskoelastisches Verhalten zu berücksichtigen. So bestehen dessen thermomechanische und kalorische Zustandsänderungen, die durch mechanische oder thermische Anregungen verursacht werden, aus einem unverzüglichen und einem verzögerten Anteil.

In dieser Arbeit wird ein ausführlicher Überblick über bestehende Experimente und Modellansätze bezüglich dieses Verhaltens gegeben. Dieser zeigt, dass die einfachen Anfangswertprobleme der linearen Viskoelastizität nicht in der Lage sind, das reale Verhalten vollständig darzustellen. Grund dafür ist die physikalische Alterung bzw. die verzögerte Rückbildung des strukturellen Nichtgleichgewichts, das während der isobaren Abkühlung durch den Glasübergangsbereich entsteht. Dabei deuten die bestehenden Experimente darauf hin, dass der Glasübergang selbst eine unverzügliche und die physikalische Alterung die dazugehörige verzögerte Zustandsänderung darstellt. Dazu passen die allgemeinen Zustandsgleichungen, die in der Arbeit auf Basis der rationalen Thermodynamik unter Berücksichtigung des volumetrisch-isochoren Splits der Spannungsleistung formal durchgängig hergeleitet werden. Diese Zustandsgleichungen beinhalten neben inneren isochoren Variablen auch innere volumetrische und kalorische Variablen, mit denen die nichtlinear viskoelastischen Zusammenhänge des Glasübergangs dargestellt werden können. Dadurch zeigt sich, dass der Glasübergang nicht nur durch isobare, sondern auch durch isochore, isotherme und adiabate Zustandsänderungen angeregt werden kann, was wiederum die im Überblick behandelten Experimente bestätigen. Der Überblick beinhaltet auch die Theorie des freien Volumens, aus der sich der nichtlineare Zusammenhang zwischen dem strukturellen Zustand und der Viskosität ergibt. Anhand dieses Zusammenhangs kann der Glasübergang und die darauf folgende physikalische Alterung erklärt werden. Dabei zeigt sich, dass die Theorie des freien Volumens äquivalent zur Theorie der fiktiven Temperatur ist.

Im Anschluss an die Übersicht werden experimentelle Ergebnisse dargestellt, die an einem exemplarischen Polyurethan durch dilatorische, kalorische und mechanische Versuche ermittelt wurden. Diese Ergebnisse werden hinsichtlich des thermomechanischen und kalorischen Zusammenspiels der Zustandsgrößen sowie des Einflusses des freien Volumens auf die isochore Viskosität analysiert.

Daraufhin wird ein passender Ansatz für die Energiedichte diskutiert, aus dem die speziellen Zustandsgleichungen hergeleitet werden. Nach der Anpassung an die experimentellen Ergebnisse werden diese Zustandsgleichungen an weiteren Ergebnissen validiert.

Die Arbeit schließt mit einem Überblick über die erforschten Zusammenhänge und gibt darauf aufbauend einen Ausblick auf zukünftige Forschungsziele.

Abstract

Glassy polymers, a subspecies of the synthetics, are widely used in industrial applications. In the design process of products made from this material in addition to regarding its chemical properties it is particularly important to consider the material's viscoelastic behaviour. This behaviour leads to an instantaneous and a delayed answer in thermo-mechanical and caloric changes of state.

In this work, an elaborate overview over the existing experiments and modelling approaches regarding this behaviour is given. The overview shows that an initial value problem is not able to reproduce the real characteristics of the material completely. This is caused by the physical ageing respectively the delayed degeneration of the structural non-equilibrium state which arises during isobaric cooling through the glass transition. Existing experiments indicate that the glass transition itself represents the instantaneous behaviour and physical ageing the corresponding delayed behaviour. This interpretation correlates with the general state equations which are formally derived in this work based on rational thermodynamics. In the derivation, also the volumetric-isochoric split of the stress power is considered. Thus, the state equations include isochoric, volumetric and caloric inner variables which can describe the non-linear viscoelastic relations of the glass transition. This leads to the assumption that the glass transition can also be excited by isochoric, isothermic and adiabatic changes of state. Existing experiments which are discussed in the overview prove this assumption. The well known theory of the free volume which leads to the non-linear relation between the structural state and the viscosity is also revisited in the overview. Based on this relation, the glass transition and the subsequent physical ageing can be explained. This explanation also shows that the theory of the free volume is equivalent to the theory of the fictive temperature.

The overview is followed by the report about the experimental results which are produced by dilatoric, caloric and mechanical experiments on an exemplary polyurethan. The evaluation of these results considers the thermomechanical and caloric interaction of the state variables and the influence of the free volume on the isochoric viscosity.

Afterwards a suitable approach for the energy-density is discussed as the base for the derivation of the particular state equations. After the adjustment of these equations on experimental data the equations are validated by further experiments.

In conclusion, an overview about the explored relations is given which motivates the outlook to prospective research objectives.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Technik	2
1.3	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	4
2	Grundlagen	6
2.1	Kinematik	6
2.1.1	Grundlegende Definitionen und Betrachtungsweisen	6
2.1.2	Beschreibung der Deformation und nachfolgender Zusammenhänge	10
2.1.3	Geschwindigkeitsgradient und Zeitableitung des Verzerrungstensors	15
2.2	Bilanzgleichungen	16
2.2.1	Tensoranalysis und ihre Interpretation	16
2.2.2	Allgemeine Bilanzgleichung des geschlossenen Systems	17
2.2.3	Erhaltungsgleichungen der Mechanik	20
2.2.4	Bilanzgleichungen der Thermodynamik	21
2.3	Materialtheorie der Thermomechanik mit inneren Variablen	26
2.3.1	Vorgaben für die Zustandsgleichungen	27
2.3.2	Gibbssche Fundamentalgleichung	30
2.3.3	Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Potentialen und Zustandsgrößen	33
2.3.4	Lösungsstruktur für die thermomechanisch-kalorische Problem- stellung	36
3	Materialverhalten amorpher Polymere	44
3.1	Viskoelastizität im Zeitbereich	44
3.1.1	Relaxation und Retardation bei kleinen Deformationen	46
3.1.2	Diskretes Relaxationsspektrum	48
3.1.3	Nichtlineare Viskoelastizität bei kleinen Deformationen	49
3.2	Viskoelastizität im Frequenzbereich	50
3.2.1	Thermo-rheologisch einfaches Material	53
3.3	Theorie des freien Volumens	54
3.3.1	Physikalische Alterung, eine Folge des Glasübergangs	57
3.3.2	Isobares Wärmeausdehnungsverhalten unterhalb des Glasübergangs	58

3.3.3	Isobares Ausdehnungsverhalten bei Temperaturen weit unterhalb des Glasübergangsbereichs	60
3.4	Zusammenhang zwischen dem Glasübergang und den Zustandsgrößen . .	61
3.4.1	Thermomechanische Zusammenhänge bei volumetrischen Deformationen	62
3.4.2	Thermomechanisches und kalorisches Zusammenspiel bei volumetrischen Deformationen	63
3.4.3	Kalorische Zusammenhänge bei isochoren Deformationen	70
3.4.4	Einfluss des Glasübergangs auf das Deformationsverhalten im Frequenzbereich	72
3.4.5	Einfluss des Glasübergangs auf das Deformationsverhalten im Zeitbereich	75
3.4.6	Einfluss des freien Volumens auf den isochoren Anteil der Deformation	78
3.4.7	Das Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip	81
3.4.8	Einfluss der mechanischen Beanspruchung auf das freie Volumen .	82
3.5	Bedeutung des Glasübergangs in der Anwendung von Polymeren	87
3.6	Modelle zur Beschreibung des Glasübergangs und der physikalischen Alterung	88
3.6.1	Vom freien Volumen zur WLF-Gleichung	89
3.6.2	Angell-Graph und Zusammenhang zwischen Arrhenius-, VFT- und WLF-Gleichung	93
3.6.3	Erweiterung der WLF-Gleichung	98
3.6.4	Äquivalenz zwischen spezifischem Volumen und fiktiver Temperatur oder zwischen KAHR- und TNM-Modell	100

4 Versuche 104

4.1	Details zur Versuchsdurchführung	105
4.2	Probenmaterial und dessen Herstellung	107
4.3	Dilatorische Versuche	108
4.3.1	Einfluss der Kühlraten	110
4.3.2	Einfluss der Alterung	113
4.4	Kalorische Versuche	116
4.4.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	116
4.4.2	Einfluss der Kühlraten	120
4.4.3	Einfluss der Alterung	120
4.5	Analyse der Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der dilatorischen und kalorischen Versuche	123
4.6	Mechanische Versuche	125
4.6.1	Statische Torsionsversuche	126
4.6.2	Einfluss der Alterung auf die isochore Viskosität	127

5	Materialmodell	132
5.1	Ansatz für die hybride Energie	132
5.2	Spezielle Zustandsgleichungen	133
5.2.1	Auswertung hinsichtlich volumetrischer Deformation	133
5.2.2	Anpassung und Beispielrechnungen anhand der TMA- und DSC- Ergebnisse	136
5.2.3	Auswertung hinsichtlich isochorer Deformation	140
5.2.4	Modellierung der Korrelation zwischen dem freien Volumen und der isochoren Viskosität	143
6	Fazit und Ausblick	144
	Abbildungsverzeichnis	146
	Literaturverzeichnis	150

Nomenklatur

Tensoren und deren Operationen

a	Tensor nullter Stufe bzw. Skalar
\vec{a}	Tensor erste Stufe bzw. Vektor $a_i \vec{e}_i$
\mathbf{A}	Tensor zweiter Stufe $A_{ij}(\vec{e}_i \otimes \vec{e}_j)$
$\vec{a} \times \vec{b}$	Kreuzprodukt zweier Vektoren
$\vec{a} \vec{b}$	Skalarprodukt zweier Vektoren $\vec{a} \vec{b} = a_i b_i = \sum_{i=1}^3 a_i b_i$
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$	Skalarprodukt zweier Tensoren zweiter Stufe $\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_{ij} B_{ij} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 A_{ij} B_{ij}$
$\mathbf{A} \vec{b}$	lineare Abbildung zwischen Tensor zweiter Stufe und Vektor $\mathbf{A} \vec{b} = A_{ij} b_j = \sum_{j=1}^3 A_{ij} b_j$
$\mathbf{A} \mathbf{B}$	Tensorprodukt $\mathbf{A} \mathbf{B} = A_{ij} B_{jk}(\vec{e}_i \otimes \vec{e}_k)$

Unterscheidung der Konfigurationen

$(\cdot)_R, (\cdot)$	Größe der Referenz- und der Momentankonfiguration
$\vec{X}; \vec{x}$	Ortsvektor der materiellen Punkte in der Referenz- und Momentankonfiguration
$d\vec{X}; d\vec{x}$	differentielles Linienelement der Referenz- und Momentankonfiguration

kinematische Größen

t	Zeit
ω	Kreisfrequenz
γ	Verdrehwinkel
\vec{u}	Verschiebungsvektor
$\vec{\chi}$	Bewegungsfunktion
\mathbf{F}	Deformationsgradient
$\dot{\mathbf{F}}$	Rate des Deformationsgradienten
$\bar{\mathbf{F}}$	volumetrischer Anteil des Deformationsgradienten
$\hat{\mathbf{F}}$	isochorer Anteil des Deformationsgradienten
J	Determinante des Deformationsgradienten
\vec{e}_i	Einheitsvektor
\mathbf{I}	Einheitstensor
\mathbf{H}	Verschiebungsgradient
\mathbf{R}	Rotationstensor

\mathbf{V}	linker Cauchy-Strecktensor
\mathbf{U}	rechter Cauchy-Strecktensor
\mathbf{C}	rechter Cauchy-Green-Deformationstensor
$\hat{\mathbf{C}}$	isochorer Anteil des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors
\vec{N}_{Ri}	Haupttrichtungsvektoren ($i = 1, 2, 3$) der Referenzkonfiguration
$\vec{n}_R; \vec{n}$	Richtungsvektor
λ_i	Eigenwerte bzw. Hauptstreckungen des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors
$I_{\hat{\mathbf{C}}}$	erste,
$II_{\hat{\mathbf{C}}}$	zweite und
$III_{\hat{\mathbf{C}}}$	dritte Invariante des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors
\mathbf{E}	Green-Lagrange-Verzerrungstensor
$\dot{\mathbf{E}}$	Rate des Green-Lagrange-Verzerrungstensors
$\hat{\mathbf{E}}_{in_j}$	innere isochore Variablen in Form des Green-Lagrange-Verzerrungstensors
E^v	volumetrischer Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors
\dot{E}^v	Rate des volumetrischen Anteils des Green-Lagrange-Verzerrungstensors
$E_{in_j}^v$	innere volumetrische Variable
$\hat{\mathbf{E}}$	isochorer Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors
ϵ	linearisierter Green-Lagrange-Verzerrungstensor
ϵ^v	volumetrischer Anteil des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors
$\epsilon_{in_j}^v$	lineare innere volumetrische Variable
$\hat{\epsilon}$	isochorer Anteil des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensor
ν	Querkontraktionszahl
$\hat{\epsilon}_{in_j}$	innere isochore Variablen in Form des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors
$d\vec{A}_R; d\vec{A}$	differentielles, gerichtetes Flächenelement
$dV_R; dV$	differentielles Volumenelement
$\vec{v}_R; \vec{v}$	Geschwindigkeitsvektor des materiellen Punktes
$\dot{\vec{v}}$	Beschleunigungsvektor des materiellen Punktes in der Momentankonfiguration
\mathbf{L}	Geschwindigkeitsgradient der Momentankonfiguration
\mathbf{D}	Verzerrungsgeschwindigkeitstensor der Momentankonfiguration
\mathbf{W}	Wirbeltensor der Momentankonfiguration

mechanische, thermomechanische und kalorische Größen

Φ	allgemeine physikalische Größe
$\varphi_R; \varphi$	allgemeine a priori intensive Größe
$\phi_R; \phi$	allgemeine a priori extensive Größe
ϕ_m	massenspezifische Größe

m	Masse
dm	differentielle Masse
$\rho_R; \rho$	Dichte
$p_R; p$	Druck
\mathbf{T}	Cauchy-Spannungstensor
\mathbf{T}_R	1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor
$\tilde{\mathbf{T}}_R$	2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor
$\boldsymbol{\sigma}$	linearisierter Spannungstensor
$\hat{\mathbf{T}}$	Spannungsdeviator
$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$	linearisierter Spannungsdeviator
$\vec{k}_R; \vec{k}$	massenspezifisches Kraftfeld
$\vec{q}_R; \vec{q}$	flächenspezifischer Wärmestromvektor
\dot{r}	von außen in das Kontrollvolumen eingebrachte Wärmerate
θ	Temperatur
θ_0	Referenztemperatur
$\theta_{in,j}$	innere Temperatur
s	Entropie
\dot{s}	Entropierate
$\dot{\gamma}$	Entropieproduktion
e	innere Energie
\dot{e}	Rate der inneren Energie
η_{v_j}	volumetrische Viskosität
$\eta_{\hat{\mathbf{E}}_j}; \eta_{\hat{\epsilon}_j}$	isochore Viskosität
η_{θ_j}	thermische Viskosität
e	innere Energie
h	Enthalpie
f	Helmholtz-Energie
g	Gibbs-Energie
f^h	hybride Energie

Materialkonstanten

K	Kompressionsmodul
κ	Kompressibilität
K'	Kompressionsspeichermodul
K''	Kompressionsverlustmodul
G	Schubmodul, isochore Steifigkeit
G'	Schubspeichermodul
G''	Schubverlustmodul
M'	Longitudinalmodul
τ	Relaxationszeit
λ	Wärmeleitfähigkeit
α	Wärmeausdehnungskoeffizient

Faktoren und Größen des Modells

a	Verschiebefaktor
C_{Arr}	Konstante der Arrhenius-Gleichung
C_{VFT}	Konstante der VFT-Gleichung
θ_{VFT}	Referenztemperatur der VFT-Gleichung
$C_{WLF1}; C_{WLF2}$	Konstanten der WLF-Gleichung
θ_{WLF}	Referenztemperatur der WLF-Gleichung
v_f	freies Volumen
v_k	Kristallvolumen
v_{eq}	Gleichgewichtsvolumen
θ_{KA}	Kauzmannntemperatur
II	Prigogine-Defay-Quotient

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die umgangssprachlich schlicht als Plastik bezeichneten Thermoplaste und Duromere gleichen sich darin, dass ihre molekulare Struktur teilweise oder vollständig amorph ist. Wie die Begrifflichkeit amorph oder dessen Übersetzung „ohne Gestalt“ andeutet, liegen die langen Moleküle bzw. Makromoleküle dieser Polymere, im Gegensatz zum Kristall, in ungeordneter Form vor. Werkstoffe, die diesen molekularen Aufbau zeigen, werden als Gläser bezeichnet, woraus sich auch der Begriff glasartiges Polymer ableitet. Aufgrund der glasartigen Struktur ergibt sich auf der Makroebene im Vergleich zu kristallinen Materialien ein verändertes Materialverhalten. Dieses ist schon bei moderaten Deformationen nicht mehr rein elastisch, sondern viskoelastisch. So führt ein Sprung im Zeitverlauf einer Zustandsgröße zu einem thermodynamischen Nichtgleichgewicht, das sich im weiteren Zeitverlauf asymptotisch an das entsprechende Gleichgewicht annähert. Da die durch den Sprung eingebrachte Energie durch den dämpfenden Charakter des viskosen Anteils in Wärme umgewandelt wird, ist das beschriebene Verhalten dissipativ.

Der Laie bemerkt diese Eigenschaft kaum, dabei sind glasartige Polymere seit ersten Anwendungen Mitte des 18. Jahrhunderts im Alltag allgegenwärtig. So werden diese z.B. als chemische, thermische und mechanische „Systemgrenzen“ in Form von Verpackungen, Lackschichten, Verkleidungen und Bekleidung verwendet. Glasartige Polymere können aber auch als klassischer Konstruktionswerkstoff zur Übertragung von Schubspannungen in Klebefugen und Faserverbundwerkstoffen, von Zugspannungen in Seilen, Gurten und Stoffbahnen oder von Druckspannungen in gedrunen Bauteilen eingesetzt werden.

Selbst wenn chemische Einflüsse vernachlässigt werden, ist die Auslegung solcher Anwendungen aufgrund der viskoelastischen Werkstoffeigenschaften relativ kompliziert. Der Weg über die elastischen Ansätze, die sich bei kristallinen Metallen bewährt haben, führt hier zwangsläufig zu hohen Sicherheitsbeiwerten und damit zu einer unwirtschaftlichen Konstruktion. Bessere Voraussagen können mit Modellen getroffen werden, die das viskoelastische bzw. geschichtsabhängige Verhalten mit Integral- oder Differentialgleichungen darstellen. Die in diesen Gleichungen enthaltenen Parameter bzw. die viskoelastischen Materialkonstanten sind die Steifigkeiten und Viskositäten, die neben der Gleichgewichtssteifigkeit und den zeitabhängigen Anregungen den zeitlichen Verlauf der viskoelastischen Zustandsänderung festlegen. Bei den einfachsten Modellansätzen hängen die Viskositäten von der Temperatur ab, während die Steifigkeiten unabhängig von den Zustandsgrößen sind. Dadurch kann das reale Verhalten über relativ kurze Zeiträume gut

beschrieben werden, bei längeren Zeiträumen ergeben sich jedoch wieder Abweichungen, die sich folgendermaßen erklären: Wie der Name bereits vermuten lässt, entstehen oder verändern sich die thermomechanischen und kalorischen Werkstoffeigenschaften eines amorphen oder glasartigen Polymers beim Abkühlen durch den sogenannten Glasübergang. Dessen molekulare Ursachen können auch nach über einhundertjähriger Forschung nicht genau benannt werden. Anerkannt ist aber, dass während des Glasübergangs ein „verspannter“ Nichtgleichgewichtszustand entsteht. Dieser ist verantwortlich für das viskoelastische Verhalten, wobei er letztendlich selbst nichts anderes als eine viskoelastische Zustandsänderung darstellt. Deshalb wird der Abbau des Nichtgleichgewichtszustands unterhalb des Glasübergangs bzw. seine physikalische Alterung als Relaxation zweiter Ordnung bezeichnet. Genau darin liegt die Schwierigkeit der Auslegung. Zum einen verändern sich die primären viskoelastischen Werkstoffeigenschaften durch den Abbau des „sekundären“ Nichtgleichgewichts, zum anderen kann aber auch das „sekundäre“ Nichtgleichgewicht selbst durch entsprechend ausgeprägte Anregungen beeinflusst werden.

1.2 Stand der Technik

Bei anorganischen Gläsern ist die Relaxation zweiter Ordnung schon sehr lange bekannt. In diesem Zusammenhang wird häufig das Beispiel erwähnt, dass das Fließen von Glas der Grund dafür sei, dass alte Kirchengläser unten dicker als oben seien. Der Grund dieses Fließens ist aber die Eigengewichtskraft und nicht das im Glasübergang entstandene strukturelle Nichtgleichgewicht. Deshalb ist dieses Fließen im Sinne der obigen Klassifizierung einer Relaxation erster Ordnung zuzuordnen. Zu dem Beispiel sei noch erwähnt, dass die Zeitskala dieses Fließens viel größer ist als das Alter der Kirchenfenster. Deshalb kann vermutet werden, dass der Dickenunterschied auf alte Produktionsverfahren zurückzuführen ist, zumal es verbaute Kirchengläser gibt, die oben dicker als unten sind [134].

Tool erkannte Mitte der 1940er Jahre mithilfe von Eigenspannungsuntersuchungen unterhalb des Glasübergangsbereichs, dass der aktuelle Nichtgleichgewichtszustand nicht nur das treibende Potential der Relaxation zweiter Ordnung darstellt, sondern auch deren Geschwindigkeit über die Viskosität beeinflusst [118]. In der gleichen Veröffentlichung stellte er dazu auch ein Modell vor, das auf der sogenannten fiktiven Temperatur basiert und die experimentellen Ergebnisse qualitativ darstellen kann.

Einen Bezug von Tool auf die klassische Nichtgleichgewichtsthermodynamik, hierzu sei das bereits damals etablierte Standardbuch von De Donders genannt [26], sucht man jedoch vergebens. Dies ist überraschend, da Tools Modell im Einklang mit der Nichtgleichgewichtsthermodynamik des Glasübergangs steht, welche in theoretischen Arbeiten z.B. von Kauzmann [52], Prigogine [90], Davies und Jones [25] sowie von Gibbs und DiMarzio [37] in den 1940er und 1950er Jahren untersucht wurden. Die Details aus diesen Veröffentlichungen werden in dieser Arbeit an mehreren Stellen erwähnt, obwohl sich diese Arbeit auf die von Trusdell [123] in den 1960er Jahren eingeführte rationale

Thermodynamik bezieht. Diese wurde von Coleman und Noll [19] sowie von Coleman und Gurtin [18] in der Art weiterentwickelt, dass auch der viskoelastische Charakter des Glasübergangs beschrieben werden kann.

In den 1970er Jahren wurde Tools Modell von Narayanaswamy [83] und Moynihan et al. [82] erweitert, weshalb sich der Begriff TNM-Modell eingebürgert hat. Die Details dazu sind im Unterkapitel 3.6.4 dieser Arbeit beschrieben. Im gleichen Unterkapitel wird auch das sogenannte KAHR-Modell genauer betrachtet. Dieses wurde von Kovacs et al. ebenfalls in den 1970er Jahren mithilfe der Theorie des freien Volumens hergeleitet [56]. Als Basis diente dabei die klassische Nichtgleichgewichtsthermodynamik. Dadurch ergibt sich zwangsläufig der Zusammenhang zwischen der thermomechanischen und der kalorischen Seite. Dies gilt auch für Modelle, die anhand der rationalen Thermodynamik hergeleitet wurden. Exemplarisch seien hier die Arbeiten von Lustig und Caruthers [67], Cunat [23] und Lion [62] genannt.

Der Dreh- und Angelpunkt aller Modelle, die den Glasübergang beschreiben, ist die Materialfunktion der Viskosität, die die Geschwindigkeit der Relaxation bemisst. Dafür wird häufig die WLF-Gleichung benutzt [131]. Diese kann jedoch die Relaxation zweiter Ordnung nur oberhalb des Glasübergangsbereichs richtig beschreiben, was durch deren ausschließliche Temperaturabhängigkeit begründet ist. Unterhalb des Glasübergangsbereichs muss der von Tool beschriebene Einfluss des Nichtgleichgewichts auf die Viskosität berücksichtigt werden. Doolittle bestätigte diesen Zusammenhang durch Untersuchungen an Alkanen, die den Grundstein der Theorie des freien Volumens darstellen [28]. Dass die WLF-Gleichung unter einschränkenden Annahmen aus der Theorie des freien Volumens hergeleitet werden kann und weitere Zusammenhänge sind Inhalte des Unterkapitels 3.6.

In der Literatur sind auch Anwendungen der Modelle zu finden. So identifizierte und validierte Greiner die Parameter des KAHR-Modells an Volumenverläufen, die er experimentell durch unterschiedliche Temperaturverläufe ober- und unterhalb des Glasübergangsbereichs an amorphen Polymeren ermittelte [41]. Auch Weyer nutzte amorphe Polymere für frequenzabhängige Wärmekapazitätsmessungen im Glasübergangsbereich. Die daraus resultierenden Ergebnisse konnte er mithilfe des TNM-Modells reproduzieren [129].

Bei der industriellen Auslegung von Polymerbauteilen wird die Relaxation zweiter Ordnung meist nur unvollständig durch die WLF-Gleichung berücksichtigt, wie aus den Standardlehrbüchern [110] und [32] hervorgeht. Die erweiterten Fähigkeiten des TNM-Modells und des KAHR-Modells konnten aber bereits an industriellen Problemstellungen gezeigt werden [109] und [40]. Dass das TNM-Modell in jüngerer Zeit in gängige FE-Programme fest implementiert wurde, kann als Indiz für das Interesse der Industrie an diesen Modellen gewertet werden [1].

Sowohl in der Forschung als auch in der Industrie werden die Modelle der Relaxation zweiter Ordnung meist unter isobaren Randbedingungen auf thermomechanischer oder kalorischer Seite an Messungen angepasst. Dadurch ist der Lösungsraum nachfolgender Simulationen eng begrenzt. Zudem können überlagerte und eventuell sogar gekoppelte

Effekte nicht berechnet werden. Die theoretisch möglichen Zusammenhänge und Kopplungen wurden bisher nur experimentell untersucht. So zeigt der Vergleich zwischen Roes und Millmans kalorischen und Greiners dilatorischen Messungen [101] und [41], dass bei Polystyrol die Auswirkung der physikalischen Alterung unter isobaren und isothermen Bedingungen auf der kalorischen Seite ca. zehnmals schneller stagnieren als auf der thermomechanischen Seite. Hinsichtlich des thermomechanischen und kalorischen Zusammenspiels liegen also entweder zwei unterschiedliche Relaxationsspektren vor oder die Auswirkung des einen Relaxationsspektrums sind unterschiedlich gewichtet. Dass die volumetrische und isochore Deformation jeweils einem eigenen Relaxationsspektrum unterliegen, zeigt die von Tschoegel publizierte Übersicht [124] und wird in Unterkapitel 3.4.4 detaillierter behandelt. Naumann und Stommel konnten in [84] zeigen, dass die beiden Symptome der physikalischen Alterung, nämlich die isotherme Volumenrelaxation und die Veränderungen der isochoren Viskoelastizität, korrelieren. Dazu passt, dass Roe und Millman in ihrer Arbeit [101], neben der bereits erwähnten schnell erreichten Stagnation der alterungsbedingten Veränderung auf der kalorischen Seite, eine wesentlich länger anhaltende Veränderung bei der isochoren Viskoelastizität feststellen konnten. Da diese länger anhaltende Veränderung auch in den bereits erwähnten dilatorischen Messungen bzw. Volumenausdehnungsmessungen von Greiner [41] auftritt, scheint sich hier die von Naumann und Stommel ermittelte Korrelation zu bestätigen.

Die Ausführungen in Unterkapitel 3.4 zeigen, dass der Glasübergang nicht nur bei isobaren, sondern auch bei isothermen, isochoren und adiabaten Zustandsänderungen auftritt. Dadurch wird klar, dass die Relaxation zweiter Ordnung nicht nur durch die Temperatur beeinflusst wird. So könnte bei einer allgemeinen mechanischen Beanspruchung nicht nur die Auswirkung der physikalischen Alterung sichtbar werden, sondern diese auch umgekehrt durch die Beanspruchung beeinflusst werden. Wie in Unterkapitel 3.4.8 dargestellt, ist der experimentelle Aufwand für entsprechende Versuche immens, weshalb nur wenige Ergebnisse existieren. Dies scheint auch der Grund dafür zu sein, dass sich bisher keine anerkannte Theorie zu diesem Zusammenhang entwickelt hat und kein entsprechendes Modell existiert.

1.3 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Präzisierung der thermomechanischen und kalorischen Zusammenhänge während der Durchschreitung des polymeren Glasübergangs und bei der nachfolgenden physikalischen Alterung. Dadurch soll ermittelt werden, ob und welche Kopplungen die Weiterentwicklung eines bereits vorhandenen Materialmodells darstellen muss.

Dazu werden im zweiten Kapitel die Grundlagen in Kontinuumsmechanik, Thermodynamik und Materialtheorie wiederholt. Darauf aufbauend werden unter Berücksichtigung der allgemeinen und vollständig gekoppelten Zustandfunktionale und des volumetrisch-isochoren Splits der Spannungsleistung die gibbssche Fundamentalgleichung sowie die

inneren Variablen auf Basis der rationalen Thermodynamik hergeleitet. Neben der daraus resultierenden inneren Energie werden noch weitere thermodynamische Potentiale, die allgemeinen Zustandsgleichungen und die allgemeine Lösungsstrategie für thermomechanisch kalorisch gekoppelte Problemstellungen des kompressiblen, isotropen, viskoelastischen Festkörpers hergeleitet.

Zu Beginn des dritten Kapitels werden die Grundlagen des polymeren Materialverhaltens wiederholt sowie die Theorie des freien Volumens erläutert. Anschließend werden die thermomechanischen und kalorischen Zusammenhänge, anhand von Experimenten aus der Literatur und kurzen Herleitungen, dargestellt. Dabei ergeben sich immer wieder Indizien für die Theorie des freien Volumens. Zudem zeigt sich bei der Betrachtung der gängigen Modelle der bereits beschriebene fundamentale Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem freien Volumen.

Im vierten Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse gezeigt, die mit kommerziellen Standardapparaten an einem glasartigen Polyurethan ermittelt wurden. Trotz der Einschränkung auf das Normaldruckniveau (andere isobare Druckniveaus erfordern wesentlich aufwändigere Apparate, die den kommerziellen Standard überschreiten) können in der Auswertung der Ergebnisse einige Zusammenhänge präzisiert werden.

Dies setzt sich im vierten Kapitel fort. In diesem wird ein Materialmodell auf Basis der zuvor hergeleiteten allgemeinen Zustandsgleichungen entwickelt. Dabei zeigt sich, wie das Zusammenspiel der Zustandsgleichungen die experimentell ermittelten Zusammenhänge darstellt. Das Modell wird an einzelnen experimentellen Ergebnissen angepasst und an anderen validiert.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die grundlegenden kontinuumsmechanischen und thermodynamischen Gleichungen behandelt, die notwendig sind, um den zeitabhängigen mechanischen und thermodynamischen Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtszustand eines Festkörpers zu beschreiben. An entscheidenden Stellen wird auch auf deren Herleitung eingegangen. Die vollständigen Herleitungen und Beweise zu den Ausführungen können aus den Lehrbüchern [45],[42] und [123] entnommen werden.

2.1 Kinematik

Im Allgemeinen setzt sich die Bewegung eines Kontinuums aus translatorischer und rotatorischer Starrkörperbewegung sowie aus volumetrischen und isochoren Deformationen zusammen. Während sich erstere nur auf den Impuls bzw. die kinetische Energie des Kontinuums auswirkt, beeinflussen Deformationen die allgemeine Energiebilanz bzw. das thermodynamische Gleichgewicht des Kontinuums. Dieses Kapitel beschreibt, wie die Bewegungen mathematisch erfasst, unterteilt und dadurch den im folgenden Kapitel behandelten Bilanzgleichungen zugänglich gemacht werden. Detaillierte Angaben zu den Gleichungen sind z.B. im Lehrbuch [45] zu finden. Die Handhabung der Kinematik in den Lösungsverfahren der nichtlinearen Finiten Elemente Methode wird z.B. in den Lehrbüchern [21],[22] und [132] beschrieben.

2.1.1 Grundlegende Definitionen und Betrachtungsweisen

Zur mathematischen Beschreibung der Bewegungen des Kontinuums im euklidischen Raum werden Konfigurationen definiert. Eine Konfiguration weist jedem infinitesimal kleinen, sogenannten materiellen, Punkt des Kontinuums einen Ortsvektor oder eine Lage zu. Der Ursprung des Ortsvektors entspricht dem Ursprung eines zu definierenden raumfesten Koordinatensystems. Wie in Abb. 2.1 dargestellt, beschreibt die Bewegungsfunktion $\vec{\chi}(\vec{X}, t)$ die Koordinaten der Ortsvektoren \vec{x} der zeitabhängigen Momentankonfiguration folgendermaßen:

$$\vec{\chi}(\vec{X}, t) = \vec{X} + \vec{u}(\vec{X}, t); \quad \vec{x} = \vec{\chi}(\vec{X}, t) . \quad (2.1)$$

Die Bewegungsfunktion bezieht sich also über die Verschiebungsvektoren $\vec{u}(\vec{X}, t)$ auf die Ortsvektoren \vec{X} der materiellen Punkte in einer Referenzkonfiguration. Deshalb haben

sich für die Koordinaten der Vektoren \vec{X} und \vec{x} die Bezeichnungen materielle und räumliche Koordinaten eingebürgert. Häufig wird die Anfangskonfiguration als Referenzkonfiguration genutzt, jedoch kann hierfür jede andere theoretisch mögliche Konfiguration genutzt werden, die zudem während der Bewegung nicht durchlaufen werden muss. Die Referenzkonfiguration muss aber, wie es der Name vermuten lässt, so definiert sein, dass sie jeden ihrer materiellen Punkte eindeutig und zeitunabhängig referenziert. Die ent-

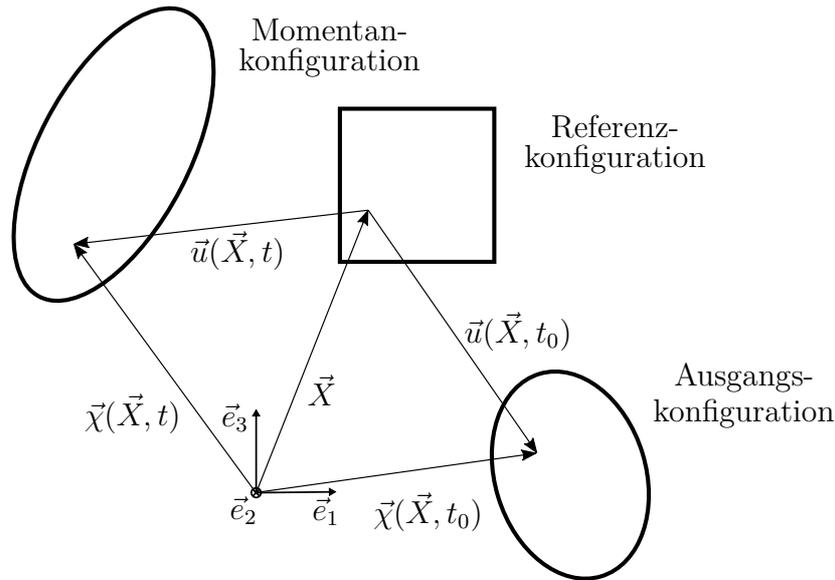


Abbildung 2.1 – Konfigurationen und Verschiebung

scheidende Anforderung an die Bewegungsfunktion $\vec{\chi}(\vec{X}, t)$ ist ihre Bijektivität. Sie muss also eindeutig, eindeutig invertierbar und differenzierbar sein. Nur dann ist gewährleistet, dass nicht mehrere materielle Punkte gleichzeitig einen Punkt des euklidischen Raums belegen, in dem sich das Kontinuum bewegt. Diese Voraussetzung ist dann gegeben, wenn für die Jacobi-Determinante der Bewegungsfunktion gilt:

$$J = \det \frac{\partial \vec{\chi}(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} \neq 0 . \quad (2.2)$$

Da der Feldcharakter physikalischer Größen Φ (Φ ist ein Tensor 0. - n. Stufe) durch deren Definition auf jedem materiellen Punkt erreicht wird, ist durch die Bijektivität auch die Differenzierbarkeit der Felder gewährleistet. Für die Definition sind intensive physikalische Größen zu verwenden. Neben a priori intensiven Größen φ treten aber auch a priori extensive Größen ϕ auf. Letztere sind von den geometrischen Grenzen der Betrachtung eines Kontinuums abhängig. Um mit ihnen arbeiten zu können, werden sie auf die differentielle Geometrie des jeweiligen materiellen Punkts bezogen, wodurch aus ihnen geometriespezifische, intensive Größen werden. Die Felder physikalischer Größen können äquivalent in der Momentan- oder in der Referenzkonfiguration beschrieben

werden, da die Bijektivität auch die Invertierung der Bewegungsfunktion $\vec{\chi}$ erlaubt:

$$\vec{X} = \vec{\chi}^{-1}(\vec{x}, t) . \quad (2.3)$$

Für Felder einer a priori intensiven physikalischen Größe φ gilt also:

$$\varphi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{\chi}(\vec{X}, t), t) = \varphi_R(\vec{X}, t) ; \quad (2.4)$$

$$\varphi_R(\vec{X}, t) = \varphi_R(\vec{\chi}^{-1}(\vec{x}, t), t) = \varphi(\vec{x}, t) .$$

Die Unterscheidung der Beschreibung zwischen Momentan- und Referenzkonfiguration durch den Index R ist bei a priori intensiven Größen φ doppeldeutig, da diese bereits dadurch getroffen wird, ob materielle \vec{X} oder räumliche Koordinaten \vec{x} benutzt werden. Bei ursprünglich extensiven Größen ϕ ist die Unterscheidung durch den Index R jedoch notwendig, da aufgrund ihrer differentiellen Abhängigkeit von der Geometrie die Invertierung der Ortskoordinaten alleine nicht mehr ausreicht, um die Beschreibung von einer Konfiguration in eine andere zu transformieren.

Eine weitere Unterscheidung wird bei der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Felder von physikalischen Größen Φ getroffen. Im allgemeinen Fall sind weder die räumlichen Koordinaten \vec{x} noch die materiellen Koordinaten \vec{X} zeitunabhängig. Dazu sei bemerkt, dass auch wenn die Referenzkonfiguration zeitunabhängig ist, zu jedem Zeitpunkt ein anderer materieller Punkt betrachtet werden kann, wodurch sich die materiellen Koordinaten \vec{X} über die Zeit verändern würden. Deshalb hängt das Feld einer a priori intensiven physikalischen Größe φ unabhängig von der verwendeten Konfiguration direkt und indirekt von der Zeit ab. Für die Zeitableitung des Felds muss also bei beiden Konfigurationen die Kettenregel folgendermaßen angewendet werden:

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}(\vec{x}, t) &= \frac{\partial \varphi(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} \frac{d\vec{x}}{dt} + \frac{\partial \varphi(\vec{x}, t)}{\partial t} ; \\ \dot{\varphi}_R(\vec{X}, t) &= \frac{\partial \varphi_R(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} \frac{d\vec{X}}{dt} + \frac{\partial \varphi_R(\vec{X}, t)}{\partial t} . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Durch die Bijektivität zwischen den materiellen und momentanen räumlichen Koordinaten eines materiellen Punktes gilt die in (2.4) definierte Äquivalenz auch für diese Zeitableitung, es folgt also:

$$\dot{\varphi}(\vec{x}, t) = \dot{\varphi}_R(\vec{X}, t) . \quad (2.6)$$

Die materielle Koordinate \vec{X} wird dann zeitunabhängig, wenn der Betrachter der physikalischen Größe an einem materiellen Punkt festhält und sich dadurch mit diesem bewegt. Dann wird von materieller oder lagrangescher Betrachtungsweise gesprochen, die das Feld einer a priori intensiven physikalischen Größe φ folgendermaßen definiert:

$$\varphi(\vec{x}, t) \Big|_{\vec{x}} = \varphi_R(\vec{X}, t) \Big|_{\vec{X}} . \quad (2.7)$$

Für die in (2.5) definierte Zeitableitung folgt dann:

$$\dot{\varphi}(\vec{x}, t) \Big|_{\vec{x}} = \frac{\partial \varphi_R(\vec{X}, t)}{\partial t} \Big|_{\vec{x}} = \left(\frac{\partial \varphi(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} \frac{d\vec{x}}{dt} \right) \Big|_{\vec{x}} + \frac{\partial \varphi(\vec{x}, t)}{\partial t} \Big|_{\vec{x}}. \quad (2.8)$$

Wegen der Bindung des Betrachters an den materiellen Punkt wird diese Definition auch als materielle Zeitableitung bezeichnet. Bei der Verwendung von räumlichen Koordinaten \vec{x} bleibt die Summe erhalten, die sich durch die in (2.5) definierte Kettenregel ergibt. Das Produkt aus Feldgradient und momentaner Geschwindigkeit im konvektiven Term der Summe zeigt, dass sich auch bei einem zeitkonstanten, aber inhomogenen Feld eine Änderung der physikalischen Größe ergibt, solange sich der materielle Punkt bewegt. Aus dem lokalen Term der Summe ist wiederum ersichtlich, dass sich bei einem zeitabhängigen Feld auch dann eine Änderung ergibt, wenn sich der materielle Punkt nicht bewegt oder wenn das Feld homogen ist. Von räumlicher oder eulerscher Betrachtungsweise wird dann gesprochen, wenn sich der Betrachter der physikalischen Größe an einem räumlichen Punkt festhält, wodurch dessen Koordinate \vec{x} zeitunabhängig wird. Diese Betrachtungsweise definiert das Feld einer a priori intensiven physikalischen Größe φ folgendermaßen:

$$\varphi(\vec{X}, t) \Big|_{\vec{x}} = \varphi_R(\vec{X}, t) \Big|_{\vec{x}}. \quad (2.9)$$

Für die in (2.5) definierte Zeitableitung folgt wiederum:

$$\dot{\varphi}_R(\vec{X}, t) \Big|_{\vec{x}} = \frac{\partial \varphi(\vec{x}, t)}{\partial t} \Big|_{\vec{x}} = \left(\frac{\partial \varphi_R(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} \frac{d\vec{X}}{dt} \right) \Big|_{\vec{x}} + \frac{\partial \varphi_R(\vec{X}, t)}{\partial t} \Big|_{\vec{x}}. \quad (2.10)$$

Diese Definition wird als räumliche Zeitableitung bezeichnet. Sie lässt die Verwendung materieller Koordinaten \vec{X} zu, was jedoch selten Anwendung findet. Meist werden in der eulerschen Betrachtungsweise die räumlichen Koordinaten \vec{x} benutzt, weshalb der konvektive Term aus der Definition (2.5) wegfällt. Dieses Vorgehen wird häufig in der Fluidodynamik angewandt, deren Gleichungen auf dem räumlich definierten Geschwindigkeitsfeld basieren. Die in der Festkörpermechanik betrachteten Verzerrungen basieren auf den Verschiebungen der materiellen Punkte zwischen bestimmten Konfigurationen, weshalb dort meist die lagrangesche Betrachtungsweise angewandt wird. Bei der numerischen Implementierung wird zwischen der „total“ und der „updated lagrangian method“ unterschieden. Zwar wandert bei beiden Methoden die Betrachtung mit den materiellen Punkten in inkrementellen Schritten. Während sich jedoch Erstere auf die Verschiebung zwischen der Referenz- und der aktuellen Momentankonfiguration bezieht, tut dies die zweite zwischen der aktuellen und der vorhergehenden Momentankonfiguration, wodurch diese zu einer Quasi-Referenzkonfiguration wird.

2.1.2 Beschreibung der Deformation und nachfolgender Zusammenhänge

Aufgrund der Bijektivität kann auch der Deformationsgradient \mathbf{F} , ein Tensor zweiter Stufe, definiert werden. Zwischen diesem und der in (2.2) definierten Determinante der Bewegungsfunktion J besteht folgender Zusammenhang

$$J = \det \mathbf{F} , \quad (2.11)$$

dadurch sind der Deformationsgradient \mathbf{F} und seine Inverse \mathbf{F}^{-1} folgendermaßen definiert:

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \vec{\chi}(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} = \frac{\partial x_i}{\partial X_k} \vec{e}_i \otimes \vec{e}_k ; \quad \mathbf{F}^{-1} = \frac{\partial \vec{\chi}^{-1}(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \vec{e}_k \otimes \vec{e}_i . \quad (2.12)$$

Die auf Gleichung (2.1) und (2.12) beruhende, additive Zerlegung von \mathbf{F} in den Einheits-tensor \mathbf{I} und den Verschiebungsgradienten \mathbf{H}

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \vec{X}}{\partial \vec{X}} + \frac{\partial \vec{u}(\vec{X}, t)}{\partial \vec{X}} = \mathbf{I} + \mathbf{H} , \quad (2.13)$$

führt zu folgender Matrixdarstellung von \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{\partial u_1(\vec{X}, t)}{\partial X_1} & \frac{\partial u_1(\vec{X}, t)}{\partial X_2} & \frac{\partial u_1(\vec{X}, t)}{\partial X_3} \\ \frac{\partial u_2(\vec{X}, t)}{\partial X_1} & 1 + \frac{\partial u_2(\vec{X}, t)}{\partial X_2} & \frac{\partial u_2(\vec{X}, t)}{\partial X_3} \\ \frac{\partial u_3(\vec{X}, t)}{\partial X_1} & \frac{\partial u_3(\vec{X}, t)}{\partial X_2} & 1 + \frac{\partial u_3(\vec{X}, t)}{\partial X_3} \end{bmatrix} . \quad (2.14)$$

Diese Darstellung zeigt, dass translatorische Starrkörperverschiebungen, also die Anteile von \vec{u} , die unabhängig von \vec{X} sind, nicht in \mathbf{F} auftreten. Daher rührt der Name Deformationsgradient für \mathbf{F} . Deshalb ist auch ersichtlich, warum \mathbf{F} als Ausgangsbasis für alle Definitionen dient, die die Deformationen des Kontinuums betreffen. Aus \mathbf{F} und dessen Determinante J können Vorschriften hergeleitet werden, die die differentiellen Linien-, Flächen- und Volumenelemente der undeformierten Referenzkonfiguration auf die der deformierten Momentankonfiguration wie folgt abbilden:

$$\begin{aligned} d\vec{x} &= \mathbf{F} d\vec{X}, \\ d\vec{A} &= J(\mathbf{F}^{-1})^T d\vec{A}_R, \\ dV &= J dV_R . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die letzte Vorschrift ist ein weiterer Hinweis auf die notwendige Bijektivität der Bewegungsfunktion, da das Momentanvolumen den physikalisch unsinnigen Wert 0 erreichen würde, wenn die Ungleichung (2.2) nicht erfüllt wäre. Auf diesen Vorschriften basierend

können nun auch geometriespezifische a priori extensive Größen ϕ zwischen den Konfigurationen transformiert werden, wie das Beispiel einer volumenspezifischen, skalaren physikalischen Größe ϕ zeigt:

$$\begin{aligned}\phi_R(\vec{X}, t) &= \frac{d\Phi(\vec{X}, t)}{dV_R} = \frac{d\Phi(\vec{\chi}^{-1}(\vec{x}, t), t)}{J^{-1}dV} = \phi(\vec{x}, t)J ; \\ \phi(\vec{x}, t) &= \frac{d\Phi(\vec{x}, t)}{dV} = \frac{d\Phi(\vec{\chi}(\vec{X}, t), t)}{JdV_R} = \phi_R(\vec{X}, t)J^{-1} .\end{aligned}\tag{2.16}$$

Der Zusammenhang zwischen den später folgenden Dehnungsmaßen und dem Deformationsgradienten \mathbf{F} ist durch die in (2.15) definierte Transformationsvorschrift für differentielle Linienelemente gegeben. Die Eigenschaften des Deformationsgradienten \mathbf{F} zeigt das Beispiel in Abb. 2.2. Dort ist links und rechts die selbe allgemeine Deformation eines

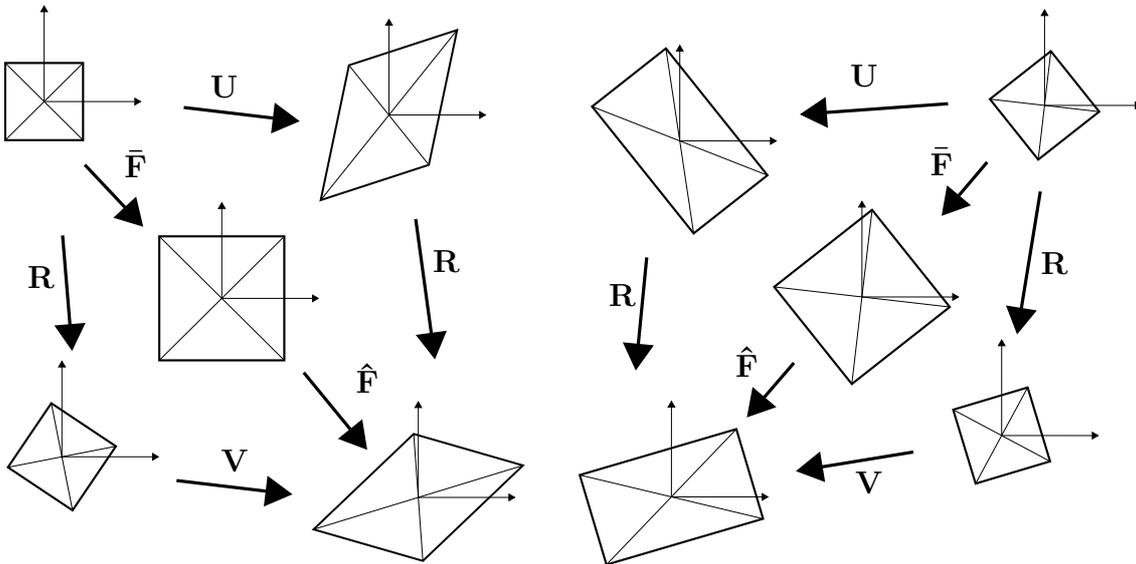


Abbildung 2.2 – Unterteilungen des Deformationsgradienten \mathbf{F} am Beispiel eines differentiellen Quadrats am beliebigen Koordinatensystem ausgerichtet (links), am Hauptachsensystem ausgerichtet (rechts)

differentiellen Quadrats dargestellt. Dieses ist gedanklich in unterschiedlichen Ausrichtungen am selben materiellen Punkt einer ebenen Kontinuumsoberfläche herausgeschnitten. Für die nachfolgenden Erläuterungen sind auf beiden Seiten drei unterschiedliche Deformationspfade über gedankliche Zwischenzustände bzw. Zwischenkonfigurationen dargestellt. Da der Deformationsgradient \mathbf{F} nur die Deformation, jedoch nicht die momentane Lage enthält, muss diese im Beispiel extra definiert werden. Dort wird die Lage als konstant angenommen, indem der durch die gekreuzten Diagonalen gekennzeichnete Mittelpunkt des Quadrats auch in der deformierten Momentankonfiguration

im Ursprung des Koordinatensystems verbleibt, auf den sich der Deformationsgradient \mathbf{F} bezieht.

Durch die Abb. 2.2 verdeutlicht sich die tensorielle bzw. multilineare Abbildungseigenschaft des Deformationsgradienten \mathbf{F} . Obwohl links und rechts die selbe allgemeine Verformung dargestellt ist und sich das Bezugssystem nicht verändert, unterscheiden sich die Formen der deformierten Quadrate erheblich. Dies liegt an den unterschiedlichen Ausrichtungen des undeformierten Quadrats in der Referenzkonfiguration. Links ist dieses am Bezugssystem ausgerichtet, das in dem Beispiel nicht auf dem Hauptachsensystem liegt, weshalb das Quadrat zu einem Rechteck gestreckt und zusätzlich zu einem Parallelogramm verzerrt wird. Rechts ist das Quadrat am Hauptachsensystem der Referenzkonfiguration ausgerichtet, dadurch wird es nur zu einem Rechteck gestreckt. Das Hauptachsensystem sowie die Deformation selbst sind unabhängig vom Bezugssystem, was durch die Definition des Deformationsgradienten \mathbf{F} berücksichtigt wird. Dessen Komponenten verändern sich bei Rotation des Bezugssystems genau so, dass die durch ihn resultierende Deformation gleich bleibt. In Abb. 2.2, ist auf beiden Seiten die polare Zerlegung des Deformationsgradienten \mathbf{F} in den orthogonalen Rotationstensor \mathbf{R} und den symmetrisch positiv definiten, linken oder rechten Cauchy-Strecktensor \mathbf{V} oder \mathbf{U} dargestellt. Die entsprechende mathematische Definition lautet:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U} = \mathbf{V}\mathbf{R} . \quad (2.17)$$

Durch die erste Kombination $\mathbf{R}\mathbf{U}$ wird das differentielle Quadrat erst deformiert und anschließend rotiert, was sich bei der zweiten Kombination umkehrt. Im speziellen Fall, der auf der rechten Seite in Abb. 2.2 dargestellt ist, vollführt der Rotationstensor \mathbf{R} die Drehung vom Hauptachsensystem der Referenz- in das Hauptachsensystem der Momentankonfiguration. Würde in diesem Fall keine Rotation auftreten, so wäre der Deformationsgradient \mathbf{F} symmetrisch. Im Allgemeinen ist dies aber nicht der Fall.

Da der materielle Zustand nur durch Verformung, jedoch nicht durch Rotation beeinflusst wird, werden spezielle Dehnungsmaße definiert, in denen der Rotationstensor \mathbf{R} eliminiert wird. Dazu wird dessen orthogonale Eigenschaft genutzt, wie der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor zeigt:

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F} = (\mathbf{R}\mathbf{U})^T (\mathbf{R}\mathbf{U}) = \mathbf{U}^T \mathbf{R}^T \mathbf{R} \mathbf{U} = \mathbf{U}^2 . \quad (2.18)$$

Die letzte Vereinfachung beruht auf der Symmetrie des rechten Cauchy-Strecktensors \mathbf{U} . Der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor \mathbf{C} ist auch im Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} enthalten:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) . \quad (2.19)$$

Diese Definition lässt sich besser nachvollziehen, wenn sie durch die in (2.13) definierte additive Zerlegung des Deformationsgradienten \mathbf{F} folgendermaßen umgewandelt wird:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \left((\mathbf{I} + \mathbf{H})^T (\mathbf{I} + \mathbf{H}) - \mathbf{I} \right) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{H}^T \mathbf{H} \right) . \quad (2.20)$$

Der Sinn des Vorfaktors $\frac{1}{2}$ zeigt sich, wenn nur kleine Verzerrungen auftreten. Dann wird der letzte Term in der Klammer vernachlässigbar klein, wodurch sich der linearisierte Green-Lagrange-Verzerrungstensor ergibt

$$\boldsymbol{\epsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) , \quad (2.21)$$

dessen Komponenten die technischen bzw. Ingenieurs-Dehnungen sind. Durch diese Kompatibilität kann die Linearisierung bei nichtlinearen Materialmodellen angewandt werden, die auf dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} basieren. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass neben dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} auch andere, z.B. der Henky-Verzerrungstensor, existieren. Dessen Verwendung vermeidet Fehler bei der Addition großer Dehnungsschritte, die in numerischen Lösungsverfahren auftreten können. Jedoch führt seine aufwändige Definition zu umständlichen Formulierungen des Materialmodells. Deshalb wird in dieser Arbeit auf seine Verwendung verzichtet, wobei später auf hinreichend kleine Dehnungsschritte geachtet werden muss.

In Abb. 2.2 ist auch die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten \mathbf{F} in dessen volumetrischen Anteil $\bar{\mathbf{F}}$ und isochoren Anteil $\hat{\mathbf{F}}$ dargestellt. Da die volumetrische Deformation die Form des Quadrats nicht verändert, kann der volumetrische Anteil des Deformationsgradienten $\bar{\mathbf{F}}$ nur auf seinen Hauptdiagonalkomponenten einen jeweils gleichen Wert aufweisen. Dieser berechnet sich unter Nutzung der in (2.15) definierten Volumentransportvorschrift, die auf der in (2.11) definierten Determinante des Deformationsgradienten \mathbf{F} basiert, folgendermaßen:

$$J^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{dV}{dV_R} \right)^{\frac{1}{3}} = \bar{F}_{11} = \bar{F}_{22} = \bar{F}_{33} . \quad (2.22)$$

Daraus ergibt sich der isochore Anteil des Deformationsgradienten

$$\hat{\mathbf{F}} = J^{-\frac{1}{3}}\mathbf{F} , \quad (2.23)$$

und der isochore Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors:

$$\hat{\mathbf{E}} = \frac{1}{2}(J^{-\frac{2}{3}}\mathbf{C} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{C}} - \mathbf{I}) . \quad (2.24)$$

Der dazugehörige volumetrische Anteil berechnet sich durch:

$$E^v = J - 1 . \quad (2.25)$$

Da der isochore Anteil des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors $\hat{\mathbf{C}}$ symmetrisch ist, weist er drei Invarianten auf, die mit seinen Eigenwerten zusammenhängen. Würde das Bezugssystem mit dem Hauptachsensystem der Referenzkonfiguration übereinstimmen, wäre nur noch seine Hauptdiagonale mit seinen drei Eigenwerten besetzt. Dies gilt

auch für den isochoren Anteil des Deformationsgradienten $\hat{\mathbf{F}}$. Die Eigenwerte des isochoren Anteils des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors $\hat{\mathbf{C}}$ entsprechen aufgrund der Definition in (2.18) dem Quadrat der Eigenwerte λ_i von $\hat{\mathbf{F}}$, die den isochoren Anteil der Hauptstreckungen darstellen. Die Hauptrichtungen und die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{C}}$ lassen sich aus folgendem Eigenwertproblem ermitteln

$$\hat{\mathbf{C}}\vec{N}_{Ri} = \lambda_i^2 \vec{N}_{Ri} , \quad (2.26)$$

wobei die Eigenvektoren \vec{N}_{Ri} ($i = 1, 2, 3$) die drei Hauptrichtungen in der Referenzkonfiguration kennzeichnen. Der Lösungsansatz dieses Eigenwertproblems über die Determinante

$$\det(\hat{\mathbf{C}} - \lambda_i^2 \mathbf{I}) = 0 , \quad (2.27)$$

führt zu folgender charakteristischer Gleichung:

$$\lambda_i^6 - \text{tr } \hat{\mathbf{C}} \lambda_i^4 + \frac{1}{2}[(\text{tr } \hat{\mathbf{C}})^2 - \text{tr}(\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{C}})]\lambda_i^2 - \det \hat{\mathbf{C}} = 0 . \quad (2.28)$$

Die Koeffizienten dieser Gleichung stellen die Invarianten dar (tr ist die Spur eines Tensors). Diese lassen sich auch über die Eigenwerte darstellen, wodurch sich folgende Definitionen ergeben:

$$\begin{aligned} I_{\hat{\mathbf{C}}} &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 = \text{tr } \hat{\mathbf{C}}, \\ II_{\hat{\mathbf{C}}} &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 = \frac{1}{2}[(\text{tr } \hat{\mathbf{C}})^2 - \text{tr}(\hat{\mathbf{C}}\hat{\mathbf{C}})], \\ III_{\hat{\mathbf{C}}} &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = \det \hat{\mathbf{C}} . \end{aligned} \quad (2.29)$$

Aufgrund der Definition des Eigenwertproblems (2.26) kann die charakteristische Gleichung (2.28) auch in folgende Form überführt werden:

$$\hat{\mathbf{C}}^3 - I_{\hat{\mathbf{C}}}\hat{\mathbf{C}}^2 + II_{\hat{\mathbf{C}}}\hat{\mathbf{C}} - III_{\hat{\mathbf{C}}}\mathbf{I} = 0 . \quad (2.30)$$

Diese Form ist die Cayley-Hamilton-Gleichung des isochoren Anteils des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors $\hat{\mathbf{C}}$. Die momentane, tensorielle Deformation kann also auf die drei Invarianten reduziert werden. Diese sind ebenso unabhängig vom Bezugssystem wie die Eigenwerte, deshalb ist die Darstellung eines Deformationstensors durch dessen Invarianten oder dessen Eigenwerte objektiv bzw. unabhängig vom Bezugssystem. Da die Eigenwerte λ_i den isochoren Anteil der Hauptstreckungen darstellen, können die drei Invarianten für einen speziellen Deformationsfall geometrisch gedeutet werden [110]. Dieser Fall entspricht der dreidimensionalen Erweiterung des Falls auf der rechten Seite in Abb. 2.2. Dazu ist ein infinitesimal kleiner Würfel als Kontrollvolumen um einen materiellen Punkt anzunehmen, der an den drei Hauptrichtungen ausgerichtet ist und nur in diese Richtungen verformt wird. Die erste Invariante $I_{\hat{\mathbf{C}}}$ beschreibt dann die Deformationen der vier Raumdiagonalen, die sich in diesem Fall nicht unterscheiden. Die Änderung der

Würfeloberfläche wird über die zweite Invariante $II_{\hat{\mathbf{C}}}$ beschrieben. Die dritte Invariante $III_{\hat{\mathbf{C}}}$ ist in jedem Fall gleich eins, da sie der Volumenänderung entspricht, die beim isochoren Anteil $\hat{\mathbf{C}}$ ausgeschlossen ist. Die Invarianten des allgemeinen rechten Cauchy-Green-Deformationstensors \mathbf{C} haben die gleiche Bedeutung wie im isochoren Fall, jedoch weisen sie bei zusätzlicher Volumenänderung andere Werte auf.

2.1.3 Geschwindigkeitsgradient und Zeitableitung des Verzerrungstensors

Der Geschwindigkeitsgradient tritt mehrfach in den später definierten Bilanzgleichungen auf. Er kann in der Referenz- und Momentankonfiguration formuliert werden. Dies ergibt sich aus der in (2.6) definierten Äquivalenz der Zeitableitung, die auch für die Geschwindigkeit eines materiellen Punktes gilt:

$$\vec{v}_R(\vec{X}, t) = \vec{v}(\vec{\chi}(\vec{X}, t), t) . \quad (2.31)$$

Die Ableitung dieses Ausdrucks nach den materiellen Koordinaten \vec{X} erfordert auf der rechten Seite die Anwendung der Kettenregel:

$$\frac{\partial \vec{v}_R}{\partial \vec{X}} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{x}} \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial \vec{X}} . \quad (2.32)$$

Links steht nun der Geschwindigkeitsgradient der Referenzkonfiguration, der der materiellen Zeitableitung des Deformationsgradienten $\dot{\mathbf{F}}$ entspricht. Der Geschwindigkeitsgradient der Momentankonfiguration \mathbf{L} bildet mit dem Deformationsgradienten \mathbf{F} das Produkt auf der rechten Seite und lässt sich durch Umstellung der Gleichung (2.32) berechnen:

$$\mathbf{L} = \dot{\mathbf{F}}\mathbf{F}^{-1} . \quad (2.33)$$

Dieser stellt den Feldgradienten des materiellen Geschwindigkeitsvektors dar und lässt sich additiv

$$\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W} , \quad (2.34)$$

in den symmetrischen Verzerrungsgeschwindigkeitstensor

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \quad (2.35)$$

und den schiefsymmetrischen Wirbeltensor

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) \quad (2.36)$$

zerlegen. Unter Verwendung des Geschwindigkeitsgradienten der Referenzkonfiguration $\dot{\mathbf{F}}$ definiert sich die Zeitableitung des Green-Lagrange-Verzerrungstensors \mathbf{E} nach Anwendung der Produktregel folgendermaßen:

$$\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{2} \left(\dot{\mathbf{F}}^T \mathbf{F} + \mathbf{F}^T \dot{\mathbf{F}} \right) . \quad (2.37)$$

Die Substitution des Geschwindigkeitstensors $\dot{\mathbf{F}}$ durch die umgeformte Definition (2.33) führt zu

$$\dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) \mathbf{F} , \quad (2.38)$$

woraus unter Berücksichtigung der Definition (2.35) die abschließende Form folgt:

$$\dot{\mathbf{E}} = \mathbf{F}^T \mathbf{D} \mathbf{F} . \quad (2.39)$$

Somit ist der Verzerrungsgeschwindigkeitstensor \mathbf{D} das Pendant zur Zeitableitung des Green-Lagrange-Verzerrungstensors in der Momentankonfiguration.

2.2 Bilanzgleichungen

Die durch die Fülle an Definitionen scheinbar in den Hintergrund tretende, tatsächliche Aufgabe der Kontinuumsmechanik ist es, physikalische Zustandsänderungen zu berechnen. Unter einem physikalischen Zustand wird die momentane Verteilung aller physikalischen Zustandsgrößen innerhalb des betrachteten Kontinuums verstanden, die durch Prozessgrößen verändert werden kann. Um der Berechnung das Zusammenspiel zwischen Zustands- und Prozessgrößen zugänglich zu machen, werden dynamische Bilanzgleichungen gebildet, die auf Erfahrungssätzen basieren. Die Bilanzgleichungen sind unabhängig vom Material des betrachteten Kontinuums. Jedoch besteht für die konstitutiven Gleichungen, die das Materialverhalten beschreiben, eine elementare Anforderung, die sich aus dem 2. Hauptsatz und den Bilanzgleichungen herleitet. Diese Zusammenhänge werden in diesem Kapitel näher dargestellt. Detailliertere Ausführungen dazu können den Lehrbüchern [45], [42], [122] und [123] entnommen werden.

2.2.1 Tensoranalysis und ihre Interpretation

Die Bilanzgleichungen nutzen spezielle Operatoren und Theoreme der Tensoranalysis. Da sich mehrere mathematische Schreibweisen eingebürgert haben, wird hier die in der Arbeit verwendete Schreibweise eingeführt. Bereits im vorherigen Kapitel wurde der als Gradient bezeichnete Differentialoperator des Tensorfelds einer physikalischen Größe Φ (in diesem Kapitel wird Φ als Tensor 0. oder 1. Stufe, also als Skalar oder Vektor angenommen) genutzt. Das Ergebnis dieser Operation zeigt am jeweiligen räumlichen Punkt die Richtung des größten Zuwachses des zugrundeliegenden Tensorfelds. Deshalb erhöht der Gradient die Stufe des Tensors um eine Ordnung. In räumlichen und materiellen Koordinaten lautet seine Definition:

$$\text{grad}\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{x}} ; \quad \text{Grad}\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial\vec{X}} . \quad (2.40)$$

Die Divergenz des Tensorfelds einer physikalischen Größe Φ verringert die Stufe des Tensors um eine Ordnung. Sie kann als Quelldichte des Tensorfelds interpretiert werden. Falls Φ einem Vektor entspricht, ist die Divergenz in räumlichen und materiellen

Koordinaten folgendermaßen definiert:

$$\operatorname{div}\Phi = \frac{\partial\Phi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial\Phi_2}{\partial x_2} + \frac{\partial\Phi_3}{\partial x_3}; \quad \operatorname{Div}\Phi = \frac{\partial\Phi_1}{\partial X_1} + \frac{\partial\Phi_2}{\partial X_2} + \frac{\partial\Phi_3}{\partial X_3}. \quad (2.41)$$

Da das Momentanvolumen in der Regel nicht dem Referenzvolumen entspricht, muss bei der Darstellung aller integralen Zusammenhänge von geometriespezifischen, intensiven physikalischen Größen ϕ zwischen Momentan- und Referenzkonfigurationen unterschieden werden. Für eine volumenspezifische Größe gilt beispielsweise:

$$\int_V \frac{d\Phi(\vec{x}, t)}{dV} dV = \int_{V_R} \frac{d\Phi(\vec{x}, t)}{dV_R} dV_R. \quad (2.42)$$

So lautet das gaußsche Divergenztheorem in der Momentankonfiguration

$$\int_V \operatorname{div} \phi(\vec{x}, t) dV = \oint_A \phi \vec{n} dA, \quad (2.43)$$

und in der Referenzkonfiguration:

$$\int_{V_R} \operatorname{Div} \phi_R(\vec{X}, t) dV_R = \oint_{A_R} \phi_R \vec{n}_R dA_R. \quad (2.44)$$

Es besagt, dass das Integral der momentanen Änderungen des Tensorfelds einer physikalischen Größe Φ innerhalb eines Kontrollvolumens genauso groß ist wie der Zu- und Abfluss senkrecht zur Umrandung des Kontrollvolumens.

2.2.2 Allgemeine Bilanzgleichung des geschlossenen Systems

Die zeitliche Änderung einer Zustandsgröße Φ innerhalb eines Kontrollvolumens ergibt sich aus der Summe der Prozessgrößen. Diese sind die innerhalb wirkende Produktion P und Zufuhr Z sowie der über die Kontrollvolumenoberfläche stattfindende ungerichtete oder diffuse Fluss F , dessen positive Flussrichtung nach außen zeigend definiert ist. Die Zustands- sowie die Prozessgrößen sind extensiv, erst durch den bereits angesprochenen differentiellen, geometrischen Bezug kann deren Feldcharakter beschrieben werden. Da die Zustandsgröße Φ , die Produktion P und die Zufuhr Z an die materiellen Punkte mit deren infinitesimalen Massen dm gebunden sind, ergibt sich in der Momentankonfiguration folgende spezifische Form (stellvertretend anhand der Zustandsgröße Φ definiert):

$$\phi = \frac{dm}{dV} \frac{\partial\Phi}{\partial m} = \rho\phi_m. \quad (2.45)$$

Die diffuse Flussdichte f (ein Tensor 0. oder 1. Stufe) ist nicht an materielle Punkte gebunden. Sie ist durch das cauchysche Fundamentaltheorem in der Momentankonfiguration folgendermaßen definiert

$$f(\vec{x}, \vec{n}, t) = \Upsilon(\vec{x}, t)\vec{n}, \quad (2.46)$$

wobei die Größe Υ (ein Tensor 1. oder 2. Stufe) als oberflächenspezifische Flussdichte mit definierter Richtung interpretiert werden kann. Erst die Multiplikation mit dem Richtungsvektor \vec{n} macht der Bilanzgleichung die relevanten Anteile aus den Komponenten der tensoriellen Größe Υ zugänglich. Dies sind die senkrecht zum jeweiligen differentiellen Oberflächenelement wirkenden, da nur diese Anteile in das Kontrollvolumen eindringen. Falls Υ einem Tensor 2. Stufe entspricht, ergibt sich aus der Definition (2.46), dass der erste Index seiner Komponenten Υ_{ik} die Wirkrichtung und der zweite Index die Normale zur differentiellen Bezugsfläche benennt. Indem die Felder der Zustands- und Prozessgrößen über das zeitabhängige Kontrollvolumen $V(t)$ oder dessen Oberfläche $A(t)$ integriert werden, ergibt sich die allgemeine Bilanzgleichung in der Momentankonfiguration:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho(\vec{x}, t) \phi_m(\vec{x}, t) dV = - \oint_{A(t)} \Upsilon \vec{n} dA + \int_{V(t)} \rho (p_m + z_m) dV . \quad (2.47)$$

Durch Anwendung der geometriespezifischen Transformationen aus (2.15) ergibt sich die Bilanzgleichung in der Referenzkonfiguration:

$$\frac{d}{dt} \int_{V_R(t)} \rho(\vec{X}, t) \phi_m(\vec{X}, t) J dV_R = - \oint_{A_R(t)} J \Upsilon (F^{-1})^T \vec{n}_R dA_R + \int_{V_R(t)} \phi (p + z) J dV_R . \quad (2.48)$$

Unter der Annahme des Prinzips der lokalen Wirkung, also dass der Zustand eines materiellen Punktes nur durch direkt auf ihn einwirkende Prozessgrößen verändert wird, lässt sich die Bilanzgleichung auch in der lokalen Form darstellen, mit deren Hilfe später die konstitutiven Beziehungen gewonnen werden. Dazu muss auf der linken Seite der Bilanzgleichung die Zeitableitung mit dem Volumenintegral vertauscht werden. Dies ist nicht ohne Weiteres möglich, da im allgemeinen Fall eine Zeitkonstanz des Kontrollvolumens in der Momentan- und Referenzkonfiguration nicht gegeben ist. Erst durch die in der Festkörpermechanik übliche Annahme, dass über die Grenzen eines materiell betrachteten Kontrollvolumens keine materiellen Punkte fließen, also die Grenzen des betrachteten Systems geschlossen sind, wird das Kontrollvolumen in der Referenzkonfiguration zeitunabhängig. Aufgrund dieser Annahme und da die infinitesimale Masse dm eines materiellen Punktes weder zugeführt noch produziert werden kann, entfallen in der Massenbilanz alle Terme der rechten Seite. Durch die Definition der spezifischen Zustandsgröße in (2.45) sowie der Transformationsvorschrift in (2.16) ergibt sich die Massenbilanz in der Momentankonfiguration:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho(\vec{x}, t) dV = 0. \quad (2.49)$$

Um die Zeitableitung mit dem Volumenintegral vertauschen zu dürfen, wird die Massenbilanz in die Referenzkonfiguration überführt, da das dortige Kontrollvolumen V_R nach obigen Annahmen nun zeitunabhängig ist:

$$\int_{V_R} \frac{d}{dt} (\rho(\vec{x}, t) J) dV_R = 0. \quad (2.50)$$

Die Anwendung der Produktregel, der materiellen Zeitableitung (2.8), des gaußschen Divergenztheorems (2.44) sowie des Zusammenhangs

$$\dot{J} = J \operatorname{div}(\vec{v}), \quad (2.51)$$

ermöglicht folgende Umwandlung:

$$\begin{aligned} \int_{V_R} \frac{d}{dt} (\rho(\vec{x}, t) J) dV_R &= \int_{V_R} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\operatorname{grad} \rho) \vec{v} + \rho \operatorname{div}(\vec{v}) \right) J dV_R \\ &= \int_{V_R} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) \right) J dV_R . \end{aligned} \quad (2.52)$$

Diese Form lässt sich wieder in die Momentankonfiguration überführen

$$\int_{V(t)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) \right) dV = 0 , \quad (2.53)$$

was zur lokalen Massenbilanz in der Momentankonfiguration führt:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \quad (2.54)$$

Wertet man den Ausdruck $\operatorname{div}(\rho \vec{v})$ aus, so ergibt sich folgende alternative Form der lokalen Massenbilanz in der Momentankonfiguration:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0. \quad (2.55)$$

Beide Formen zeigen, dass sich ein Zuwachs des Kontrollvolumens durch eine Abnahme der Dichten der eingeschlossenen materiellen Punkte ausgleicht. Aus der in (2.50) definierten Massenbilanz in der Referenzkonfiguration ergibt sich die lokale Bilanz:

$$\frac{d\rho_R}{dt} = 0. \quad (2.56)$$

Daraus folgt, dass die materielle Dichte in der Referenzkonfiguration zeitunabhängig ist, was für die linke Seite der allgemeinen Bilanzgleichung in der Momentankonfiguration von Bedeutung ist. Diese wird ebenso in die Referenzkonfiguration überführt, um die Zeitableitung und das Volumenintegral vertauschen zu können. Dann ist innerhalb des Volumenintegrals nur die massenspezifische Größe ϕ_m von der Zeitableitung betroffen, wie folgende Umwandlung zeigt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho(\vec{x}, t) \phi_m(\vec{x}, t) dV &= \frac{d}{dt} \int_{V_R} \rho_R(\vec{X}) \phi_m(\vec{x}, t) dV_R \\ &= \int_{V_R} \rho_R(\vec{X}) \frac{d}{dt} \phi_m(\vec{x}, t) dV_R \\ &= \int_{V(t)} \rho(\vec{x}, t) \frac{d}{dt} \phi_m(\vec{x}, t) dV . \end{aligned} \quad (2.57)$$

Diesen Zusammenhang berücksichtigend und unter Anwendung des gaußschen Divergenztheorems (2.43), ergibt sich aus der in (2.47) definierten allgemeinen Bilanzgleichung der Momentankonfiguration bei lagrangescher Betrachtungsweise folgende lokale Form:

$$\rho \frac{d\phi_m}{dt} = \rho \left(\frac{\partial \phi_m}{\partial t} + (\text{grad } \phi_m) \vec{v} \right) = -\text{div } \Upsilon + \rho(p_m + z_m) . \quad (2.58)$$

Die Auflösung der linken Seite zeigt, dass die lagrangesche Betrachtungsweise die materielle Zeitableitung (2.8) beinhaltet. Dies gilt auch, wenn die lokale Form der in (2.48) definierten allgemeinen Bilanzgleichung der Referenzkonfiguration materiell betrachtet wird. Hier ist die materielle Zeitableitung als partielle Zeitableitung definiert, was zu folgender Form führt:

$$\rho_R \frac{\partial \phi_m}{\partial t} = -\text{Div } \Upsilon_R + \rho_R(p_m + z_m) . \quad (2.59)$$

In den numerischen Implementierungen dieser Arbeit wird ausschließlich diese Definition genutzt, da die „total lagrange method“ von der Referenzkonfiguration ausgeht. Die vorher ausführlich beschriebenen Zusammenhänge sind trotzdem elementar für das Verständnis der folgenden Bilanzgleichungen, die alle materiell betrachtet werden.

2.2.3 Erhaltungsgleichungen der Mechanik

In der Mechanik wird die Bewegung des Kontinuums bzw. die Veränderung des Bewegungszustands durch die Impuls- und Drehimpulsbilanz beschrieben. Der Produktions-term entfällt in beiden Bilanzen, da diese Erhaltungssätze sind. In der Momentankonfiguration setzt sich die Impulserhaltung folgendermaßen zusammen:

$$\rho \dot{\vec{v}} = \text{div } \mathbf{T} + \rho \vec{k} . \quad (2.60)$$

Darin stellt die Geschwindigkeit \vec{v} den massenspezifischen Impuls eines materiellen Punktes dar. Die Divergenz des Cauchy-Spannungstensors \mathbf{T} stellt die Kräfte dar, die aus der Beanspruchung resultieren und an der differentiellen Oberfläche des am materiellen Punkt befindlichen infinitesimalen Volumenelements wirken. Falls diese nicht im Gleichgewicht mit den inneren Kräften sind, die sich aus dem massenspezifischen Kraftfeld \vec{k} ergeben, so verändert sich der Impuls über die Zeit. In dieser Arbeit ist der Cauchy-Spannungstensor

$$\mathbf{T} = T_{ik} \vec{e}_i \otimes \vec{e}_k \quad (2.61)$$

so definiert, dass sich der erste Index der Tensorkomponenten auf die Kraftrichtung und der zweite auf die Flächennormale bezieht. Wäre die Definition umgekehrt, müsste der Cauchy-Spannungstensor und die aus ihm folgenden Spannungstensoren in den Bilanzen transponiert werden. Wie an der allgemeinen Bilanz gezeigt, kann auch die Impulsbilanz

unter Anwendung der in (2.15) definierten Transformationen in die Referenzkonfiguration überführt werden. Es ergibt sich folgende lokale Form

$$\rho_R \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \text{Div } \mathbf{T}_R + \rho_R \vec{k}_R, \quad (2.62)$$

wobei der Spannungstensor \mathbf{T}_R als 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor bezeichnet wird. Würde die Impulsbilanz auf ein bewegtes Koordinatensystem bezogen werden, so würde sich die Beschleunigung $\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}$ auf der linken Seite in die drei Anteile Führungs-, Relativ- und Coriolisbeschleunigung aufteilen. In dieser Arbeit spielt diese Bezugssystemabhängigkeit keine Rolle, da von einem ortsfesten Bezugssystem ausgegangen wird. Alle anderen Bilanzgleichungen, die in dieser Arbeit aufgeführt werden, sind ohnehin unabhängig vom Bezugssystem.

Die Drehimpulserhaltung, bezogen auf einen beliebigen festen räumlichen Punkt mit den Koordinaten \vec{c} , ist in der lokalen Form der Momentankonfiguration folgendermaßen definiert:

$$\rho(\vec{x} - \vec{c}) \times \dot{\vec{v}} = \text{div}((\vec{x} - \vec{c}) \times \mathbf{T}) + \rho(\vec{x} - \vec{c}) \times \vec{k}. \quad (2.63)$$

Die rechte Seite ergibt sich aus der Anwendung der Produktregel in der Referenzkonfiguration und anschließender Rücktransformation in die Momentankonfiguration. Die Auswertung des Divergenzausdrucks und Umwandlung liefern

$$(\vec{x} - \vec{c}) \times (\rho \dot{\vec{v}} - \text{div } \mathbf{T} - \rho \vec{k}) = T_{ik} \vec{e}_k \times \vec{e}_i, \quad (2.64)$$

wobei der zweite Klammerausdruck auf der linken Seite aufgrund der Impulserhaltung (2.60) gleich null ist. Deshalb reicht die Impulserhaltung alleine aus, um die Bewegung des Kontinuums zu beschreiben, wenn die materiellen Punkte des betrachteten Kontinuums keinen eigenen entkoppelten Drehimpuls aufweisen. Zudem ergibt sich aus der rechten Seite, dass der Cauchy-Spannungstensor symmetrisch sein muss:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T. \quad (2.65)$$

Durch Anwendung der in (2.15) definierten Transformationsvorschrift für differentielle Flächen lässt sich diese Definition der Drehimpulsbilanz in die Referenzkonfiguration transformieren:

$$\mathbf{T}_R \mathbf{F}^T = \mathbf{F} \mathbf{T}_R^T. \quad (2.66)$$

Dadurch zeigt sich, dass der 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor nicht symmetrisch ist.

2.2.4 Bilanzgleichungen der Thermodynamik

Der thermodynamische Zustand eines Systems wird durch dessen Energie- und Entropiegehalt beschrieben. Die Energiebilanz entspricht dem 1. Hauptsatz, der für ein materiell geschlossenes System in der Momentankonfiguration folgende Form annimmt:

$$\rho \frac{d}{dt} \left(e + \frac{1}{2} \vec{v} \vec{v} \right) = \text{div}(\mathbf{T} \vec{v} - \vec{q}) + \rho(\vec{k} \vec{v} + \dot{r}). \quad (2.67)$$

Die Summe aus innerer Energie e und kinetischer Energie $\frac{1}{2}\vec{v}\vec{v}$ auf der linken Seite stellt den massenspezifischen energetischen Zustand dar. Er wird durch diffuse Einwirkung und volumenverteilte Zufuhr verändert. Die diffuse Einwirkung setzt sich aus der mechanischen Leistung $\mathbf{T}\vec{v}$ und dem Wärmestrom \vec{q} zusammen. Der Wärmestrom ist nach außen gerichtet definiert, ein negativer Wert bedeutet also zufließende Wärme. Die durch ein Kraftfeld verursachte mechanische Leistung $\vec{k}\vec{v}$ und die durch Strahlung übertragene Wärmerate \dot{r} sind die Bestandteile der volumenverteilten Zufuhr. Die Energiebilanz kann weiter umgeformt werden. Dazu wird die Divergenz der Spannungsleistung folgendermaßen nach der Produktregel ausgewertet:

$$\operatorname{div}(\mathbf{T}\vec{v}) = (\operatorname{div} \mathbf{T})\vec{v} + \mathbf{T} \cdot \operatorname{grad} \vec{v} . \quad (2.68)$$

Dieser Zusammenhang und die Ausführung der Zeitableitung ergibt folgende Form der Energiebilanz:

$$\rho\dot{e} + \vec{v} \left(\rho\dot{\vec{v}} - \operatorname{div} \mathbf{T} - \rho\vec{k} \right) = \mathbf{T} \cdot \mathbf{L} - \operatorname{div} \vec{q} + \rho\dot{r} . \quad (2.69)$$

Der zweite Summand der linken Seite nimmt aufgrund der Impulserhaltung (2.60) den Wert null an. Auf der rechten Seite kann der Geschwindigkeitsgradient \mathbf{L} nach (2.34) zerlegt werden, wobei das Skalarprodukt aus dem symmetrischen Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} und dem schiefssymmetrischen Wirbeltensor \mathbf{W} gleich null ist. Diese beiden Vereinfachungen führen zur abschließenden lokalen Form in der Momentankonfiguration:

$$\rho\dot{e} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{D} - \operatorname{div} \vec{q} + \rho\dot{r} . \quad (2.70)$$

Indem die in (2.67) definierte Ausgangsform der Energiebilanz in die Referenzkonfiguration überführt wird und dort die Divergenz der Spannungsleistung nach der Produktregel ausgeführt wird, ergibt sich folgende lokale Form der Energiebilanz:

$$\rho_R\dot{e} = \mathbf{T}_R \cdot \dot{\mathbf{F}} - \operatorname{Div} \vec{q}_R + \rho_R\dot{r} . \quad (2.71)$$

Der Zusammenhang zwischen dem darin enthaltenen 1. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor \mathbf{T}_R und dem Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} der vorherigen Form der Energiebilanz definiert sich aufgrund der Flächenelements-Transformation in (2.15) folgendermaßen:

$$\mathbf{T}_R = J\mathbf{T}(\mathbf{F}^T)^{-1} . \quad (2.72)$$

Da die Spannungsleistung eine volumenspezifische Größe ist, kann sie nach der in (2.15) definierten Volumenelements-Transformation durch Multiplikation mit J in die Referenzkonfiguration überführt werden, was zur sogenannten gewichteten Spannungsleistung führt. Für diese ergibt sich nach der in (2.39) definierten Form der Zeitableitung des Green-Lagrange-Verzerrungstensors folgender Zusammenhang:

$$J\mathbf{T} \cdot \mathbf{D} = J\mathbf{T} \cdot (\mathbf{F}^T)^{-1} \dot{\mathbf{E}}\mathbf{F}^{-1} = J\mathbf{F}^{-1}\mathbf{T}(\mathbf{F}^T)^{-1} \cdot \dot{\mathbf{E}} = \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \dot{\mathbf{E}} = \mathbf{T}_R \cdot \dot{\mathbf{F}} . \quad (2.73)$$

Aufgrund dieses Zusammenhangs kann der Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} in die Energiebilanz eingesetzt werden. Der zugehörige Spannungstensor $\tilde{\mathbf{T}}_R$ wird als 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor bezeichnet, er ist symmetrisch. Die Herleitungen zeigen, dass bei vorgegebenem Dehnungsmaß nur das dazu passende konjugierte Spannungsmaß zur physikalisch richtigen Definition der Spannungsleistung führt. Dabei zeigt sich, dass die Spannungsleistung in der Referenzkonfiguration auf zwei unterschiedliche Arten dargestellt werden kann.

Der Cauchy-Spannungstensor kann nach folgender Definition

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \hat{\mathbf{T}} \quad (2.74)$$

additiv in den Druck p und Spannungsdeviator $\hat{\mathbf{T}}$ der Momentankonfiguration zerlegt werden. Diese beiden Anteile sind Bestandteile des in [61] hergeleiteten volumetrisch-isochoren Splits der Spannungsleistung, der folgendermaßen definiert ist:

$$\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \dot{\mathbf{E}} = -p\dot{E}^v + \hat{\mathbf{T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} . \quad (2.75)$$

Die darin ebenso enthaltenen volumetrischen und isochoren Dehnungsanteile E^v und $\dot{\hat{\mathbf{E}}}$ ergeben sich aus dem im vorherigen Kapitel dargestellten, multiplikativen Split des Deformationsgradienten \mathbf{F} . Die Charakteristik des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ entspricht zwar dem eines 2. Piola-Kirchhoff-Tensors, jedoch zeigt seine in [61] festgelegte Definition

$$\hat{\mathbf{T}} = J\hat{\mathbf{F}}^{-1}\hat{\mathbf{T}}(\hat{\mathbf{F}}^T)^{-1} , \quad (2.76)$$

dass er, wie der isochore Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{E}}$, kein Tensor der Referenzkonfiguration ist. In diese kann er jedoch unter Berücksichtigung der Definitionen (2.22), (2.23), (2.73) und (2.76) überführt werden, da sich dadurch folgende Definition des 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensors ergibt:

$$\tilde{\mathbf{T}}_R = -pJ^{1/3}\hat{\mathbf{C}}^{-1} + J^{-2/3}\hat{\mathbf{T}} . \quad (2.77)$$

Wie sich später bei der Materialmodellierung noch zeigen wird, ermöglicht der volumetrisch-isochore Split der Spannungsleistung die entkoppelte Darstellung des volumetrischen und isochoren Nichtgleichgewichts. Zudem vereinfacht sich die Anpassung der Materialparameter über die Energieerhaltungsgleichung. Diese reicht alleine nicht aus, um eine Zustandsänderung thermodynamisch allumfassend zu beschreiben. So ist ihre Definition nicht in der Lage, bestimmte Erfahrungen abzubilden, z.B. dass Wärme immer in Richtung der geringeren Temperatur fließt oder dass in der Realität Zustandsänderungen nur mit zusätzlicher Energie rückgängig gemacht werden können. Diese Erfahrungen spiegelt der 2. Hauptsatz wider, der durch die Einführung der Entropie der Berechnung zugänglich gemacht wird. Die Entropie ist eine Zustandsgröße, die mit der Übertragung von Wärme durch Fluss und Strahlung einhergeht. Sie erreicht im thermodynamischen Gleichgewicht, das von allen materiellen Punkten angestrebt wird, ihr

Maximum. Die volumenspezifische Entropiebilanz eines materiellen Punktes ist in der Momentankonfiguration folgendermaßen definiert:

$$\rho \dot{s} = -\operatorname{div} \frac{\dot{\vec{q}}}{\theta} + \rho \frac{\dot{r}}{\theta} + \rho \dot{\gamma} . \quad (2.78)$$

Nach der bereits bekannten Methode, lässt sich die lokale Entropiebilanz in die Referenzkonfiguration überführen:

$$\rho_R \dot{s} = -\operatorname{Div} \frac{\dot{\vec{q}}_R}{\theta} + \rho_R \frac{\dot{r}}{\theta} + \rho_R \dot{\gamma} . \quad (2.79)$$

Bei einer Zustandsänderung wird also die Entropie eines materiellen Punktes durch den Wärmefluss $\dot{\vec{q}}_R$ und die Wärmestrahlung \dot{r} , die beide mit der reziproken Temperatur $\frac{1}{\theta}$ gewichtet sind, zu- oder abtransportiert. Treten bei der Zustandsänderung dissipative Effekte auf, führt dies zu einer zusätzlichen Entropieproduktion $\dot{\gamma}$.

Die Entropiebilanz schließt nicht aus, dass die Entropie auch in thermodynamischen Zuständen auftritt, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Dies ist die Ausgangsbasis der sogenannten „rationalen Thermodynamik“, die in den 1960er Jahren von Truesdell [123] sowie Coleman und Noll (ein Schüler von Truesdell) [19] entwickelt wurde und sich seitdem in der Kontinuumsmechanik etabliert hat. Sie wird heute in gängigen Lehrbüchern, z.B. [45] und [42], beschrieben. Trotzdem ist die Annahme der Nichtgleichgewichtsentropie nicht unumstritten. Meixner, ein Vertreter der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, entdeckte Ende der 1960er Jahre aufgrund makrophysikalischer Überlegungen einen Widerspruch in der Existenz einer Nichtgleichgewichtsentropie und führte gar die „entropiefreie Thermodynamik“ ein [74]. Dazu sei erwähnt, dass der Begriff Entropie neben der oben dargestellten phänomenologischen Herangehensweise auch über Ansätze auf molekularer Ebene erklärt werden kann [33]. De Donder, der in den 1930er Jahren die klassische Thermodynamik der irreversiblen Prozesse begründete, arbeitete jedoch mit der Nichtgleichgewichtsentropie, indem er sie mit inneren Variablen beschrieb [26]. An diese Herangehensweise hielt sich auch sein Schüler Prigogine in der Diskussion mit Meixner im Jahre 1976 [89]. Müller (ein Schüler von Meixner, der später mit Truesdell zusammenarbeitete, also als Vertreter der klassischen und der rationalen Thermodynamik angesehen werden kann) schreibt in [78], dass die rationale Thermodynamik von der Clausius-Duhem-Ungleichung ausgeht und zur gibbsschen Fundamentalgleichung gelangt, während die klassische Thermodynamik reziprok vorgeht.

Beide Herangehensweisen scheinen also äquivalent zu sein, wobei in dieser Arbeit die rationale Thermodynamik angewandt wird, die auf dem 2. Hauptsatz

$$\rho_R \dot{\gamma} \geq 0 \quad (2.80)$$

basiert. Dieser besagt, dass die dissipative Entropieproduktion in einem materiellen Punkt nicht negativ sein kann und nur im theoretisch möglichen Falle der dissipationsfreien Zustandsänderung gleich null ist. Durch Einsetzen des 2. Hauptsatzes in die

Entropiebilanz ergibt sich die lokale Form der Clausius-Duhem-Ungleichung in der Referenzkonfiguration:

$$\rho_R \dot{s} + \text{Div} \frac{\dot{\vec{q}}_R}{\theta} - \rho_R \frac{\dot{r}}{\theta} \geq 0 . \quad (2.81)$$

Die Bedeutung dieser Ungleichung lässt sich anhand eines Gedankenexperiments mit zwei benachbarten materiellen Punkten erklären, die innerhalb einer adiabaten Systemgrenze liegen und unterschiedliche Temperaturen aufweisen. In der obigen lokalen Form (2.81) kann die Ungleichung für jeden Punkt extra angesetzt werden. Aufgrund der Struktur von 2.78 und 2.79, würde ein Wärmefluss zu dem Punkt mit der höheren Temperatur die Gesamtentropie des Systems verringern. Das ist nach dem 2. Hauptsatz nicht zulässig, da dieser auf der Erfahrung basiert, dass Wärme immer in Richtung des fallenden Temperaturgradienten fließt. Zusätzlich bewirkt die Gewichtung mit der reziproken Temperatur, dass der einzige mögliche Wärmefluss zu dem Punkt mit der niedrigeren Temperatur zu einer Erhöhung der Gesamtentropie im System führt. Weitet man die Systemgrenze auf unzählige materielle Punkte aus, so wird deutlich, dass innerhalb eines betrachteten thermodynamischen Systems bei Wärmeübertragung bzw. Wärmeausgleich irreversible Entropieproduktion stattfindet. Um diese Zusammenhänge in der später folgenden Materialmodellierung einzuhalten, wird dieser nach dem Entropie-Prinzip von Coleman und Noll [19] ein Gerüst gegeben. Dieses beruht auf der Clausius-Duhem-Ungleichung, die mit der Energiebilanz erweitert wird. Das geschieht, indem die in (2.81) definierte Entropiebilanz mit der Temperatur multipliziert und der Divergenzausdruck durch die Quotientenregel umgewandelt wird:

$$\rho_R \theta \dot{s} + \text{Div} \dot{\vec{q}}_R - \rho_R \dot{r} - \frac{\dot{\vec{q}}_R}{\theta} \text{Grad} \theta \geq 0 . \quad (2.82)$$

Dadurch kann die in (2.71) definierte Energiebilanz eingesetzt werden, wodurch sich folgende erweiterte Form der Clausius-Duhem-Ungleichung in der Referenzkonfiguration ergibt:

$$\rho_R (\theta \dot{s} - \dot{e}) + \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \dot{\mathbf{E}} - \frac{\dot{\vec{q}}_R}{\theta} \text{Grad} \theta \geq 0 . \quad (2.83)$$

Der letzte Term in dieser erweiterten Form der Ungleichung entspricht der Entropieproduktion durch Wärmeleitung, wie sie vorher beschrieben wurde. Diese lässt sich im vorherigen Gedankenexperiment ausschließen, indem um einen einzelnen materiellen Punkt eine adiabate Systemgrenze gelegt wird. Dadurch wird auch die Wärmestrahlung ausgeschlossen. Zudem ist die Divergenz des Wärmestroms auch dann null, wenn in dem materiellen Punkt die Wärme zu- oder abnimmt. Die Wärmerate ist ein Teil der Rate der inneren Energie \dot{e} , die in der Energiebilanz (2.71) enthalten ist. Dort zeigt sich, dass im Falle der adiabaten Systemgrenze die zugeführte Spannungsleistung $\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \dot{\mathbf{E}}$ vollständig in der Rate der inneren Energie \dot{e} aufgeht. Deshalb heben sich diese beiden Leistungen in der Clausius-Duhem-Ungleichung (2.83) auf. Die in ihr enthaltene Entropierate kann

also im Fall der lokalen adiabaten Systemgrenze nur positiv sein. Diese Form der Entropieproduktion spiegelt die Erfahrung hinsichtlich irreversibler Energieumwandlungen wider. In anderen Worten formuliert: Ein Teil der eingebrachten Spannungsleistung wird zu Wärme dissipiert. Diese Dissipationswärme ist im Wärmeanteil der inneren Energie enthalten. Jedoch kann sie, im Gegensatz zum reversiblen Wärmeanteil, nicht mehr in mechanische Energie zurückgewandelt werden. Deshalb erfordert die Wiederherstellung des mechanischen Ausgangszustands neben der reversibel gespeicherten Wärme, zusätzliche, von außen zugeführte Energie. Wird im Gedankenexperiment die Systemgrenze geöffnet, so zeigt die Energiebilanz (2.71), dass sich die mechanische Energie, die im materiellen Punkt eingebracht wird, in innere Energie und abfließende Wärme aufteilt. In diesem Fall heben sich in der Clausius-Duhem-Ungleichung (2.83) die Spannungsleistung $\hat{\mathbf{T}}_R \cdot \hat{\mathbf{E}}$ und die Rate der inneren Energie \dot{e} nicht mehr auf. Zudem wird die abfließende Wärme zu einem Anteil der Entropierate \dot{s} weshalb diese bei offener Systemgrenze auch negativ sein kann. In einem System mit unzähligen materiellen Punkten fließt also die Entropie mit der Wärme und erhöht sich dadurch irreversibel. Zudem wird bei der Umwandlung zwischen mechanischer und thermischer Energie die Entropie irreversibel durch Dämpfungs- bzw. Reibungseffekte erhöht.

Beide Punkte werden durch das Entropie-Prinzip von Coleman und Noll abgebildet. Neben diesem Prinzip existieren weitere Entropie-Prinzipien, z.B. das weniger restriktive Prinzip nach Müller und Liu [79]. Es trifft für den Entropiefluss und die Entropiezufuhr und somit für die Clausius-Duhem-Ungleichung allgemeinere Annahmen. Zudem erlaubt es nicht die Einbindung der Energiebilanz in die Clausius-Duhem-Ungleichung über die Entropiezufuhr, da diese fest vorgegeben ist. Deshalb wird die Energiebilanz, neben der Impulsbilanz, nach der Methode der Lagrange-Multiplikatoren als weitere Nebenbedingung berücksichtigt. Da die Auswertung nach diesem Prinzip wesentlich aufwendiger ist und das Prinzip von Coleman und Noll trotz der stärkeren Restriktionen brauchbare Ergebnisse liefert, wird letztere in dieser Arbeit verwendet.

2.3 Materialtheorie der Thermomechanik mit inneren Variablen

Aus den vorherigen Betrachtungen ergeben sich für die Materialmodellierung die Impuls- und Energieerhaltungsgleichung sowie die erweiterte Clausius-Duhem-Ungleichung. Diese stellen sich unter Berücksichtigung des volumetrisch-isochoren Splits wie folgt dar:

$$\begin{aligned}
\rho_R \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} &= \text{Div} \left(\mathbf{F} \left(-p J^{1/3} \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J^{-2/3} \hat{\mathbf{T}} \right) \right) + \rho_R \vec{k}_R \\
\rho_R \dot{e} &= -p \dot{E}^v + \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{E}} - \text{Div} \vec{q}_R + \rho_R \dot{r}, \\
\rho_R (\theta \dot{s} - \dot{e}) - p \dot{E}^v + \hat{\mathbf{T}} \cdot \hat{\mathbf{E}} - \frac{\vec{q}_R}{\theta} \text{Grad} \theta &\geq 0.
\end{aligned} \tag{2.84}$$

Wird jede Komponente der Impulserhaltungsgleichung als eigene Gleichung gezählt, so sind dies vier Gleichungen und eine Ungleichung. Darin sind dreizehn Zustandsgrößen ($\hat{\mathbf{C}}$, \mathbf{F} und $\hat{\mathbf{E}}$ hängen direkt von \vec{x} ab, $\hat{\mathbf{T}}$ ist symmetrisch)

$$\vec{x}(\vec{X}, t); \hat{\mathbf{T}}(\vec{X}, t); p(\vec{X}, t); \theta(\vec{X}, t); e(\vec{X}, t); s(\vec{X}, t) \quad (2.85)$$

und drei Prozessgrößen (der durch Strahlung übertragene Wärmestrom \dot{r} , wird in dieser Arbeit vernachlässigt)

$$\dot{\vec{q}}_R(\vec{X}, t) \quad (2.86)$$

enthalten. Um diese berechnen zu können, sind acht zusätzliche Zustandsgleichungen und drei Prozessgleichungen notwendig. Während die Zustandsgleichungen die Zustandsgrößen zueinander in Beziehung setzen, beschreiben die Prozessgleichungen den diffusen Wärmefluss zwischen den materiellen Punkten. Dadurch bilden diese Gleichungen das Materialverhalten des betrachteten Kontinuums ab. Sie werden deshalb auch als Materialgleichungen bezeichnet. Anders als in der Literatur [79], [42] üblich, wird in dieser Arbeit die vorherige Unterscheidung zwischen Zustands- und Prozessgleichung beibehalten, da die nachfolgend beschriebenen Vorgaben nicht in vollem Umfang für die drei Prozessgleichungen gültig sind. Diese werden später auf einfachem Wege hergeleitet.

2.3.1 Vorgaben für die Zustandsgleichungen

Neben der bereits im vorherigen Kapitel behandelten Vorgabe durch die Clausius-Duhem-Ungleichung, die im nachfolgenden Unterkapitel noch einmal aufgegriffen wird, gibt es weitere Vorgaben, die zu physikalisch richtigen Formen der Zustandsgleichungen führen. Das bereits erwähnte Prinzip der lokalen Wirkung gibt vor, dass der momentane Zustand in einem materiellen Punkt nur durch diffuse Flüsse der direkten Umgebung beeinflusst werden kann. Man spricht dabei auch vom sogenannten einfachen Material. Deshalb beschränkt sich die Ortsabhängigkeit aller beteiligten Größen auf die materielle Koordinate \vec{X} . Zudem muss der Gradient der unabhängigen Zustandsgrößen berücksichtigt werden. Das Prinzip des Determinismus fordert, dass der momentane Zustand in einem materiellen Punkt nur aus Zustandsänderungen resultieren kann, die zu vergangenen Zeiten $t - t_v$ ($t_v \geq 0$) stattgefunden haben. Nach dem Prinzip der materiellen Objektivität müssen die Zustandsgleichungen unabhängig von translatorischen und rotatorischen Bewegungen des Bezugssystems sein. Deshalb muss bei verschiebungsbasierten Zustandsgleichungen die direkte Abhängigkeit von der Bewegungsgeschichte $\vec{x}(\vec{X}, t - t_v)$ entfallen [42]. Zusätzlich muss der verwendete Verzerrungstensor bzw. sein zugrundeliegender Deformationstensor durch seine Invarianten oder Eigenwerte dargestellt werden, wie sie z.B. für den isochoren Anteil des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors $\hat{\mathbf{C}}$ in (2.29) definiert sind. Eine weitere Anforderung ergibt sich durch die Äquipräsenzregel nach [123]. Diese besagt, dass alle Zustandsgleichungen von den gleichen unabhängigen Variablen abhängen müssen. Werden alle betrachtenden Vorgaben mit Ausnahme

der Invariantendarstellung des Verzerrungstensors berücksichtigt, ergibt sich folgende allgemeine Form der acht Zustandsgleichungen:

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathbf{T}}_R(\vec{X}, t) &= \tilde{\mathbf{T}}_R \left(\hat{\mathbf{E}}(\vec{X}, t - t_v), E^v(\vec{X}, t - t_v), \theta(\vec{X}, t - t_v), \text{Grad } \theta(\vec{X}, t - t_v) \right), \\
p(\vec{X}, t) &= p \left(\hat{\mathbf{E}}(\vec{X}, t - t_v), E^v(\vec{X}, t - t_v), \theta(\vec{X}, t - t_v), \text{Grad } \theta(\vec{X}, t - t_v) \right), \\
e(\vec{X}, t) &= e \left(\hat{\mathbf{E}}(\vec{X}, t - t_v), E^v(\vec{X}, t - t_v), \theta(\vec{X}, t - t_v), \text{Grad } \theta(\vec{X}, t - t_v) \right), \\
s(\vec{X}, t) &= s \left(\hat{\mathbf{E}}(\vec{X}, t - t_v), E^v(\vec{X}, t - t_v), \theta(\vec{X}, t - t_v), \text{Grad } \theta(\vec{X}, t - t_v) \right). \quad (2.87)
\end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrie ergeben sich für den 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor $\tilde{\mathbf{T}}_R(\vec{X}, t)$ sechs unabhängige Zustandsgleichungen. Anstatt diesem kann nach (2.75) der Druck p und der isochore Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ verwendet werden. Dadurch scheint sich eine zusätzliche unabhängige Zustandsgleichung für den Druck p zu ergeben. Jedoch ist die Spur der Transformation des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ auf der Momentankonfiguration gleich null, weshalb die drei Zustandsgleichungen für seine Hauptdiagonale nicht mehr unabhängig voneinander sind. Bei allen Zustandsgleichungen sind unterschiedliche Festlegungen der abhängigen und unabhängigen Zustandsgrößen äquivalent, wie sich im nächsten Unterkapitel zeigt. In obiger Form handelt es sich bei den Zustandsgleichungen um Funktionale, da die variablen Zustandsgrößen im allgemeinen Fall von ihrer Geschichte abhängen, wie es das Prinzip des Determinismus fordert. Diese Funktionale lassen sich durch Faltungsintegrale über den Verlauf der variablen Zustandsgrößen [17] oder durch die Einführung zusätzlicher fiktiver Zustandsgrößen [25], [18] darstellen. Dieser Ansatz, der auch in dieser Arbeit verwendet wird, wandelt die Funktionale in Funktionen um. Die zeitliche Entwicklung der fiktiven Zustandsgrößen, die auch als innere Variablen bezeichnet werden, berechnet sich aus einem zusätzlichen Differential- bzw. Evolutionsgleichungssystem, das von allen beteiligten Variablen abhängt. Im allgemeinen Fall muss für jede variable Zustandsgröße ein Satz an j zusätzlichen inneren Variablen angesetzt werden. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs und des volumetrisch - isochoren Splits ergeben sich folgende neun Funktionen

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{T}} &= \hat{\mathbf{T}} \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
p &= p \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
e &= e \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
s &= s \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right) \quad (2.88)
\end{aligned}$$

und die dazugehörigen Evolutionsgleichungen:

$$\begin{aligned}
\dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} &= \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
\dot{E}_{\text{in}_j}^v &= \dot{E}_{\text{in}_j}^v \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
\dot{\theta}_{\text{in}_j} &= \dot{\theta}_{\text{in}_j} \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right), \\
(\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} &= (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \left(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}, \text{Grad } \theta, (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right) . \quad (2.89)
\end{aligned}$$

Die inneren Variablen $\dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j}$ und $\dot{E}_{\text{in}_j}^v$ sind die inelastischen Anteile der isochoren und volumetrischen Dehnung. Ihre Werte ergeben sich aus dem mechanischen Verhalten des Nichtgleichgewichtsanteils. Dieses Konzept wird formal auf die Temperatur θ und den Temperaturgradienten $\text{Grad } \theta$ übertragen. Der Druck p und die Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ können in einen elastischen und einen inelastischen Anteil gesplittet werden. Dadurch würde sich die in (2.75) definierte Spannungsleistung ebenfalls weiter aufteilen. Da auf diese Erweiterung sowie auf die Darstellung des Verzerrungstensors in Invarianten in den nachfolgenden Herleitungen verzichtet wird, sind diese hinsichtlich großer Deformationen nicht mehr allgemein gültig. Jedoch kommt dadurch die eigentliche Intention der nachfolgenden Herleitungen besser zur Geltung. Diese hat die formal richtige Berücksichtigung der inneren Variablen in der Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Clausius-Duhem-Ungleichung und den thermodynamischen Potentialen zum Ziel. Durch den Formalismus ergeben sich zwangsläufig alle zulässigen inneren Variablen und ihre physikalische Bedeutung. Abschließend wird noch auf die tensorielle Form des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ eingegangen. Diese ist nach Noll [85] durch die eingeschränkte materielle Symmetrie begründet. Die materielle Symmetrie beinhaltet die Transformationen eines betrachteten materiellen Kontrollvolumens, die bei gegebenen allgemeinen Deformationsgradienten \mathbf{F} die Spannungen nicht verändern. Ist dies für alle isochoren Transformationen möglich, so entfällt der isochore Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ und der Spannungszustand wird alleine über den skalaren Druck p beschrieben. Voraussetzung dafür ist das „ideale Fluid“, zwischen dessen materiellen Punkten keine Scherkräfte wirken. Dieser theoretische Fall tritt in der Realität nur näherungsweise auf, z.B. bei relativ langsamen Zustandsänderungen von Gasen. Bei isotropen Materialien sind nur rotatorische Transformationen des Kontrollvolumens möglich. Anisotropes Materialverhalten schränkt die Auswahl der möglichen Transformationen noch weiter ein. Zudem steigt die Anzahl der notwendigen Materialkonstanten an, um die Spannungs-Dehnungs-Beziehung vollständig beschreiben zu können. Die Basis des später in dieser Arbeit hergeleiteten Materialmodells ist isotrop. Da das Materialmodell aber auch viskoelastische Effekte darstellt, was zu zeitabhängigen Verzögerungseffekten in den Spannungs-Dehnungs-Beziehungen führt, kann es auch eine daraus resultierende „zeitabhängige Anisotropie“ darstellen.

2.3.2 Gibbssche Fundamentalgleichung

Thermodynamische Potentiale sind Energien, die mit ihren dazugehörigen charakteristischen Gleichungen den Zustand eines thermodynamischen bzw. thermomechanischen Systems beschreiben. Sie spielen bei der Entwicklung der speziellen thermodynamisch konsistenten Zustandsgleichungen eine entscheidende Rolle. In diesem Unterkapitel wird die charakteristische Gleichung der inneren Energie e hergeleitet, welche als gibbssche Fundamentalgleichung bezeichnet wird. Aus ihr ergeben sich die charakteristischen Gleichungen der drei anderen thermodynamischen Potentiale. Ausgangspunkt der Herleitung ist die erweiterte Clausius-Duhem-Ungleichung (2.84), die mit den allgemeinen Zustandsgleichungen der inneren Energie e und Entropie s aus (2.88) erweitert wird:

$$\begin{aligned}
\rho_R & \left[\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \right) \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \right) \right. \\
& + \left(\theta \frac{\partial s}{\partial E^v} - \frac{\partial e}{\partial E^v} \right) \dot{E}^v + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right) \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) \\
& + \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \theta} - \frac{\partial e}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right) \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) + \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \text{Grad } \theta} - \frac{\partial e}{\partial \text{Grad } \theta} \right) (\text{Grad } \theta) \\
& \left. + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j}} \right) (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} \right) \right] - p \dot{E}^v + \hat{\mathbf{T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} - \frac{\dot{q}_R}{\theta} \text{Grad } \theta \geq 0 .
\end{aligned} \tag{2.90}$$

Nach dem Entropie-Prinzip von Coleman und Noll [19] wird diese Ungleichung folgendermaßen eingehalten: In theoretisch möglichen Prozessen, in denen keine Dissipation auftritt, sind die Raten der inneren Variablen gleich null. Im Allgemeinen ist dies nicht der Fall, deshalb muss jegliche Entwicklung der inneren Variablen zu irreversibler Entropieproduktion führen. Aufgrund dieser Schlussfolgerung ergeben sich aus (2.90) folgende Zusammenhänge zwischen der Entropie s und der inneren Energie e :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial e}{\partial \text{Grad } \theta} &= \theta \frac{\partial s}{\partial \text{Grad } \theta}; & \eta_{\text{Grad}_j} (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j} &= \theta \frac{\partial s}{\partial (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial (\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j}}; \\
-\hat{\mathbf{T}} &= \rho_R \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) + \Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}; & \eta_{\hat{\mathbf{E}}_j} \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} &= \theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}}; \\
\frac{1}{\rho_R} p &= \theta \frac{\partial s}{\partial E^v} - \frac{\partial e}{\partial E^v}; & \eta_{v_j} \dot{E}_{\text{in}_j}^v &= \theta \frac{\partial s}{\partial E_{\text{in}_j}^v} - \frac{\partial e}{\partial E_{\text{in}_j}^v}; \\
\frac{\partial e}{\partial \theta} &= \theta \frac{\partial s}{\partial \theta}; & \eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} &= \theta \frac{\partial s}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} .
\end{aligned} \tag{2.91}$$

In den Gleichungen der rechten Spalte wurden die zusätzlichen Konstanten η_{Grad_j} , $\eta_{\hat{\mathbf{E}}_j}$, η_{v_j} und η_{θ_j} eingeführt, damit die Raten der inneren Variablen kompatibel zu den partiellen Ableitungen sind. Dies ergibt sich auch aus den Einheiten der beteiligten Größen.

Damit das Entropie-Prinzip eingehalten wird, müssen die Konstanten größer null sein. Der zusätzliche Term $\Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}$ in der Gleichung des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ wird in [61] folgendermaßen begründet: Die Terme der Ungleichung (2.90), die mit dem isochoren Verzerrungsratentensor $\dot{\hat{\mathbf{E}}}$ multipliziert werden, können zusammengefasst werden. Für diese Terme gilt nach dem Entropie-Prinzip von Coleman Noll folgende Definition:

$$\left[\rho_R \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) + \hat{\mathbf{T}} \right] \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} \geq 0 . \quad (2.92)$$

Diese Ungleichung ist im allgemeinen Fall nicht erfüllt, da die Komponenten der Hauptdiagonalen des isochoren Verzerrungsratentensors $\dot{\hat{\mathbf{E}}}$ voneinander abhängig sind. Es gilt jedoch die Orthogonalitätsbedingung

$$\frac{d}{dt} \det \hat{\mathbf{C}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{\mathbf{C}}^{-1} \cdot \dot{\hat{\mathbf{C}}} = 0 , \quad (2.93)$$

welche aufgrund der Definition des isochoren Verzerrungstensors

$$\dot{\hat{\mathbf{E}}} = \frac{1}{2} \dot{\hat{\mathbf{C}}} , \quad (2.94)$$

auf die Ungleichung (2.92) übertragen werden kann. Dadurch kann die Ungleichung auch im allgemeinen Fall durch die Einführung des Terms $\Phi \hat{\mathbf{C}}^{-1}$ erfüllt werden. Dazu muss die Differenz zwischen diesem Term und dem eckig eingeklammerten Term der Ungleichung (2.92) gleich null sein. Diese Bedingung führt zu der in (2.91) dargestellten Gleichung des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$. Um den Skalar Φ zu bestimmen wird die Transformation (2.76) umgeformt und mit der Gleichung des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ aus (2.91) erweitert, wodurch folgende Gleichung des Cauchy-Spannungsdeviators entsteht:

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{J} \hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{T}} \hat{\mathbf{F}}^T = -\frac{1}{J} \left(\rho_R \hat{\mathbf{F}} \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) \hat{\mathbf{F}}^T + \Phi \mathbf{I} \right) . \quad (2.95)$$

Damit diese Gleichung erfüllt ist, muss auch die rechte Seite einem Deviator entsprechen, was zu folgender Definition des Skalars führt:

$$\Phi = -\frac{1}{3} \rho_R \hat{\mathbf{F}} \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) \hat{\mathbf{F}}^T \cdot \mathbf{I} = -\frac{1}{3} \rho_R \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) \cdot \hat{\mathbf{C}} . \quad (2.96)$$

Durch einsetzen dieser Definition in die Gleichung des isochoren Spannungstensors aus (2.91) ergibt sich folgende Definition:

$$-\hat{\mathbf{T}} = \rho_R \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right) \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} \left(\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) . \quad (2.97)$$

Auf den ersten Blick würde man vermuten, dass auch die Komponenten auf der Hauptdiagonalen des Tensors $\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}$ voneinander abhängig wären, dies ist jedoch nicht der Fall.

Die beiden Gleichungen in der ersten Zeile der Definition (2.91) heben sich selber auf. Dies lässt sich für die linke Gleichung zeigen, indem sie partiell nach der Temperatur θ abgeleitet wird (wobei die Produktregel anzuwenden ist), während die Gleichung links unten in der Definition (2.91) partiell nach dem Temperatur Grad θ abgeleitet wird:

$$\frac{\partial s}{\partial \text{Grad } \theta} + \theta \frac{\partial^2 s}{\partial \theta \partial \text{Grad } \theta} = \frac{\partial^2 e}{\partial \theta \partial \text{Grad } \theta}; \quad \theta \frac{\partial^2 s}{\partial \theta \partial \text{Grad } \theta} = \frac{\partial^2 e}{\partial \theta \partial \text{Grad } \theta}. \quad (2.98)$$

Der Vergleich dieser beiden Gleichungen ergibt

$$\frac{\partial s}{\partial \text{Grad } \theta} = 0, \quad (2.99)$$

weshalb nach (2.91) folgt:

$$\frac{\partial e}{\partial \text{Grad } \theta} = 0. \quad (2.100)$$

Durch einen ähnlichen Zusammenhang zwischen den Gleichungen links unten und rechts oben in der Definition (2.91), lässt sich letztere eliminieren. Dadurch entfallen die in (2.89) definierten Evolutionsgleichungen der inneren Variable $(\text{Grad } \theta)_{\text{in}_j}$. Zudem reduzieren sich aufgrund beider Zusammenhänge die Abhängigkeiten des isochoren Spannungstensors, des Drucks, der Entropie und der inneren Energie folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}} &= \hat{\mathbf{T}}(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}); & p &= p(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}); \\ s &= s(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}); & e &= e(\hat{\mathbf{E}}, \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}, E^v, E_{\text{in}_j}^v, \theta, \theta_{\text{in}_j}). \end{aligned} \quad (2.101)$$

Für die innere Energie e kann also folgendes totale Differential gebildet werden

$$\begin{aligned} de &= \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \cdot d\hat{\mathbf{E}} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) + \frac{\partial e}{\partial E^v} \cdot dE^v + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial E_{\text{in}_j}^v} dE_{\text{in}_j}^v \right) \\ &+ \frac{\partial e}{\partial \theta} d\theta + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right). \end{aligned} \quad (2.102)$$

Dieses lässt sich mit den in (2.91) und (2.97) verbleibenden Gleichungen folgendermaßen erweitern:

$$\begin{aligned} de &= \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} + \frac{1}{\rho_R} \hat{\mathbf{T}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right)^{-1} \right) \cdot d\hat{\mathbf{E}} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} - \eta_{\hat{\mathbf{E}}_j} \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \right) \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) \\ &+ \left(\theta \frac{\partial s}{\partial E^v} - \frac{1}{\rho_R} p \right) dE^v + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial E_{\text{in}_j}^v} - \eta_{v_j} \dot{E}_{\text{in}_j}^v \right) dE_{\text{in}_j}^v \right) \\ &+ \theta \frac{\partial s}{\partial \theta} d\theta + \sum_{j=1}^n \left(\left(\theta \frac{\partial s}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) d\theta_{\text{in}_j} \right) \end{aligned} \quad (2.103)$$

und umstellen:

$$de = \theta ds + \frac{1}{\rho_R} \hat{\mathbf{T}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right)^{-1} \cdot d\hat{\mathbf{E}} - \frac{1}{\rho_R} p dE^v - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\hat{\mathbf{E}}_j} \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{v_j} \dot{E}_{\text{in}_j}^v dE_{\text{in}_j}^v \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right). \quad (2.104)$$

Die dadurch erreichte Form der Gleichung entspricht der charakteristischen Funktion der inneren Energie bzw. der differentiellen Form der gibbsschen Fundamentalgleichung:

$$de = \frac{\partial e}{\partial s} ds + \frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \cdot d\hat{\mathbf{E}} + \frac{\partial e}{\partial E^v} dE^v + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial E_{\text{in}_j}^v} dE_{\text{in}_j}^v \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right). \quad (2.105)$$

Bei der Herleitung ist besonders zu beachten, dass eine partielle Ableitung erst durch die konstant gehaltenen Variablen vollständig definiert ist. So unterscheidet sich die partielle Ableitung $\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}}$ aus (2.102) von der aus (2.105):

$$\left(\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \right)_{\theta, \hat{\mathbf{E}}, E_{\text{in}_j}^v, \theta_{\text{in}_j}} \neq \left(\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \right)_{s, \hat{\mathbf{E}}, E_{\text{in}_j}^v, \theta_{\text{in}_j}}. \quad (2.106)$$

Die ausführliche Schreibweise der partiellen Ableitung zeigt, welche Variablen durch den Ableitungsvorgang konstant gehalten werden. Dazu sei daran erinnert, dass die partielle Ableitung natürlich von den konstant gehaltenen Variablen abhängen kann. In dieser Arbeit wird auf die ausführliche Schreibweise verzichtet, wenn aus den Gleichungen hervorgeht, welche Variablen konstant sind. So zeigt z.B. die charakteristische Funktion in der letzten Zeile der obigen Berechnung, dass die innere Energie e von der spezifischen Entropie s , dem isochoren Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{E}}$ der Volumendehnung E^v und den inneren Variablen abhängt. Im allgemeinen Fall würden auch chemische Reaktionen und materielle Diffusionsvorgänge durch die gibbssche Fundamentalgleichung berücksichtigt. Diese Effekte werden jedoch in dieser Arbeit ausgeschlossen.

2.3.3 Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Potentialen und Zustandsgrößen

Um die nachfolgenden Betrachtungen übersichtlicher und formal einfacher darstellen zu können, wird bis zur Mitte des nächsten Unterkapitels auf den volumetrisch-isochoren Split verzichtet. Dazu werden der 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor und der Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} verwendet. Da dessen Komponenten auf der Hauptdiagonale unabhängig voneinander sind, definiert sich der 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor folgendermaßen:

$$-\tilde{\mathbf{T}}_R = \rho_R \left(\theta \frac{\partial s}{\partial \mathbf{E}} - \frac{\partial e}{\partial \mathbf{E}} \right). \quad (2.107)$$

Zudem werden die inneren Variablen der Volumendehnung $E_{\text{in}_j}^v$ und des isochoren Anteils des Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}$ durch die inneren Variablen des Green-Lagrange-Verzerrungstensors \mathbf{E}_{in_j} ersetzt. Die daraus folgende Kopplung des volumetrischen mit dem isochoren Nichtgleichgewicht schränkt die Möglichkeiten der Modellierung ein. Unter Berücksichtigung dieser Vereinfachungen und Einschränkungen ergibt sich folgende Form der charakteristischen Funktion der inneren Energie:

$$\begin{aligned} de &= \theta ds + \frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot d\mathbf{E} - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\mathbf{E}_j} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right) \\ &= \frac{\partial e}{\partial s} ds + \frac{\partial e}{\partial \mathbf{E}} \cdot d\mathbf{E} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right). \end{aligned} \quad (2.108)$$

Durch Anwendung der Legendre-Transformation lassen sich daraus die charakteristischen Funktionen von drei weiteren Energien bzw. thermodynamischen Potentialen herleiten. Diese sind die Helmholtz-Energie oder Freie Energie f

$$\begin{aligned} df &= d(e - \theta s) = de - \theta ds - s d\theta \\ &= -s d\theta + \frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot d\mathbf{E} - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\mathbf{E}_j} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right) \\ &= \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}} \cdot d\mathbf{E} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right), \end{aligned} \quad (2.109)$$

die Enthalpie h

$$\begin{aligned} dh &= d(e - \frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \mathbf{E}) = de - \frac{1}{\rho_R} (d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \mathbf{E} + \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot d\mathbf{E}) \\ &= \theta ds - d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \frac{1}{\rho_R} \mathbf{E} - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\mathbf{E}_j} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right) \\ &= \frac{\partial h}{\partial s} ds + d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \frac{\partial h}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial h}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial h}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right), \end{aligned} \quad (2.110)$$

und die Gibbs-Energie oder Freie Enthalpie g :

$$\begin{aligned} dg &= d(e - \theta s - \frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \mathbf{E}) = de - \theta ds - s d\theta - \frac{1}{\rho_R} (d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \mathbf{E} + \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot d\mathbf{E}) \\ &= -s d\theta - d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \frac{1}{\rho_R} \mathbf{E} - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\mathbf{E}_j} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right) \\ &= \frac{\partial g}{\partial \theta} d\theta + d\tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \frac{\partial g}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot d\mathbf{E}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right). \end{aligned} \quad (2.111)$$

Die partiellen Ableitungen der Potentiale nach den inneren Variablen θ_{in_j} und \mathbf{E}_{in_j} stellen jeweils die dissipativen Anteile der charakteristischen Gleichungen dar. Zwischen diesen gelten folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial e}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{s, \mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}} &= \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{\theta, \mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}} = \left(\frac{\partial h}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{s, \tilde{\mathbf{T}}_R, \theta_{\text{in}_j}} = \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{\theta, \tilde{\mathbf{T}}_R, \theta_{\text{in}_j}} \\ \left(\frac{\partial e}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right)_{s, \mathbf{E}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right)_{\theta, \mathbf{E}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} = \left(\frac{\partial h}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right)_{s, \tilde{\mathbf{T}}_R, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} = \left(\frac{\partial g}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \right)_{\theta, \tilde{\mathbf{T}}_R, \mathbf{E}_{\text{in}_j}}. \end{aligned} \quad (2.112)$$

Hier zeigt sich noch einmal die Bedeutung der konstant gehaltenen Variablen. Zudem wird durch diese Definition und der Betrachtung der vier thermodynamischen Potentiale ein entscheidender Zusammenhang ersichtlich, der erstmals von De Donder beschrieben wurde [26]. Neben den inneren Variablen ist nämlich nur eine Kombination aus einer mechanischen und einer thermischen Zustandsgröße notwendig, um den thermodynamischen Zustand vollständig zu beschreiben. So könnte z.B. die charakteristische Funktion der Enthalpie h nach dem gleichen Schema wie die gibbssche Fundamentalgleichung hergeleitet werden. Dazu müssten die allgemeinen Zustandsgleichungen in (2.87) anstatt vom Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} vom 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor $\tilde{\mathbf{T}}_R$ abhängen. Zusätzlich müsste die Enthalpie unter Anwendung der Legendre-Transformation in die Clausius-Duhem-Ungleichung eingesetzt werden. Die Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen Potentialen zeigt auch das in Abb. 2.3 dargestellte Guggenheim-Quadrat, das an die tensoriellen Ausdrücke der Thermomechanik angepasst ist. In der angepassten Form steht anstatt des negativen spezifischen

$-s$	e	$-\frac{1}{\rho_R} \mathbf{E}$
h		f
$\frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R$	g	θ

Abbildung 2.3 – Guggenheim-Quadrat mit spezifischen Zustandsgrößen

Drucks der spezifische 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor $\frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R$ und anstatt des positiven spezifischen Volumens der spezifische Green-Lagrange-Verzerrungstensor $-\frac{1}{\rho_R} \mathbf{E}$ mit negativem Vorzeichen. Die jeweilige charakteristische Funktion ergibt sich, indem die abhängigen Zustandsgrößen aus den gegenüberliegenden Ecken des gewünschten Potentials abgelesen werden. Die unabhängigen Größen stehen wiederum in den Ecken direkt neben dem gewünschten Potential.

Das Guggenheim-Quadrat zeigt auch den Zusammenhang der vier Maxwell-Beziehungen. Diese können auch mathematisch hergeleitet werden, indem der Satz

von Schwarz auf die thermodynamischen Potentiale angewandt wird. Am Beispiel der in (2.108) definierten inneren Energie e ergibt sich:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{E}} \right)_{s, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{E}} \left(\frac{\partial e}{\partial s} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{s, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial e}{\partial \mathbf{E}} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} = \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R}{\partial s} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}}. \end{aligned} \quad (2.113)$$

Die Bestimmung aus dem Guggenheim-Quadrat erfolgt, indem das partielle Verhältnis zwischen den Zustandsgrößen zweier sich horizontal oder vertikal gegenüberliegenden Ecken gebildet wird. In diesem Schema ergibt sich das Vorzeichen des Verhältnisses nicht aus dem mathematischen Zusammenhang, sondern bleibt positiv mit Ausnahme wenn Zähler und Nenner des Verhältnisses negativ sind. Nach dem gleichen Schema wird das partielle Verhältnis zwischen den Zustandsgrößen der parallel dazu liegenden Ecken gebildet. Abschließend werden beide Verhältnisse gleichgesetzt. Die jeweilige konstante Zustandsgröße eines Verhältnisses ist im Nenner des gleichgesetzten Verhältnisses zu finden. Somit ergeben sich folgende vier Maxwell-Beziehungen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{E}} \right)_{s, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R}{\partial s} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}}; & \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R}{\partial \theta} \right)_{\mathbf{E}, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= - \left(\frac{\partial s}{\partial \mathbf{E}} \right)_{\theta, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \\ \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \theta} \right)_{\tilde{\mathbf{T}}_R, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= \left(\frac{\partial s}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R} \right)_{\theta, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}}; & \left(\frac{\partial \theta}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_R} \right)_{s, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}} &= - \left(\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial s} \right)_{\tilde{\mathbf{T}}_R, \theta_{\text{in}_j}, \mathbf{E}_{\text{in}_j}}. \end{aligned} \quad (2.114)$$

Während die thermodynamischen Potentiale die Kombinationen zwischen den thermischen und mechanischen Zustandsgrößen definieren, zeigen die Maxwell-Beziehungen wie diese Kombinationen zusammenhängen. Deshalb treten sie im nachfolgenden Unterkapitel bei den Koppeltermen wieder in Erscheinung.

2.3.4 Lösungsstruktur für die thermomechanisch-kalorische Problemstellung

Eine thermomechanisch-kalorische Problemstellung entspricht einem mehrdimensionalen Anfangswertproblem. Die Mehrdimensionalität resultiert aus dem tensoriellen Charakter der mechanischen Zustandsgrößen, den zusätzlich notwendigen kalorischen Zustandsgrößen und der Ausdehnung des Problems auf alle materiellen Punkte des betrachteten Kontrollvolumens. Die Anfangswerte jedes betrachteten materiellen Punkts ergeben sich aus dessen thermodynamischen und mechanischen Zustand. Durch Experimente an der realen Problemstellung oder Berechnungen mit einem kontinuumsmechanischen Modell kann die weitere zeitliche Entwicklung der Zustandsgrößenfelder ermittelt werden. Wie im vorherigen Kapitel dargestellt, muss dazu aus den vier thermodynamischen Potentialen eines ausgewählt werden, wodurch die beiden abhängigen und unabhängigen Zu-

standsgrößen aller materieller Punkte festgelegt werden. Für die zwei unabhängigen Zustandsgrößen können zeitliche Vorgaben getroffen werden, durch die bei fortschreitender Zeit über den Rand und direkt im Kontrollvolumen thermische und mechanische Energie zu- und abgeführt wird. Die zwei abhängigen Zustandsgrößen wiederum beschreiben den thermodynamischen Zustand der einzelnen materiellen Punkte innerhalb des Kontrollvolumens. Nachfolgend wird die Lösungsstruktur für zwei thermodynamische Potentiale hergeleitet. Zuvor werden einige Begrifflichkeiten und die generelle Vorgehensweise bei der Erstellung der Lösungsstruktur beschrieben, die auf der Theorie von Coleman basiert [18].

Erweiterte Bilanzgleichungen, spezielle Zustandsgleichungen und Materialfunktionen

Als Ausgangsbasis dienen die beiden aus der Definition (2.84) verbleibenden Bilanzgleichungen, nämlich die Impulsbilanz, die die Spannungen und Verschiebungen verknüpft, sowie die Energiebilanz, die die Temperaturen und Wärme- bzw. Entropieströme verknüpft. In beide Bilanzgleichungen kann das passend gewählte thermodynamische Potential eingesetzt werden, nachdem es zuvor partiell nach den unabhängigen Größen und inneren Variablen abgeleitet wird. Das Materialmodell steckt in der Funktion, die für das thermodynamische Potential angesetzt wird. Durch die partiellen Ableitungen ergeben sich aus der Ansatzfunktion die speziellen Zustandsgleichungen. Deshalb hängt die Ansatzfunktion sinnvollerweise von den beiden unabhängigen Größen des Potentials und den inneren Variablen ab. Sie kann aus Ansätzen der statistischen Thermodynamik resultieren [121], [29] oder auf rein phänomenologischer Basis formuliert werden [62], [87],[77]. Bei großen Deformationen garantiert ein polykonvexer mechanischer Part der Ansatzfunktion, dass die Formänderungsenergie bei mechanischer Beanspruchung den minimal möglichen Wert annimmt [10]. Dadurch ergibt sich eine physikalisch sinnvolle, nämlich monoton steigende, Spannungs-Dehnungs-Beziehung. Diese Anforderung wird von gängigen hyperelastischen Ansatzfunktionen (z.B. Neo-Hooke [98], Mooney-Rivlin [80] oder Ogden [86]) erfüllt. Da diese von den Invarianten oder Hauptstreckungen des Green-Lagrange-Verzerrungstensors \mathbf{E} abhängen, sind sie objektiv. Dadurch können die materiellen Punkte in der Berechnung großer Deformationen beliebig rotiert werden, ohne dass sich deren Energiedichte verändert. Diese Voraussetzung wird nicht beachtet, wenn kleine Deformationen vorliegen. Dann fallen auch die Ausgangs- und Momentan-konfiguration zusammen und die Ansatzfunktion kann in Abhängigkeit des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors ϵ formuliert werden.

Nach der Ermittlung der speziellen Zustandsgleichungen können deren Materialkonstanten an experimentelle Ergebnisse angepasst werden, wobei dabei die Versuchsbedingungen berücksichtigt werden müssen. Unter dem Begriff Materialkonstante ist der Wert einer physikalischen Größe zu verstehen, der vom jeweiligen Material, jedoch nicht von den Zustandsgrößen abhängt. Dazu sei bemerkt, dass bei Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtszuständen oder anderer nichtlinearer Effekte aus den Materialkonstanten

des einfachen linearen Falls Materialfunktionen werden, die wiederum Materialkonstanten enthalten. Diese Materialfunktionen werden nachfolgend öfter erwähnt. Nach der Anpassung der Materialkonstanten an experimentelle Daten lassen sich dann im Gegenzug die Zustandsänderungen aus den Zustandsgleichungen berechnen, womit das Ziel der Modellierung erreicht wäre.

Herleitung der Lösungsstruktur über die Helmholtz-Energie

Soll die thermomechanisch-kalorische Problemstellung verschiebungs- und temperaturbasiert gesteuert oder gelöst werden, so muss die in (2.109) definierte Helmholtz-Energie als Potential gewählt werden. Wie der Vergleich zwischen zweiter und dritter Zeile der Definition (2.109) zeigt, ergibt sich durch partielle Ableitung der Helmholtz-Energie nach dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} die verschiebungsbezogene Zustandsgleichung des Spannungstensors. In dieser Arbeit ist diese Zustandsgleichung zeitabhängig, da die Viskoelastizität über Evolutionsgleichungen der inneren Variablen dargestellt wird. Deshalb muss der Ansatz für die freie Energie so gewählt werden, dass diese Zustandsgleichung auch die zeitabhängigen inneren Variablen enthält. Durch Einsetzen dieser Zustandsgleichung in die Impulsbilanz ergibt sich folgende Form:

$$\rho_R \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} = \text{Div} \left(\mathbf{F} \rho_R \frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}} \right) + \rho_R \vec{k}_R . \quad (2.115)$$

Da die momentane Lage \vec{x} , der Deformationsgradient \mathbf{F} und der in der Zustandsgleichung enthaltene Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} des materiellen Punkts aufgrund der kinematischen Beziehungen einzig vom Verschiebungsvektor \vec{u} abhängen, kann diese Gleichung einfach in die für die Lösung notwendige verschiebungsbasierte Form überführt werden.

Die nochmalige Ableitung des Ausdrucks $\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}}$ nach dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} führt zu einem Tensor vierter Stufe, in dessen Komponenten die mechanischen Materialfunktionen enthalten sind, die die Spannungs-Dehnungs-Beziehungen bei abrupter Dehnungsanregung beschreiben. Falls es sich dabei tatsächlich um Materialfunktionen handelt, die vom Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} abhängen, ergibt sich nichtlineares Materialverhalten. Dann ist der Ausdruck $\frac{\partial^2 f}{\partial \mathbf{E} \partial \mathbf{E}}$ nicht mehr im Sinne einer Konstante, sondern einer Tangente der Energiefunktion zu sehen, die sich während der Deformation verändert. Sollten die Deformationen zu großen Dehnungen und Rotationen führen muss, wie bereits beschrieben, mit Zwischenkonfigurationen und den Invarianten des Green-Lagrange-Verzerrungstensors \mathbf{E} gearbeitet werden.

Treten im Ansatz für die Helmholtz-Energie Terme auf, in denen neben dem Green-Lagrange-Verzerrungstensor \mathbf{E} auch die Temperatur θ enthalten ist, dann sind die sich daraus ergebenden Zustandsgleichungen des Spannungstensors zwangsläufig temperaturabhängig. Dadurch wird die thermische mit der mechanischen Problemstellung gekoppelt. Das Evolutionsgleichungssystem ergibt sich aus der partiellen Ableitung der Helmholtz-Energie nach den inneren Variablen. Die mechanische Problemstellung ist

über die Energiebilanz an die thermische Problemstellung gekoppelt. Um die Energiebilanz temperaturabhängig formulieren zu können, muss auch in diese die Helmholtz-Energie eingesetzt werden. Dazu wird die Definition der Helmholtz-Energie (2.109) nach der inneren Energie aufgelöst und nach der Zeit abgeleitet. Die sich dadurch ergebende Definition der Rate der inneren Energie

$$\dot{e} = \dot{f} + \theta \dot{s} + s \dot{\theta} = \theta \dot{s} + \frac{1}{\rho_R} \tilde{\mathbf{T}}_R \cdot \dot{\mathbf{E}} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) \quad (2.116)$$

wird in die Energiebilanz eingesetzt, wodurch sich folgende Form ergibt:

$$\rho_R \left(\theta \dot{s} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) \right) = -\text{Div} \dot{\mathbf{q}}_R + \rho_R \dot{r} . \quad (2.117)$$

Die zur verschiebungsbasierten Darstellung passende Entropierate leitet sich ebenfalls aus der Definition der Helmholtz-Energie (2.109) her. Aus der Zeitableitung der dortigen partiellen Ableitung nach der Temperatur ergibt sich folgende Definition:

$$\dot{s} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial f}{\partial \theta} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \dot{\theta} - \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}} \cdot \dot{\mathbf{E}} - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \cdot \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \theta_{\text{in}_j}} \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) . \quad (2.118)$$

Durch diese erweitert sich die Energiebilanz folgendermaßen:

$$\begin{aligned} & -\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} \dot{\theta} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \theta_{\text{in}_j}} \right) \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) \\ & -\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}} \cdot \dot{\mathbf{E}} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} - \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}_{\text{in}_j}} \right) \cdot \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) = -\frac{1}{\rho_R} \text{Div} \dot{\mathbf{q}}_R + \dot{r} . \end{aligned} \quad (2.119)$$

Auf der linken Seite der Gleichung werden die gespeicherte Wärme und die mechanisch eingebrachte oder abgeführte Wärme aufaddiert. Beide Energiearten werden jeweils durch zwei Terme dargestellt, wobei ein Term den Energieanteil enthält, der bei unendlich schneller Anregung wirksam werden würde. Bei moderaten Raten wird dieser Anteil jedoch bereits während der Anregung durch den zweiten Term reduziert. Dieser enthält den Energieanteil, der dem Relaxationspotential der aufsummierten inneren Variablen entspricht.

Dieses Schema zeigt sich bei den ersten beiden Termen, die die gespeicherte Wärme darstellen. Dabei bemisst die skalare Materialfunktion des ersten Terms $\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}$ die Wärmemenge, die für unendlich schnelle Temperaturraten bei konstant bleibender Dehnung aufgebracht werden müsste. Die skalare Materialfunktion des zweiten Terms $\left(\frac{\partial f}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \theta_{\text{in}_j}} \right)$ definiert das Relaxationspotential der Wärme. Durch Multiplikation dieser Materialfunktionen mit den Raten der Temperatur und der inneren Temperatur ergibt sich der tatsächliche zeitabhängige Verlauf der gespeicherten Wärme. Diese skalaren Materialfunktionen sind also das Pendant zur rein elastischen bzw. konstanten spezifischen Wärmekapazität bei konstanter Dehnung.

Die mechanisch eingebrachte Energie wird nach dem gleichen Schema im dritten und vierten Term durch die Komponenten bzw. Materialfunktionen der Tensoren $\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}}$ und $\left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}_{in,j}} - \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial \mathbf{E}_{in,j}} \right)$ dargestellt. Der erste Tensor bemisst die durch unendlich schnelle Deformationen verursachte Wandlung zwischen mechanischer und thermischer Energie. Die Tensoren des vierten Terms bemessen wie viel von der dabei umgewandelten Energie dissipiert wird. Nach den in (2.114) definierten Maxwell-Beziehungen könnte der erste Tensor auch auf anderem Wege hergeleitet werden. Auch dadurch zeigt sich, dass diese beiden Terme die thermomechanische Kopplung der Energiebilanz darstellen.

Die rechte Seite der Gleichung enthält die wärmezuführenden und -abführenden Terme. Wie bereits erwähnt, wird der Strahlungswärmestrom \dot{r} in dieser Arbeit vernachlässigt. Die Prozessgleichung für den Wärmeleitungsstrom leitet sich aus dem noch nicht berücksichtigten Restglied der erweiterten, in (2.90) definierten Clausius-Duhem-Ungleichung ab. Dadurch kann für die Prozessgleichung z.B. das fouriersche Gesetz der Wärmeleitung verwendet werden

$$\dot{\mathbf{q}}_R = -\lambda \text{Grad } \theta , \quad (2.120)$$

wobei die Materialkonstante λ die Wärmeleitfähigkeit darstellt. Indem diese Prozessgleichung in die erweiterte Energiebilanz (2.119) eingesetzt wird, kann diese für die Temperatur gelöst werden. Damit ist die gekoppelte temperatur- und verschiebungsbasierte Lösungsstruktur gegeben.

Herleitung der Lösungsstruktur über das hybride thermodynamische Potential

Die temperatur- und spannungsbasierte Lösungsstruktur erfordert die Herleitung der Zustandsgleichungen aus der Gibbs-Energie, da diese laut Definition (2.111) von der Temperatur und dem Spannungszustand abhängt. Diese Herangehensweise ist dann notwendig, wenn Materialkonstanten aus kalorischen und dilatorischen Experimenten identifiziert werden müssen, die unter isobaren Randbedingungen ablaufen. Eine spannungsbasierte Lösung der Impulsbilanz ist zwar prinzipiell möglich, gängige FE-Lösungsalgorithmen sind aber meist verschiebungsbasiert programmiert. Wenn die Materialfunktionen des Dehnungstensors, der sich aus der partiellen Ableitung $\frac{\partial q}{\partial \mathbf{T}_R}$ ergibt, linear und damit invertierbar sind, kann die verschiebungsbasierte Lösungsstruktur beibehalten werden. Im allgemeinen Fall sind jedoch andere Wege erforderlich, wie z.B. der Weg über ein hybrides thermodynamisches Potential bzw. die hybride Energie f^h den Lion in [61] herleitet. Diese hybride Energie basiert auf dem volumetrisch-isochoren Split der Spannungsleistung (2.75) und hängt deshalb vom Druck p sowie vom isochoren Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{E}}$ ab. Ähnlich wie bei der Helmholtz-Energie (2.109) gilt für die hybride Energie aufgrund der Legendre-Transformation:

$$df^h = d(e - \theta s + \frac{1}{\rho_R} p E^v) = de - \theta ds - s d\theta + \frac{1}{\rho_R} (p dE^v + E^v dp) . \quad (2.121)$$

Daraus ergibt sich die charakteristische Funktion der hybriden Energie:

$$\begin{aligned}
df^h &= -s d\theta + \frac{1}{\rho_R} \hat{\mathbf{T}} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right)^{-1} \cdot d\hat{\mathbf{E}} + \frac{1}{\rho_R} E^v dp \\
&\quad - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\hat{\mathbf{E}}_j} \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{v_j} \dot{E}_{\text{in}_j}^v dE_{\text{in}_j}^v \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j} d\theta_{\text{in}_j} \right) \\
&= \frac{\partial f^h}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \cdot d\hat{\mathbf{E}} + \frac{\partial f^h}{\partial p} dp \\
&\quad + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \cdot d\hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial E_{\text{in}_j}^v} dE_{\text{in}_j}^v \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial \theta_{\text{in}_j}} d\theta_{\text{in}_j} \right) . \tag{2.122}
\end{aligned}$$

Aus dieser Definition können wieder durch partielle Ableitung die bei unendlich schneller Deformation gültigen mechanischen Materialfunktionen hergeleitet werden. So entspricht $\frac{\partial^2 f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}} \partial \hat{\mathbf{E}}}$ dem Tensor vierter Stufe, dessen Komponenten den Materialfunktionen der isochoren Spannungs-Dehnungs-Beziehung bei unendlich schneller Deformation entsprechen. Die dazugehörige volumetrische Materialfunktion ist durch $\frac{\partial^2 f^h}{\partial p^2}$ definiert und stellt das Pendant zum Kehrwert des Kompressionsmoduls dar. Die Verläufe der tatsächlichen mechanischen Zustandsänderung ergeben sich wieder durch das Zusammenspiel mit den Evolutionsgleichungen der inneren Variablen.

Die thermomechanische Kopplung ergibt sich in der Impulsbilanz nach dem gleichen Schema wie bei der Helmholtz-Energie: Aus einem entsprechend gewählten Ansatz für die hybride Energie f^h ergeben sich für die Volumendehnung E^v und den isochoren Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ temperaturabhängige Zustandsgleichungen. Auf der kalorischen Seite wird ebenfalls das bei der Helmholtz-Energie f angewandte Schema übernommen. So wird die hybride Energie f^h nach dem gleichen Prinzip in die Energiebilanz eingesetzt, wie es von Gleichung (2.116) bis (2.119) bereits angewandt wurde. Dadurch ergibt sich folgende Form der Energiebilanz:

$$\begin{aligned}
& -\theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta^2} \dot{\theta} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\partial f^h}{\partial \theta_{\text{in}_j}} - \theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta \partial \theta_{\text{in}_j}} \right) \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) \\
& -\theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta \partial \hat{\mathbf{E}}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} - \theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta \partial \hat{\mathbf{E}}_{\text{in}_j}} \right) \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}}_{\text{in}_j} \right) \\
& -\theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta \partial p} \dot{p} + \sum_{j=1}^n \left(\left(\frac{\partial f^h}{\partial E_{\text{in}_j}^v} - \theta \frac{\partial^2 f^h}{\partial \theta \partial E_{\text{in}_j}^v} \right) \dot{E}_{\text{in}_j}^v \right) = -\frac{1}{\rho_R} \text{Div} \dot{\mathbf{q}}_R + \dot{r} . \tag{2.123}
\end{aligned}$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt wieder die Summe der gespeicherten und mechanisch eingebrachten oder abgeführten Wärme dar. Deren geschichtsabhängige Eigenschaften werden hier ebenfalls nach dem bereits beschriebenen Schema mit den beiden

Termen dargestellt. Aufgrund des volumetrisch-isochoren Splits ist die thermomechanische Kopplung jedoch zweigeteilt. So enthält der dritte Term der linken Seite die Kopplung bei unendlich schneller rein isochorer Deformation. Unter der Annahme von isotropem Wärmeausdehnungsverhalten kann dieser Term in der Regel gestrichen werden. Eine Ausnahme ergibt sich bei Vorliegen des in 3.4.3 behandelten isochor-entropieelastischen Verhaltens, das Polymere oberhalb des Glasübergangs zeigen. Unabhängig davon wird die Dissipationswärme, die sich bei moderaten isochoren Dehnraten einstellt, durch den vierten Term berücksichtigt. Den volumetrischen Anteil bzw. die temperaturbedingte Volumenausdehnung oder im Umkehrschluss die durch elastische Kompression erzeugte Wärme bilden der fünfte und sechste Term ab. Die darin enthaltenen Materialfunktionen sind das Pendant zum isobaren Wärmeausdehnungskoeffizienten, da die unabhängige volumetrische Variable der Druck p ist. Deshalb und aufgrund der Annahme des isotropen Wärmeausdehnungsverhaltens bilden die Materialfunktionen der ersten beiden Terme das Pendant zur spezifischen isobaren Wärmekapazität. Die rechte Seite dieser Gleichung ist identisch zu der in (2.119) definierten.

Für die Lösungsstruktur könnten neben den beiden dargestellten Varianten theoretisch auch die innere Energie oder die Enthalpie zur Beschreibung des thermomechanischen Zusammenspiels genutzt werden. Beide Potentiale hängen jedoch von der Entropie ab, die nur bei rein elastischen Materialien indirekt aus der in kalorischen Versuchen gemessenen Enthalpierate bestimmbar ist. In mechanischen und dilatorischen Versuchen ist die Entropie weder direkt messbar noch regelbar. Deshalb wird die Temperatur als thermische Größe bevorzugt, weshalb nur die Verwendung der Helmholtz- und der Gibbs-Energie bzw. der darauf basierenden hybriden Energie verbleibt. Unter Verwendung letzterer tritt bei der verschiebungsbasierten Lösung der mechanischen Seite eine Besonderheit auf. Diese zeigt sich anhand der mit dem volumetrisch-isochoren Split erweiterten Impulserhaltungsgleichung (2.84), die hier noch einmal notiert wird:

$$\rho_R \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} = \text{Div} \left(\mathbf{F} \left(-p J^{1/3} \hat{\mathbf{C}}^{-1} + J^{-2/3} \hat{\mathbf{T}} \right) \right) + \rho_R \vec{k}_R . \quad (2.124)$$

Darin ist der isochore Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ und der Druck p enthalten. Ersterer kann aus seinen Zustandsgleichungen ermittelt werden. Diese ergeben sich aus der charakteristischen Funktion der hybriden Energie (2.122), wie folgende Gleichung zeigt:

$$\hat{\mathbf{T}} = \rho_R \left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}}} - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \cdot \hat{\mathbf{C}} \right) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) . \quad (2.125)$$

Der Druck p tritt zwar in der volumetrischen Zustandsgleichung auf, die sich aus der Definition der hybriden Energie (2.122) ergibt, jedoch nutzt diese die Volumendehnung E^v als abhängige Variable. Ist die Zustandsgleichung linear, so kann sie wieder nach dem Druck p umgestellt werden. Dies ist im allgemeinen Fall nicht möglich, jedoch kann der Druck p als zusätzlicher Freiheitsgrad unter Berücksichtigung der nachfolgenden

Nebenbedingung definiert werden:

$$E^v - \rho_R \frac{\partial f^h}{\partial p} = 0 . \quad (2.126)$$

Für ein allgemeines, zeitabhängiges Randwertproblem mit beliebiger Umrandung ist die Impuls- und Energiebilanz nicht analytisch lösbar. Deshalb werden numerische Methoden angewandt, die auf Variationsprinzipien basieren. Diese können nicht nur auf Impuls- und Energiebilanz, sondern auch auf die Nebenbedingung angewandt werden. Dadurch muss auf der mechanischen Seite neben dem vektoriellen Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{x}, t)$ zusätzlich das skalare Druckfeld $p(\vec{x}, t)$ gelöst werden. Diese Zweifeldformulierung wird auch genutzt, um die kinematische Zwangsbedingung zu umgehen, die bei inkompressiblem Materialverhalten auftritt [135]. Wie später noch gezeigt wird, neigen Polymere in bestimmten Temperaturbereichen zu inkompressiblem Materialverhalten. Deshalb bietet sich die Zweifeldformulierung ohnehin an.

Abschließend sei noch auf zwei Punkte hingewiesen, die bei der Anpassung der mechanischen Materialfunktionen an experimentelle Ergebnisse von kompressiblen Materialien zu beachten sind. Wie in Kapitel 3.4.4 noch genauer erläutert wird, zeichnet sich kompressibles Materialverhalten im mechanischen Sinne dadurch aus, dass die Widerstände gegen volumetrische und isochore Deformation im gleichen Größenbereich liegen. Deshalb muss bei der Modellierung dieses Materialverhaltens der volumetrische und der isochore Anteil der Deformation berücksichtigt werden. Der erste Punkt, der aus dieser Überlegung resultiert, bezieht sich auf die partielle Ableitung $\frac{f^h}{\partial \mathbf{E}}$, die zweimal in der Definition des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ (2.125) auftritt. Aus dieser Ableitung kann, aufgrund eines entsprechend gewählten Ansatzes für die hybride Energie f^h , eine druckabhängige Materialfunktion resultieren. Da sich z.B. bei einem uniaxialen Zugversuch eine Druckänderung in der Probe ergibt, die nicht direkt messbar ist und bei kompressiblem Materialverhalten auch nicht indirekt bestimmbar ist, kann deshalb die Anpassung nicht durchgeführt werden. Diesem Problem kann aus dem Weg gegangen werden, wenn die Probe im mechanischen Versuch ausschließlich isochor angeregt wird und eine eventuelle Volumenausdehnung nicht behindert wird, da dann keine Druckänderung in der Probe vorliegt. Der zweite Punkt beruht auf dem gleichen Prinzip, betrifft aber den thermomechanischen Versuch, der der Identifikation der Materialparameter der thermischen Volumenausdehnung dient. Bei diesem Versuch darf keine Formänderung auftreten, weshalb dort nur isotroper Druck auf die Probenoberfläche aufgebracht werden darf.

3 Materialverhalten amorpher Polymere

Der amorphe oder glasartige Zustand eines Materials entsteht beispielsweise während der hinreichend schnellen isobaren Abkühlung im Glasübergang. Eine phänomenologische Erklärung dafür basiert auf dem abrupten Anstieg der Viskosität im Temperaturbereich des Glasübergangs. Dadurch wird der molekulare Umordnungsprozess so stark verzögert, dass sich keine kristallinen Strukturen ausbilden können [120]. Die Ausprägung des Anstiegs der Viskosität ist abhängig vom Material. Während bei Metallen sehr hohe Kühlraten notwendig sind, damit der Anstieg sichtbar wird bzw. der amorphe Zustand entsteht, wären bei Polymeren unendlich langsame Kühlraten notwendig, um den amorphen Zustand zu vermeiden. Dazu sei erwähnt, dass es Polymere gibt, die bei moderaten Kühlraten neben der amorphen eine kristalline Phase ausbilden. Zur Modellierung des Zusammenspiels zwischen Kühlrate und Viskosität wurden seit Beginn des letzten Jahrhunderts eine Vielzahl an Modellen auf Basis der klassischen oder der rationalen Thermodynamik hergeleitet. Wie in der allgemeinen Materialtheorie wurden auch hier die verwendeten Ansätze für die thermodynamischen Potentiale auf phänomenologischer Basis [119], [54] oder durch die statistische Thermodynamik [37], [13] motiviert. Entscheidend ist dabei, wodurch der Anstieg der Viskosität verursacht wird. Nachfolgend wird detaillierter auf die Zusammenhänge und auf die daraus resultierende physikalische Alterung eingegangen. Zudem wird eine Auswahl an bereits existierenden Ansätzen betrachtet, die den Glasübergang beschreiben. Zuvor wird aber näher auf die Viskoelastizität eingegangen, da diese dem Glasübergang zugrunde liegt.

3.1 Viskoelastizität im Zeitbereich

Der Unterschied zwischen elastischem und viskoelastischem Materialverhalten lässt sich anhand eines Schubversuchs erklären, bei dem der zeitliche Spannungsverlauf vorgegeben ist. Diesen Versuch kann man an einer elastischen Stahlprobe und an einer gleich großen viskoelastischen Polymerprobe durchführen. Nachfolgend wird von isothermen Versuchsbedingungen und sehr kleinen Dehnungen ausgegangen. Erhöht man die Schubbeanspruchung sprunghaft von null auf einen zeitlich konstanten Wert, so dehnen sich beide Proben. Bei der Stahlprobe wird die Dehnung über sehr lange Zeit konstant bleiben. Die Polymerprobe beginnt jedoch unverzüglich zu kriechen bzw. zu retardieren. Dadurch nähert sich ihre Dehnung, vom Startwert ausgehend, über die Zeit asymptotisch

tisch einem Gleichgewichtswert an. Thermodynamisch betrachtet, wird ein Teil der durch den Spannungssprung induzierten elastischen Energie dissipiert, wodurch ein niedrigeres elastisches Gleichgewichtsniveau erreicht wird. Nach schlagartiger Rücknahme der Schubbeanspruchung begibt sich die elastische Stahlprobe in ihre Ausgangskonfiguration zurück. Die Polymerprobe tendiert auch zur Ausgangskonfiguration, jedoch geschieht dies wieder verzögert. Ihre Dehnung verringert sich sofort um den Betrag der durch den Spannungssprung zu Beginn des Experiments induziert wurde. Anschließend nähert sich die Dehnung asymptotisch dem Zustand der Ausgangskonfiguration an. Bei dieser Rückretardation wird der vorher durch die Retardation aufgebaute Dehnanteil umgekehrt abgebaut, wodurch wieder Energie dissipiert wird. Die Spannungsanregung dieses Ablaufs, die Dehnungsantwort der Polymerprobe und das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung sind in der linken Spalte der Abb. 3.1 in der Reihenfolge von oben nach unten dargestellt. Durch die durchgezogene und die gestrichelte Linie sind

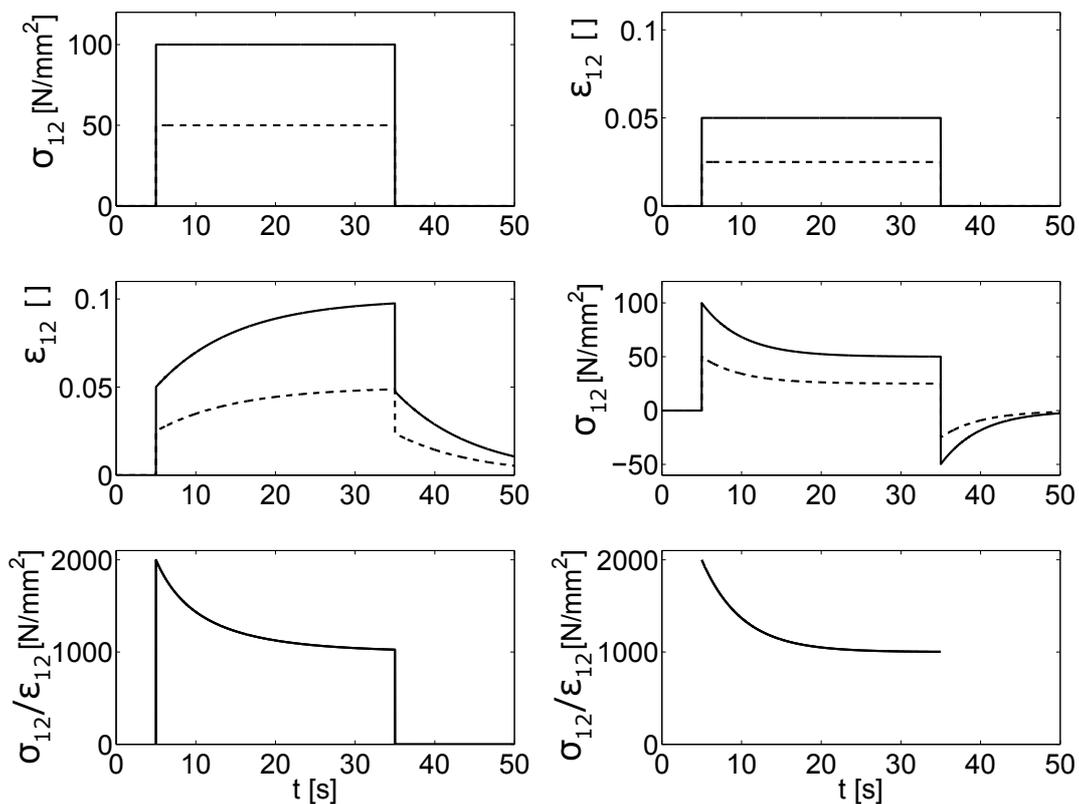


Abbildung 3.1 – Zeitabhängiges linear viskoelastisches Materialverhalten am Beispiel des einfachen Schubversuchs. Linke Spalte: Zwei spannungsgeregelte Anregungsniveaus. Rechte Spalte: Zwei dehnungsgeregelte Anregungsniveaus.

zwei unterschiedliche Anregungsniveaus gekennzeichnet. Diese Unterscheidung und die Reihenfolge Anregung, Antwort, Spannungs-Dehnungs-Verhältnis ist auch auf der rechten Seite von Abb. 3.1 eingehalten. Dort ist das viskoelastische Verhalten während eines Schubversuchs dargestellt, bei dem der zeitliche Dehnungsverlauf vorgegeben ist. Dieser weist das gleiche sprungartige Muster auf wie oben. Die asymptotische Rückentwicklung der Spannung nach dem Dehnungssprung wird als Relaxation bezeichnet. Während dieser wird ebenfalls elastisch gespeicherte Energie dissipiert, die in diesem Fall durch den Dehnungssprung induziert wurde. Bei konstanter Dehnung zeigt sich dieser Energieverlust, indem die Spannung abnimmt. Diese Abnahme führt dazu, dass die Spannung durch die später folgende schlagartige Rücknahme der Dehnung einen negativen Wert annimmt. Bei der anschließend folgenden Rückrelaxation wird diese negative Spannung abgebaut, wodurch wieder Energie dissipiert wird. Da das Gleichgewichtsniveau durch die Dehnung vorgegeben ist, bleibt es im Relaxationsversuch konstant, während es sich im Retardationsversuch asymptotisch mit der Dehnung zu immer höheren Werten hin entwickelt. Deshalb läuft die Relaxation schneller ab als die Retardation, wie die zeitabhängigen Dehnungs- und Spannungsverläufe in Abb. 3.1 zeigen. Dies kann auch an den zeitabhängigen Verläufen der Spannungs-Dehnungs-Verhältnisse abgelesen werden, die beim Relaxationsversuch nur für Dehnungswerte ungleich null definiert sind. Da die Verläufe der Spannungs-Dehnungs-Verhältnisse im schematisch skizzierten Beispiel unabhängig vom Anregungsniveau sind, liegt im Beispiel linear viskoelastisches Verhalten vor.

3.1.1 Relaxation und Retardation bei kleinen Deformationen

Nach [133] liegt die viskoelastische Linearitätsgrenze von Polycarbonat unterhalb des Glasübergangs bei 1% Dehnung. Innerhalb dieses Dehnungsbereichs, der auch für andere glasartige Polymere gilt, ist der Unterschied zwischen der Momentan- und der Ausgangskonfiguration vernachlässigbar klein. Wie bereits dargestellt, ist deshalb die Beschreibung durch den linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensor ϵ ausreichend. Der Unterschied zwischen dem Cauchy-Spannungstensor \mathbf{T} und dem 2. Piola-Kirchhoff-Spannungstensor $\tilde{\mathbf{T}}_R$ ist dann ebenfalls vernachlässigbar. Dies wird im weiteren Verlauf dadurch gekennzeichnet, dass der Spannungstensor mit σ bezeichnet wird. Die Geschichtsabhängigkeit der Viskoelastizität lässt sich durch die Annäherung eines allgemeinen zeitlichen Verlaufs der Spannungs- oder Dehnungsanregung durch infinitesimal kleine Sprünge veranschaulichen, die jeweils zum Zeitpunkt der bisher vergangenen Zeit t_b starten. Dabei verursacht jeder Sprung eine eigene infinitesimal kleine Retardations- oder Relaxationskurve, deren zeitlicher Verlauf über die Differenz $t - t_b$ definiert ist. Es ergeben sich also einzelne Spannungs-Dehnungs-Beziehungen, wobei zu jedem neuen Zeitpunkt eine neue hinzukommt. Im Falle linearer Viskoelastizität dürfen diese nach dem Superpositionsprinzip von Boltzmann [14] in jedem nachfolgenden Zeitpunkt aufaddiert werden, was aufgrund der infinitesimal kleinen Sprünge zu einem Faltungsintegral führt. Nach [33] ist dieses für eine Schubspannungskomponente $\hat{\sigma}(t)$ bei gegebenen Ver-

lauf der zugehörigen Schubdehnungskomponente $\hat{\epsilon}(t)$ definiert als

$$\hat{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t_b) \dot{\hat{\epsilon}}(t_b) dt_b \quad (3.1)$$

und bei gegebenem Spannungsverlauf definiert als

$$\hat{\epsilon}(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t_b) \dot{\hat{\sigma}}(t_b) dt_b . \quad (3.2)$$

Bei diesen und den nachfolgenden Gleichungen wird aus Übersichtsgründen auf die Indizes verzichtet. Die Kennzeichnung der Spannungs- und Dehnungskomponente durch Aufsetzen des „ $\hat{\cdot}$ “-Symbols“ ist dadurch begründet, dass bei kleinen Deformationen im einfachen Schubversuch nur isochore Spannungs- und Dehnungsanteile auftreten. In den Gleichungen stellen $G(t-t_b)$ und $J(t-t_b)$ die geschichtsabhängige Relaxations- und Retardationsfunktion dar. Für beide Faltungsintegrale, die nach [43] äquivalent sind, findet man in [60] die tensorielle Form. Wie bereits erwähnt, lässt sich geschichtsabhängiges Materialverhalten auch durch innere Variablen abbilden. Das kann z.B. am erweiterten Maxwell- bzw. Wiechert-Modell [117], das in Abb. 3.2 dargestellt ist, gezeigt werden. Dieses rheologische Modell besteht aus einem Gleichgewichtsfederelement mit der iso-

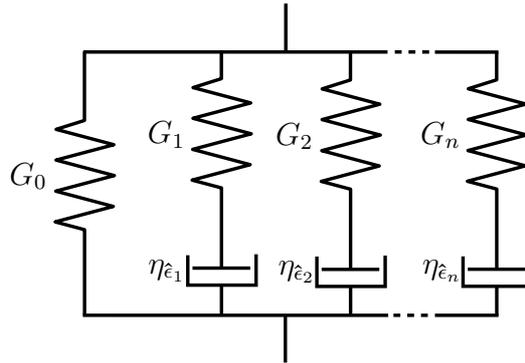


Abbildung 3.2 – Erweitertes Maxwell- bzw. Wiechert-Modell

choren Steifigkeit G_0 , dem n Maxwell-Elemente mit den jeweiligen isochoren Steifigkeiten G_j und Viskositäten $\eta_{\hat{\epsilon}_j}$ parallelgeschaltet sind. Ein auf das Modell aufgebrachter Zeit-Dehnungs-Verlauf $\hat{\epsilon}(t)$ wirkt durch die Parallelschaltung auf alle Elemente gleichzeitig. In den Maxwell-Elementen sind je ein Dämpfer- und Federelement in Reihe geschaltet, weshalb sich die elastische Dehnung des Federelements aus der Differenz zwischen dem aufgebrachten Zeit-Dehnungs-Verlauf $\hat{\epsilon}(t)$ und der zeitabhängigen inelastischen Dehnung $\hat{\epsilon}_{in_j}(t)$ des Dämpferelements berechnet. Durch den vorgegebenen Zeit-Dehnungs-Verlauf $\hat{\epsilon}(t)$ werden in den Elementen Spannungen induziert, die sich aus den elastischen Beziehungen berechnen und zur Gesamtspannung folgendermaßen aufaddieren lassen:

$$\hat{\sigma}(t) = \hat{\sigma}_0(t) + \sum_{j=1}^n \hat{\sigma}_j(t) = G_0 \hat{\epsilon}(t) + \sum_{j=1}^n G_j (\hat{\epsilon}(t) - \hat{\epsilon}_{in_j}(t)) . \quad (3.3)$$

Die Spannung innerhalb eines Maxwell-Elements wirkt aufgrund der Reihenschaltung gleichermaßen auf das Feder- und das Dämpferelement. Zwischen den Spannungen und den Raten der inelastischen Dehnungen besteht ein viskoser Zusammenhang. Dieser führt unter Berücksichtigung der elastischen Beziehung des Federelements zu folgenden Gleichungen:

$$\dot{\hat{\epsilon}}_{in_j}(t) = \frac{1}{\eta_{\hat{\epsilon}_j}} \hat{\sigma}_j(t) = \frac{G_j}{\eta_{\hat{\epsilon}_j}} (\hat{\epsilon}(t) - \hat{\epsilon}_{in_j}(t)) . \quad (3.4)$$

Diese Gleichungen sind Evolutionsgleichungen und die inelastischen Dehnungen $\hat{\epsilon}_{in_j}(t)$ sind die dazugehörigen inneren Variablen. Durch sie und durch die in (3.3) definierte Spannungs-Dehnungs-Beziehung wird das Relaxationsverhalten simuliert, das in der rechten Spalte in Abb. 3.1 dargestellt ist. Dabei werden für die Materialkonstanten folgende Werte benutzt (der Einfachheit halber nur ein Maxwell-Element):

$$\begin{aligned} G_0 &= 1000[N/mm^2] \\ G_1 &= 1000[N/mm^2]; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_1} = 5000[Ns/mm^2] . \end{aligned} \quad (3.5)$$

Das Zusammenspiel der Gleichungen lässt sich anhand des Wiechert-Modells zeigen. Dieses befindet sich zu Beginn im Gleichgewicht, die inelastischen Dehnungen in den Maxwell-Elementen bzw. die inneren Variablen sind also gleich null. Die Evolutionsgleichungen zeigen, dass ein Sprung in der vorgegebenen Dehnung $\hat{\epsilon}(t)$ zu Differenzen zwischen ihr und den inelastischen Dehnungen $\hat{\epsilon}_{in_j}(t)$ führt. Dadurch sind im ersten Moment nach dem Sprung die Federn der Maxwell-Elemente gespannt, während die Dämpfer noch nicht reagieren. Dies zeigt sich auch im rechten Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Verhältnisses in Abb. 3.1, der zu Beginn der Summe der isochoren Gleichgewichts- und Maxwell-StEIFigkeit G_0+G_1 entspricht. Das aufgespannte Relaxationspotential führt aber bereits im nächsten Moment zu inelastischen Dehnraten $\dot{\hat{\epsilon}}_{in_j}(t)$ bzw. zu Relaxation. Während der Relaxation werden die Raten mit abnehmendem Relaxationspotential immer langsamer, weshalb sie sich an das Gleichgewichtsniveau asymptotisch annähern, das im Spannungs-Dehnungs-Verhältnis in Abb. 3.1 der verwendeten Gleichgewichtsschubsteifigkeit G_0 entspricht. Der Verlauf der Relaxation wird durch die Verhältnisse zwischen den isochoren Steifigkeiten G_j und Viskositäten $\eta_{\hat{\epsilon}_j}$ der Maxwell-Elemente bestimmt. Die Kehrwerte dieser Verhältnisse werden als isochore Relaxationszeiten $\tau_{\hat{\epsilon}_j}$ bezeichnet. Indem die Gleichung (3.3) nach der isochoren Dehnung $\hat{\epsilon}$ umgestellt wird, kann unter Berücksichtigung der Evolutionsgleichung (3.4) auch das Retardationsverhalten auf der linken Seite in Abb. 3.1 simuliert werden.

3.1.2 Diskretes Relaxationsspektrum

Durch das erweiterte Maxwell-Modell kann auch die Relaxationsfunktion $G(t)$ dargestellt werden. Dazu wird durch Einsetzen der Evolutionsgleichungen (3.4) in die Zeitableitung

der Gleichung (3.3) folgendes Faltungsintegral gebildet

$$\hat{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \left(G_0 + \sum_{j=1}^n G_j e^{-\frac{t-t_b}{\tau_{\hat{\epsilon}_j}}} \right) \dot{\hat{\epsilon}}(t_b) dt_b, \quad (3.6)$$

das sich bei einem Sprung auf die konstant bleibende Dehnung $\hat{\epsilon}_0$ zu folgender Funktion vereinfacht:

$$\hat{\sigma}(t) = \left(G_0 + \sum_{j=1}^n G_j e^{-\frac{t}{\tau_{\hat{\epsilon}_j}}} \right) \hat{\epsilon}_0. \quad (3.7)$$

Durch die j Steifigkeiten und Relaxationszeiten G_j und $\tau_{\hat{\epsilon}_j}$ der j Maxwell-Elemente wird ein diskretes Relaxationspektrum definiert. Ist eine ausreichende Anzahl n an Maxwell-Elementen gegeben, kann die Summe in der Klammer jede experimentell ermittelte Relaxationsfunktion $G(t)$ beliebig genau annähern, wenn diese monoton verläuft [12]. Wie viele Maxwell-Elemente dazu notwendig sind, hängt neben der Relaxationsfunktion $G(t)$ auch von der Beobachterzeit ab. Dies zeigt sich z.B. dadurch, dass sehr schnelle Relaxationsanteile eines viskoelastischen Materials im realen Relaxationsversuch schon abgeklungen sind, bevor das Dehnungsplateau erreicht wurde, da die theoretisch notwendige unendliche Dehnrate beim Sprung nicht realisierbar ist. Diese sehr schnellen Anteile lassen sich mit hochfrequenten harmonischen Anregungen messen. Damit extrem langsame Relaxationsanteile messbar werden, muss das Dehnungsplateau wiederum sehr lange gehalten werden. Dadurch verdeutlicht sich auch die Sinnhaftigkeit der üblicherweise verwendeten logarithmischen Auftragung über die Zeitachse bei der Darstellung von Relaxationsfunktionen. In der Rheologie viskoser Flüssigkeiten wird dieser Zusammenhang durch die Deborah-Zahl beschrieben [95], die das Verhältnis zwischen Relaxations- und Beobachterzeit darstellt. Erst wenn dieses Verhältnis kleiner eins wird, ist der entsprechende Relaxationsanteil messbar. Bei der Anwendung diskreter Relaxationsspektren hat es sich bewährt, zwei Maxwell-Elemente bzw. Relaxationszeiten pro Zeitdekade anzusetzen [60]. Wie viele Dekaden betrachtet werden, hängt von den Anregungsraten und den gewünschten Voraussagezeiträumen der späteren Anwendung ab.

3.1.3 Nichtlineare Viskoelastizität bei kleinen Deformationen

Die Auswirkungen von materiellen Nichtlinearitäten auf die Viskoelastizität bei kleinen Deformationen können ebenfalls anhand des Wiechert-Modells dargestellt werden. Aus diesem ergibt sich folgender Energieansatz für den isochoren Anteil der hybriden Energie:

$$f_{iso}^h = \frac{1}{\rho_R} \left(\frac{G_0}{2} \hat{\epsilon}(t)^2 + \sum_{j=1}^n \frac{G_j}{2} (\hat{\epsilon}(t) - \hat{\epsilon}_{in_j}(t))^2 \right). \quad (3.8)$$

Über die charakteristische Funktion (2.122) der hybriden Energie berechnen sich aus diesem Ansatz die gleiche Spannungs-Dehnungs-Beziehung und die gleichen Evolutionsgleichungen, wie sie in (3.3) und (3.4) definiert wurden. Während der erste Term dieses

Ansatzes die elastisch gespeicherte Energie darstellt, werden im zweiten Term die inelastisch gespeicherten Energien der Maxwell-Elemente aufsummiert. Dabei entspricht der Klammerausdruck $(\hat{\epsilon}(t) - \hat{\epsilon}_{in_j}(t))$ der elastischen Dehnung $\hat{\epsilon}_{el_j}(t)$ im j -sten Maxwell-Element. Werden beide Terme nach gleichem Schema mit Termen höherer Ordnung erweitert, wobei die Konvexität des Ansatzes gewahrt bleiben muss, so führt dies zu einer Spannungs-Dehnungs-Beziehung und Evolutionsgleichungen, die nichtlinear sind. In diesem Fall ist auch das viskoelastische Verhalten nichtlinear. Wie bereits erwähnt ist dann das Superpositionsprinzip nicht mehr gewahrt, weshalb dann die Berechnung über Faltungsintegrale nur unter Berücksichtigung von zusätzlichen Definitionen zulässig ist. Die Berechnung über die inneren Variablen ist jedoch weiterhin uneingeschränkt möglich. Aufgrund der Annahme von kleinen Deformationen kann hier nur materielle Nichtlinearität betrachtet werden. Geometrische Nichtlinearität kann nur unter Berücksichtigung großer Deformationen modelliert werden. Wie bereits beschrieben ist dazu die Unterscheidung zwischen Ausgangs- und Momentankonfiguration notwendig, um die Einflüsse auf die geometriespezifischen Größen darstellen zu können. Neben dem Wiechert-Modell existiert noch eine Vielzahl an weiteren rheologischen Modellen. Das Faltungsintegral bei gegebenem Spannungsverlauf könnte z.B. durch ein erweitertes Kelvin-Voigt-Modell anschaulich hergeleitet werden [60].

3.2 Viskoelastizität im Frequenzbereich

Betrachtet man wieder das Wiechert-Modell und bringt eine harmonische Dehnung mit konstanter Frequenz ω und Amplitude $\Delta\hat{\epsilon}$ auf, so ergibt sich bei linear viskoelastischen Materialverhalten eine ebenso harmonische Spannungsantwort. Wie in [60] hergeleitet, lässt sich dieses Verhalten in der komplexen Form folgendermaßen darstellen:

$$\hat{\epsilon}(t) = \Delta\hat{\epsilon}e^{i\omega t} \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\hat{\sigma}}{\Delta\hat{\epsilon}} = G'(\omega) + iG''(\omega) . \quad (3.9)$$

Der Realteil dieser komplexen Zustandsgleichung bzw. der isochore Speichermodul ist definiert als

$$G'(\omega) = G_0 + \sum_{j=1}^n G_j \frac{(\omega\tau_{\hat{\epsilon}_j})^2}{1 + (\omega\tau_{\hat{\epsilon}_j})^2} , \quad (3.10)$$

der Imaginärteil bzw. der isochore Verlustmodul als

$$G''(\omega) = \sum_{j=1}^n G_j \frac{\omega\tau_{\hat{\epsilon}_j}}{1 + (\omega\tau_{\hat{\epsilon}_j})^2} . \quad (3.11)$$

Der obere Graph in Abb. 3.3 zeigt die typischen Verläufe beider Moduln über die logarithmisch aufgetragene Anregungsfrequenz, die sich aus den Gleichungen (3.10) und

(3.11) und folgenden Materialparametern ergeben:

$$\begin{aligned}
 G_0 &= 1000[N/mm^2] \\
 G_1 &= 330[N/mm^2]; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_1} = 2,8460[Ns/mm^2] \\
 G_2 &= 330[N/mm^2]; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_2} = 0,9000[Ns/mm^2] \\
 G_3 &= 330[N/mm^2]; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_3} = 0,2846[Ns/mm^2] .
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Im Frequenzbereich sind, ähnlich wie im Zeitbereich, zwei Maxwell-Elemente bzw. Relaxationszeiten pro abzubildender Frequenzdekade zu verwenden [60]. Folgerichtig erstrecken sich die berechneten Verläufe über eineinhalb Dekaden, da drei Relaxationszeiten durch die drei Steifigkeiten und Viskositäten G_{1-3} und $\eta_{\hat{\epsilon}_{1-3}}$ festgelegt werden. Die Materialkonstanten sind dabei so gewählt, dass die Relaxationszeiten logarithmisch passend verteilt werden. Im Vergleich zu den Berechnungen im Zeitbereich sind hier die Relaxationszeiten kürzer, da im betrachteten Frequenzbereich höhere Dehnraten auftreten.

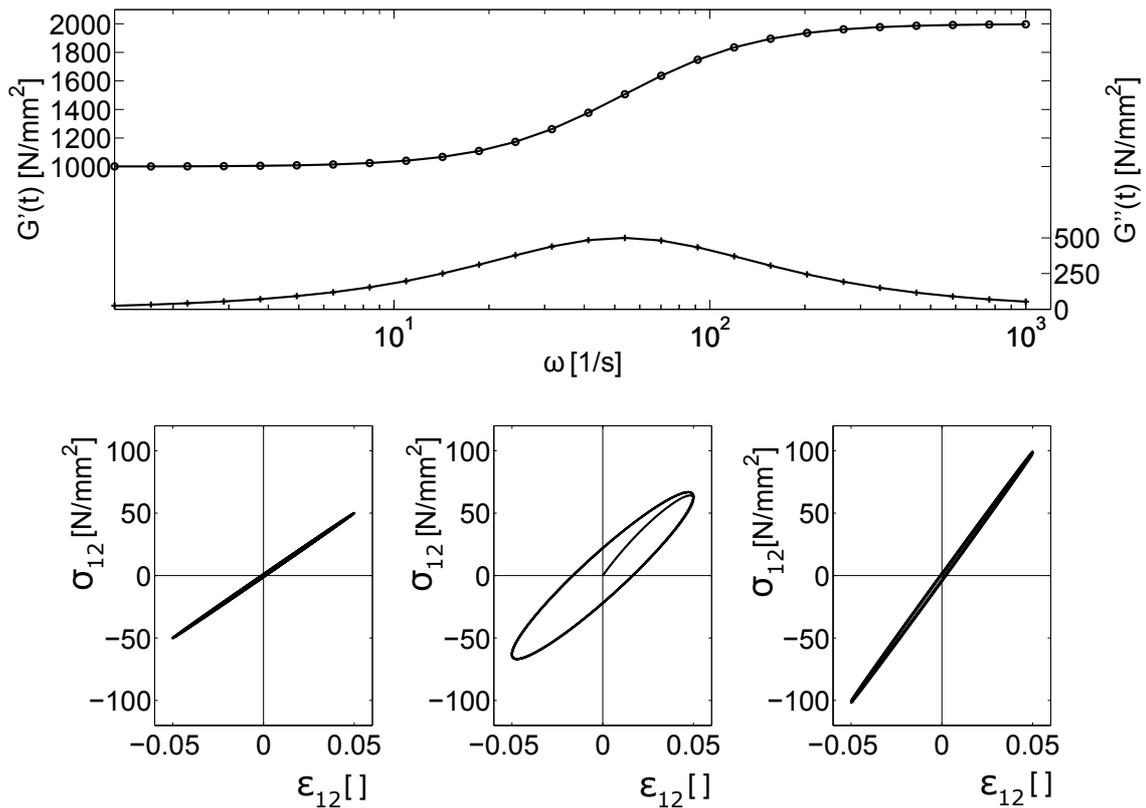


Abbildung 3.3 – Frequenzabhängiges linear viskoelastisches Materialverhalten. Oben: frequenzabhängiger Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls. Unten: Spannungs-Dehnungsverlauf zu Beginn, Mitte und Ende des Frequenzverlaufs.

Aus den gewählten Materialkonstanten sowie der Gesamtspannungs- und Evolutionsgleichung (3.3) und (3.4) des Wiechert-Modells lassen sich auch die Spannungs-Dehnungs-Verläufe berechnen, die aus der harmonischen Dehnungsanregung $\hat{\epsilon}(t)$ resultieren. Diese Verläufe bzw. die Lissajous-Figuren sind in den drei unteren Graphen der Abb. 3.3 dargestellt. Sie können ebenfalls anhand des Wiechert-Modells folgendermaßen interpretiert werden:

Durch kleine Anregungsfrequenzen ergeben sich kleine Dehnraten $\dot{\hat{\epsilon}}(t)$, wodurch der Widerstand der Dämpferelemente sehr klein wird. Dadurch werden die inelastischen Dehnungen nahezu genauso groß wie die Dehnungsanregung, während die Maxwell-Federelemente nur sehr wenig gedehnt werden. Die Dämpfer dissipieren nahezu keine Energie, was sich auch durch die sehr kleine Hysterese im dazugehörigen linken Spannungs-Dehnungs-Verlauf zeigt. Dieser Verlauf stellt fast ausschließlich das Spannungs-Dehnungs-Verhalten des Gleichgewichtsfederelements dar. Bei großen Frequenzen kehrt sich der Zusammenhang um, die Dehnraten $\dot{\hat{\epsilon}}(t)$ der Anregung sind dort so groß, dass alle Dämpfer nahezu blockieren. Wieder wird fast keine Energie dissipiert, jedoch ergeben sich nun große Spannungen in den Maxwell-Federelementen, da deren Dehnungen nahezu genauso groß wie die Dehnungsanregung sind. Die daraus resultierenden, hohen Steifigkeiten der Maxwell-Elemente summieren sich aufgrund der Parallelschaltung mit der Gleichgewichtssteifigkeit auf. Dadurch ergibt sich der steile Spannungs-Dehnungs-Verlauf auf der rechten Seite. Die große Hysterese des Verlaufs im mittleren Diagramm und das Maximum des frequenzabhängigen Verlustmoduls zeigen, dass im Übergangsbereich die maximal mögliche Dissipation stattfindet. Im Maxwell-Element ergeben sich also große inelastische Dehnungen bei gleichzeitig relativ hohem Widerstand.

Der Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls erstreckt sich bei realen Polymeren üblicherweise über mehr als zehn Dekaden [106]. Ein so großes Relaxationsspektrum kann nicht mit einer einzelnen Anregungsfrequenz angeregt werden. Von einer sehr kleinen Frequenz ausgehend, beteiligen sich zuerst die Maxwell-Elemente mit längeren Relaxationszeiten an der Dissipation. In diesem Verhalten spiegelt sich auch wieder das Prinzip der Beobachterzeit wider, wobei kleinere Frequenzen längeren Beobachterzeiten entsprechen. Zeigt das reale Polymer nichtlineares viskoelastisches Verhalten, so ist bei harmonischer Anregung das Verhältnis zwischen der Anregungs- und Antwortamplitude von der Anregungsamplitude abhängig.

Abschließend sei noch auf die experimentelle Ermittlung der Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls eingegangen. Wie bereits erwähnt, stellt sich bei einer harmonischen Dehnungsanregung eine harmonische Spannungsantwort ein. Aus beiden Verläufen kann durch eine schnelle Fourier-Transformation je ein diskretes Frequenzspektrum gewonnen werden. Beide Spektren werden jeweils durch einen Peak dominiert, dessen Frequenz im Bereich der Anregungsfrequenz liegt. Aus der Differenz der beiden Frequenzen ergibt sich die Phasenverschiebung δ . Die Peaks stellen die beiden komplexen Amplituden dar, deren Verhältnis den komplexen Modul G^* bildet. Dadurch können mit den beiden in

[60] hergeleiteten Zusammenhängen,

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos \delta(\omega); \quad G''(\omega) = G^*(\omega) \sin \delta(\omega) , \quad (3.13)$$

der Speicher- und Verlustmodul G' und G'' für die gegebene Anregungsfrequenz ω ermittelt werden.

3.2.1 Thermo-rheologisch einfaches Material

Die Steifigkeiten und Viskositäten G_j und η_{ϵ_j} stellen Materialkonstanten dar, die von anderen physikalischen Größen abhängen können. Bei vielen Polymeren haben Experimente gezeigt, dass im linearen Dehnungsbereich nur die Viskositäten η_{ϵ_j} von der Temperatur abhängen [106]. Tun dies alle n Viskositäten des beschreibenden Modells in der selben Art und Weise, was bei Polymeren häufig der Fall ist [106], wird von thermo-rheologisch einfachem Material gesprochen. Dieses zeigt das in Abb. 3.4 dargestellte Verhalten, das wieder durch die Gleichungen (3.10) und (3.11) sowie die in (3.12) definierten Materialparameter simuliert wird. Dabei werden niedrigere und höhere Temperaturniveaus dadurch berücksichtigt, dass alle Viskositäten $\eta_{\epsilon_{1-3}}$ einheitlich um eine Zehnerpotenz erhöht oder verringert werden. Dadurch verschieben sich die Verläufe des Speicher- und

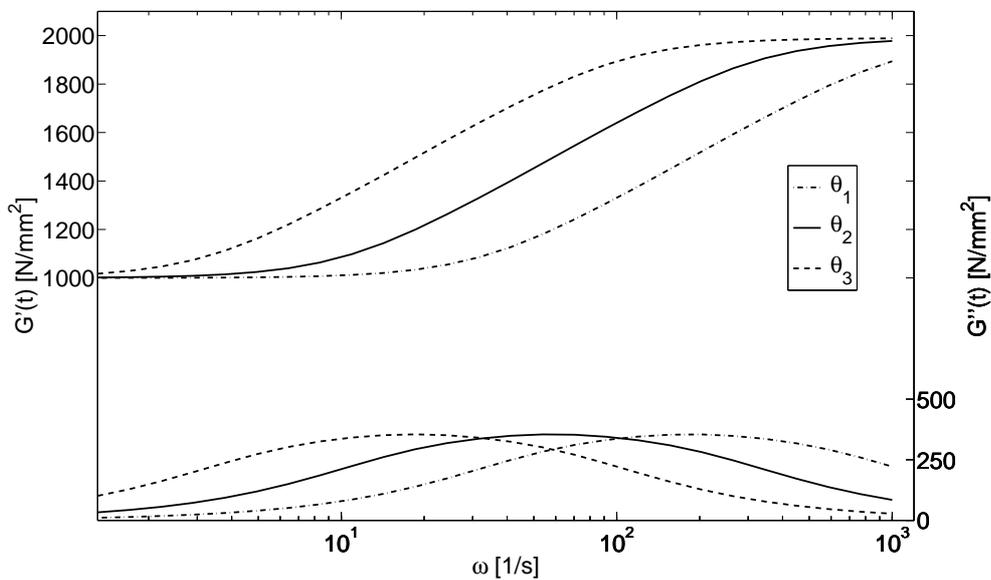


Abbildung 3.4 – Die temperaturbedingte Verschiebung der frequenzabhängigen Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls eines thermorheologisch einfachen Materials, $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$.

Verlustmoduls mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen, behalten aber bei

logarithmischer Auftragung der Frequenz ihre Form. Gleiches zeigt sich auch im Zeitbereich [106], wenn die Relaxations- und Retardationsfunktionen logarithmisch über die Zeitskala aufgetragen werden. Es gibt also einen temperaturabhängigen Verschiebefaktor $a(\theta)$, mit dem das thermorheologisch einfache Verhalten folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$\begin{aligned} \log \eta_{\dot{\epsilon}_j}(\theta) &= \log \eta_{\dot{\epsilon}_{r_j}} + \log a(\theta) \\ \Leftrightarrow \frac{\eta_{\dot{\epsilon}_j}(\theta)}{\eta_{\dot{\epsilon}_{r_j}}} &= a(\theta) . \end{aligned} \quad (3.14)$$

Diese Definition gilt für die Viskositäten bzw. Relaxationszeiten aller Maxwell-Elemente, wobei die Referenzviskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}_{0_j}}$ unterschiedlich groß sind. Dadurch lässt sich ein temperaturabhängiger Zeitmaßstab bzw. eine materialeigene Zeit einführen, die wiederum ein Funktional der Temperaturgeschichte ist. So bleibt das Superpositionsprinzip gewahrt, was bei allgemeiner Temperaturabhängigkeit nicht der Fall ist, weshalb dann nur mit Evolutionsgleichungen gearbeitet werden kann. In dem Temperaturbereich, in dem die Annahme eines thermorheologisch einfachen Materials zulässig ist, kann die einheitliche Temperaturabhängigkeit genutzt werden, um die materialeigene Zeit an die Beobachtungszeit anzupassen. Durch dieses Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip erweitern sich die beschränkten Beobachtungszeitbereiche der Messgeräte wesentlich. Aufgrund des Prinzips können auch die Parameter der Funktion identifiziert werden, die für den Verschiebefaktor $a(\theta)$ angesetzt wird.

3.3 Theorie des freien Volumens

Wie bereits beschrieben, beruht der Glasübergang bei isobaren Bedingungen auf dem Zusammenspiel zwischen der Kühlrate und dem Anstieg der Viskosität mit fallender Temperatur. Auf molekularer Ebene wird der Anstieg der Viskosität durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Makromolekülsegmente (kurz Segmentbeweglichkeit oder Mikro-Brownsche Bewegung) erklärt [105]. Wäre die Segmentbeweglichkeit vollkommen eingestellt und wären die Moleküle in regelmäßigen Strukturen angeordnet, so läge ein Kristall mit relativ kleinem spezifischen Volumen vor. Die Differenz zwischen diesem spezifischen Kristallvolumen v_k und dem tatsächlichen spezifischen Volumen v wird als freies Volumen v_f bezeichnet. Durch diese Definition ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Abnahme des freien Volumens und der Abnahme der Segmentbeweglichkeit. Der Ursprung dieser intuitiven Vorstellung des freien Volumens liegt in der Antike [100]. Die Präzisierung zu einer Theorie und deren experimentelle Bestätigung geht auf Arbeiten in den 1950er und 1960er Jahren zurück [35], [131], [34], [125] und [54]. Struik beschreibt in [113] die Theorie durch folgenden Prozess:

Bei abnehmendem freien Volumen verringert sich der Bewegungsraum für die Moleküle bzw. wird die Segmentbeweglichkeit eingeschränkt. Dadurch verringert sich aber

wiederum die Rate des freien Volumens, weshalb sich die Entwicklung des freien Volumens selbst hemmt. In Abb. 3.5 ist schematisch dargestellt, wie der Glasübergang unter isobaren Bedingungen aufgrund der beschriebenen Selbsthemmung entsteht. Dort

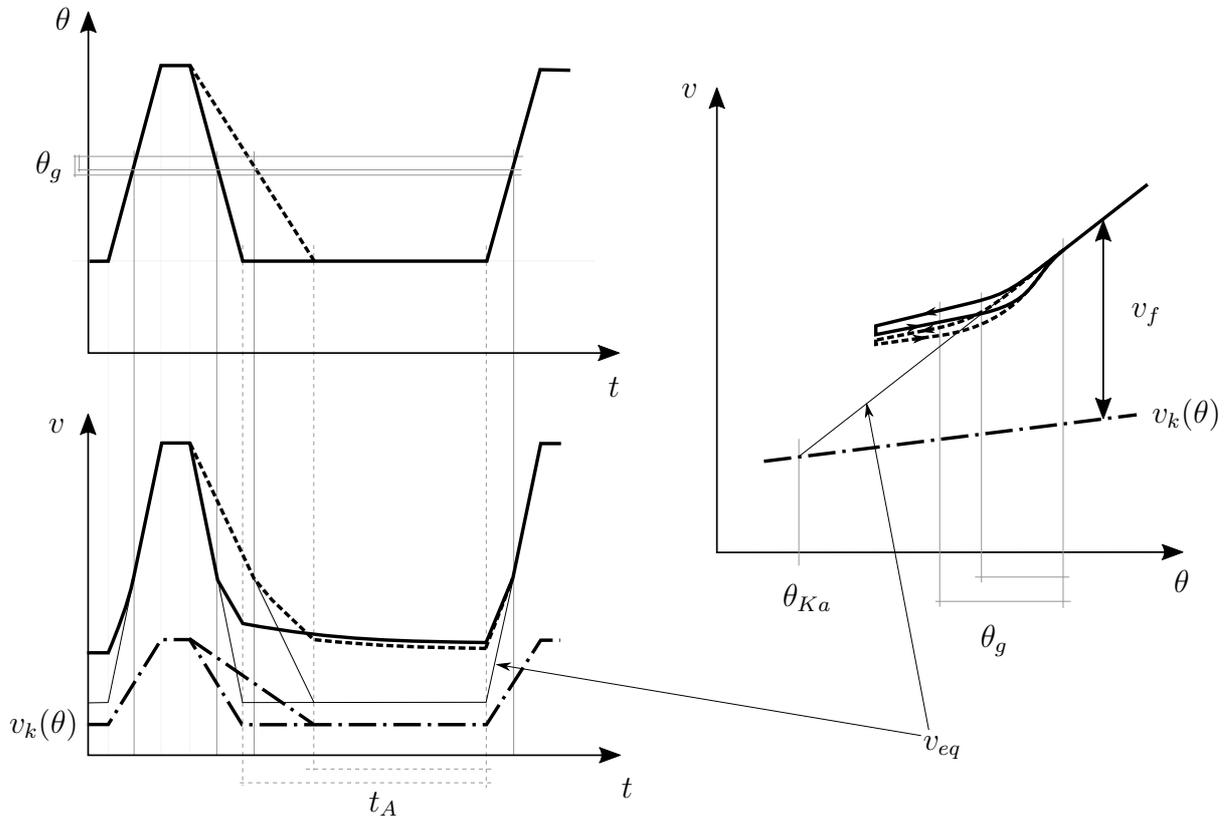


Abbildung 3.5 – Zusammenhang zwischen Glasübergang und physikalischer Alterung am Beispiel des Polymervolumens unter isobaren Randbedingungen bei Anregung mit zwei unterschiedlichen Abkühlraten und anschließendem Wiederaufheizen. Links: Zeitverläufe der Temperatur θ und des spezifischen Volumens v . Rechts: Temperaturverlauf des spezifischen Volumens v . Die Darstellung enthält Elemente nach [54], [125] und [52].

wird das Material auf ein Temperaturniveau oberhalb des Glasübergangs erhitzt und für einige Zeit gehalten. Dadurch wird den ohnehin relativ frei beweglichen Segmenten der Moleküle noch zusätzlich Zeit gegeben, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei der anschließend sinkenden Temperatur ordnen sich die Segmente in dichtere Konfigurationen um, was einer Abnahme des freien Volumens entspricht und zudem die Segmentbeweglichkeit reduziert. Dadurch nimmt zwar die Viskosität zu, sie ist aber noch klein genug, dass sich das freie Volumen ungehindert verkleinern kann bzw. der selbsthemmende Prozess noch nicht in Gang gesetzt wird. Durch die Temperaturabnahme verringert sich auch das Kristallvolumen v_k , da die atomaren Bewegungen ebenfalls abnehmen. Nach [15] und [35] kann für das Kristallvolumen eine lineare Temperatur-

abhängigkeit angenommen werden, wie die strichpunktierten Verläufe zeigen. Wird im Laufe der Abkühlung der Temperaturbereich des Glasübergangs erreicht, so beginnt sich zwischen der Rate der molekularen Umordnung und der gegebenen Kühlrate eine Differenz einzustellen. Die Segmentbeweglichkeit ist also so klein bzw. die Viskosität so groß geworden, dass der selbsthemmende Prozess in Gang gekommen ist. Deshalb verringert sich die Rate des freien Volumens \dot{v}_f im Glasübergangsbereich drastisch von einem unendlich hohen zu einem sehr kleinen, endlichen Wert. Dadurch ergibt sich die typische Abweichung des zeit- und temperaturabhängigen Verlaufs des spezifischen Volumens v vom Verlauf des Gleichgewichtsvolumens v_{eq} .

Wie z.B. in [31] an Polyamid 6 gezeigt wird, verschiebt sich der Glasübergangsbereich aufgrund von Fluiddiffusion zu tieferen Temperaturen hin. Auch dieser Effekt kann anhand der Theorie des freien Volumens interpretiert werden und zwar dahingehend, dass sich das freie Volumen durch die Fluiddiffusion aufweitet, wodurch die Viskosität abnimmt [127]. Eine weitergehende Betrachtung in diese Richtung im Zusammenhang mit dem eigentlichen Fokus dieser Arbeit, der Untersuchung der Auswirkung des Glasübergangs, wäre sicher interessant. Diese würde aber vor allem in experimenteller Hinsicht den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb wird die Fluiddiffusion nicht weiter behandelt und in den Versuchen durch eine trockene Stickstoffatmosphäre weitestgehend ausgeschlossen.

Die Erklärung des Glasübergangs anhand der einsetzenden Selbsthemmung spiegelt auch das bereits erwähnte Zusammenspiel zwischen Relaxations- und Beobachterzeit bzw. hier zwischen Volumen- und Kühlrate wider. Wird die Rate des Volumens bzw. des freien Volumens kleiner als die Anregungsrate durch die Temperatur, so hat die Selbsthemmung eingesetzt. Bei größeren Kühlraten (durchgezogene Linie in Abb. 3.5) springt die Selbsthemmung eher und verstärkt an. Dadurch wird der Temperaturbereich des Glasübergangs θ_g kleiner und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Zudem verbleibt dann unterhalb des Glasübergangs mehr freies Volumen. Bei kleineren Kühlraten (gestrichelte Linie in Abb. 3.5) kehrt sich das Schema um, weshalb sich dann ein gestreckter Glasübergang bei tieferen Temperaturen ergibt, innerhalb dessen sich das freie Volumen länger ungehindert entwickeln kann. Unterhalb des Glasübergangs ist die Selbsthemmung bei einer weiterhin endlichen Kühlrate so stark ausgebildet, dass das freie Volumen nahezu konstant bleibt bzw. dass sich das spezifische Volumen v nahezu parallel zum spezifischen Kristallvolumen v_k entwickelt, wie es rechts in Abb. 3.5 dargestellt ist.

Wird der Abkühlvorgang jedoch gestoppt, so nimmt das freie Volumen solange asymptotisch ab, bis das spezifische Volumen v den Gleichgewichtswert v_{eq} erreicht hat. Dieses isotherme Verhalten hat Relaxationscharakter, da das angestrebte Gleichgewicht konstant bleibt. In Abb. 3.5 zeigt es sich im linken unteren Graphen anhand der isothermen Relaxationskurven sowie im rechten Graphen anhand der senkrechten Verläufe am Ende der Abkühlung. Bei anorganischen Gläsern ist dieses Verhalten schon sehr lange bekannt [2] und wird als Relaxation zweiter Ordnung bezeichnet [6].

3.3.1 Physikalische Alterung, eine Folge des Glasübergangs

Kovacs zeigte Anfange der 1960er Jahre, dass die Relaxation zweiter Ordnung unterhalb des Glasübergangs auch bei Polyvinylacetat, einem amorphen Thermoplasten, auftritt [57]. Struik führte in den 1970er Jahren eine Vielzahl von Langzeitexperimenten mit unterschiedlichen Polymeren bezüglich dieses Verhaltens durch [113]. Er bezeichnete es zur Unterscheidung von der chemischen Alterung als physikalische Alterung. Dieser Begriff ist nicht unumstritten, da das Verhalten reversibel ist. Das zeigen die Verläufe des spezifischen Volumens in Abb. 3.5, die nach nochmaliger Erwärmung über den Glasübergang wieder das gleiche Niveau wie vor der Alterung erreichen. Zudem wird der Begriff physikalische Alterung auch für andere Phänomene benutzt, z.B. für Diffusion von nicht chemisch gebundenen Bestandteilen aus dem Polymer. Da aber viele Arbeiten auf Struiks Arbeit aufbauen, hat sich seine Verwendung im Sinne der Relaxation zweiter Ordnung etabliert, weswegen er auch in dieser Arbeit so verwendet wird. Die physikalische Alterung kann anhand der Theorie des freien Volumens bei langanhaltenden isobaren und isothermen Bedingungen folgendermaßen interpretiert werden.

Der Verlauf des spezifischen Gleichgewichtsvolumens v_{eq} im rechten Graphen von Abb. 3.5 zeigt, dass bei Temperaturniveaus weit unterhalb des Glasübergangs eine größere Differenz zwischen dem spezifischen Volumen v und dessen Gleichgewichtswert v_{eq} überwunden werden muss, als bei Temperaturniveaus knapp unterhalb des Glasübergangs. Jedoch ist eine größere Differenz gleichbedeutend mit mehr antreibendem Potential, woraus entsprechend höhere Relaxationsgeschwindigkeiten resultieren. Deshalb würde sich bei linearem Relaxationsverhalten die asymptotische Annäherung an den Gleichgewichtswert v_{eq} unabhängig vom Temperaturniveau gleich schnell entwickeln. Wie bereits erwähnt hängen aber die Viskositäten vom freien Volumen ab. Dadurch kommt während der Relaxation wieder die beschriebene Selbsthemmung ins Spiel, die zu den nichtlinearen isothermen Relaxationskurven führt, die von Greiner in [41] gemessen wurden und in Abb. 3.6 schematisch dargestellt sind. Es zeigt sich, dass sich die Raten des spezi-

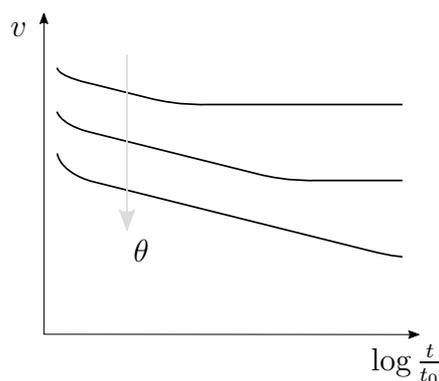


Abbildung 3.6 – Schematisch dargestellte Verläufe der isothermen Volumenrelaxation bei verschiedenen Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangs, nach experimentellen Ergebnissen aus [41] (t_0 kennzeichnet den Beginn der jeweiligen isothermen Phase).

fischen Volumens \dot{v} bzw. die Steigungen der isothermen Relaxationsverläufe zu Beginn unterscheiden, was durch die unterschiedlichen Relaxationspotentiale begründet ist und linear viskoelastischem Verhalten entspricht. Im Laufe der Relaxation gleichen sich dann aber die Raten des spezifischen Volumens \dot{v} aufgrund der Selbsthemmung aneinander an, was nichtlinear viskoelastischem Verhalten entspricht. Dabei ist die Änderung des freien Volumens im Vergleich zur Änderung des Relaxationspotentials bei Temperaturniveaus knapp unter dem Glasübergang klein, wie der rechte Graph in Abb. 3.5 zeigt. Aus diesem ist auch ersichtlich, dass bei tieferen Temperaturniveaus das freie Volumen während der Relaxation stärker abnimmt, weshalb dort die Selbsthemmung stärker zum tragen kommt. Deshalb läuft die Alterung knapp unterhalb des Glasübergangs wesentlich schneller ab, während weit unterhalb des Glasübergangs der Gleichgewichtswert v_{eq} selbst nach Jahren nicht erreicht wird.

3.3.2 Isobares Wärmeausdehnungsverhalten unterhalb des Glasübergangs

Neben der Nichtlinearität konnte Kovacs zwei weitere Eigenschaften des isobaren Wärmeausdehnungsverhaltens identifizieren [55]. Dazu nutzte er die Versuche, die in Abb. 3.7 dargestellt sind. Darin zeigt der Graph links oben vier gleichmäßig verteilte konstan-

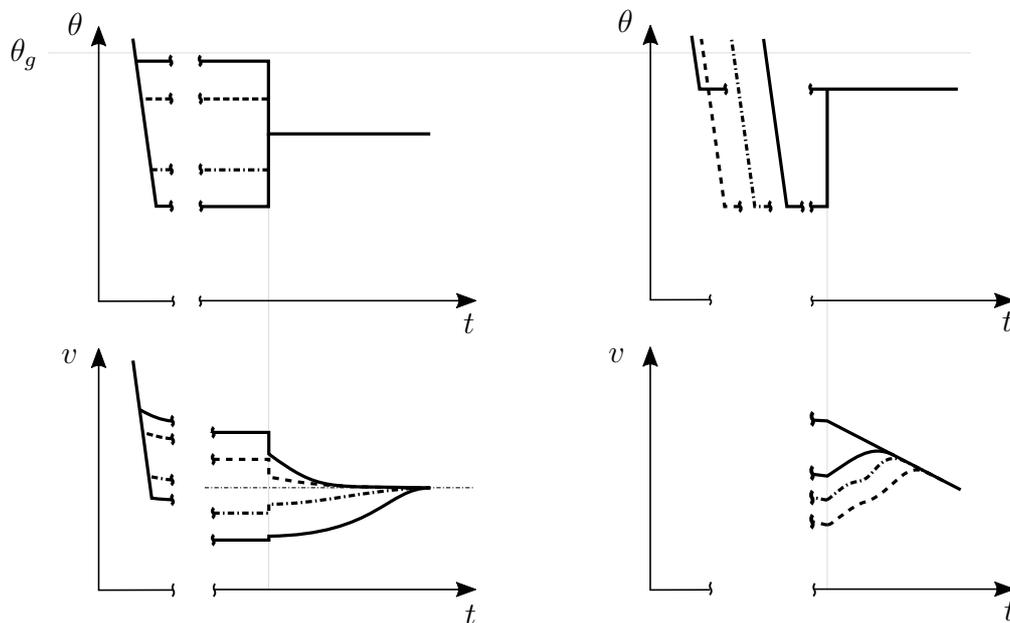


Abbildung 3.7 – Schematische Darstellung spezieller Eigenschaften des isobaren Wärmeausdehnungsverhaltens. Links: Die Nichtlinearität und die Asymmetrie. Rechts: Der Memory-Effekt. Nach [55], [41] und [97].

te Temperaturniveaus. Zu Beginn des Versuchs werden, von einer Temperatur oberhalb

des Glasübergangsbereichs ausgehend, jeweils eine gleichwertige Probe auf je ein Temperaturniveau abgekühlt. Da die Temperaturniveaus knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur liegen, erreichen die Probenvolumina relativ schnell das jeweilige Gleichgewichtsniveau, wie die spezifischen Volumenverläufe in Abb. 3.7 links unten zeigen. Im Anschluss daran werden alle vier Temperaturverläufe schlagartig auf ein einheitliches Niveau gebracht, das genau zwischen den vier vorhergehenden Temperaturniveaus liegt. Dadurch springen, wie links unten dargestellt, die zwei Volumenverläufe der höheren Niveaus auf das neue Niveau hinab und die zwei Volumenverläufe der niedrigeren Temperaturniveaus auf das neue Niveau hinauf. Dabei ist von den vier Sprüngen der Sprung vom vorhergehend höchsten Volumenniveau betragsmäßig am größten und der Sprung vom vorhergehend niedrigsten Volumenniveau betragsmäßig am kleinsten. Diese Tendenz setzt sich fort, da die Raten der anschließenden Volumenrelaxationen ebenfalls vom vorhergehend höchsten zum niedrigsten Niveau abnehmen. Aus den Unterschieden in den Sprüngen und anschließenden Relaxationen ergibt sich eine Asymmetrie hinsichtlich des neuen Gleichgewichtsniveaus des Volumens. Dieses liegt, ähnlich wie das neue Temperaturniveau, genau zwischen den vorhergehenden Gleichgewichtsniveaus der spezifischen Volumen und ist durch die dünne strichpunktierte Linie gekennzeichnet. Diese Asymmetrie lässt sich anhand der Theorie des freien Volumens interpretieren. Nach dieser Theorie hängt die Viskosität von der Differenz zwischen dem aktuellen und dem kristallinen Volumen ab. Bei Kovacs Versuch entsprachen die spezifischen Volumen kurz vor den Temperatursprüngen dem Gleichgewichtsvolumen. Deshalb ist dort die Viskosität nach der Theorie durch die Differenz zwischen dem Gleichgewichts- und dem Kristallvolumen v_{eq} und v_k definiert. Der rechte Graph in der Abb. 3.5 zeigt wiederum, dass der Verlauf des Gleichgewichtsvolumens über die Temperatur stärker geneigt ist als der des Kristallvolumens. Dadurch würde die Viskosität kurz vor dem Sprung zu kleineren Temperaturen hin abnehmen, wodurch wiederum die Asymmetrie der Volumenverläufe erklärt werden kann. Dazu sei bemerkt, dass sich diese Asymmetrie auch zwischen den Abkühl- und Wiederaufheizverläufen des rechten Graphen in Abb. 3.5 zeigt.

Die zweite Eigenschaft untersuchte Kovacs mit dem Versuch, der in Abb. 3.7 rechts dargestellt ist. Darin liegen zwei unterschiedliche Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangsbereichs vor. Auf diese Niveaus werden zu Beginn des Versuchs je eine Probe von der Starttemperatur aus, die oberhalb des Glasübergangsbereichs liegt, abgekühlt. Im weiteren Versuchsverlauf werden zwei weitere Proben nach bestimmten Zeiten von der Starttemperatur aus auf das niedrigere Niveau abgekühlt. Bevor die Volumenverläufe den Gleichgewichtszustand erreichen, wird das tiefere Temperaturniveau auf das höhere angehoben. Dadurch nähern sich die Volumenverläufe an den Relaxationsverlauf des höheren Temperaturniveaus an. Bei der Annäherung durchwandern die Verläufe jedoch mehrere Peaks. Diese Peaks können durch bereits abgeklungene Anteile des Relaxationsspektrums erklärt werden, die durch den Temperatursprung wieder angeregt werden. Kovacs bezeichnete dieses Verhalten als Memory-Effekt [55]. Greiner wiederholte diese Versuche und bestätigte die Eigenschaften [41]. Bei der anschließenden Parameteridentifikation seines Modells bestätigte sich die Erklärung des Memory-Effekts, da mehrere

innere Variablen notwendig waren, um diese Eigenschaften abzubilden. Ritland führte den in Abb. 3.5 rechts dargestellten Versuch bereits vor Kovacs an anorganischen Gläsern durch [97]. Auch er kommt zu der Schlussfolgerung, dass eine innere Variable alleine nicht ausreicht, um die Kinetik des Glasübergangs richtig darzustellen. Dabei verweist er auf den Prigogine-Defay-Quotienten, der im Kapitel 3.4.2 noch näher behandelt wird.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass das isobare Wärmeausdehnungsverhalten bei Temperaturen im Glasübergangsbereich und unterhalb davon nichtlinear sowie asymmetrisch bzw. abhängig vom Vorzeichen der Temperaturrate ist. Zudem zeigt sich bei bestimmten Temperaturverläufen unterhalb des Glasübergangsbereichs der Memory-Effekt.

3.3.3 Isobares Ausdehnungsverhalten bei Temperaturen weit unterhalb des Glasübergangsbereichs

Zum Abschluss dieses Kapitels wird noch auf die Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} und die molekularen Umwandlungen eingegangen, die im Temperaturbereich zwischen dem absoluten Nullpunkt und dem Glasübergang liegen [52], [41]. Aus der Abb. 3.5 ist ersichtlich, dass die Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} durch den Schnittpunkt der Verläufe des Gleichgewichtsvolumens und des kristallinen Volumens definiert ist. Daraus ergibt sich die als „Kauzmann-Paradoxon“ bezeichnete Frage zum Verlauf des Gleichgewichtsvolumens bei Temperaturen, die unterhalb θ_{Ka} liegen. Kauzmann kommt aufgrund thermodynamischer Überlegungen zu dem Schluss, dass der Verlauf des Gleichgewichtsvolumens im Bereich von θ_{Ka} in den Verlauf des Kristallvolumens übergeht [52]. Bei weiterer Abkühlung treten neben dem Glasübergang noch drei weitere molekulare Umwandlungen auf, die in mit der Temperatur absteigender Reihenfolge als β -, γ - und δ -Übergang bezeichnet werden [106], [116]. Sie sind aber wesentlich schwächer ausgeprägt als der Glasübergang. So zeigen die experimentellen Ergebnisse von Greiner, die in Abb. 3.8 schematisch dargestellt sind, dass der β - und der γ -Übergang von Polystyrol im Verlauf des spezifischen Volumens kaum erkennbar sind [41]. Der δ -Übergang von Polystyrol, der im Bereich zwischen -200°C und dem absoluten Nullpunkt auftritt, zeigt sich jedoch sehr deutlich in den Ergebnissen. Ab der Durchschreitung dieses Übergangs bleibt das spezifische Volumen konstant, was laut Greiner mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik kompatibel ist. Greiner weist jedoch darauf hin, dass der intuitive Zusammenhang zwischen dem δ -Übergang und dem konstant bleibenden spezifischen Volumen nicht bewiesen ist. Der intuitive Gedanke könnte in dem Sinne weitergeführt werden, dass die Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} mit der Temperatur des δ -Übergangs übereinstimmt. Zudem ist der Gedanke nicht abwegig, dass der β - und γ -Übergang aus Diskontinuitäten im Verlauf der Kristalllinie resultieren. Eine andere Möglichkeit wäre, dass jeder Übergang seine eigene Kristalllinie und dadurch auch sein eigenes freies Volumen aufweist. Solche erweiternden Gedankenspiele sind aber, wie die Theorie des freien Volumens selbst, bisher

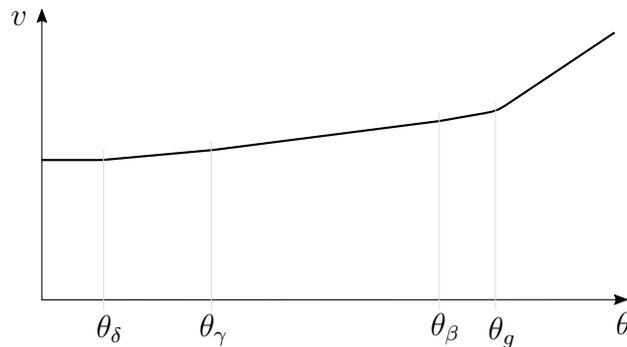


Abbildung 3.8 – Schematisch dargestellter Verlauf des Polymervolumens über den Temperaturbereich vom absoluten Nullpunkt ausgehend bis zu Temperaturen oberhalb des Glasübergangs, nach [41]

kaum direkt experimentell nachweisbar. Die Methoden dazu stecken noch in den Kinderschuhen und sind nur mit großem Aufwand durchführbar [58].

3.4 Zusammenhang zwischen dem Glasübergang und den Zustandsgrößen

Aus den Erklärungen des vorherigen Unterkapitels lässt sich schlussfolgern, dass der Glasübergang und die physikalische Alterung nichts anderes sind, als das verzögerte Zusammenspiel zwischen den zwei Zustandsgrößen Temperatur θ und spezifischem Volumen v . Es handelt sich also um eine Zustandsänderung unter isobaren Bedingungen, welche in Form des Umgebungsdrucks bei jeder realen Anwendung eines Polymerbauteils vorliegen. Dabei treten aber meistens noch zusätzliche Bedingungen auf, die die isobaren Bedingungen überlagern. Ein Polymer in einer Klebefuge zwischen zwei Metallblechen ist beispielsweise nicht nur dem Umgebungsdruck, sondern auch den Scherkräften ausgesetzt, die über die Bleche eingeleitet werden. Das dabei auftretende Verformungsverhalten des Polymers verändert sich bei Durchschreitung des Glasübergangs bzw. bei der anschließenden physikalischen Alterung. Dies ist nur eines aus einer Reihe von Beispielen, die die theoretische Betrachtung des Glasübergangs und der daraus folgenden physikalischen Alterung unter verschiedenen Bedingungen motivieren. Erst dadurch können passende theoretische Modelle entwickelt werden mit denen das Verhalten zukünftiger Anwendungen vorausgesagt werden kann.

Frage der „isochoren Unabhängigkeit“ des freien Volumens

Die allgemeine Formulierung der Theorie mit thermodynamischen Potentialen lässt nicht nur bei isobaren, sondern auch bei isochoren, adiabaten und isothermen Zustandsänderungen eine Verzögerung zu. Interpretiert man die Theorie des freien Volumens v_f vor

dem Hintergrund, dass rein isochore Deformationen weder das spezifische Volumen v noch den Druck p direkt beeinflussen, so würde Struiks Schema der Selbsthemmung nur die Zustandsgrößen betreffen, die direkt mit dem spezifischen Volumen v zusammenhängen [33], [34], [102]. Diese Interpretation wird in dieser Arbeit als „isochore Unabhängigkeit“ bezeichnet, um sie von der gegensätzlichen Interpretation zu unterscheiden. Letztere kommt zu dem Schluss, dass der isochore Anteil der Deformation direkt mit dem volumetrischen Anteil gekoppelt ist [112], [100], [69]. Sie basiert auf der Vorstellung, dass die Makromoleküle unter großer, rein deviatorischer Spannung selbstständig das freie Volumen aufweiten, um Platz für die isochore Verformung zu haben.

3.4.1 Thermomechanische Zusammenhänge bei volumetrischen Deformationen

Unabhängig davon kann angenommen werden, dass die Zustandsgrößen, die primär mit dem spezifischen Volumen v zusammenhängen, ebenfalls einen „freien Anteil“ enthalten. Dies wären der freie Druck p_f , die freie Temperatur θ_f und die freie Entropie s_f . Zudem müsste sich auch die beschriebene Selbsthemmung bei der Entwicklung der Zustandsgrößen einstellen. Daraus folgt auch, dass der strukturelle Zustand nicht nur die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} , sondern auch die thermischen Viskositäten η_{θ_j} festlegt. Diese Vermutungen wurden bestätigt, da bei Polymeren der Glasübergang in isobaren [75], isochoren [20], isothermen [94] und adiabaten [36] Experimenten nachgewiesen wurde. Zudem konnte für die isobaren, isochoren und isothermen Zustandsänderungen eine Abhängigkeit vom Niveau der jeweils konstant gehaltenen Zustandsgröße experimentell nachgewiesen werden [20], [93], [75]. In Abb. 3.9 sind diese Ergebnisse schematisch anhand der drei Ansichten eines p - v - θ -Diagramms dargestellt. Aus allen drei

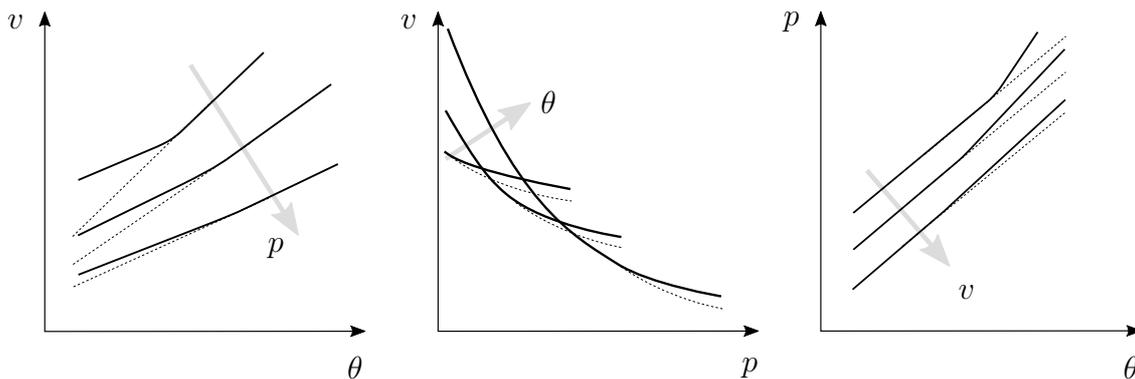


Abbildung 3.9 – Die drei Ansichten des schematischen p - v - θ -Diagramms, basierend auf Versuchsergebnissen von [20], [94] und [75].

Ansichten geht wieder hervor, dass der volumenbezogene thermodynamische Gleichgewichtszustand durch zwei Zustandsgrößen vollständig definiert ist. Deshalb muss im

p - v - θ -Diagramm eine Oberfläche existieren, auf der alle Gleichgewichtszustände liegen [93], [75], [44]. Geometrisch gesehen ergibt sich diese Oberfläche aus den gestrichelt dargestellten Gleichgewichtslinien der drei Ansichten. Dabei lässt die Anordnung und Orientierung der Gleichgewichtslinien auf eine Krümmung der Oberfläche schließen. Bezieht man in die Überlegungen die strichpunktierte Linie des Kristallvolumens v_k aus Abb. 3.5 mit ein, so ergibt sich eine zweite Oberfläche im p - v - θ -Diagramm, die den kristallinen Zustand repräsentiert. Aus den drei Ansichten in Abb. 3.9 ist auch ersichtlich, dass sich ein Polymer bei niedrigem Druck, hohem spezifischen Volumen und hoher Temperatur im Gleichgewicht befindet. Zudem zeigen sich die Gebiete des p - v - θ -Diagramms, in denen die freien Anteile des Drucks p_f , des Volumens v_f und der Temperatur θ_f so klein werden, dass entsprechend schnelle, von außen induzierte Zustandsänderungen das Polymer in den Nichtgleichgewichtszustand versetzen. Daraus ergibt sich, dass ein bestimmter Nichtgleichgewichtszustand auf unterschiedlichem Wege erreichbar ist. In [93] und [75] wird jedoch darauf hingewiesen, dass dazu die Raten der Zustandsänderungen dem jeweiligen Weg entsprechend angepasst werden müssen. Unabhängig davon, wie der Nichtgleichgewichtszustand erreicht wird, beginnt sich dieser, wie im rein isobaren Fall, bei moderaten Raten bereits während seiner Entstehung abzubauen.

3.4.2 Thermomechanisches und kalorisches Zusammenspiel bei volumetrischen Deformationen

Sobald zwei Zustandsgrößen des p - v - θ -Diagramms konstant gehalten werden, entwickelt sich der Abbau des Nichtgleichgewichtszustands bzw. die physikalische Alterung in Richtung der dritten Zustandsgröße, die im Diagramm dargestellt ist. Die vierte Zustandsgröße, nämlich die Entropie s , entwickelt sich dabei parallel dazu. Dies zeigen die Verläufe der Enthalpie, die in [8] bei unterschiedlichen isobaren Niveaus experimentell ermittelt wurden. Aufgrund dieser Ergebnisse und anhand der charakteristischen Funktion der Enthalpie (2.110) lassen sich die in Abb. 3.10 schematisch dargestellten Entropie-Temperatur-Verläufe vermuten, jedoch nicht berechnen. Näheres dazu wird in Kapitel 4.5 beschrieben. Da der absolute Wert der Entropie nicht ermittelbar ist (die Abkühlung zum absoluten Nullpunkt ist nicht möglich), starten die Verläufe in der Abbildung bei einem gemeinsamen Referenzwert. Neben isobaren Verläufen der Enthalpie ist in der Literatur auch ein experimentell ermittelter, adiabater Druck-Temperatur-Verlauf zu finden, der Indizien für einen Glasübergang aufweist [36]. Isotherme Druck-Enthalpie-Verläufe mit Glasübergang sind in der Literatur nicht zu finden. Dabei stellt sich die Frage, ob die unter isothermen Bedingungen durch Druckänderungen induzierten Wärmeströme groß genug sind, um diese messtechnisch erfassen zu können. Aufgrund der isobaren und adiabaten Versuchsergebnisse lässt sich ein p - s - θ -Diagramm vermuten, das ebenfalls eine Gleichgewichts- und eine Kristallfläche beinhaltet. Während die Kristallfläche der Übersichtlichkeit halber im p - s - θ - und p - E^v - θ -Diagramm der Abb. 3.11 fehlt, ist die Gleichgewichtsfläche in beiden Diagrammen hellgrau dargestellt. Bezüglich der

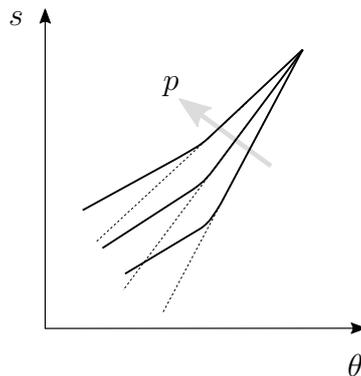


Abbildung 3.10 – Vermutete, schematische Verläufe der spezifischen Entropie s über die Temperatur θ bei unterschiedlichen isobaren Niveaus, basierend auf Versuchsergebnissen von [8].

Volumendehnung E^v sei erwähnt, dass diese ab hier anstatt des äquivalenten spezifischen Volumens v verwendet wird, um mit den vorher hergeleiteten Gleichungen konform zu sein. In den beiden Diagrammen der Abb. 3.11 ist exemplarisch eine isotherme Zustandsänderung im Bereich des Glasübergangs schematisch dargestellt. Diese Darstellung ist

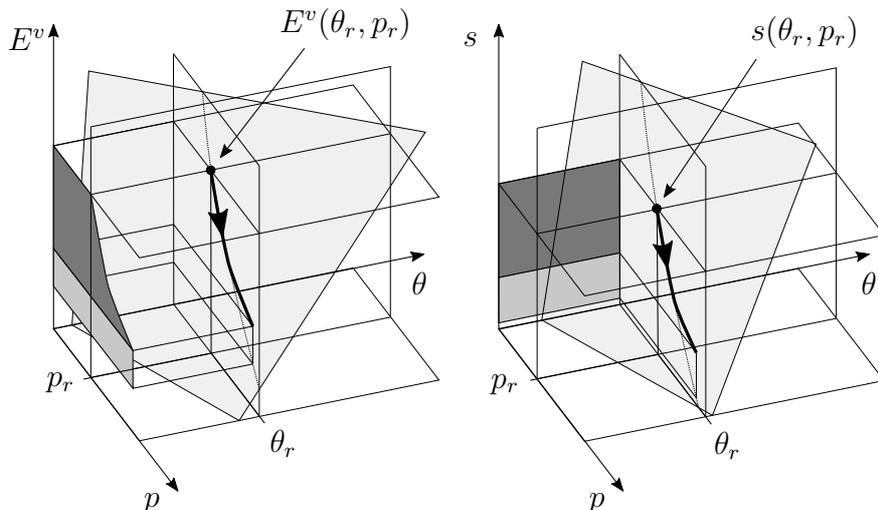


Abbildung 3.11 – Schematische Darstellung des isothermen Glasübergangs und der darauffolgenden Alterung im p - v - θ - und p - s - θ -Diagramm

im thermodynamischen Sinne vollständig, da diese sowohl die kalorische als auch die thermomechanische Seite der Zustandsänderung zeigt. So lassen sich auch die zugeführte spezifische Volumenänderungsarbeit $\int p dv$ und abgeführte spezifische Wärme $\int \theta ds$ im p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramm darstellen, wie die beiden dunkelgrau dargestellten projizierten Flächen zeigen. An diese beiden Flächen schließt jeweils eine weitere Fläche

an, die der durch die physikalische Alterung verursachten dissipativen Erwärmung entspricht.

Für das Verständnis der weiteren Zusammenhänge ist es hilfreich, zuerst nur Zustandsänderung zu betrachten, bei denen sich die inneren Variablen in Phase mit der Anregung bzw. ohne zeitliche Verzögerung oder unendlich schnell entwickeln, sodass kein thermodynamisches Nichtgleichgewicht entsteht. Die sich dabei ergebenden Gleichgewichtszustände der inneren Variablen sind also Funktionen der sich ändernden Zustandsgrößen. In diesem Fall bleiben die Volumendehnung E^v und die Entropie s bei Änderungen der Temperatur θ und des Drucks p auf den hellgrauen Gleichgewichtsflächen haften. Die mathematischen Gleichungen dieser Gleichgewichtsflächen des p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramms sind nichts anderes, als die partiellen Ableitungen der charakteristischen Funktion der hybriden Energie f^h (2.122) nach dem Druck p oder der Temperatur θ , wie die Abb. 3.12 zeigt. Aufgrund der unendlich schnellen Entwicklung der inneren Variablen befindet sich die hybride Energie f^h bei der partiellen Ableitung im thermodynamischen Gleichgewicht, was nachfolgend durch den Ausdruck f_{eq}^h gekennzeichnet wird. Zudem

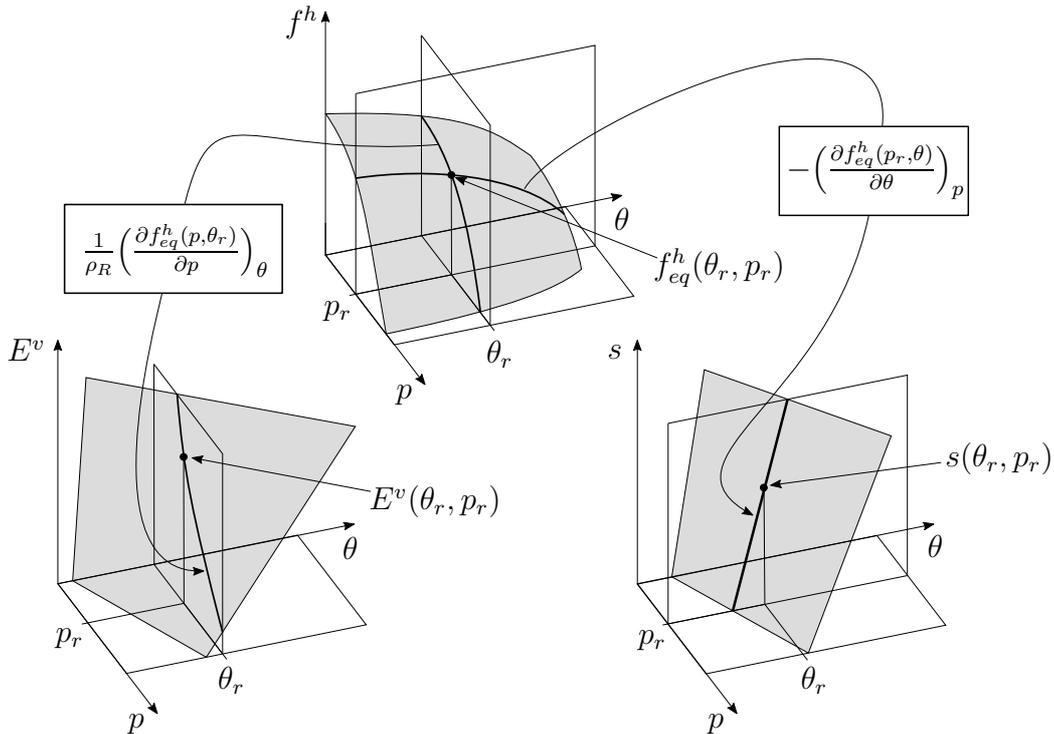


Abbildung 3.12 – Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der charakteristischen Funktion der hybriden Energie f^h und Gleichgewichtsflächen des p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramms

dürfen die inneren Variablen, die ebenfalls von der Temperatur θ und vom Druck p abhängen, bei der partiellen Ableitung nicht festgehalten werden. Dies wird nachfolgend dadurch berücksichtigt, dass die inneren Variablen in der vollständigen Schreibweise des

partiellen Differentials nicht als konstant gehaltene Variablen erscheinen. So wird z.B. die partielle Ableitung der hybriden Gleichgewichtsenergie f_{eq}^h nach der Temperatur θ wie folgt geschrieben:

$$\left(\frac{\partial f_{eq}^h(p, \theta)}{\partial \theta}\right)_p. \quad (3.15)$$

Von den Funktionen der beiden Gleichgewichtsflächen lassen sich wiederum je zwei partielle Ableitungen bilden, wobei der Gleichgewichtszustand wie vorher berücksichtigt wird. Aus diesen Ableitungen ergeben sich, wie in den Interpretationen der charakteristischen Funktion der hybriden Energie (2.122) und der dazugehörigen Wärmeleitungsgleichung (2.123) ausführlich diskutiert, die folgenden Materialfunktionen des Gleichgewichts:

$$\left(\frac{\partial^2 f_{eq}^h(p, \theta)}{\partial \theta^2}\right)_p = ck_p^{eq}; \quad \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial f_{eq}^h(p, \theta)}{\partial \theta}\right)\right)_p = \alpha_p^{eq}; \quad \left(\frac{\partial^2 f^h}{\partial p^2}\right)_\theta = \frac{1}{K^{eq}} = \kappa^{eq}. \quad (3.16)$$

Aus den eigentlich vier partiellen Ableitungen werden drei, da sich der isobare Wärmeausdehnungskoeffizient α_p^{eq} aus der Volumendehnungs- und der Entropie-Gleichgewichtsfläche ergibt. Dieser Koeffizient bzw. diese Materialfunktion koppelt, wie bereits erläutert, das thermomechanische und kalorische Verhalten in beide Richtungen. Daraus folgt, dass für jedes Druck-Temperatur-Paar die Steigung der Gleichgewichtsfläche im $p-E^v$ - θ -Diagramm in Richtung der Temperatur identisch mit der Steigung der Gleichgewichtsfläche im $p-s$ - θ -Diagramm in Richtung des Drucks ist. Diese Folgerung ist nichts anderes, als die Konsequenz aus den in (2.114) definierten Maxwell-Beziehungen. Die beiden verbleibenden Steigungen repräsentieren die Kompressibilität κ^{eq} und den isobaren Wärmespeicherkoeffizienten ck_p^{eq} (nicht zu verwechseln mit der spezifischen isobaren Wärmespeicherkapazität c_p^{eq}).

Das Zusammenspiel der drei partiellen Ableitungen legt fest, ob die Kopplung zwischen thermomechanischer und kalorischer Seite des volumetrischen Anteils energieelastisch oder entropieelastisch ist. Darüber hinaus ist auch eine Mischform aus Energie- und Entropieelastizität möglich. Reine Entropieelastizität würde dann vorliegen, wenn die eingebrachte Volumenänderungsarbeit $\int pdv$ äquivalent mit der abgeführten Wärme $\int \theta ds$ verläuft. Dann wären bei der in Abb. 3.11 dargestellten isothermen Zustandsänderung die Inhalte der beiden dunkelgrauen Flächen zumindest im Gleichgewichtsbereich oberhalb des Glasübergangs gleich groß. Da einer der Ränder der dunkelgrauen Fläche im $p-E^v$ - θ -Diagramm eine Krümmung aufweist, während die dunkelgraue Fläche im $p-s$ - θ -Diagramm ein Rechteck darstellt, kann folgende Schlussfolgerung gezogen werden: Unter der Annahme eines konstanten Werts für die Kompressibilität κ^{eq} müsste der isobare Wärmeausdehnungskoeffizient α^{eq} mit zunehmenden Druck quadratisch abnehmen. Der isobare Wärmespeicherkoeffizient ck_p^{eq} wiederum müsste unter der obigen Annahme ein konstanter Wert sein. Dadurch wäre die reine Entropieelastizität auch bei einer isobaren Zustandsänderung nach dem gleichen Schema, wie bei der isothermen Zustandsänderung, gewährleistet.

Anders als ideale Gase verhalten sich Polymere bei rein volumetrischer Deformation nicht rein entropieelastisch. Polymere wandeln also nur einen Teil der eingebrachten Volumenänderungsarbeit in Wärme um. Der andere Teil wird energieelastisch abgespeichert, wie z.B. Kompressionsversuche an Polytetrafluorethylen zeigen [91]. Die Energieelastizität amorpher Polymere kann auf molekularer Ebene vereinfacht durch die Van-der-Waals-Kräfte erklärt werden, die in Gasen aufgrund der großen Abstände zwischen den Molekülen nicht wirken können. Deshalb lässt sich auch vermuten, dass unterhalb des Glasübergangs der energieelastische Anteil höher ist als im Gleichgewichtszustand, da in diesem die Moleküle mehr Abstand zueinander haben.

Prigogine-Defay-Quotient

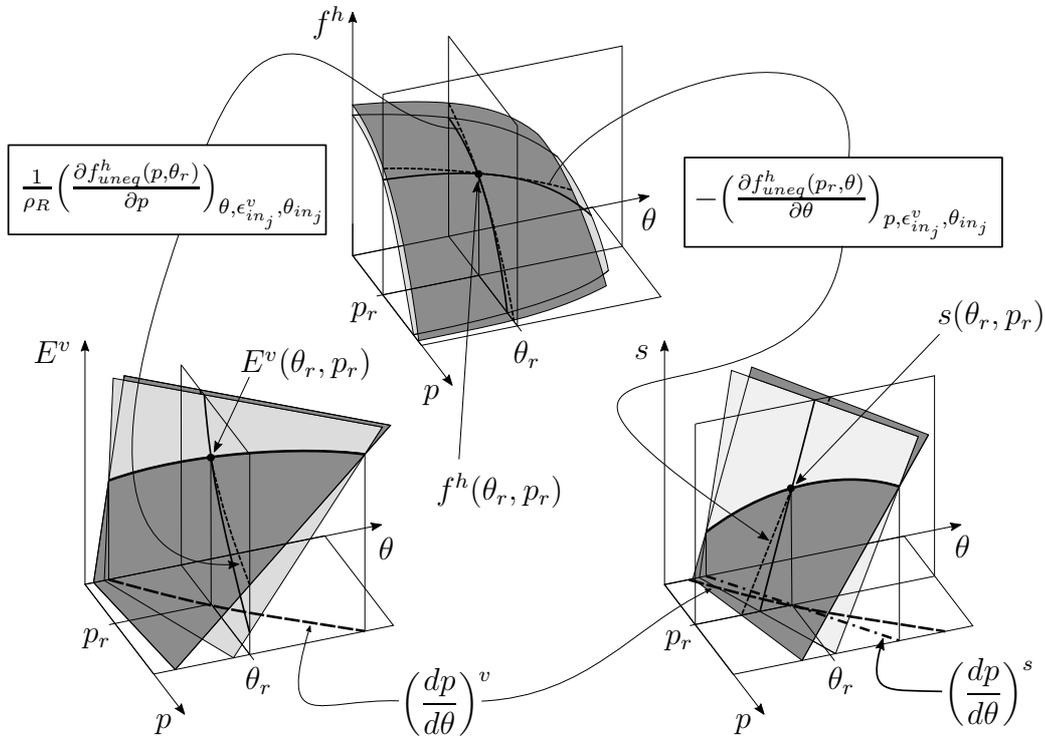


Abbildung 3.13 – Schematische Darstellung des Referenz-Nichtgleichgewichtszustands im p - f^h - θ -, p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramm, zur Erklärung des Prigogine-Defay-Quotienten basierend auf [44].

Während im Gleichgewichtsbereich für jede Druck-Temperatur-Kombination nur ein Zustand möglich ist, der über die zugehörige Kombination aus Volumendehnung E^v und spezifischer Entropie s definiert ist, sind unterhalb des Glasübergangsbereichs beliebig viele Nichtgleichgewichtszustände möglich. Dabei zeigt der sogenannte Prigogine-Defay-Quotient, ob sich der Nichtgleichgewichtszustand der Volumendehnung E^v äquivalent zu dem der spezifischen Entropie s entwickelt [90]. Die Herleitung dieses Quotienten

basiert auf speziellen Druck-Temperatur-Verläufen [44], [25]. Diese ergeben sich aus einem Zusammenhang, der in Abb. 3.13 schematisch dargestellt ist. Dort ist oben im p - f^h - θ -Diagramm neben der hellgrauen Fläche, die die hybriden Gleichgewichtsenergien f_{eq}^h kennzeichnet eine dunkelgraue Fläche dargestellt. Diese kennzeichnet, die hybriden Nichtgleichgewichtsenergien f_{uneq}^h , die sich unverzüglich bei einer unendlich schnellen Druck- oder Temperaturänderung vom Gleichgewicht des Referenzzustands ausgehend ergeben. Dabei bleiben die inneren Variablen $\epsilon_{in_j}^v(\theta_r, p_r)$ und $\theta_{in_j}(\theta_r, p_r)$, die sich auf den volumetrischen Referenzzustand beziehen, konstant. Dadurch ist klar, dass im Referenzzustand gilt

$$f^h(\theta_r, p_r) = f_{eq}^h(\theta_r, p_r) = f_{uneq}^h(\theta_r, p_r) , \quad (3.17)$$

während bei allen anderen Druck-Temperatur-Kombinationen der Nichtgleichgewichtszustand mehr Energie enthält als der Gleichgewichtszustand. Dies führt in den p - E^v - und p - s - θ -Diagrammen jeweils zu einer Schnittlinie zwischen der hellgrauen Gleichgewichtsfläche und der dunkelgrauen Nichtgleichgewichtsfläche. Letztere ergibt sich, indem bei beiden partiellen Ableitungen der hybriden Nichtgleichgewichtsenergie f_{uneq}^h die inneren Variablen $\epsilon_{in_j}^v$ und θ_{in_j} konstant gehalten werden, wie es in der Abb. 3.13 dargestellt ist. Die Projektion der Schnittlinien auf die Druck-Temperatur-Ebene führt im p - E^v - θ -Diagramm zu dem gestrichelten Druck-Temperatur-Verlauf und im p - s - θ -Diagramm zu dem strichpunktierten Druck-Temperatur-Verlauf. Beim dargestellten Beispiel zeigt sich durch die Übertragung des gestrichelten Verlaufs in das p - E^v - θ -Diagramm, dass beide Verläufe nicht deckungsgleich sind. Daraus lässt sich folgern, dass bei der Volumendehnung E^v die Differenz zwischen dem unverzüglichen Nichtgleichgewicht und dem Gleichgewicht anders über den Druck p und die Temperatur θ verläuft als die Differenz bei der Entropie s . Diese Folgerung lässt sich dahingehend weiterführen, dass der Unterschied zwischen den Verläufen zwei unterschiedliche Arten von inneren volumenbezogenen Variablen erzwingt. Genau diese sind durch die inneren Variablen $\epsilon_{in_j}^v$ und θ_{in_j} durch formale Herleitung über die allgemeine Zustandsgleichung gegeben, wodurch sich der Kreis schließt.

Dieser Gedankengang kann aber auch über Gleichungen dargestellt werden, wie die formale Herleitung des Prigogine-Defay-Quotienten von Davies und Jones anhand des Volumens V und der Entropie S zeigt [24]. Da hier mit der Volumendehnung E^v und der spezifischen Entropie s gearbeitet wird, wird diese Herleitung dem besseren Verständnis wegen nachvollzogen: Für die unverzügliche Nichtgleichgewichtsentropie und die Gleichgewichtsentropie lassen sich folgende totalen Differentiale bilden:

$$\begin{aligned} ds_{eq} &= \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_p d\theta + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_\theta dp \\ ds_{uneq} &= \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_{p, \epsilon_{in}} d\theta + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_{\theta, \epsilon_{in}} dp . \end{aligned} \quad (3.18)$$

Da entlang der Schnittlinie zwischen der unverzüglichen Nichtgleichgewichtsfläche und der Gleichgewichtsfläche des p - s - θ -Diagramms gilt

$$ds_{uneq} = ds_{eq} , \quad (3.19)$$

können die beiden totalen Differentiale gleichgesetzt und folgendermaßen umgeformt werden:

$$\frac{dp}{d\theta} = - \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_{p, \epsilon_{in}} - \left(\frac{\partial s}{\partial \theta}\right)_p}{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_{\theta, \epsilon_{in}} - \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_\theta} . \quad (3.20)$$

Diese Steigung entspricht der Steigung des projizierten Druck-Temperatur-Verlaufs im p - s - θ -Diagramm $\left(\frac{dp}{d\theta}\right)^s$. Auf gleiche Art und Weise kann die Steigung des Druck-Temperatur-Verlaufs des p - E^v - θ -Diagramms hergeleitet werden:

$$\left(\frac{dp}{d\theta}\right)^v = - \frac{\left(\frac{\partial E^v}{\partial \theta}\right)_{p, \epsilon_{in}} - \left(\frac{\partial E^v}{\partial \theta}\right)_p}{\left(\frac{\partial E^v}{\partial p}\right)_{\theta, \epsilon_{in}} - \left(\frac{\partial E^v}{\partial p}\right)_\theta} . \quad (3.21)$$

In dieser und in der Definition (3.20) treten die in 3.16 definierten Materialfunktionen des Gleichgewichts auf. Diese Materialfunktionen können auch für das unverzügliche Nichtgleichgewicht definiert werden, indem wieder die inneren Variablen $\epsilon_{in_j}^v$ und θ_{in_j} bei der partiellen Ableitung konstant gehalten werden. Zwischen dem Nichtgleichgewicht und dem Gleichgewicht der jeweiligen Materialfunktion lässt sich eine Differenz bilden, die nachfolgend durch Δ gekennzeichnet ist. Aufgrund dieser Überlegungen lassen sich die beiden Steigungen des Druck-Temperatur-Verlaufs wie folgt definieren:

$$\left(\frac{dp}{d\theta}\right)^v = \frac{\Delta\alpha_p}{\Delta\kappa}; \quad \left(\frac{dp}{d\theta}\right)^s = \frac{\Delta ck_p}{\Delta\alpha_p} . \quad (3.22)$$

Das Verhältnis dieser beiden Steigungen entspricht dem Prigogine-Defay-Quotienten:

$$II = \frac{\Delta ck_p \Delta\kappa}{\Delta\alpha_p^2} . \quad (3.23)$$

Aus der Herleitung ergibt sich, dass dieser Quotient gleich eins ist, wenn die beiden projizierten Druck-Temperatur-Verläufe in Abb. 3.13 deckungsgleich wären. Jedoch konnten Davies und Jones durch die Auswertung experimenteller Ergebnisse zeigen, dass der Prigogine-Defay-Quotient größer eins ist [24]. Dabei wurden die Experimente an Glukose, einem Elastomer und Polystyrol durchgeführt. Hier drängt sich jedoch der Einwand auf, dass der unverzügliche Wärmespeicherkoeffizient ck_p^{ineq} und die unverzügliche isobare Wärmeausdehnung α_p^{ineq} schon aufgrund der verzögerten Wärmeleitung nicht

gemessen werden können. Selbst die unverzügliche Kompressibilität κ^{ineq} kann nicht gemessen werden, da die dazu notwendige unendlich schnelle Anregung in der Realität nicht durchführbar ist.

In einer weiteren Arbeit [24] beweisen Davies und Jones anhand der schwarzschen Ungleichung, dass bei der Verwendung von mehreren inneren Variablen gilt:

$$II \geq 1 . \quad (3.24)$$

Dem widerspricht DiMarzio in [27]. Dabei geht er durch seine Annahmen davon aus, dass die beiden vorher erwähnten projizierten Druck-Temperatur-Verläufe immer deckungsgleich sein müssen. Per Jacobi-Matrix beweist er, dass sich die inneren Variablen in diesem Fall nicht unabhängig voneinander entwickeln können.

Goldstein beschreibt in [38] den in Abb. 3.13 dargestellten Fall, bei dem DiMarzios Annahme nicht gültig ist. Zum Verweis auf die Abb. 3.13 sei bemerkt, dass der volumetrische Anteil der Gibbs-Energie g und der volumetrische Anteil der hybriden Energie f^h identisch sind.

Auch Gupta und Moynihan sind der Meinung, dass dieser Fall möglich ist [44], wobei sie durch eine mehrdimensionale Kurvendiskussion einen zusätzlichen Beweis anführen, dass $II \geq 1$ gültig ist. Dabei beziehen sie sich auf die Tangentialität, die zwischen dem unverzüglichen Nichtgleichgewicht und dem Gleichgewicht beim Referenzzustand im p - f^h - θ -Diagramm vorliegt, siehe Abb. 3.13.

Herkömmliche makroskopische Experimente mit einfachen Anregungsschemen können die Frage, ob von der Deckungsgleichheit der projizierten Druck-Temperatur-Verläufe auszugehen ist oder nicht, aufgrund der oben genannten Gründe nicht klären. Dabei zeigt sich wieder die Auswirkung des Beobachterzeit-Prinzips. Es gibt jedoch Messmethoden, mit denen zumindest Teile des Relaxationsspektrums der drei Materialfunktionen bestimmt werden können. Die im Kapitel 3.3.2 vorgestellte Methode zur Ermittlung des Memory-Effekts beim Wärmeausdehnungsverhalten ist eine davon. Eine andere Methode ist die Identifikation über harmonische Anregungen, wie sie z.B. zur Ermittlung der frequenzabhängigen Wärmespeicherkapazität [129] oder des frequenzabhängigen Kompressionsmoduls [53] benutzt wurde. Goldstein weist in [38] darauf hin, dass für beide Sichtweisen hinsichtlich der Deckungsgleichheit der projizierten Druck-Temperatur-Verläufe Modelle existieren. Eine genauere Betrachtung dazu wird in dieser Arbeit in Kapitel 5 gezeigt.

3.4.3 Kalorische Zusammenhänge bei isochoren Deformationen

Tatsächlich zeigt sich bei isochoren Deformationen von Polymeren, dass diese oberhalb des Glasübergangs ausschließlich entropieelastisch sind. Diese isochore Entropieelastizität wurde vor allem bei Elastomeren untersucht [39], [51]. Sie wird anhand der Vorstellung erklärt, dass die Makromoleküle im unbelasteten Zustand ungeordnet in miteinander verschlauften und vernetzten Knäueln vorliegen. Unter isochoren Deformationen

neigen die Knäuel dazu, sich zu strecken und zu orientieren. Dadurch verringert sich die Entropie (ein Maß der Unordnung) und es entsteht Wärme. Liegen adiabate Bedingungen vor, kommt es zu einem Temperaturanstieg, da die Wärme nicht abfließen kann. Von außen betrachtet, bleibt die Entropie konstant, weil auch keine Dissipation vorliegt. Geht man von einer homogenen Temperaturverteilung aus, so ergibt sich aus der Clausius-Duhem-Ungleichung (hier mit dem in (2.75) definierten volumetrisch - isochoren Split erweitert) folgende Schlussfolgerung:

$$\rho_R \left(\underbrace{\theta \dot{s}}_{\substack{=0 \\ \text{adiabat}}} - \dot{e} \right) + \hat{\mathbf{T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} - \underbrace{p \dot{E}^v}_{\substack{=0 \\ \text{isochor}}} - \underbrace{\frac{\dot{q}_R}{\theta} \text{Grad } \theta}_{\substack{=0 \\ \text{homogene} \\ \text{Temperatur-} \\ \text{verteilung}}} \underbrace{= 0}_{\text{reversibel}} \Rightarrow \frac{1}{\rho_R} \hat{\mathbf{T}} = - \left(\frac{\partial e}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right)_{s, \epsilon^v} . \quad (3.25)$$

Auf Basis dieser Schlussfolgerung definiert sich die isochore Entropieelastizität unter adiabaten Bedingungen folgendermaßen:

$$\frac{1}{\rho_R} \hat{\mathbf{T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} := \rho_R \left(\frac{\partial e}{\partial \theta} \right)_{s, \epsilon^v} \dot{\theta} . \quad (3.26)$$

Bei deviatorischer Beanspruchung und adiabaten Bedingungen steigen also die Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ mit denen der isochoren Deformation $\hat{\mathbf{E}}$ und der Temperatur θ so lange an, bis dieser genauso groß ist wie die Beanspruchung. Die dabei rein isochor eingebrachte mechanische Deformationsenergie wird ausschließlich kalorisch gespeichert. Da die volumetrische Wärmeausdehnung durch die isochoren Randbedingungen behindert wird, ergibt sich neben der deviatorischen Beanspruchung ein zusätzlicher Druck p . Durch Öffnen der adiabaten Systemgrenze fließt die entstandene Wärme ab, die Temperatur und der Druck sinken und die Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ verringern sich. Deshalb wird die isochore Deformation bei beibehaltener deviatorischer Beanspruchung größer. Dabei nimmt die Entropie s solange ab, bis die zunehmenden Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ wieder genau so groß wie die Beanspruchung sind. Am Ende der beiden aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen ist genau so viel Wärmeenergie abgeflossen, wie an mechanischer Energie eingebracht wurde. Der gleiche Endzustand kann erreicht werden, indem die deviatorische Beanspruchung unter isothermen Bedingungen aufgebracht wird. Dabei vereinfacht sich die Clausius-Duhem-Ungleichung des materiellen Punkts im Zentrum der Wärmequelle folgendermaßen:

$$\rho_R \left(\theta \dot{s} - \underbrace{\dot{e}}_{\substack{=0 \\ \text{isotherm}}} \right) + \hat{\mathbf{T}} \cdot \dot{\hat{\mathbf{E}}} - \underbrace{p \dot{E}^v}_{\substack{=0 \\ \text{isochor}}} - \underbrace{\frac{\dot{q}_R}{\theta} \text{Grad } \theta}_{\substack{=0 \\ \text{nur} \\ \text{Wärme-} \\ \text{quelle}}} \underbrace{= 0}_{\text{reversibel}} . \quad (3.27)$$

Bei konstanter Temperatur θ bleibt also die innere Energie e konstant, weshalb sich die Definition des isochoren Spannungstensors (2.97) folgendermaßen vereinfacht:

$$\Rightarrow \hat{\mathbf{T}} = -\rho_R \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right)_{\theta, E^v} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right). \quad (3.28)$$

Die Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ nehmen also unter isothermen Bedingungen mit der abnehmenden Entropie zu. Nach Wegnahme der Beanspruchung strebt die Entropie wieder ihren ursprünglichen Wert an. Deshalb nehmen die Deformation und die Temperatur unter adiabaten Bedingungen ab. Zum Erreichen des Ausgangszustands müssen jedoch wieder isotherme Bedingungen vorliegen, damit die dazu notwendige Wärme zufließen kann. Die Schlussfolgerung (3.28) kann unter Verwendung der passenden in (2.114) definierten Maxwell-Beziehung folgendermaßen erweitert werden:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}} &= -\rho_R \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \hat{\mathbf{E}}} \right)_{\theta, E^v} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right) \\ &= \rho_R \theta \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{T}}}{\partial \theta} \right)_{\hat{\mathbf{E}}, E^v} \left(\mathbf{I} - \frac{1}{3} (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{C}}) \hat{\mathbf{C}}^{-1} \right). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Es zeigt sich, dass die Komponenten des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ bei reiner Entropieelastizität und konstanter Deformation ausschließlich von der Temperatur θ abhängen, wobei die Komponenten mit der Temperatur ansteigen. Dadurch lässt sich erklären, dass eine isochore Deformation trotz beibehaltener deviatorischer Beanspruchung durch Wärmezufuhr und damit einhergehender Temperaturerhöhung weniger wird. Dieser Effekt wird als Gough-Joule-Effekt bezeichnet [39], [51], wobei diese Bezeichnung im Laufe der Zeit auch für alle anderen kalorisch-thermomechanischen Koppeffekte übernommen wurde, wie z.B. beim in Abb. 3.11 dargestellten volumetrischen Verhalten von Polymeren. Da im Glasübergang die Mobilität der Makromoleküle soweit abnimmt, dass auch bei isochorer Deformation die Energieelastizität über die Entropieelastizität dominiert, wird der Nichtgleichgewichtsbereich auch als energieelastischer Bereich bezeichnet.

3.4.4 Einfluss des Glasübergangs auf das Deformationsverhalten im Frequenzbereich

Der Glasübergang zeigt sich auch als Anstieg im temperaturabhängigen Verlauf des Schubspeichermoduls. In [53] wurden die temperaturabhängigen Verläufe des Real- und Imaginärteils des Schub- und Kompressionsmoduls von Polystyrol anhand der Ausbreitung von Transversal- und Longitudinalwellen gemessen. Die Ergebnisse sind schematisch in Abb. 3.14 dargestellt. Sie bestätigen die Viskoelastizität des Kompressionsmoduls im Frequenzbereich, die Voraussetzung für den in Abb. 3.9 und Abb. 3.11 dargestellten isothermen Glasübergang ist. Der quasi-isobare Glasübergang ist durch den

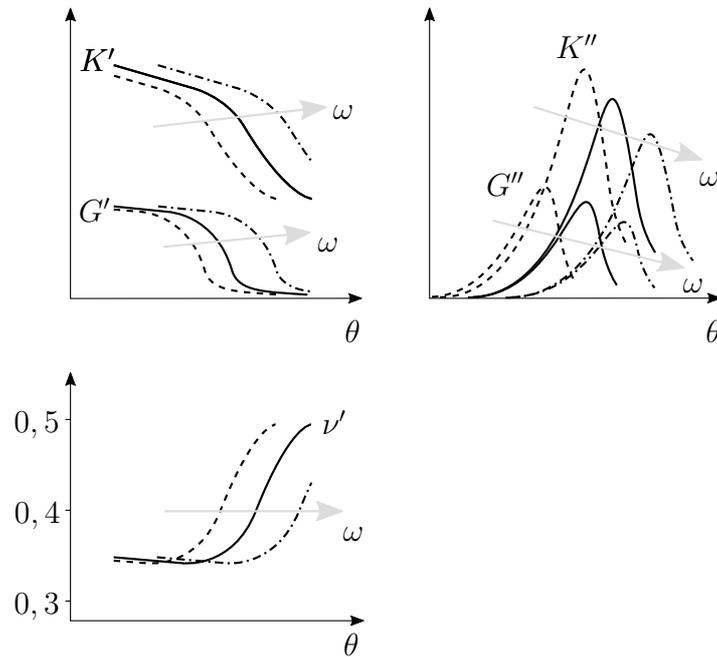


Abbildung 3.14 – Schematische Darstellung des Real- und Imaginärteils des Schubmoduls G' , G'' und des Kompressionsmoduls K' , K'' sowie des daraus resultierenden Realteils der Querkontraktionszahl ν' über die Temperatur bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen ω , in Anlehnung an [53].

Anstieg des Kompressions- und Schubspeichermodulverlaufs bzw. durch den Peak des Kompressions- und Schubverlustmodulverlaufs in Abb. 3.14 gekennzeichnet. Die Verläufe des Real- und Imaginärteils des Schubmoduls passen zu den Verläufen in Abb. 3.4, die sich aus den temperaturabhängigen isochoren Viskositäten $\eta_{\epsilon_j}(\theta)$ ergeben. Dort verlagern höhere Temperaturen θ den Glasübergang zu höheren Frequenzen ω , während hier höhere Frequenzen ω notwendig sind, um den Glasübergang bei höheren Temperaturen θ zu erreichen. Die Abb. 3.14 zeigt auch, dass im Frequenzbereich der Glasübergang des Kompressionsmoduls bei höheren Temperaturen auftritt als der des Schubmoduls. Wie bei der Entropieelastizität liegt auch hier wieder ein Unterschied zwischen isochorem und volumetrischem Verhalten im Bereich des Glasübergangs vor. Dabei ist auffällig, dass der Schubspeichermodul oberhalb des Glasübergangs asymptotisch gegen null geht, während sich der Kompressionsspeichermodul an einen Wert weit oberhalb null annähert. Ein Polymer neigt also bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs zum inkompressiblen Verhalten eines Fluids. Es zeigt wenig Widerstand gegen isochore Deformation, jedoch vergleichsweise hohen Widerstand gegen Kompression. Diese temperaturabhängige Tendenz spiegelt sich auch im Verlauf des Realteils der Querkontraktionszahl ν' in Abb. 3.14 wider, wie sich aus nachfolgender Überlegung ergibt.

Die Querkontraktionszahl ν wurde ursprünglich anhand eines uniaxialen Zugversuchs

(in 1-Richtung) bei sehr kleinen Deformationen folgendermaßen definiert:

$$\nu = -\frac{\epsilon_{22}}{\epsilon_{11}} . \quad (3.30)$$

Sie setzt also die Längs- und Querdehnungskomponenten des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors ϵ ins Verhältnis. Anhand dieser Definition zeigt sich, dass die linearisierte Volumendehnung

$$\epsilon^v = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad (3.31)$$

gegen den Wert null tendiert, wenn ν gegen den Wert 0,5 tendiert. Dieser Fall tritt beim uniaxialen Zugversuch dann auf, wenn das Material zu inkompressiblem Verhalten neigt. Zwar würden die Randbedingungen des uniaxialen Zugversuchs isochore und volumetrische Deformationen erlauben, jedoch überwiegt die isochore Deformation aufgrund des inkompressiblen Verhaltens. Die Querkontraktionszahl ν definiert sich also auch über das Verhältnis zwischen isochorem und volumetrischem Materialwiderstand gegen Deformation. Deshalb kann der Realteil der Querkontraktionszahl ν' in [53] über folgende Definition berechnet werden, die sich aus den kinematischen Zusammenhängen und dem isotropen hookeschen Gesetz herleitet:

$$\nu' = \frac{3K' - 2G'}{6K' + 2G'} . \quad (3.32)$$

Deshalb spiegelt auch der in Abb. 3.14 dargestellte Anstieg des Realteils der Querkontraktionszahl ν' oberhalb des Glasübergangs auf den Wert 0,5 die temperaturabhängige Tendenz zu inkompressiblem Materialverhalten wider.

Zu den Auswertungen in [53] sei bemerkt, dass die Realteile des Schub- und Longitudinalmoduls G' und M' aus den experimentellen Größen Wellengeschwindigkeit, Anregungsfrequenz und Reflexionswinkel berechnet werden. Die Intuition setzt Longitudinalwellen mit uniaxialer Deformation gleich, welche über den Elastizitätsmodul definiert wird. Jedoch kann der Realteil des Kompressionsmoduls K' nach folgender Definition ermittelt werden:

$$K' = M' - \frac{4}{3}G' . \quad (3.33)$$

In [53] wird also tatsächlich der temperaturabhängige Realteil des reinen Kompressionsmoduls bestimmt, was ein Alleinstellungsmerkmal dieser Veröffentlichung ist. Somit ist die Berechnung des Realteils der Querkontraktionszahl ν' anhand der Definition (3.32) richtig. Dadurch ist die Schlussfolgerung fundiert, dass sich der Glasübergang auch im Verhältnis zwischen den frequenzabhängigen Realteilen des isochoren und volumetrischen mechanischen Materialverhaltens zeigt.

3.4.5 Einfluss des Glasübergangs auf das Deformationsverhalten im Zeitbereich

In [66] sind die experimentell ermittelten Längs- und Querdehnungen von uniaxialen Relaxationsversuchen an Polymethylmethacrylatproben bei verschiedenen Temperaturniveaus beschrieben. Dabei bleibt die Dehnung in Zugrichtung konstant, während die negative Dehnung in Querrichtung mit der Zeit so lange abnimmt, bis die Probe das Ausgangsvolumen erreicht. Aus der Definition (3.30) ergibt sich deshalb, dass sich die Querkontraktionszahl mit der Zeit an den Wert 0,5 annähert, wie die schematischen Verläufe in Abb. 3.15 zeigen. Diese Verläufe können simuliert werden, wobei die Annah-

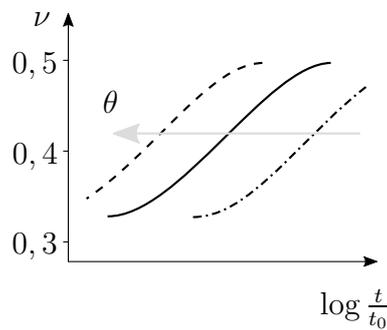


Abbildung 3.15 – Schematische Darstellung der zeitabhängigen Verläufe der Querkontraktionszahl ν aus einem uniaxialen Zugversuch im Relaxationsmodus bei unterschiedlichen Temperaturniveaus, nach [66].

me von kleinen Deformationen dies wesentlich erleichtert. Dadurch wird der Unterschied zwischen den Konfigurationen vernachlässigbar klein, weshalb sich der isochore Anteil des zeitabhängigen linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\epsilon}(t)$ folgendermaßen berechnen lässt:

$$\hat{\epsilon}(t) = \epsilon(t) - \mathbf{I} \frac{1}{3} \epsilon^v(t) . \quad (3.34)$$

Zudem setzt sich der zeitabhängige Spannungstensor $\sigma(t)$ additiv zusammen:

$$\sigma(t) = \hat{\sigma}(t) - \mathbf{I} p(t) . \quad (3.35)$$

Die in (3.3) definierte Viskoelastizität kann auch für den Kompressionsmodul K übernommen werden, wodurch sich der additive Split des zeitabhängigen Spannungstensors $\sigma(t)$ folgendermaßen erweitert:

$$\sigma(t) = \sum_{j=1}^n 2G_j (\hat{\epsilon}(t) - \hat{\epsilon}_{in_j}(t)) + K_0 \epsilon^v(t) \mathbf{I} + \sum_{j=1}^n K_j (\epsilon^v(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) \mathbf{I} . \quad (3.36)$$

Diese Definition enthält also für den Schub- und Kompressionsmodul je ein eigenes Relaxationsspektrum, wie es auch in [124] beschrieben wird. Der Faktor 2 vor dem

Schubmodul ergibt sich aus der Definition des isotropen hookeschen Gesetzes. Der in Abb. 3.14 dargestellte Verlauf des Realteils des Speicherschubmoduls G' zeigt, dass der Schubmodul G keinen nennenswerten Gleichgewichtsanteil G_0 aufweist. Deshalb entfällt dieser in der obigen Definition. Dazu sei bemerkt, dass bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs das langsame untere Ende des Schubrelaxationsspektrums so träge wird, dass es als Gleichgewichtsanteil wahrgenommen werden kann. Für die drei Komponenten auf der Diagonale des oben definierten Spannungstensors $\boldsymbol{\sigma}(t)$ ergeben sich bei einem uniaxialen Zugversuch folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\sigma_{11}(t) &= \sum_{j=1}^n 2G_j(\hat{\epsilon}_{11}(t) - \frac{1}{3}\epsilon^v(t) - \hat{\epsilon}_{11in_j}(t)) + K_0\epsilon^v(t) + \sum_{j=1}^n K_j(\epsilon^v(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) \\ 0 = \sigma_{22}(t) &= \sum_{j=1}^n 2G_j(\hat{\epsilon}_{22}(t) - \frac{1}{3}\epsilon^v(t) - \hat{\epsilon}_{22in_j}(t)) + K_0\epsilon^v(t) + \sum_{j=1}^n K_j(\epsilon^v(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) \\ \sigma_{33}(t) &= \sigma_{22}(t).\end{aligned}\tag{3.37}$$

Da beim uniaxialen Zugversuch beide Querdehnungen gleich groß sind, ergibt sich für die in (3.31) definierte linearisierte Volumendehnung:

$$\epsilon^v = \epsilon_{11} + 2\epsilon_{22} .\tag{3.38}$$

Wird diese Gleichung in die zweite Gleichung von (3.37) eingesetzt und diese dann umgestellt, so ergibt sich folgende Gleichung für die Querdehnung:

$$\begin{aligned}\epsilon_{22}(t) &= \frac{1}{\frac{2}{3}\sum_{j=1}^n G_j + 2\sum_{j=0}^n K_j} \left[\epsilon_{11}(t) \left(\frac{2}{3}\sum_{j=1}^n G_j - \sum_{j=0}^n K_j \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{j=1}^n G_j \hat{\epsilon}_{22in_j}(t) + \sum_{j=1}^n K_j \epsilon_{in_j}^v(t) \right].\end{aligned}\tag{3.39}$$

Die inneren Variablen der Längs-, Quer- und Volumendehnung können aus folgenden Evolutionsgleichungen ermittelt werden:

$$\begin{aligned}\dot{\hat{\epsilon}}_{11in_j}(t) &= \frac{G_j}{\eta_{\hat{\epsilon}_j}(\theta)} \left(\frac{2}{3}\epsilon_{11}(t) - \frac{2}{3}\epsilon_{22}(t) - \hat{\epsilon}_{11in_j}(t) \right) \\ \dot{\hat{\epsilon}}_{22in_j}(t) &= \frac{G_j}{\eta_{\hat{\epsilon}_j}(\theta)} \left(\frac{1}{3}\epsilon_{22}(t) - \frac{1}{3}\epsilon_{11}(t) - \hat{\epsilon}_{22in_j}(t) \right) \\ \dot{\epsilon}_{in_j}^v(t) &= \frac{K_j}{\eta_{v_j}(\theta)} (\epsilon_{11}(t) + 2\epsilon_{22}(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) .\end{aligned}\tag{3.40}$$

In Abb. 3.16 ist der Sprung im Zeitverlauf der Längsdehnung $\epsilon_{11}(t)$ dargestellt, der bei einem uniaxialen Zugversuch im Relaxationsmodus vorgegeben wird. Die Abb. 3.16 zeigt

auch die Zeitverläufe der Längsspannung $\sigma_{11}(t)$, des Drucks $p(t)$, der Querdehnung $\epsilon_{22}(t)$ und der Volumendehnung $\epsilon^v(t)$, die sich aus den Gleichungen (3.37) bis (3.40) ergeben. Zudem ist die über die Definition (3.30) berechnete, zeitabhängige Querkontraktionszahl $\nu(t)$ dargestellt. Für die Berechnungen wurden folgende Materialparameter für die isochore und volumetrische Deformation angenommen:

$$\begin{aligned}
 G_1 &= 150 \text{ N/mm}^2; & \eta_{\epsilon_1} &= 1.00 \cdot 10^{5,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
 G_2 &= 150 \text{ N/mm}^2; & \eta_{\epsilon_2} &= 3.16 \cdot 10^{4,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
 G_3 &= 150 \text{ N/mm}^2; & \eta_{\epsilon_3} &= 1.00 \cdot 10^{4,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
 \\
 K_0 &= 1000 \text{ N/mm}^2] \\
 K_1 &= 100 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_1} &= 1.00 \cdot 10^{6,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
 K_2 &= 100 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_2} &= 3.16 \cdot 10^{5,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
 K_3 &= 100 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_3} &= 1.00 \cdot 10^{5,0} \text{ Ns/mm}^2 .
 \end{aligned} \tag{3.41}$$

Wie der linke untere Graph in Abb. 3.16 zeigt, stimmen die damit berechneten Verläufe der zeitabhängigen Querkontraktionszahl $\nu(t)$ qualitativ mit den schematisch dargestellten, experimentellen Verläufen in Abb. 3.15 überein. Diese Übereinstimmung wird durch folgende Strategie bei der Wahl der in (3.41) notierten Materialparameter erreicht: Durch die entsprechend gewählten Kombinationen der Steifigkeiten und Viskositäten der Maxwell-Elemente verteilen sich die Relaxationszeiten logarithmisch passend. Zudem wird die Wahl so getroffen, dass sich für den Kompressionsmodul etwas langsamere Relaxationszeiten ergeben als für den Schubmodul. Diese Differenz zeichnet sich in den experimentell ermittelten Verläufen des Real- und Imaginärteils des Schub- und Kompressionsmoduls in Abb. 3.14 ab. Das höhere und niedrigere Temperaturniveau wird in der Berechnung wieder durch die einheitliche Verringerung und Erhöhung aller Viskositäten um eine Zehnerpotenz erreicht.

Anhand der zeitabhängigen Längs- und Querdehnungsverläufe $\epsilon_{11}(t)$ und $\epsilon_{22}(t)$ auf der linken Seite in Abb. 3.16 zeigt sich, dass beim uniaxialen Zugversuch das isochore und volumetrische Relaxationsspektrum angesprochen wird. Dies bestätigen auch die zeitabhängigen Zugspannungs- und Druckverläufe $\sigma_{11}(t)$ und $p(t)$ auf der rechten Seite. Zudem verdeutlichen sie, dass sich bei Verschiebungsrandbedingungen, die isochore und volumetrische Deformationen zulassen, nur dann volumetrischer Widerstand bzw. Druck im Kontinuum aufbauen kann, wenn auch isochorer Widerstand vorliegt. Dies zeigt sich daran, dass der Druck $p(t)$ gegen null geht, wenn die Zugspannung $\sigma_{11}(t)$ gegen null geht. Ein vollständig inkompressibles Material mit nicht vorhandener Schubsteifigkeit kann also nur gegen isotropen Druck Widerstand aufbringen.

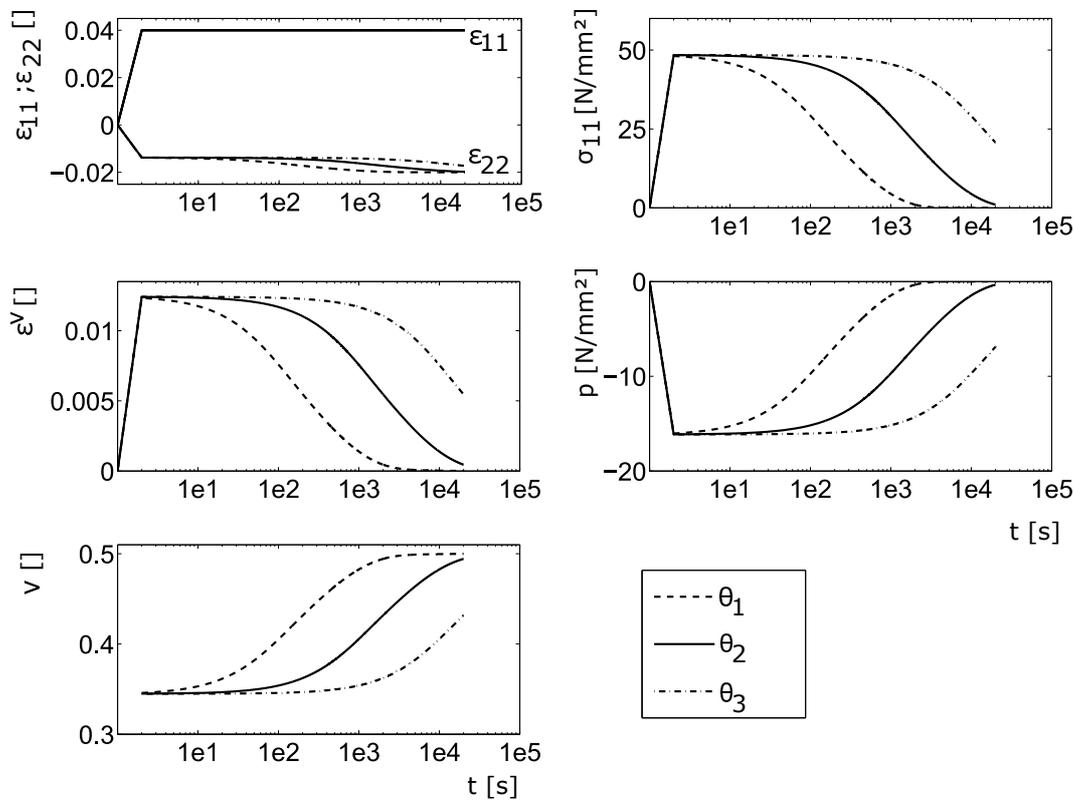


Abbildung 3.16 – Simulation eines uniaxialen Zugversuchs im Relaxationsmodus bei drei unterschiedlichen Temperaturniveaus, $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$.

3.4.6 Einfluss des freien Volumens auf den isochoren Anteil der Deformation

Die Volumenänderungen, die sich beim uniaxialen Zug einstellen, beeinflussen auch das freie Volumen und damit die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} . In der Simulation des Zugversuchs wurde dieser Einfluss nicht berücksichtigt, trotzdem stimmen die simulierten und experimentell ermittelten Verläufe der Querkontraktion qualitativ überein. Deshalb lässt sich vermuten, dass auch die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} vom freien Volumen abhängen, sodass diese mit den volumetrischen Viskositäten η_{v_j} abnehmen. Würden sich nur die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} verändern, so ergäbe sich beim Relaxationsvorgang ein Verlauf der Querkontraktionszahl, der dem in Abb. 3.17 gestrichelt dargestellten berechneten Verlauf ähnelt. Bei diesem wurden volumetrische Viskositäten η_{v_j} angenommen, die um zwei Zehnerpotenzen kleiner sind als die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} . Dadurch wird die schlagartige Abnahme der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} aufgrund der schlagartigen Zunahme des freien Volumens v_f beim Relaxationssprung näherungsweise simuliert.

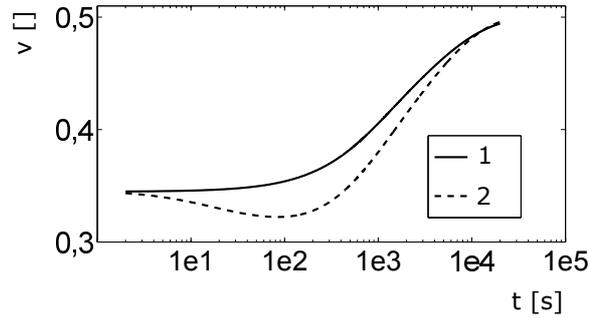


Abbildung 3.17 – Wiederholung der Simulation aus Abb. 3.16. Realistischer Verlauf 1 mit $\eta_v > \eta_{\mathbf{E}}$, unrealistischer Verlauf 2 mit $\eta_v < \eta_{\mathbf{E}}$.

Der Verlauf zeigt, dass dann die Querkontraktionszahl während der Relaxation sogar zeitweise abnimmt. Diese Abnahme wäre weniger ausgeprägt, wenn bei der Berechnung die Zunahme der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} im Laufe der Relaxation berücksichtigt werden würde. Schon die Tendenz zeigt aber, dass auch die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} vom freien Volumen abhängen müssen, wengleich diese Abhängigkeit anders ausgeprägt sein kann als die der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} .

Die Verläufe des Schubspeichermoduls in Abb. 3.4 und in Abb. 3.14 beruhen also auf einer indirekten Abhängigkeit. Dies bestätigen Experimente, in denen der Schubspeichermodul G' von Polyvinylacetat anhand einer harmonischen Torsionsbeanspruchung mit konstanter Frequenz ω während einer konstanten Abkühlung im Glasübergangsbereich und einem anschließenden isothermen Zeitabschnitt ermittelt wird [57]. Die dabei erzeugten Deformationen sind sehr klein. Zudem kann sich das Volumen der Torsionsprobe unter den herrschenden isobaren Bedingungen frei entwickeln, da ein Ende der Torsionsprobe in Richtung der Torsionsachse beweglich ist. Die daraus resultierenden Verläufe des Schubspeichermoduls G' und des freien Volumens v_f sind in Abb. 3.18 schematisch dargestellt. Sie bestätigen die in Abb. 3.14 dargestellten Verläufe des Schubspeichermoduls G' im Temperaturbereich des Glasübergangs. Da diese durch unterschiedliche Anregungsfrequenzen überwiegend horizontal verschoben werden, ist davon auszugehen, dass sich nur die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} verändern, während die Schubsteifigkeiten G_j konstant bleiben. Deshalb kann aus den Verläufen des Schubspeichermoduls G' auf die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} geschlossen werden, wodurch sich direkte Abhängigkeit der Viskositäten vom freien Volumen v_f zeigt. Diese ist der Abhängigkeit der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} vom freien Volumen v_f sehr ähnlich. Oberhalb des Glasübergangs sind die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} sehr klein, da gegenüber isochoren Deformationen nahezu kein Widerstand aufgebracht werden kann, weil das freie Volumen v_f zu viel Bewegungsspielraum bietet. Bei abnehmender Temperatur verringert sich das freie Volumen v_f solange gleichmäßig, bis es die in Abb. 3.5 dargestellte Selbsthemmung bzw. den Glasübergang in Gang setzt. Die Selbsthemmung erhöht dabei auch den isochoren Widerstand bzw. die isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} , wobei diese Erhöhung im Vergleich zum

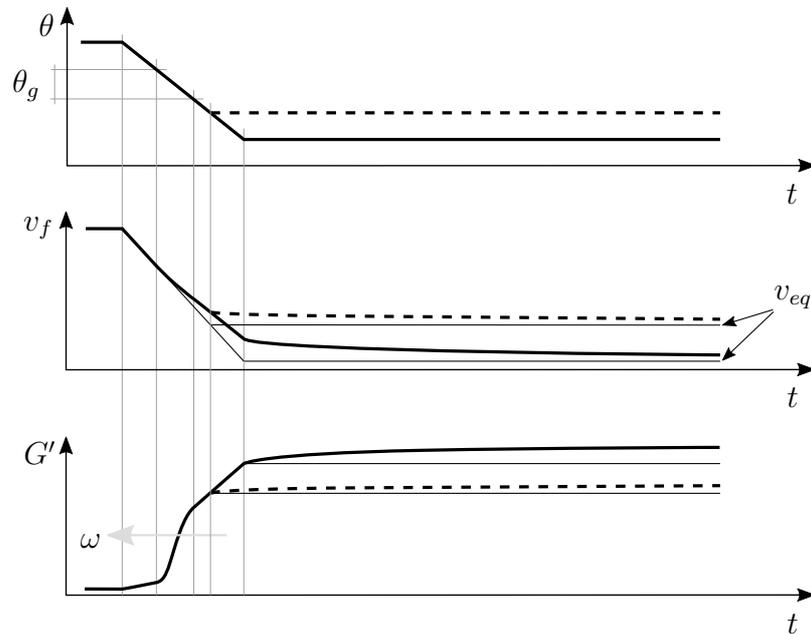


Abbildung 3.18 – Verlauf des Schubspeichermoduls G' im Vergleich zum Verlauf des freien Volumens v_f während der Abkühlung im Glasübergangsbereich und dem anschließenden isothermen Halten bei konstanter Anregungsfrequenz ω , nach [57].

volumetrischen Widerstand bei Abkühlung etwas später einsetzt, wie Abb. 3.14 zeigt. Bereits während des Glasübergangs führt die Relaxation des freien Volumens v_f konsequenterweise auch zu einer asymptotischen Zunahme der isochoren Viskositäten $\eta_{\hat{\epsilon}_j}$ bzw. des Schubspeichermoduls G' . Diese Zunahme hält auch beim anschließenden isothermen Halten an. Aufgrund der Abhängigkeit vom freien Volumen v_f ist zu erwarten, dass die isochoren Viskositäten $\eta_{\hat{\epsilon}_j}$ bei schnelleren Abkühlraten im Glasübergangsbereich weniger stark ansteigen und dafür in der anschließenden isothermen Phase länger relaxieren, was auch im Verlauf des Schubspeichermoduls G' sichtbar wäre. Dieses Verhalten des Schubspeichermoduls G' ist der Grund dafür, dass das in Abb. 3.4 dargestellte Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip im Glasübergangsbereich und darunter nur begrenzt anwendbar ist. Je nach Abkühlrate und Dauer der isothermen Haltezeiten während der Frequenzsweeps ergeben sich nämlich jeweils verschiedene Verschiebefaktoren $a(\theta)$.

Bevor nun auf ein alternatives Verschiebungsprinzip eingegangen wird, das dieses Problem behebt, sei zur Abb. 3.18 noch erwähnt, dass die Anregungsfrequenz ω so gewählt wurde, dass der Glasübergangsbereich des Schubspeichermoduls G' deckungsgleich mit dem des freien Volumens v_f ist. Wie der graue Pfeil zeigt, würde bei höheren Anregungsfrequenzen ω der isochore Glasübergang früher auftreten. Zudem ist nicht bewiesen, dass die isochoren Viskositäten $\eta_{\hat{\epsilon}_j}$ in gleicher Weise vom freien Volumen abhängen wie die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} . Zwar lassen die schematischen Verläufe in Abb. 3.18 dies vermuten, der letztendliche Beweis, dass die isotherme Relaxation des Schubspei-

chermoduls G' gleichzeitig mit der des Volumens bzw. freien Volumens v_f endet, wurde aber bisher nicht erbracht. Dabei sei daran erinnert, dass die Theorie des freien Volumens an sich schwierig zu beweisen ist.

3.4.7 Das Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip

Um das alternative Verschiebungsprinzip anwenden zu können, muss zuerst der Verlauf der isochoren Viskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}_j}$ über die isotherme Haltezeit bzw. Alterungszeit ermittelt werden. Dazu kann das in Abb. 3.19 dargestellte Schema genutzt werden, das von Struik entwickelt wurde [113]. Dabei werden an einer Torsionsprobe während des isothermen

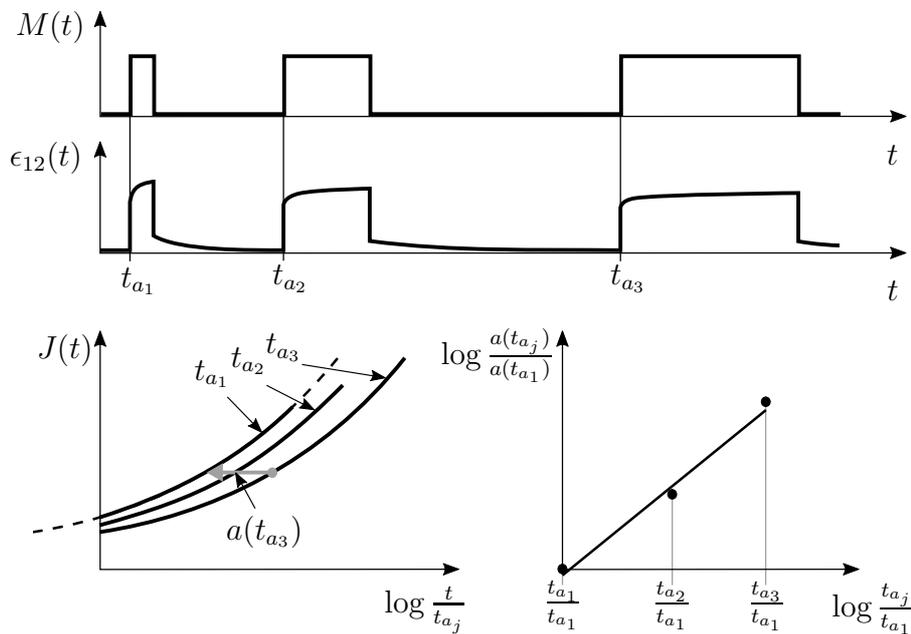


Abbildung 3.19 – Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip am Beispiel eines Torsionsversuchs im Retardationsmodus nach dem Anregungsschema von Struik. Die Masterkurve ist gestrichelt dargestellt, nach [113].

Haltens Retardationsmessungen durchgeführt. Um während der einzelnen Messungen von nahezu konstant bleibenden isochoren Viskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}_j}$ ausgehen zu können, wird das Prinzip der Beobachterzeit genutzt. Die Dauer der Messungen ist demnach relativ zu der davor liegenden Alterungszeit t_a sehr kurz. Da die isochoren Viskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}_j}$ exponentiell mit der Alterungszeit abnehmen, kann die Dauer der Messungen logarithmisch zunehmen. Dadurch bleibt das durch die Messungen betrachtete Retardationsspektrum annähernd gleich, da die Viskositäten mit zunehmender Alterung zunehmen. Zwischen den Messungen muss dem Polymer aber ausreichend Zeit gegeben werden, damit dieses wieder zurück in den Ausgangszustand kriechen kann, wie der zeitabhängige Verlauf der Schubdehnung $\epsilon_{12}(t)$ in Abb. 3.19 zeigt. Dabei hat sich ein Verhältnis von 1/10 zwischen

Mess- und Rückretardationsdauer bewährt [113]. In der gleichen Arbeit konnte für kleine Schubdehnungen $\epsilon_{12} < 1\%$ nachgewiesen werden, dass diese keine Auswirkungen auf die alterungsbedingte Abnahme der isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} haben. Dies zeigt sich daran, dass das Überspringen einiger Retardationsmessungen keine Veränderungen in den folgenden Retardationsmessungen bewirkt. Zudem wurde in der Arbeit gezeigt, dass die einzelnen Retardationsverläufe $J(t)$ bei logarithmischer Auftragung über die Zeitachse horizontal auf eine Masterkurve verschoben werden können. Dadurch ist die rheologische Einfachheit bewiesen und es ergibt sich das Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip nach Struik. Im Graphen links unten in Abb. 3.19 sind alle Retardationskurven so auf der Zeitachse verschoben, dass deren Startzeiten identisch sind. Die Referenz der Masterkurve ist auf die Retardationskurve nach der ersten Alterungszeit t_{a1} gelegt. Dadurch ergibt sich der in Abb. 3.19 rechts unten schematisch dargestellte Verlauf der Logarithmen des Verschiebungsfaktors a über die logarithmische Alterungszeit t_a . Struik erforschte weitere Details zu diesem Verlauf indem er sein Schema bei unterschiedlichen konstantem Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangsbereichs durchführte. Dabei zeigte sich, dass die jeweils ermittelten Verläufe nach einer Alterungszeit von ungefähr einem Tag deckungsgleich waren. Struik untersuchte Polystyrol, Polyvinylchlorid und Polymethylmethacrylat hinsichtlich dieses Verhaltens und konnte es bei allen drei Polymeren feststellen [113].

3.4.8 Einfluss der mechanischen Beanspruchung auf das freie Volumen

Die Steigung dieses linearen Zusammenhangs nimmt ab, wenn in Struiks Versuchsschema das Beanspruchungsniveau und damit auch das Deformationsniveau der Retardationsversuche erhöht wird. Dies wurde experimentell im uniaxialen Zugversuch und im Torsionsversuch nachgewiesen [112], [30]. In Abb. 3.20 sind die Ergebnisse schematisch dargestellt. Dort zeigt sich auch, dass noch größere Beanspruchungen zu einer Umkehrung der Zeit-Alterungszeit-Verschiebung führen, wobei das Verhalten dann nicht mehr rheologisch einfach ist. Struik nannte diesen Effekt „Reaktivierung“ [112], später wurde dafür von McKenna und Kovacs der Begriff „rejuvenation“, zu deutsch „Verjüngung“, eingeführt [70]. An dieser Stelle tritt wieder die Frage der „isochoren Unabhängigkeit“ auf. Bezieht man die in Abb. 3.20 dargestellten Ergebnisse nur auf den uniaxialen Zugversuch, so können diese sehr gut mit der in Abb. 3.17 dargestellten Untersuchung des uniaxialen viskoelastischen Zugversuchs in interpretativen Einklang gebracht werden. Je größer die Zugbeanspruchung, desto größer ist die Zunahme des freien Volumens während des Kriechversuchs, desto stärker wird die physikalische Alterung gebremst, bis sie sich sogar umkehrt. Das heißt aber auch, dass selbst kleine Zugspannungen das freie Volumen verändern, weshalb der tatsächliche lastfreie Alterungsverlauf durch einen Zugversuch nach Struiks Schema nicht bestimmt werden kann. Deshalb dürften sich auch bei zwei Zugversuchen nach Struiks Schema keine deckungsgleichen Retardationskurven ergeben,

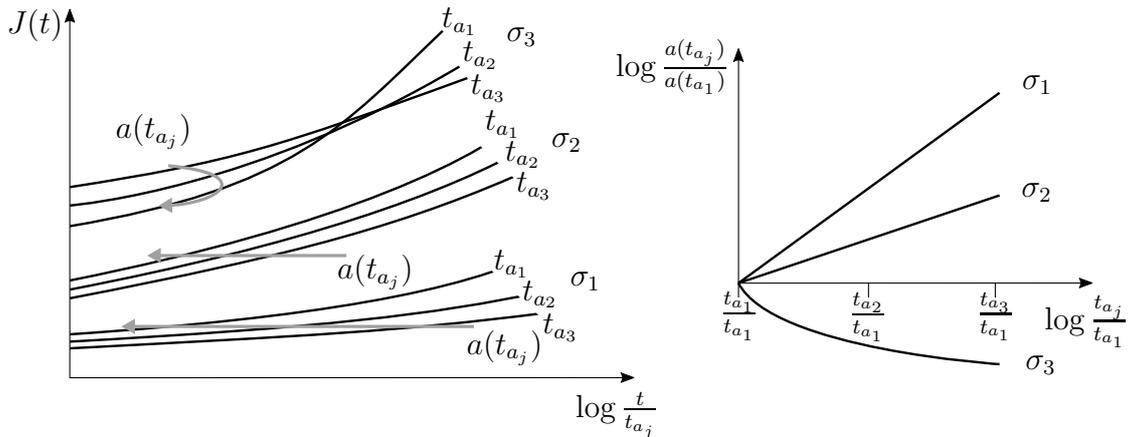


Abbildung 3.20 – Einfluss ansteigender Beanspruchungsniveaus im Struik-Versuchsschema auf die Zeit-Alterungszeit-Verschiebung, schematische Darstellung der experimentellen Ergebnisse aus [112].

wenn in einem Versuch einzelne oder mehrere vorhergehende Anregungen übersprungen werden. Genau dies wurde jedoch experimentell in [113] nachgewiesen. Allerdings waren die Dehnungen in Zugrichtung mit $\epsilon_{11} < 0.3\%$ sehr klein. Das lässt vermuten, dass dadurch der Einfluss auf das freie Volumen vernachlässigbar klein war, weshalb das Verhalten im Zugversuch als Indiz für die Hypothese der „isochoren Unabhängigkeit“ gewertet werden kann.

Das in Abb. 3.20 schematisch dargestellte Verhalten wurde jedoch von Struik auch für den Torsionsversuch im Retardationsmodus nachgewiesen [112]. Bei diesen Versuchen führten größere Beanspruchungen zur Verjüngung, wobei Struik keine Angabe zu den dabei auftretenden Dehnungen machte. Struik wertet diese Versuchsergebnisse als Indiz gegen die „isochore Unabhängigkeit“. Er verwendete jedoch Probenstäbe mit rechteckigem Querschnitt, die bei Torsion zu Querschnittsverwölbungen an den Stabenden führen. Da die Verwölbungen durch die Klemmung gesperrt werden, ergeben sich Zugspannungen in Richtung der Stabachse, weshalb nicht mehr von einem reinen Schubspannungszustand ausgegangen werden kann und somit auch eine Volumenänderung angeregt wird. Selbst bei Torsionsstäben mit kreisförmigen Querschnitten ist bei großen Verdrehungen eine zusätzliche Dehnung in axialer Richtung der Ausgangskonfiguration nicht ausgeschlossen, weshalb dann wieder nicht von einem reinen Schubspannungszustand ausgegangen werden kann. Die „isochore Unabhängigkeit“ könnte aber auch vom Beanspruchungsniveau abhängen. Dieses könnte in Struiks Versuchen eine Grenze überschritten haben, ab der das linear viskoelastische Verhalten bei kurzer Betrachtungszeit nicht mehr gegeben ist. Dafür könnten die Fließeffekte verantwortlich sein, die Struik als Aufweitung des freien Volumens interpretierte.

Als Erklärung dafür, dass bei kleinen Verdrehungen keine Verjüngung auftritt, können die Versuchsergebnisse aus [128] herangezogen werden. Dort wurden polymere Probenstäbe aus PMMA, PC und PTFE mit kreisförmigem Querschnitt durch kleine Verdreh-

winkeln tordiert, wobei die Klemmung in axialer Richtung wie bei Struik frei beweglich war. Über das Auftreten von Relaxationsprozessen ist keine Angabe in der Veröffentlichung zu finden. Jedoch wurde aus der Messung der Längenänderung in axialer Richtung und der Änderung des Probendurchmessers eine minimale Abnahme des Probenvolumens ermittelt, weshalb das freie Volumen eher komprimiert, also sogar eher beschleunigt gealtert wurde.

Diese Ergebnisse bestätigen sich durch die Torsionsversuche in [88], welche mit konstanten Verdrehgeschwindigkeiten an zylindrischen Probestäben aus PVC durchgeführt wurden. Dabei wurde die Volumenänderung durch die Kapillarenhöhe des Silikonölbads ermittelt, in das die Probe getaucht wurde. Die Klemmung war axial wieder frei beweglich, jedoch wurden bei den Versuchen auch höhere Randfaserdehnungsniveaus angefahren. Es zeigte sich, dass sich das Volumen so lange verringerte, wie die Schubspannung anstieg. Ab einer Schubdehnung in der Randfaser von ca. 5% stagnierte die Schubspannung, gleichzeitig nahm das Volumen wieder zu. Dieser Effekt kann im Sinne eines Fließens bzw. als Struiks Aufweitung interpretiert werden, da sich bei Rücknahme der Beanspruchung eine deutliche Hysterese ausbildete, die nicht mehr durch linear viskoelastische Effekte alleine interpretierbar ist. Bei der weiteren Beanspruchungszunahme wird bei einer Randfaserdehnung von ca. 10% wieder das Ausgangsvolumen erreicht. Ab Randfaserdehnungen von ca. 5% nahm das Volumen bei der Rücknahme der Verdrehung zuerst wieder ab, um dann zuzunehmen. Im letzten Drittel der Rücknahme überschritt dieses sogar den Ausgangswert. Diese Überschreitung bzw. Zunahme scheint wieder auf den bereits erwähnten Fließeffekte zu beruhen.

Sie tritt auch bei den in [30] vorgestellten Versuchen auf. Dort wurde ein Apparat ähnlicher Bauart (Volumenmessung über Quecksilberbad) wie in [88] für die Messung von Epoxidproben verwendet. Dabei wurden wieder konstante Verdrehgeschwindigkeiten angewandt und Randfaserdehnungsniveaus bis 12,5% angefahren. Jedoch war bei diesem Apparat die Klemmung nicht frei verschiebbar. Dadurch ergab sich bei kleiner Verdrehung eine Zugkraft in axialer Richtung, deren Zunahme sich bei zunehmender Verdrehung umkehrte. Ab ca. 7% Randfaserdehnung ging diese Zugkraft dann in eine Druckkraft über. Demnach korreliert dieses Verhalten mit dem Volumenverhalten des vorher betrachteten Versuchs. Beim hier betrachteten Versuch relaxierte die Axialkraft, nach Erreichen des vorgegebenen Randfaserdehnungsniveaus, auf den Ausgangswert zurück. Das Volumen nahm in diesem Versuch von kleinen Verdrehungen an zu, was möglicherweise aus der Behinderung der axialen Ausdehnung gelegen haben könnte. Bei der Rücknahme der Verdrehung zeigten die Zugkraft und das Volumen das gleiche Verhalten wie bei Zunahme der Verdrehung. Auch dieses Verhalten passt zu den Besonderheiten des vorher erwähnten Versuchs. Das Material scheint nach Erreichen des gewünschten Randfaserdehnungsniveaus in eine neue Konfiguration zu fließen, aus der es bei Rücknahme der Dehnung wieder herausgerissen wird.

Der gleiche Apparat wurde auch zur Wiederholung von Struiks Torsionsversuchen bei unterschiedlichen Randfaserdehnungsniveaus genutzt [103]. Dabei erfuhren die Epoxidproben vor dem Versuch die gleiche Temperaturgeschichte wie bei Struik, wobei der

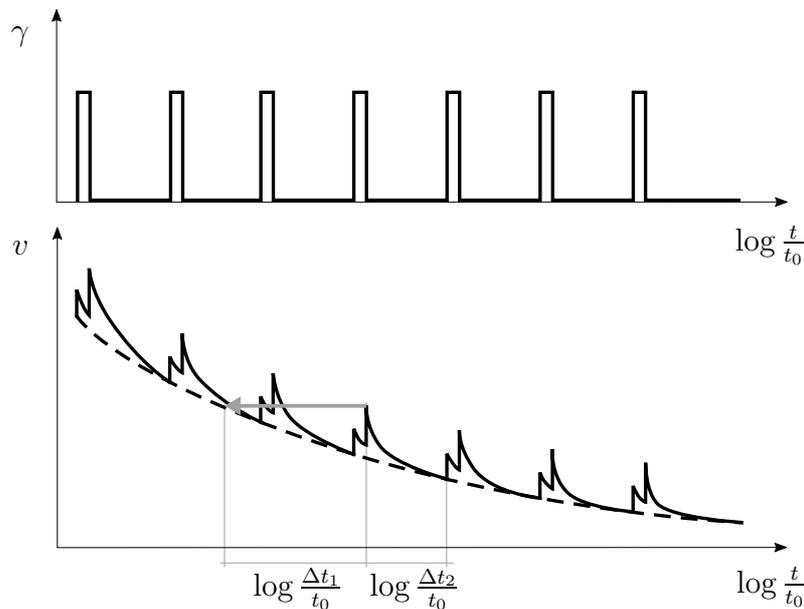


Abbildung 3.21 – Schematische Darstellung des spezifischen Volumens bei einem Torsionsversuch (im Relaxationsmodus) nach Struiks Schema mit großen Verdrehungen (durchgezogen) und ohne bzw. sehr kleinen Verdrehungen (strichliert), nach [103]. Die Zeitspannen Δt_1 und Δt_2 dienten Struik zur Interpretation der Ergebnisse [111].

Versuch bei Temperaturen knapp unterhalb des Glasübergangs durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass Randfaserdehnungsniveaus bis ca. 1% keine Auswirkung auf den alterungsbedingten Volumenverlauf hatten. Wie in Abb. 3.21 dargestellt, trat bei größeren Verdrehwinkeln γ bzw. höheren Randfaserdehnungen und bei deren Rücknahme wieder jeweils eine Volumenzunahme auf. Da dadurch das Relaxationspotential erhöht und die Viskosität gesenkt wurde (nach Theorie des freien Volumens), wurde die jeweils anschließende Volumenrelaxation gegenüber der unbelasteten Volumenrelaxation beschleunigt. Deshalb erreichte das Volumen relativ schnell wieder das Niveau der unbelasteten Volumenrelaxation. McKenna interpretierte diese schnelle Relaxation in dem Sinne, dass der Volumenzuwachs die eigentliche physikalische Alterung überlagere und einen anderen molekularen Ursprung habe [71].

Struik widerlegte diese These, indem er auf die „verzerrte Betrachtung“ durch die logarithmische Skalierung der Zeitachse verwies [111]. Zur Erklärung seines Einwands verschob er, wie im unteren Graphen von Abb. 3.21 dargestellt, gedanklich einen der Peaks des belasteten Volumenverlaufs nach links bis zur gestrichelten Linie des unbelasteten Volumenverlaufs. Die daraus resultierende Zeitspanne $\log \frac{\Delta t_1}{t_0}$ scheint aufgrund der logarithmischen Skalierung der Zeitachse größer zu sein, als die Zeitspanne $\log \frac{\Delta t_2}{t_0}$ der beanspruchten Volumenrelaxation bis zur annähernden Wiedervereinigung mit der unbeanspruchten Volumenrelaxation. In Wahrheit ist die resultierende Zeitspanne $\log \frac{\Delta t_1}{t_0}$

jedoch klein genug, dass sich die beanspruchte Volumenrelaxation immer wieder an die unbeanspruchte Volumenrelaxation annähern kann.

Der Einfluss einer vorhergehenden uniaxialen Beanspruchung auf die viskoelastischen Eigenschaften von Polycarbonat wurde in [107] untersucht. Im Zugmodus wurde die Beanspruchung auf eine dünne längliche Probe 30s lang in Form eines konstanten Dehnungsniveaus im Bereich von 1 – 3% aufgebracht. Direkt im Anschluss daran wurden der Speicher- und Verlustmodul der Probe in Zugrichtung mit einer sehr kleinen Vorspannung und Spannungsamplitude ermittelt. Das gleiche Prozedere wurde im Druckmodus wiederholt, wozu eine etwas dickere Probe notwendig war, deren Speicher- und Verlustmodul in einem Dreipunkt-Biege-Versuch ermittelt wurde. Es zeigte sich, dass die uniaxialen Zug- und Druckbeanspruchungen zu einer Verjüngung führten, wobei diese bei Zugbeanspruchung ausgeprägter war und mit steigenden Dehnungsniveaus exponentiell zunahm. Diese Ergebnisse passen in das Bild, das sich aus den vorher behandelten Versuchen und der Theorie des freien Volumens ergibt. Der isochore Anteil der uniaxialen Verzerrung scheint das freie Volumen zu erweitern und damit die Viskosität zu verringern. Während der positive volumetrische Verzerrungsanteil bei der Zugbeanspruchung diese Entwicklung fördert, wird sie durch den negativen volumetrischen Verzerrungsanteil der Druckbeanspruchung verzögert.

Diese Auswirkung zeigte sich auch bei Torsionskriechexperimenten an dünnwandigen zylindrischen Proben aus PMMA [65]. Druck in axialer Richtung zur Torsionsprobe verzögerte die Retardation, während sie durch axialen Zug beschleunigt wurde. In der Veröffentlichung wurden auch Torsionskriechexperimente ohne zusätzliche axiale Last bei unterschiedlichen Schubspannungsniveaus durchgeführt. Dabei zeigte sich wieder die Grenze zwischen linearem und nichtlinearem viskoelastischen Verhalten, die mit zunehmenden Spannungsniveaus überschritten wurde.

Durch den Literaturüberblick wird ein Zusammenhang zwischen der Frage nach der „isochoren Unabhängigkeit“ und der Grenze zwischen linearem und nichtlinearem viskoelastischen Verhalten angedeutet. Dieser kann aber mit den bisherigen Ergebnissen nicht bewiesen werden, was überrascht, da seit den 1960er Jahren in diesem Zusammenhang experimentiert wird. Dabei ist jedoch der hohe experimentelle Aufwand zu beachten, der sich schon bei makroskopischen Experimenten ergibt. Zum einen ist die Abhängigkeit der Proben von der Temperaturgeschichte nicht einfach handhabbar, zum anderen sind die verwendeten Messapparate häufig Einzelanfertigungen, die viel Entwicklungszeit in Anspruch nehmen. Fest steht, dass große isochore Verzerrungen zu einem Volumenanstieg und damit zu einer Verjüngung führen. Bei kleinen isochoren Verzerrungen konnte dieser Effekt nicht nachgewiesen werden. Der Einfluss der isochoren Verzerrung auf das Volumen könnte z.B. auf Basis der Gestaltänderungsenergiehypothese modelliert werden. Da jedoch die vorher notwendige experimentelle Klärung der obigen Frage inklusive der Geräteentwicklung den Umfang dieser Arbeit sprengen würde, werden in dieser Arbeit dahingehende Modellansätze nicht berücksichtigt.

3.5 Bedeutung des Glasübergangs in der Anwendung von Polymeren

Anhand des in Abb. 3.14 dargestellten Versuches lassen sich auch die Einsatztemperaturen der verschiedenen Polymerarten anschaulich darstellen. Die Struktur eines Polymers kann unterschiedlichste Ausprägungen aufweisen, wodurch sich eine große Bandbreite an makroskopischen Materialverhalten ergibt. Die Unterschiede beginnen bereits bei den Makromolekülen, aus denen die Polymere bestehen. Eine entscheidende Eigenschaft der Polymere ist die Vernetzung bzw. das Vorhandensein chemischer Hauptvalenzbindungen zwischen den Makromolekülen. Aufgrund dieser können die Polymere in Thermoplaste, Elastomere und Duromere unterteilt werden. Nichtvernetzte Polymere werden als Thermoplaste bezeichnet, da sie oberhalb des Glasübergangs auf mechanische Beanspruchung mit plastischem Fließen reagieren. Auch bei Thermoplasten schränkt sich die Segmentbeweglichkeit im Glasübergang ein. Dies führt soweit, dass die nur auf kurze Distanz wirkenden, zwischenmolekularen Kräfte die Makromoleküle zusammenhalten können. Dadurch wandelt sich das viskoplastische in ein gebrauchsfähiges, viskoelastisches Materialverhalten. Weit oberhalb des Glasübergangs liegen die Thermoplaste in Form einer Schmelze bzw. eines viskoelastischen Fluids vor. Deshalb sind Thermoplaste schweißbar und gießbar.

Bei Duromeren, zu denen der in dieser Arbeit genutzte Modellwerkstoff zählt, und Elastomeren ist dies nicht möglich, da in beiden die Makromoleküle miteinander vernetzt sind. Dadurch weisen sie auch oberhalb der Glasübergangstemperatur ein formstabiles, jedoch hochflexibles Verhalten auf, das z.B. beim Einsatz von Elastomeren als Dichtungswerkstoff gewünscht ist. Dort sollte die Temperatur nicht in den Bereich oder sogar unterhalb des Glasübergangs fallen, weil dann die Flexibilität bzw. Dehnungsfähigkeit abrupt abnimmt und dadurch die Dichtwirkung nicht mehr gegeben ist. Dazu sei bemerkt, dass aufgrund der weitmaschigen Vernetzung der Glasübergangsbereich von Elastomeren bei -50°C und darunter liegen kann [106]. Der abrupte Abfall des Speichermoduls im Graphen der Abb. 3.14 liegt also bei Elastomeren wesentlich weiter links. Beim Kontakt zwischen dem Elastomer eines Fahrzeugreifens und der Fahrbahn wiederum, ist der Betrieb genau im Glasübergangsbereich erwünscht. Dorthin wird die zur Umgebungstemperatur passend gewählte Elastomerstruktur (Sommer-, Winterreifen) aufgrund der mechanisch hochfrequenten Anregung des dynamischen Fahrbahnkontakts verschoben. Da in diesem Bereich der Verlustmodul der Elastomerstruktur sehr hoch ist, wird eine relativ hohe Hysterese-Reibung erzeugt. Diese liefert einen entscheidenden Beitrag zur Übertragung der Kräfte tangential zur Fahrbahnoberfläche [81]. Die engmaschige Vernetzung von Duromeren wiederum verlagert deren Glasübergang zu höheren Temperaturen. Als extremes Beispiel kann Polyimid, genannt werden. Dieses enthält hochfunktionale Makromoleküle, die sich in der Herstellung mit mehreren anderen Makromolekülen vernetzen, was zu einer sehr hohen Vernetzungsdichte führt. Dadurch ist bei diesem Polymer der Glasübergang kaum mehr feststellbar. Zu den Thermoplasten

sei noch bemerkt, dass sich in diesen, abhängig von der Struktur (Taktizität) der Makromoleküle, kristalline Gebiete bilden. Eine sehr spezielle Anwendung dieser Eigenschaft, ist die Herstellung sogenannter thermoplastischer Elastomere. Bei diesen führen relativ kleine kristalline Stellen zu einer Art Vernetzung, die jedoch reversibel ist.

3.6 Modelle zur Beschreibung des Glasübergangs und der physikalischen Alterung

Unter der Annahme von kleinen Deformationen kann der Glasübergang durch eine Erweiterung des volumetrischen Anteils der linear viskoelastischen Zustandsgleichung modelliert werden, die in (3.36) definiert ist. Dazu wird in alle Zweige des in Abb. 3.2 dargestellten Wiechert-Modells, das hier für den rein volumetrischen Anteil angenommen wird, jeweils zusätzlich ein lineares thermisches Dehn-Element mit Ausdehnungskoeffizienten α_0 bzw. α_j eingebaut, was zu folgender Form der Zustandsgleichung führt:

$$p(t) = K_0(\epsilon^v(t) - \alpha_0\tilde{\theta}(t)) + \sum_{j=1}^n K_j(\epsilon^v(t) - \alpha_j\tilde{\theta}(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) . \quad (3.42)$$

Der darin auftretende zeitabhängige Temperaturverlauf bezieht sich folgendermaßen auf die Referenztemperatur θ_r :

$$\tilde{\theta}(t) = \theta(t) - \theta_r . \quad (3.43)$$

Durch die thermischen Dehn-Elemente erweitert sich der volumetrische Anteil der in (3.40) definierten Evolutionsgleichungen folgendermaßen:

$$\dot{\epsilon}_{in_j}^v(t) = \frac{K_j}{\eta_{v_j}}(\epsilon_v(t) - \alpha_j\tilde{\theta}(t) - \epsilon_{in_j}^v(t)) . \quad (3.44)$$

Indem die Gleichung (3.42) nach der linearen Volumendehnung ϵ^v umgestellt und in die Evolutionsgleichungen (3.44) eingesetzt wird, können bei gegebenem Druckverlauf $p(t)$ und Temperaturverlauf $\tilde{\theta}(t)$ die Verläufe der inneren Volumendehnungen $\epsilon_{in_j}^v$ berechnet werden. Diese Verläufe können wieder in die umgestellte Gleichung (3.42) eingesetzt werden, wodurch der Verlauf der linearen Volumendehnung $\epsilon^v(t)$ ermittelt werden kann. Aus dieser ergibt sich wiederum bei gegebenem spezifischen Referenzvolumen v_0 der Verlauf des spezifischen Volumens $v(t)$. Wird für die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} die rein temperaturabhängige Williams-Landel-Ferry-Gleichung [131] (nachfolgend WLF-Gleichung genannt)

$$\log \eta_{v_j}(\theta) = \log \eta_{v_{kr}} \left(\frac{-C_{WLF1}\tilde{\theta}}{C_{WLF2} + \tilde{\theta}} \right) \quad (3.45)$$

angewandt, so kann der schematisch in Abb. 3.22 dargestellte isobare Glasübergang berechnet werden [77]. Dabei ist die WLF-Gleichung durch ihre zwei Konstanten C_{WLF1} und C_{WLF2} definiert. Die Referenzviskositäten $\eta_{v_{k0}}$ und das Referenzvolumen v_0 werden im

Gleichgewichtszustand oberhalb des Glasübergangs definiert, wo auch die Berechnung gestartet wird. Dort ergeben sich aus der WLF-Gleichung relativ kleine Viskositäten, weshalb sich die thermischen Dehn-Elemente bei Abkühlung ohne Widerstand kontrahieren können. Im Bereich des Glasübergangs steigen die Viskositäten aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs der WLF-Gleichung sehr stark an. Dadurch kann sich das erweiterte Wiechert-Modell und somit letztendlich das spezifische Volumen nicht mehr ungehindert kontrahieren, was dem Charakter des Glasübergangs entspricht. Das gleiche Verhalten konnte in [62] und [87] für ein ähnliches, ebenfalls lineares Materialmodell nachgewiesen werden. Aufgrund der reinen Temperaturabhängigkeit der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} kann mit dieser Herangehensweise die Selbsthemmung des freien Volumens nur näherungsweise zu Beginn des Glasübergangs dargestellt werden. Im weiteren Verlauf des Glasübergangs steigen die volumetrischen Viskositäten η_{v_j} unrealistisch stark an, weshalb mit der WLF-Gleichung die physikalische Alterung nicht dargestellt werden kann [77]. Dies zeigt sich auch daran, dass die WLF-Gleichung den Zeit-Temperatur-Verschiebefaktor $a(\theta)$, jedoch nicht den Zeit-Alterungszeit-Verschiebefaktor $a(t_a)$ beschreiben kann. Die nachfolgende nähere Betrachtung der WLF-Gleichung zeigt jedoch, dass sie die Basis aller bekannten Ansätze zur Beschreibung der Viskositäten darstellt.

3.6.1 Vom freien Volumen zur WLF-Gleichung

Überraschenderweise kann die eigentlich empirisch entwickelte WLF-Gleichung auch aus der vereinfachten Theorie des freien Volumens hergeleitet werden, wie Williams, Landel und Ferry (nachfolgend als Entwickler bezeichnet) bereits in der ursprünglichen Veröffentlichung zeigten [131]. Dabei gingen sie von einer Gleichung aus, die Doolittle in

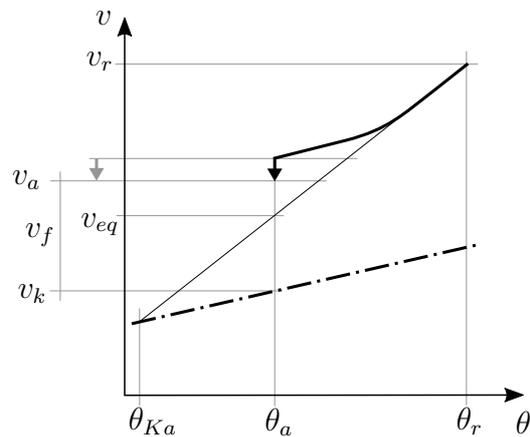


Abbildung 3.22 – Die schematische Darstellung des isobaren Nichtgleichgewichtszustands durch Abzug des Gleichgewichtsvolumens v_{eq} vom aktuellen Volumen v_a bzw. von der Summe bestehend aus freiem Volumen v_f und dem Kristallvolumen v_k .

[28] empirisch herleitete. Da durch diese Herangehensweise auch die Alternativen zur

WLF-Gleichung hergeleitet werden können, wird sie nachfolgend genauer betrachtet. Dazu wird zuerst auf Doolittles Experimente und seine damalige Vorgehensweise eingegangen, woraus sich wertvolle Erkenntnisse für die Interpretation der Theorie des freien Volumens ergeben:

Er führte an einfachen Alkanen (relativ kurze gesättigte Kohlenwasserstoffketten bzw. Polymere) mit unterschiedlichen molaren Massen bei unterschiedlichen Temperaturen Scherviskositätsmessungen durch. Den Temperaturbereich wählte er dabei jeweils so, dass die Alkane im flüssigen Zustand vorlagen. Parallel zur Scherviskositätsmessung maß er auch die nichtlinearen temperaturabhängigen Verläufe des spezifischen Volumens. Aus diesen Verläufen extrapolierte er mit theoretischen Ansätzen das spezifische Volumen im absoluten Nullpunkt v_0 , das er für folgende Definition des relativen freien Volumens v_f nutzte:

$$\frac{v_f}{v_0} = \frac{v - v_0}{v_0} . \quad (3.46)$$

Indem Doolittle die gemessenen Scherviskositäten bzw. isochoren Viskositäten η_ϵ logarithmisch über den Kehrwert des relativen freien Volumens auftrug, erhielt er für jedes Alkan eine gerade Linie, wodurch ihm der empirische Beweis der folgenden Gleichung gelang:

$$\ln \eta_\epsilon = \ln c + b \frac{v_0}{v_f} . \quad (3.47)$$

Diese Gleichung mit den Konstanten c und b , die später in der Literatur als Doolittle-Gleichung bezeichnet wurde, liefert keinen Beweis für die Theorie des freien Volumens. Zwar hat Doolittle gezeigt, dass diese Gleichung die gemessenen Verläufe besser annähert, als folgende von Andrade in [3] vorgeschlagene Gleichung

$$\ln \eta_\epsilon = \ln c + b \frac{1}{\theta} , \quad (3.48)$$

jedoch ist nicht ausgeschlossen, dass für das freie Volumen v_f ein passender ausschließlich temperaturabhängiger Ansatz höherer Ordnung existiert. Dies gilt zumindest für die Temperaturbereiche oberhalb des Glasübergangs, in denen Doolittle ausschließlich arbeitete. Deshalb lässt er offen, ob die untersuchten Alkane den beschriebenen Selbsthemmungsprozess des Glasübergangs schon bei moderaten Kühlraten zeigen bzw. ob die relativ kurzkettigen Alkane repräsentativ für die langkettige, verschlaufte und teilweise vernetzte Struktur eines glasartigen Polymers angenommen werden können. In diesem Zusammenhang fällt auch auf, dass sich die bisher angenommene Definition des freien Volumens v_f von Doolittles Definition unterscheidet. Zwar entspricht Doolittles v_0 dem Kristallvolumen v_k (weshalb nachfolgend die Doolittle-Gleichung mit v_k statt v_0 geschrieben wird), jedoch wurde dieses bisher nicht als konstant angenommen, wie Abb. 3.22 zeigt. Vielmehr wurde für das Kristallvolumen v_k folgender linear temperaturabhängige Ansatz angenommen, der von Fox und Flory vorgeschlagen wurde [35]:

$$v_k = v_{kr} + \frac{\partial v_k}{\partial \theta} \theta . \quad (3.49)$$

Dieser Ansatz widerspricht also Doolittles experimentell ermittelten Ergebnissen. Der Ansatz ist jedoch essentiell, um mit der Theorie des freien Volumens das Verhalten von glasartigen Polymeren im Bereich des Glasübergangs und unterhalb beschreiben zu können. Dies wurde wiederholt erfolgreich bewiesen [119], [83], [41]. Die Alkane scheinen also das Verhalten von glasartigen Polymeren nicht vollständig repräsentieren zu können. Trotzdem kann die Doolittle-Gleichung aufgrund ihrer Abhängigkeit vom freien Volumen v_f als Basis für Ansätze benutzt werden, die das Verhalten der isochoren Viskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}}$ beschreiben. Der Vergleich zwischen der Definition des Verschiebefaktors (3.14) und der Doolittle-Gleichung (3.47) zeigt, dass diese Ansätze zugleich den funktionalen Zusammenhang für den Verschiebefaktor darstellen. Deshalb wird die Doolittle-Gleichung üblicherweise folgendermaßen referenziert

$$\ln \eta_{\dot{\epsilon}} - \ln \eta_{\dot{\epsilon}_r} = \ln \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}}{\eta_{\dot{\epsilon}_r}} = b \left(\frac{v_k}{v_f} - \frac{v_{kr}}{v_{fr}} \right), \quad (3.50)$$

wobei die Form mit dem dekadischen Logarithmus den Zusammenhang deutlicher herausstellt:

$$\log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}}{\eta_{\dot{\epsilon}_r}} = \frac{b}{\ln 10} \left(\frac{v_k}{v_f} - \frac{v_{kr}}{v_{fr}} \right). \quad (3.51)$$

Diese Form nutzten die Entwickler in [131] zur alternativen Herleitung der WLF-Gleichung. Warum sie dazu das relative freie Volumen f_v folgendermaßen neu definierten, ist schwierig nachvollziehbar:

$$f_v = \frac{v_f}{v_f + v_0} \approx \frac{v_f}{v_0}. \quad (3.52)$$

Ihre Annahme $v_f + v_0 \approx v_0$ mag noch zulässig sein, wenn $v_f \ll v_0$ gilt. Dennoch kann auch mit der alternativen Definition des relativen freien Volumens die Annahme (3.49) von Fox und Flory, die die Entwickler als Referenz angeben, nicht eindeutig in folgenden Ansatz überführt werden:

$$f_v = f_{vr} + \alpha_{f_v} (\theta - \theta_{\text{WLF}}). \quad (3.53)$$

Letztendlich kann die Intention der Entwickler so interpretiert werden, dass ihr Ansatz (3.53) nicht direkt aus der Annahme (3.49) hergeleitet werden kann, aber durch diese motiviert wurde. Führt man den Ansatz (3.53) auf die Doolittle-Gleichung zurück, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln \eta_{\dot{\epsilon}} = \ln c + b \frac{1}{a_{\text{WLF}} + b_{\text{WLF}} \theta}. \quad (3.54)$$

Diese Gleichung ist der in (3.48) definierten Andrade-Gleichung ähnlich, die Temperaturabhängigkeit ist aber durch die Konstanten a_{WLF} und b_{WLF} referenziert. Dadurch ist Doolittles v_0 nach seiner Definition des relativen freien Volumens immer noch konstant über die Temperatur, jedoch ist das Niveau von v_0 verschoben. Deshalb stellt die Gleichung (3.54) die einfachste Form des vorher angesprochenen rein temperaturabhängigen Ansatzes höherer Ordnung dar.

Indem die Entwickler ihren in (3.53) definierten Ansatz in die referenzierte Doolittle-Gleichung (3.51) einsetzen, gelangten sie zu folgender Herleitung:

$$\begin{aligned}
& \log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}} = \frac{b}{\ln 10} \left(\frac{1}{f_{vr} + \alpha_{f_v}(\theta - \theta_{\text{WLF}})} - \frac{1}{f_{vr}} \right) \\
\Leftrightarrow & \log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}} = \frac{b}{\ln 10} \left(\frac{-\alpha_{f_v}(\theta - \theta_{\text{WLF}})}{f_{vr}^2 + f_{vr} \alpha_{f_v}(\theta - \theta_{\text{WLF}})} \right) \\
\Leftrightarrow & \log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}} = \frac{-\frac{b}{\ln 10} \alpha_{f_v}(\theta - \theta_{\text{WLF}})}{\frac{f_{vr}}{\alpha_{f_v}} + \theta - \theta_{\text{WLF}}}. \tag{3.55}
\end{aligned}$$

Dadurch definieren sich die zwei WLF-Konstanten folgendermaßen:

$$C_{\text{WLF1}} = \frac{b}{\ln 10 f_{vr}} \quad ; \quad C_{\text{WLF2}} = \frac{f_{vr}}{\alpha_{f_v}}. \tag{3.56}$$

Die Entwickler erwähnen in [131], dass Doolittle in [28] für die Konstante b den Wert eins gefunden hätte. In dieser Literaturquelle ist aber keine konkrete Angabe für b zu finden. Betrachtet man jedoch die Definitionen (3.51), (3.53) und (3.56), so wird klar, dass das relative freie Referenzvolumen f_{vr} und der Wärmeausdehnungskoeffizient des freien Volumens α_{f_v} ausreichen, um die beiden WLF-Konstanten vollständig zu definieren. Bei entsprechender Wahl der beiden Parameter ergibt sich dann für b der Wert eins, wie Kovacs in [54] gezeigt hat.

Da Doolittle in seinen Versuchen nur die isochore Viskosität $\eta_{\dot{\epsilon}}$ bestimmt hat, ist es auf den ersten Blick nicht offensichtlich, die volumetrischen Viskositäten $\eta_{\dot{\epsilon}_j}$ über die WLF-Gleichung zu definieren. Da aber der Kompressionsmodul eine ähnlich ausgeprägte Temperaturverschiebung wie der Schubmodul aufweist (siehe Abb. 3.14), ist es nicht überraschend, dass die oben dargestellte Beschreibung der volumetrischen Viskositäten η_{v_j} über die WLF-Gleichung im und oberhalb des Glasübergangs gut funktioniert. Die selbe Herangehensweise wurde auch in [72] gewählt. Dort wurde der temperaturabhängige Real- und Imaginärteil des Kompressionsmoduls von unterschiedlichen Elastomeren mit der in [73] vorgestellten Methode näherungsweise experimentell bestimmt und durch die Theorie des freien Volumens interpretiert, wobei man wieder zur WLF-Gleichung gelangte. Zudem wurde in [25] herausgefunden, dass bei Glukose (ebenfalls ein kurzkettiger Kohlenwasserstoff) das Verhältnis zwischen volumetrischer und isochorer Viskosität $\eta_v/\eta_{\dot{\epsilon}}$ über die Temperatur konstant bleibt. Interessant ist dabei, dass in vielen Arbeiten, die nur von der Doolittle-Gleichung ausgehen, nicht zwischen volumetrischer und isochorer Viskosität unterscheiden wird, z.B. [131], [125] und [41], während sich die Unterscheidung zwangsläufig ergibt, wenn die Arbeiten auf den Grundgleichungen der Thermodynamik aufbauen, z.B. [25], [34], [47] und [56].

3.6.2 Angell-Graph und Zusammenhang zwischen Arrhenius-, VFT- und WLF-Gleichung

Anhand des Vergleichs der viskosen Eigenschaften von unterschiedlichsten glasbildenden Materialien (organische und anorganische) im Temperaturbereich oberhalb des Glasübergangs konnte Angell interessante Zusammenhänge bezüglich der WLF-Gleichung ermitteln [4]. Für den Vergleich zog er die in [5] und [4] gesammelten isochoren Viskositäten und „Mikro-Relaxationszeiten“ heran, die im Temperaturbereich oberhalb des Glasübergangs ermittelt wurden. Während die isochoren Viskositäten durch Scherviskositätsmessungen ermittelt wurden und daher makroskopischen Charakter aufweisen, spiegeln Mikro-Relaxationszeiten die lokale Wechselwirkung der Moleküle wider. Diese Relaxationszeiten werden mit speziellen Methoden wie z.B. der Kernspinresonanzspektroskopie oder der Brillouin-Spektroskopie ermittelt. Für den Vergleich zwischen den Materialien trug er die logarithmierten Werte der isochoren Viskositäten und der Mikro-Relaxationszeiten in zwei Graphen getrennt über die reziproke Temperatur auf. Dabei bezog er die reziproke Temperatur auf die jeweilige Glasübergangstemperatur des Materials, das gerade aufgetragen wurde. Durch diese Auftragung ergibt sich eine spezielle Form des Arrhenius-Graphen, für die sich im Laufe der Zeit der Begriff Angell-Graph eingebürgert hat. Für den Graphen mit den Mikro-Relaxationszeiten ermittelte er die jeweilige Glasübergangstemperatur für alle Materialien einheitlich in einem isobaren kalorischen Versuch bei einer Kühlrate von 10 K/min. Beim Graphen mit den isochoren Viskositäten, der in Abb. 3.23 schematisch dargestellt ist, legte er die Temperatur als Glasübergangstemperatur fest bei der die isochore Viskosität des jeweiligen Materials den Wert $10^{13} \text{ N/m}^2\text{s}$ erreichte. Dabei machte er keine Angabe über die Temperaturrate bzw. über den vorherigen Temperaturverlauf. Überraschenderweise lagen im Graphen die Werte der isochoren Viskositäten aller untersuchten Materialien bei unendlich hoher Temperatur (wenn $\theta_g/\theta = 0$) bei $10^{-4} \text{ N/m}^2\text{s}$. Dazu sei bemerkt, dass Angell diese Werte über Polynomfunktionen aus den Werten extrapolierte, die bei tieferen Temperaturen experimentell ermittelt wurden. Im Graphen der Mikro-Relaxationszeiten zeigt sich trotz der veränderten Definition der Glasübergangstemperatur ein ähnliches Verhalten. So wiesen die Mikro-Relaxationszeiten aller untersuchten Materialien bei der Glasübergangstemperatur (wenn $\theta_g/\theta = 1$) ungefähr den Wert 10^2 1/s auf, während die Extrapolationen bei unendlich hohen Temperaturen (wenn $\theta_g/\theta = 0$) zu Werten um 10^{-14} 1/s führten. Dadurch ergibt sich zwischen den Mikro-Relaxationszeiten der beiden Grenzbereiche eine Differenz von 10^{16} 1/s , welche beim Graphen mit den isochoren Viskositäten bei $10^{17} \text{ N/m}^2\text{s}$ liegt. Eine Begründung für den Unterschied zwischen den Differenzen konnte Angell nicht finden. Er wies jedoch darauf hin, dass Relaxationszeiten unterschiedlicher viskoelastischer Prozesse (Enthalpie, Volumen usw.) einfacher zu Vergleichen sind als Viskositäten [5]. Die nachfolgende Unterscheidung wiederum, kann besser durch die isochore Viskosität im Sinne der WLF-Gleichung interpretiert werden:

Wie in Abb. 3.23 schematisch dargestellt, ergibt sich in beiden Graphen die Unterscheidung zwischen starken Glasbildnern wie z.B. Silikatglas, deren isochore Viskosität

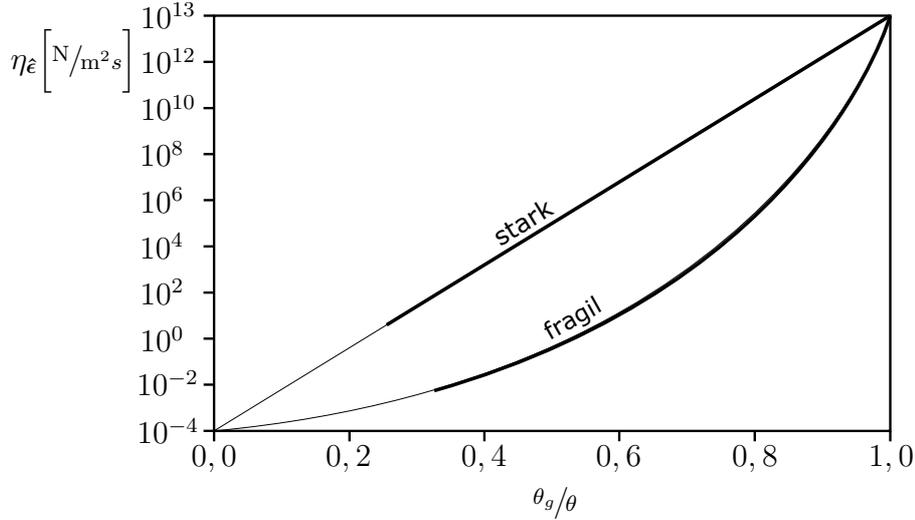


Abbildung 3.23 – Schematische Darstellung der isochoren Viskosität $\eta_{\hat{\epsilon}}$ eines starken und fragilen Glasbildners im Angell-Graph, nach [5]. Aus den dick dargestellten gemessenen Verläufen werden die dünn dargestellten Verläufe über Polynomfunktionen extrapoliert.

$\eta_{\hat{\epsilon}}$ über die Arrhenius-Gleichung [7] berechenbar ist

$$\eta_{\hat{\epsilon}}(\theta) = \eta_{\hat{\epsilon}_{\text{Arr}}} \exp\left(\frac{-C_{\text{Arr}}}{\theta}\right) \quad (3.57)$$

und fragilen Glasbildnern, zu denen die meisten glasartigen Polymere, neben wenigen Ausnahmen z.B. Vitrimere [16], zählen. Angell zeigte in [5], dass der krummlinige Verlauf der isochoren Viskosität $\eta_{\hat{\epsilon}}$ von fragilen Glasbildnern im Angell-Graph durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung [126], [115] (nachfolgend VFT-Gleichung genannt)

$$\eta_{\hat{\epsilon}}(\theta) = \eta_{\hat{\epsilon}_{\text{VFT}}} \exp\left(\frac{C_{\text{VFT}}}{\theta - \theta_{\text{VFT}}}\right) \quad (3.58)$$

dargestellt werden kann, da in dieser die Temperatur θ über die Temperatur θ_{VFT} referenziert wird. Aufgrund der Äquivalenz zwischen der VFT- und der WLF-Gleichung konnte Angell in [4] einen Zusammenhang zwischen den Verläufen der Viskositäten im Angell-Graph und den beiden WLF-Konstanten C_{WLF1} , C_{WLF2} zeigen. Die Herleitung dieser Äquivalenz wurde erstmals von Kovacs in [55] dargestellt. Dem besseren Verständnis wegen wird diese Herleitung hier eingeschoben: Kovacs logarithmierte beide Seiten der VFT-Gleichung

$$\log \eta_{\hat{\epsilon}}(\theta) = \log\left(\eta_{\hat{\epsilon}_{\text{VFT}}} \exp\left(\frac{C_{\text{VFT}}}{\theta - \theta_{\text{VFT}}}\right)\right) = \log \eta_{\hat{\epsilon}_{\text{VFT}}} + \frac{C_{\text{VFT}}}{\ln 10} \left(\frac{1}{\theta - \theta_{\text{VFT}}}\right) \quad (3.59)$$

und zog von ihr die logarithmierte Referenzviskosität der WLF-Gleichung ab, die er folgendermaßen über die eben logarithmierte VFT-Gleichung definierte:

$$\log \eta_{\hat{\epsilon}_{\text{WLF}}} = \log \eta_{\hat{\epsilon}_{\text{VFT}}} + \frac{C_{\text{VFT}}}{\ln 10} \left(\frac{1}{\theta_{\text{WLF}} - \theta_{\text{VFT}}}\right). \quad (3.60)$$

Dadurch gelangte er zu der Gleichung

$$\log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}(\theta)}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}} = \frac{-C_{\text{VFT}}}{\ln 10} \frac{\theta - \theta_{\text{WLF}}}{(\theta_{\text{WLF}} - \theta_{\text{VFT}})(\theta - \theta_{\text{VFT}})}, \quad (3.61)$$

aus der sich, durch folgende Definition der beiden WLF Konstanten

$$C_{\text{WLF1}} = \frac{C_{\text{VFT}}}{C_{\text{WLF2}} \ln 10} \quad ; \quad C_{\text{WLF2}} = \theta_{\text{WLF}} - \theta_{\text{VFT}}, \quad (3.62)$$

wieder die WLF-Gleichung ergibt:

$$\log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}(\theta)}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}} = \frac{-C_{\text{WLF1}} (\theta - \theta_{\text{WLF}})}{C_{\text{WLF2}} + \theta - \theta_{\text{WLF}}}. \quad (3.63)$$

Angell nutzte also diese Herleitung, indem er für die WLF-Referenztemperatur θ_{WLF} die vorher definierte Glasübergangstemperatur θ_g des Angell-Graphen ansetzte. Dadurch gelangte er, unter Zuhilfenahme der Definitionen (3.62) und (3.59), zu folgender Gleichung für die erste WLF-Konstante:

$$C_{\text{WLF1}} = \log \frac{\eta_{\dot{\epsilon}}(\theta_g)}{\eta_{\dot{\epsilon}\text{VFT}}}, \quad (3.64)$$

welche auch Greiner in [41] herleiten konnte. In dieser Gleichung ist das Verhältnis zwischen den beiden isochoren Viskositäten durch die bereits erwähnte Differenz von $10^{17} \text{ N/m}^2 \text{ s}$ zwischen den Grenzwertbereichen des Angell-Graphen definiert (aus der Gleichung (3.58) geht hervor, dass die VFT-Referenzviskosität $\eta_{\dot{\epsilon}\text{VFT}}$ der Viskosität bei unendlich hoher Temperatur entspricht, die Zuordnung der Viskosität $\eta_{\dot{\epsilon}}(\theta_g)$ ist offensichtlich). Dadurch konnte Angell zeigen, dass sich für die erste WLF-Konstante der Wertebereich $C_{\text{WLF1}} \approx 17$ ergibt, wenn die Glasübergangstemperatur θ_g des Angell-Graphen als WLF-Referenztemperatur θ_{WLF} angesetzt wird.

In diesem Wertebereich liegt auch der als „universell“ angenommene Wert $C_{\text{WLF1}} = 17,4$ aus der ursprünglichen Veröffentlichung der WLF-Gleichung [131]. Dort wurde auch für die zweite WLF-Konstante ein „universeller“ Wert $C_{\text{WLF2}} = 51,6$ angegeben. Angell zeigte jedoch, dass sich aus seinen gesammelten Ergebnissen eine starke Variation der zweiten WLF-Konstanten ergibt [5]. Diese Variation passt gut in Angells Interpretation, nach der die zweite WLF-Konstante den Grad der Fragilität bemisst.

Da die Entwickler der WLF-Gleichung in [131] keine Angabe zur Definition der Glasübergangstemperatur θ_g machten und die Ratenabhängigkeit des Glasübergangs nicht erwähnten, scheinen sie tatsächlich von einer fixen Glasübergangstemperatur θ_g ausgegangen zu sein, die durch die beiden „universellen“ WLF-Konstanten C_{WLF1} und C_{WLF2} sowie durch die entsprechende WLF-Referenzviskosität $\eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}}$ definiert ist. Diese Sichtweise ergibt sich aus der ursprünglich empirischen Herangehensweise der Entwickler über das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip. Sie spiegelt sich auch im linear temperaturabhängigen Ansatz (3.53) für das relative freie Volumen wider, den die Entwickler

für die alternative Herleitung der WLF-Gleichung definierten. Dazu zeigt die vorherige detaillierte Betrachtung des Ansatzes, die zur Gleichung (3.54) führte, dass dieser ein konstantes Kristallvolumen erzwingt. Nachfolgend wird dieses mit $v_{k(\text{WLF})}$ bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen diesem Ansatz, der Theorie des freien Volumens und Angells Unterscheidung zwischen starken und fragilen Glasbildnern ist in Abb. 3.24 dargestellt. Aus dem linken Graphen geht hervor, dass der starke Glasbildner durch die einfache Gleichung (3.48) von Andrade beschrieben werden kann, die äquivalent zur Arrhenius-Gleichung (3.57) ist. Der rechte Graph zeigt, dass ein höheres Niveau des Kristallvolumens $v_{k(\text{WLF})}$ dem fragilen Glasbildner entspricht. Beide Graphen zeigen, dass die Andrade-Gleichung (3.48) und der rein temperaturabhängige WLF-Ansatz (3.53) das freie Volumen, so wie es in Abb. 3.22 dargestellt ist, unterhalb des Glasübergangs nur teilweise erfassen. Dies gilt unabhängig davon, ob die Doolittle- oder WLF-Definition des relativen freien Volumens verwendet wird. Deshalb funktioniert die WLF-Gleichung

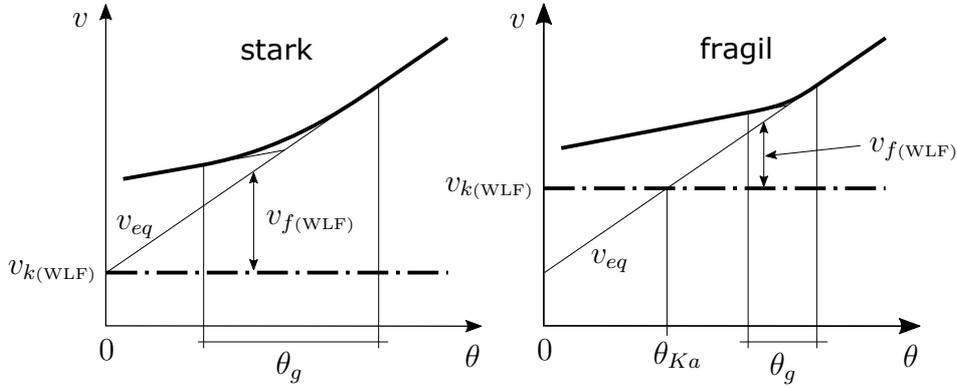


Abbildung 3.24 – Zusammenhang zwischen Angells Fragilität des Glasübergangs [5] und der Lage der Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} , bei der WLF-Definition des kristallinen Volumens $v_{k(\text{WLF})}$.

unterhalb des Glasübergangs nur teilweise, was aufgrund der Äquivalenz auch für die VFT-Gleichung gilt. Unter Beibehaltung der WLF-Definition des kristallinen Volumens $v_{k(\text{WLF})}$ lässt sich durch die Äquivalenz auch der Zusammenhang zwischen der Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} und Angells Unterscheidung zwischen starken und fragilen Glasbildnern herleiten. Dieser Zusammenhang deutet sich in der Abb. 3.24 bereits an. Durch die Annahme $C_{\text{WLF}2} = \theta_{\text{WLF}}$ nimmt die WLF-Gleichung folgende Form an

$$\log \eta_{\dot{\epsilon}}(\theta) = \log \eta_{\dot{\epsilon}\text{WLF}} \left(-C_{\text{WLF}1} - \frac{C_{\text{WLF}2}}{\theta} \right), \quad (3.65)$$

die dem Charakter der in (3.57) definierten Arrhenius-Gleichung entspricht. Die Annahme $C_{\text{WLF}2} = \theta_{\text{WLF}}$ definiert also einen starken Glasbildner. Indem sie in den temperaturabhängigen Ansatz des relativen freien Volumens der WLF-Herleitung (3.53)

eingesetzt wird, ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{f_v}{\alpha_{f_v}} = \frac{f_{v0}}{\alpha_{f_v}} + \theta - C_{\text{WLF2}} . \quad (3.66)$$

Deren erster Term auf der linken Seite entspricht der Definition der zweiten WLF-Konstanten C_{WLF2} (3.56) in der WLF-Herleitung, weshalb sie auch in folgender Form geschrieben werden kann:

$$f_v = \alpha_{f_v} \theta . \quad (3.67)$$

Der starke Glasbildner zeichnet sich also dadurch aus, dass sein relatives freies Volumen f_v erst im absoluten Temperaturnullpunkt gleich null wird. Wie in Abb. 3.24 links dargestellt, entfällt dadurch die Kauzmann-Problematik. Beim fragilen Glasbildner ist dies nicht der Fall, wie durch Umformung des temperaturabhängigen Ansatzes des relativen freien Volumens (3.53) nach dem gleichen Schema wie vorher gezeigt werden kann. Daraus resultiert folgende Form der Gleichung

$$\frac{f_v}{\alpha_{f_v}} = C_{\text{WLF2}} + \theta - \theta_{\text{WLF}} , \quad (3.68)$$

wobei die zweite WLF-Konstante C_{WLF2} durch ihre Definition in (3.62) ersetzt werden kann, wodurch sich folgende Definition für das relative freie Volumen ergibt:

$$f_v = \alpha_{f_v} (\theta - \theta_{\text{VFT}}) . \quad (3.69)$$

Diese Definition spiegelt das Verhalten wider, das in Abb. 3.24 rechts dargestellt ist. Dabei zeigt sich, dass bei der WLF-Definition des Kristallvolumens das relative freie Volumen bei der Kauzmann-Temperatur θ_{K_a} den Wert null annimmt. Setzt man diesen Zusammenhang in die vorherige Definition (3.69) ein, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\theta_{\text{VFT}} = \theta_{K_a} . \quad (3.70)$$

Der temperaturabhängige Ansatz des relativen freien Volumens der WLF-Herleitung (3.53) erzwingt also, dass die VFT-Referenztemperatur θ_{VFT} der Kauzmann-Temperatur θ_{K_a} entspricht. Aus diesem Grund geht auch die über die WLF- oder VFT-Gleichung definierte Viskosität η bei Abkühlung bis zur Kauzmann-Temperatur θ_{K_a} gegen unendlich, wodurch sich wieder die Begrenztheit des WLF- oder VFT-Ansatzes zeigt. Trotz dieser Begrenztheit, ergeben sich aus den vorangegangenen Herleitungen und Überlegungen wichtige Interpretationen für das weitere Vorgehen, die nachfolgend diskutiert werden:

Der größte Kritikpunkt an der bisherigen Darstellung des Angell-Graphen ist die Nichtberücksichtigung der vorhergehenden Temperaturgeschichte bei der Bestimmung der Viskositäten oder Micro-Relaxationszeiten (bei der Definition der Referenzglasübergangstemperatur wurde, wie bereits erwähnt, der Einfluss der Kühlrate berücksichtigt). Während dieser Einfluss bei kleinen und mittleren θ_g/θ -Verhältnissen vernachlässigbar ist (bei sehr kleinen θ_g/θ -Verhältnissen liegen die Materialien gasförmig vor bzw. haben

sich thermisch zersetzt), nimmt seine Bedeutung mit Annäherung an den Glasübergangsbereich bzw. den Bereich der Selbsthemmung des freien Volumens zu. So ist zu vermuten, dass die Verläufe des Angell-Graphen in diesem Temperaturbereich stark von der Abkühlrate abhängen, weshalb bei sehr schnellen Abkühlraten selbst starke Glasbildner in diesem Bereich fragiles Verhalten zeigen werden. Angells Unterscheidung in starke und fragile Glasbildner ist dennoch sinnvoll, da dadurch der Grundcharakter des jeweiligen Glasbildners bzw. die dadurch definierte horizontale Differenz zwischen den jeweiligen Verläufen im Angell-Graph zwar durch unterschiedliche Kühlraten verschoben, jedoch nicht eliminiert wird. Dies zeigt auch die Abb. 3.24, aus der ersichtlich ist, dass die Fragilität des Glasbildners vom relativen Niveau des WLF-mäßig definierten kristallinen Volumens $v_{k(\text{WLF})}$ abhängt. Während der Durchschreitung einer bestimmten Temperaturspanne ist die relative Änderung des WLF-mäßig definierten freien Volumens $v_{f(\text{WLF})}$ beim niedrigen Niveau des starken Glasbildners kleiner, als beim hohen Niveau des fragilen Glasbildners. Dadurch erklärt sich der breite Temperaturbereich des starken Glasübergangs im Vergleich zum schmalen Temperaturbereich des fragilen Glasübergangs. Der Abgleich mit der Abb. 3.22 zeigt, dass dieser Zusammenhang auch bei der ursprünglichen Definition des freien Volumens gegeben ist. Bevor nun auf dessen vollständige mathematische Beschreibung eingegangen wird, sei noch erwähnt, dass der Zusammenhang zwischen der Ausprägung des Glasübergangs und den zugrundeliegenden molekularen Ursachen schon lange erforscht wird [92], wobei die Forschungen aktuell anhalten [68].

3.6.3 Erweiterung der WLF-Gleichung

Wie bereits erläutert wurde, können Ansätze zur Beschreibung der isochoren Viskosität gleichermaßen für die volumetrische Viskosität angewendet werden. Deshalb wird nachfolgend der Übersichtlichkeit halber von der Viskosität η gesprochen. Um diese vollständig durch die Theorie des freien Volumens in Gleichungen beschreiben zu können, erweiterten Kovacs et al. [56] und Greiner [41] die referenzierte Doolittle-Gleichung (3.50). Dabei gingen sie von der WLF-Definition des relativen freien Volumens (3.52) aus. Hier wird der gleiche Weg beschritten, jedoch wird von der Doolittle-Definition des relativen freien Volumens (3.46) ausgegangen. Dadurch führt die Erweiterung zu folgender Form der referenzierten Doolittle-Gleichung:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_r} = b \left[\left(\frac{v_k}{v_{eq} - v_k} - \frac{v_{kr}}{v_r - v_{kr}} \right) + \left(\frac{v_k}{v - v_k} - \frac{v_k}{v_{eq} - v_k} \right) \right]. \quad (3.71)$$

Geht man an dieser Stelle von der in Abb. 3.24 dargestellten WLF-Definition des Kristallvolumens ($v_k = \text{konst.}$) aus, so stellt der linke Klammersausdruck innerhalb der eckigen Klammern die WLF-Gleichung dar. Der rechte Klammersausdruck wiederum stellt dann den Teil des freien Volumens dar, der durch die WLF-Definition in Abb. 3.24 nicht erfasst wird. Dieser entfällt oberhalb des Glasübergangs, da in diesem Temperaturbereich

$v = v_{eq}$ gilt. Anhand dieser Erläuterungen wird deutlich, wie die nahezu vollständige Berücksichtigung des freien Volumens die WLF-Gleichung erweitert.

Um das freie Volumen nun tatsächlich vollständig in die referenzierten Doolittle-Gleichung einbinden zu können, muss Fox' und Florys linear temperaturabhängiger Ansatz (3.49) für das Kristallvolumen v_k angewandt werden. Dieser lässt sich unter Anwendung der referenzierten Temperatur (3.43) folgendermaßen darstellen:

$$v_k = \underbrace{v_{k0} + \frac{\partial \epsilon_k^v}{\partial \theta} \theta_r}_{v_{kr}} + \frac{\partial \epsilon_k^v}{\partial \theta} (\theta - \theta_r) = v_{kr} \left(1 + \frac{1}{v_{kr}} \frac{\partial \epsilon_k^v}{\partial \theta} \tilde{\theta} \right) = v_{kr} (1 + \alpha_k \tilde{\theta}) . \quad (3.72)$$

Wird dieser in die referenzierte Doolittle-Gleichung eingesetzt, so ist die obige Erweiterung nicht mehr notwendig, weshalb sich folgende Form ergibt:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_r} = b \left(\frac{v_{kr} (1 + \alpha_k \tilde{\theta})}{v - v_{kr} (1 + \alpha_k \tilde{\theta})} - \frac{v_{kr}}{v_r - v_{kr}} \right) = b \left(\frac{1}{\frac{v}{v_{kr} (1 + \alpha_k \tilde{\theta})} - 1} - \frac{1}{\frac{v_r}{v_{kr}} - 1} \right) . \quad (3.73)$$

Letztendlich unterscheidet sich diese Gleichung kaum von der Gleichung, die Kovacs et al. [56] und Greiner [41] herleiteten, obwohl in beiden Arbeiten von der WLF-Definition des relativen freien Volumens (3.52) ausgegangen wurde. Dies liegt daran, dass in beiden Arbeiten nicht die WLF-Definition des Kristallvolumens ($v_k = \text{konst.}$) angewendet wurde, sondern wie bei der obigen Gleichung der linear temperaturabhängige Ansatz von Fox und Flory. Die engere Bindung der Gleichung von Kovacs et al. und Greiner an die WLF-Gleichung ist also unter geringen Einbußen der Genauigkeit möglich. Nichtsdestotrotz ist die hier dargestellte Herleitung im Sinne der Doolittle-Gleichung stringenter. Dadurch können zusätzliche Erweiterungen auf besser nachvollziehbarem Wege in die Gleichung eingebracht werden. So wäre es durchaus denkbar, für das Kristallvolumen v_k eine andere Annahme als Fox' und Florys linear temperaturabhängigen Ansatz anzuwenden. Zudem ist bei der Modellierung des isothermen Glasübergangs die nichtlineare Druckabhängigkeit des Kristallvolumens v_k zu berücksichtigen, welche sich aufgrund der Erläuterungen um Abb. 3.9 abzeichnet.

Um nun den Glasübergang unter vollständiger Berücksichtigung der Theorie des freien Volumens zu berechnen, können z.B. wieder die nach der linearen Volumendehnung ϵ^v umgestellte Gleichung (3.42) und die Evolutionsgleichungen (3.44) angewandt werden. Dabei wird die volumetrische Viskosität η_v aber nicht mehr durch die WLF-Gleichung, sondern durch die gerade eben hergeleitete Gleichung (3.73) beschrieben. Diese hängt aber nicht nur von der aktuellen referenzierten Temperatur $\tilde{\theta}(t)$, sondern auch vom aktuellen spezifischen Volumen $v(t)$ ab. Letzteres kann bei kleinen Dehnungen aus der linearen Volumendehnung ϵ^v berechnet werden, da dann $\epsilon^v \approx E^v$ gilt. Dazu lässt sich die allgemeine Definition der Volumendehnung ϵ^v (2.25) folgendermaßen umformen:

$$E^v = \frac{dV}{dV_R} - 1 = \frac{dV/dm}{dV_R/dm} - 1 = \frac{v}{v_r} - 1 . \quad (3.74)$$

Aufgrund der vorherigen Schlussfolgerung $\epsilon^v \approx E^v$ ergibt sich daraus

$$v(t) = v_r(1 + \epsilon^v(t)) . \quad (3.75)$$

Diese Definition des aktuellen spezifischen Volumens $v(t)$ kann nun in die Gleichung (3.73) eingesetzt werden. Dadurch berechnet sich die aktuelle Viskosität $\eta(t)$ wie folgt:

$$\ln \frac{\eta(t)}{\eta_r} = b \left(\frac{1}{\frac{v_r(1+\epsilon^v(t))}{v_{kr}(1+\alpha_k\theta(t))} - 1} - \frac{1}{\frac{v_r}{v_{kr}} - 1} \right) . \quad (3.76)$$

Da sich das spezifische Volumen v nur bei entsprechendem Abstand oberhalb des Glasübergangs im Gleichgewicht befindet, ist nur in diesem Temperaturbereich die Festlegung des Referenzzustands bzw. der Referenzzustandsgrößen v_r, v_{kr} und η_r sinnvoll.

3.6.4 Äquivalenz zwischen spezifischem Volumen und fiktiver Temperatur oder zwischen KAHR- und TNM-Modell

Wie bereits dargestellt, enthalten neben dem spezifischen Volumen v auch die anderen drei Zustandsgrößen einen „freien Anteil“. So kann das Temperatur-Volumen-Verhalten auch über die freie Temperatur θ_f beschrieben werden. Diese ergibt sich graphisch durch die Projektion des freien Volumens v_f über die Gleichgewichtslinie, in der Art wie es in Abb. 3.25 anhand der Volumenverläufe von Abb. 3.22 dargestellt ist. Dort zeigt sich

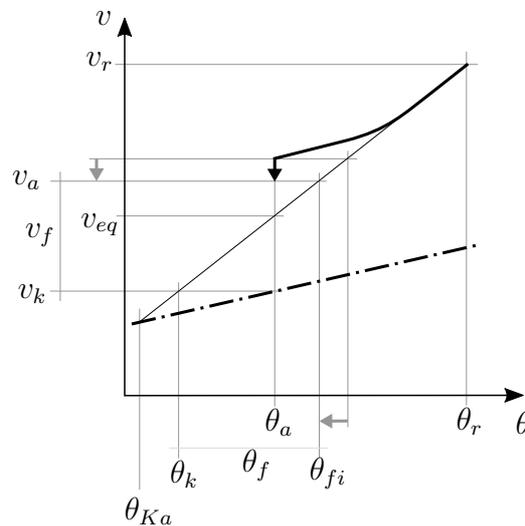


Abbildung 3.25 – Zusammenhang zwischen dem aktuellen spezifischen Volumen v_a und der fiktiven Temperatur θ_{fi} bei der Beschreibung des Nichtgleichgewichtszustands.

auch, dass die sogenannte fiktive Temperatur θ_{fi} der Projektion des aktuellen spezifischen Volumens v_a über die Gleichgewichtslinie entspricht. Zudem geht aus der Abb. 3.25

hervor, dass der aktuelle Alterungszustand über die Differenz zwischen dem aktuellen Volumen v_a und dem Gleichgewichtsvolumen v_{eq} beschrieben werden kann. Die Projektion dazu bildet die Differenz zwischen der fiktiven Temperatur θ_{fi} und der aktuellen Temperatur θ_a .

Anhand der ersten Methode entwickelten Kovacs, Aklonis, Hutchinson und Ramos in [56] das KAHR-Modell. Dazu referenzierten sie die beschriebene Differenz folgendermaßen:

$$\delta(t) = \frac{v_a(t) - v_{eq}(t)}{v_{eq}(t)} . \quad (3.77)$$

Zudem leiteten sie auf Basis der klassischen Nichtgleichgewichtsthermodynamik die Grundgleichung für das aktuelle spezifische Volumen v_a und das spezifische Gleichgewichtsvolumen v_{eq} her. Diese zogen sie unter Berücksichtigung der in (3.77) definierten referenzierten Differenz voneinander ab. Dadurch eliminierten sich die inneren Variablen, die aus der Definition des aktuellen Volumens v_a stammten, wodurch folgende $j = 1, \dots, n$ Differentialgleichungen erreicht wurden:

$$-\dot{\delta}_j(t) = \alpha_j \dot{\theta}(t) - \frac{\delta_j(t)}{\tau_j} . \quad (3.78)$$

Die Beziehung für die j -ste Relaxationszeit τ_j ähnelt dabei, wie bereits beschrieben, dem in (3.71) definierten Ansatz. Durch die Aufteilung der referenzierten Differenz in n Anteile ergeben sich mehr Freiheitsgrade, um die Modellverläufe besser an gemessene Verläufe anpassen zu können. In den Gleichungen (3.78) fehlt der Druckterm, da dieser in [56] aufgrund rein isobarer Betrachtungen weggelassen wurde. Deshalb ähneln diese Gleichungen den Gleichungen, die anhand des mit thermischen Dehn-Elementen erweiterten Wiechert-Modells hergeleitet wurden. Dies wird deutlich, wenn die nach der linearen Volumendehnung ϵ^v umgestellte Gleichung (3.42) nach der Zeit abgeleitet wird und darin die in (3.44) definierten Evolutionsgleichungen eingesetzt werden.

Die zweite Methode über die Differenz zwischen aktuellem und fiktivem Volumen nutzte Tool [119]. Wie Kovacs et al. [56] vernachlässigte auch er, aufgrund seiner rein isobaren Betrachtungsweise, den Druck. Die folgende Evolutionsgleichung leitete Tool jedoch ohne thermodynamischen Hintergrund auf rein empirischem Wege her:

$$\dot{\theta}_{fi}(t) = K_0(\theta_a(t) - \theta_{fi}(t)) \exp\left(\frac{\theta_a(t)}{g}\right) \exp\left(\frac{\theta_{fi}(t)}{h}\right) . \quad (3.79)$$

Wie er in [118] zeigte, kann nach Lösung dieser Differentialgleichung der Verlauf der fiktiven Temperatur $\theta_{fi}(t)$ in folgende, ebenfalls empirisch hergeleitete, Gleichung eingesetzt werden:

$$\frac{l(t) - l_r}{l_r} = a(\theta_a(t) - \theta_r) - \alpha(\theta_{fi}(t) - \theta_{fi,r}) . \quad (3.80)$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieser Gleichung entspricht der unverzüglichen Reaktion der Wärmeausdehnung auf eine referenzierte Temperaturveränderung, wobei

a den zugehörigen Wärmeausdehnungskoeffizient darstellt. Von diesem Term wird der zweite Term abgezogen, in dem die referenzierte Veränderung der fiktiven Temperatur θ_{fi} mit dem zusätzlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten α multipliziert wird. Der Betrag dieses Terms nimmt mit abnehmendem Nichtgleichgewicht zu, da dabei die Differenz zwischen der fiktiven Temperatur θ_{fi} und der fiktiven Referenztemperatur $\theta_{fi,r}$ größer wird. Dieser funktionale Zusammenhang ist ein anderer, als der des KAHR-Modells (3.78) oder der des erweiterten Wiechert-Modells (3.42). Jedoch kann auch mit diesem das von der Temperaturgeschichte abhängige Wärmeausdehnungsverhalten von optischen Gläsern beschrieben werden, wie Tool in [118] zeigte. Bei der vorherigen experimentellen Untersuchung dieses Wärmeausdehnungsverhaltens erkannten Tool und Eichlin, dass die Viskosität des anorganischen Glases vom aktuellen strukturellen Zustand abhängt [120]. Dies entspricht genau dem bereits beschriebenen Zusammenhang, den Doolittle fünfundzwanzig Jahre später für organische Gläser bzw. Polymere nachweisen konnte [28]. In der Gleichung (3.79) berücksichtigte Tool diesen Zusammenhang durch die zweite Exponentialfunktion, in der die fiktive Temperatur θ_{fi} enthalten ist. Dieses Vorgehen ist dem in (3.71) definierten Ansatz ähnlich.

Narayanaswamy entwickelte Tools Evolutionsgleichung bzw. den Ansatz über die fiktive Temperatur θ_{fi} weiter [83]. Dazu leitete er auf empirischem Wege folgende Gleichung her:

$$\frac{\varphi(t) - \varphi_r}{\varphi_r} = \alpha_{eq\varphi}(\theta_{fi\varphi}(t) - \theta_r) + \alpha_{g\theta}(\theta_a(t) - \theta_{fi\varphi}(t)) . \quad (3.81)$$

Darin steht φ stellvertretend für eine der drei Zustandsgrößen, die neben der Temperatur verbleiben. Die Gleichung zeigt Ähnlichkeiten zu Tools Gleichung (3.80), der funktionale Zusammenhang ist jedoch ein anderer. Im Falle der isothermen Relaxation unterhalb des Glasübergangs nimmt der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung mit abnehmender fiktiver Temperatur θ_{fi} betragsmäßig zu, während der zweite Term gegen null geht. Die dazugehörige Evolutionsgleichung definierte Narayanaswamy folgendermaßen:

$$\dot{\theta}_{fi,j}(t) = \frac{1}{\tau_{r,j}}(\theta_a(t) - \theta_{fi,j}(t)) \exp\frac{H_g}{R}\left(\frac{1}{\theta_r} - \frac{1}{\theta_a(t)}\right) \exp\frac{H_s}{R}\left(\frac{1}{\theta_r} - \frac{1}{\sum_{j=1}^n A_j \theta_{fi,j}(t)}\right) . \quad (3.82)$$

Durch die Aufteilung der fiktiven Temperatur in j Anteile ergeben sich, wie bei Gleichung (3.78), mehr Freiheitsgrade für die Anpassung an reale Verläufe. Moynihan et al. leiteten in [82] wiederum auf Basis der fiktiven Temperatur folgende Evolutionsgleichung

$$\dot{\theta}_{fi}(t) = - \sum_{j=1}^n \frac{g_j}{\tau_j(t)} (\theta_{fi,j} - \theta(t)) \quad (3.83)$$

und die dazugehörige Gleichung für die Relaxationszeit

$$\tau_j(t) = A_j \exp\left(x \frac{H}{R} \frac{1}{\theta_r}\right) \exp\left((1-x) \frac{H}{R} \frac{1}{\theta_r}\right) \quad (3.84)$$

her. Trotz der Unterschiede zwischen Tools, Narayanaswamys und Moynihans Modellen werden diese unter dem Begriff TNM-Modell zusammengefasst. Da diese Arbeit auf

der Theorie des freien Volumens aufbaut, wird hier auf eine detaillierte Analyse der Unterschiede zwischen den Modellen der fiktiven Temperatur verzichtet. Der geneigte Leser sei auf die Veröffentlichungen [130], [9] und [114] verwiesen.

4 Versuche

Wie die Theorie des freien Volumens zeigt, sind bei Polymeren nicht nur die Zustandsgleichungen, sondern auch die Viskositäten in den Evolutionsgleichungen von der Geschichte der Zustandsgrößen abhängig. Die Evolutionsgleichungen definieren die Geschichtsabhängigkeit, indem sie den aktuellen Zustand der relaxierenden molekularen Struktur des Polymeres über die inneren Variablen beschreiben. Dabei drängt sich die Frage auf, ob die Zustandsänderung auf molekularer Ebene „direkt“ messbar ist. Jüngere Forschungen zeigen hierfür erste Ansätze. In [59] wird z.B. eine Methode vorgestellt, mit der spannungsinduzierte Veränderungen der Moleküldynamik durch mikroskopische Verfolgung einzelner in das Polymer eingebrachter Dye-Moleküle gemessen wird. Damit die Ergebnisse aus solchen Experimenten in ein Materialmodell einfließen können, sind jedoch detaillierte Ansätze auf mikroskopischer Ebene notwendig. Für die phänomenologischen Ansätze, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, reichen Experimente auf makroskopischer Ebene aus. Dazu werden Zustandsänderungen durch definiert aufgebrachte zeitabhängige Randbedingungen erzwungen und dabei die Änderung der beteiligten Zustandsgrößen gemessen. Anhand der dadurch ermittelten zeitabhängigen Verläufe der Zustandsgrößen motivieren sich die Ansätze, aus denen die speziellen Zustands- und Evolutionsgleichungen ermittelt werden. Zudem können die Materialkonstanten dieser Gleichungen an die experimentell gefundenen Verläufe angepasst werden.

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse stammen aus einzelnen repräsentativen Versuchen, denen mehrfach wiederholte Vorversuche vorausgingen. Anhand der Vorversuche wurden die Parameter der Messgeräte eingestellt und systematische Fehlerquellen identifiziert. Außer der Glättung der Ergebnisverläufe aus den repräsentativen Versuchen, wurde keinerlei formale Statistik betrieben. Diese Vorgehensweise ist üblich, da die Experimente der qualitativen Grundlagenuntersuchung dienen und nicht der quantitativ exakten Bestimmung. So wurde diese Vorgehensweise auch in allen experimentellen Arbeiten angewandt, die in dieser Arbeit zitiert werden. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass die auf den ersten Blick scheinbar primitiven Experimente, bei genauerer Betrachtung mehrere Quellen für systematische Fehler aufweisen. Diese gilt es in den Erwägungen zu den Ergebnissen mitzubüberücksichtigen.

4.1 Details zur Versuchsdurchführung

Der Referenzzustand

Um zu Beginn des Versuchs vom gleichen Referenzzustand der materiellen Struktur ausgehen zu können, wird dieser so gewählt, dass er weit oberhalb des Glasübergangs liegt. Wie die thermodynamische Betrachtung bzw. die Abb. 3.11 zeigt, ist die dazu notwendige Höhe des Temperaturniveaus vom vorliegenden Druckniveau abhängig. In diesen Bereichen ist die Relaxation der materiellen Struktur innerhalb der Grenzen der Beobachtungszeit schnell genug, dass auch bei schnelleren Zustandsänderungen von strukturellem Gleichgewicht ausgegangen werden kann.

Art der gemessenen Zustandsänderungen

Wie bereits beschrieben, existieren Apparate, mit denen kalorische, dilatorische sowie rein formändernde Messungen bei unterschiedlichen Druckniveaus durchgeführt werden können. Der dafür notwendige zusätzliche Entwicklungsaufwand würde zumindest bei kalorischen und dilatorischen Geräten entfallen, da diese kommerziell verfügbar sind. Dennoch führen diese Geräte aufgrund der aufwändigen Versuchsdurchführung ein Nischendasein. So standen diese Geräte auch für diese Arbeit nicht zu Verfügung, weshalb alle folgenden Versuche bei Normaldruck durchgeführt wurden. Deshalb können hier nur für den isobaren Glasübergang Ergebnisse aus dilatorischen und kalorischen Experimenten gezeigt werden, während Ergebnisse zum isothermen Glasübergang ausbleiben. Gleiches gilt auch für die Anpassung und Validierung der speziellen Zustandsgleichungen, die auf die Messung folgen. Nichtsdestotrotz liefern bereits die isobaren Messungen eine ausreichende Menge an experimentellen Daten. Da die Ansätze für die Viskositäten aller Evolutionsgleichungen auf der Theorie des freien Volumens basieren, kann nach einer erfolgreichen isobaren Validierung davon ausgegangen werden, dass auch die Validierung einer isothermen Zustandsänderung erfolgreich wäre. Allerdings wäre die Analyse der Ergebnisse aus Messungen mit unterschiedlichen isotropen Druckniveaus sehr interessant, auch hinsichtlich der Frage der „isochoren Unabhängigkeit“. Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse der rein formändernden Experimente wurden an Torsionsproben mit kreisförmigem Querschnitt ermittelt. Dabei herrschten ebenfalls Normaldruckbedingungen.

Verwendete Temperaturprogramme

Bei dem verwendeten Probenmaterial, dem gegebenen Normaldruck und den angewandten Abkühlraten von 0.5–20 K/min hat sich eine Temperatur von 100 °C als ausreichend hoch für den beschriebenen Referenz- oder Ausgangszustand herausgestellt. Prinzipiell werden für die Versuche zwei Arten von Temperaturprogrammen angewandt. Zum einen folgen auf verschieden konstant schnelle Abkühlphasen bis unterhalb des Glasübergangs Wiederaufheizphasen auf den Referenzzustand. Zum anderen folgen auf gleich schnelle

Abkühlphasen isotherme Haltephasen bei unterschiedlichen Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangs.

Folgen des Temperaturgradienten

Um die Temperaturvorgaben des Programms einzuhalten, muss die der Probe zu- oder abgeführte Wärme entsprechend geregelt werden. Wie aus dem fourierschen Gesetz der Wärmeleitung 2.120 hervorgeht, ist zur Übertragung der Wärme ein Temperaturgradient in der untersuchten Polymerprobe notwendig. Zudem wird in den Experimenten die Wärme von der geregelten Quelle oder Senke zur Probenoberfläche über die schlecht wärmeleitende Stickstoffatmosphäre durch einen kaum abbildbaren Prozess aus freier und erzwungener Konvektion übertragen. Deshalb kann die außerhalb der Probe gemessene Temperatur in nicht-isothermen Versuchsphasen nur eine mittlere Proben temperatur darstellen, die den Temperaturen in der Probe immer vorseilt. Dieses Vorseilen kann durch Referenzproben mit definierten Schmelztemperaturen kalibriert werden. Jedoch ist ein Fehler aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Referenzprobe und tatsächlicher Polymerprobe nicht auszuschließen, zumal auch die Wärmespeicherkapazität von Polymeren aufgrund der freien Entropie, wie in Kapitel 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben, ein verzögertes Verhalten zeigt.

Die Temperaturgradienten führen in der Probe auch zu Dehnungsgradienten. Daraus resultieren Spannungsgradienten bzw. Eigenspannungen, die beim Durchlaufen des Glasübergangs einfrieren. Dabei kann folgender Zusammenhang vermutet werden: Aufgrund des asymptotischen Wärmeleitverhaltens wird die Temperatur am Probenrand schneller sinken als in der Probenmitte. Deshalb wird oberhalb des Glasübergangs der lokale Dehnungsgradient vom Rand zur Mitte hin zunehmen. Am Probenrand werden deshalb Zugspannungen und in der Probenmitte Druckspannungen anliegen. Bis beim weiteren Abkühlen auch die Temperatur in der Probenmitte den Glasübergang durchschritten hat, kann sich diese Spannungsverteilung umdrehen, da aufgrund des in Abb. 3.5 dargestellten Zusammenhangs eine langsamere Durchschreitung des Glasübergangs zu geringerem Volumen führt, weshalb sich der Dehnungsgradient unterhalb des Glasübergangs umdrehen kann. Diese Tendenz wird durch den in Abb. 3.11 dargestellten Zusammenhang verstärkt. Demnach führen höhere Drücke, die aufgrund des Spannungsgradienten oberhalb des Glasübergangs in der Probenmitte anliegen, zu kleinerem Volumen also größeren Dehnungsgradienten. Dieser vermutete Zusammenhang zur Entstehung der Eigenspannung bei Abkühlung durch den Glasübergang deckt sich gut mit den experimentellen Ergebnissen in [108]. Dort wurden die Eigenspannungen in einer ca. 3 mm dicken Probe aus Polycarbonat (einem amorphen Thermoplasten) ermittelt. Diese wurde von 150 °C (also knapp oberhalb des Glasübergangs) ausgehend in Eiswasser abgeschreckt. Daraufhin wies die Probe knapp unter der Oberfläche eine Druckspannung von ca. 21 N/mm² auf, während in der Mitte der Probe eine Druckspannung von 7 N/mm² herrschte.

Eine genauere Untersuchung der durch den Temperaturgradienten verursachten Pro-

bleme würde den Umfang dieser Arbeit sprengen. Stattdessen wird versucht, den Temperaturgradienten durch relativ langsame Temperaturraten klein zu halten. Zudem wird der Temperaturunterschied, der sich aus dem Gradienten ergibt, durch ein möglichst kleines Probenvolumen reduziert.

4.2 Probenmaterial und dessen Herstellung

Das in dieser Arbeit entwickelte Materialmodell wird an die Materialkonstanten eines eng vernetzten Polyurethans angepasst, das relativ einfach durch das Vermischen von zwei Komponenten hergestellt werden kann. Dieses Duromer weist eine relativ einfache und stabile chemische Zusammensetzung auf und wurde in leicht abgewandelter Zusammensetzung bereits in anderen Arbeiten verwendet, [50], [48]. Wie bei den meisten Polyurethanen basiert dessen Herstellung auf der Urethanbildung. Dies ist eine exotherme Additionsreaktion zwischen einer Isocyanatgruppe und einem Hydroxidion, die chemisch folgendermaßen definiert ist:



Das Molekül, an das zwei oder mehr Isocyanatgruppen gebunden sind, wird mit \mathbf{R}_1 bezeichnet. Das Molekül, an das zwei oder mehrere Hydroxidionen gebunden sind, mit \mathbf{R}_2 . Die Anzahl der an die Moleküle gebundenen Reaktionspartner bzw. die Funktionalität entscheidet, ob und welche Vernetzungen das Polyurethan am Ende der abgelaufenen Reaktion aufweist. Dadurch und durch die Größe der Moleküle sowie durch die Möglichkeit, mehrere Molekülarten einzusetzen, ist eine enorme Bandbreite von Polyurethanen mit unterschiedlichen Vernetzungsdichten möglich [11]. Beim verwendeten Polyurethan wird als Isocyanatkomponente ein Gemisch von 4,4'-2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat kurz MDI genutzt, das unter dem Namen Desmodur[®] 1806 von der Firma Covestro vertrieben wird. Aus dem chemischen Namen ergibt sich, dass es sich um zweifunktionale aromatische Isocyanate handelt. Die Zahlenkombinationen geben die Positionen an, an denen die Isocyanatgruppen an die beiden verbundenen Benzolringe gebunden sind. Die verwendete Hydroxidionkomponente ist ein dreifunktionales Polyetherpolyol, das unter dem Namen Baygal[®] K55 von der Firma Bayer vertrieben wird.

Die nachfolgend beschriebene Herstellungsprozedur lehnt sich an die in [11] beschriebene Prozedur an. Beide Komponenten liegen in flüssiger Form vor und werden im passenden stöchiometrischen Verhältnis in der trockenen Stickstoffatmosphäre eines Handschuhkastens in ein Gefäß zusammengeschüttet. Da beide Reaktionspartner sehr affin zu Wasser und anderen fremden Reaktionspartnern sind, ist die trockene Stickstoffatmosphäre notwendig, um unerwünschte Reaktionen, wie z.B. die Bildung zusätzlicher Harnstoffnetzwerke, zu vermeiden. In der industriellen Anwendung wird kaum unter trockener Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Jedoch ist in dieser Arbeit ein ideales Modell-Polymer gewünscht, das chemisch stabil ist und dadurch ein relativ unkompliziertes Materialverhalten zeigt. Zudem vermindert die kontrollierte chemische Randbedingung

die Abweichungen der Materialeigenschaften bei wiederholter Herstellung. Damit die Reaktionspartner zueinander finden bzw. ein möglichst vollständiger Umsatz der Isocyanatgruppen gegeben ist, werden die Komponenten mit einem Magnetprüher vermischt. Um zu vermeiden, dass Stickstoff in das Gemisch eingerührt wird, geschieht dies in der Vakuumschleuse des Handschuhkastens bei einem Druck von ca. 0,2 bar. Dabei führt die exotherme Reaktion zu einer Erwärmung, die nach wenigen Minuten aufgrund des Unterdrucks zu heftiger Blasenbildung im Gemisch führt, welche im weiteren Verlauf sukzessive abnimmt. Nach 30 Minuten ist das Gemisch blasenfrei, wieder abgekühlt und weist eine höhere Viskosität auf als zu Beginn. Der Reaktionspeak ist also überschritten. Nun wird das Gemisch im Handschuhkasten auf eine Glasplatte gegossen, die mit einer Teflonfolie als Trennschicht bedeckt ist. Durch die Oberflächenspannung und die Viskosität bildet sich ein geschlossener Film auf der Glasplatte. Indem Abstandhalter und darauf eine weitere mit Teflonfolie bedeckte Glasplatte aufgesetzt werden, kann die Dicke des Films eingestellt werden. Nach drei Tagen ist die Reaktion weitgehend abgeschlossen, wobei ein Umsatz von 100 % aufgrund des asymptotischen Reaktionsverlaufs nicht erreicht werden kann. Nun liegt ein gelbes Polymer vor, das aufgrund seiner amorphen Struktur durchsichtig ist. Um in den folgenden Versuchen auch bei höheren Temperaturen jegliche Nachvernetzung ausschließen zu können, wird das Polymer für die Dauer von drei Stunden in einem Ofen innerhalb des Handschuhkastens etwas oberhalb der Höchsttemperatur der folgenden Versuche bei 130 °C ausgelagert.

Alle anschließenden Versuche werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um vor allem bei höheren Temperaturen oxidative Effekte zu verhindern. Der Erfolg dieser Maßnahme zeigt sich dadurch, dass am Ende aller Versuche, nach erneuter Erwärmung der Polymerprobe über den Glasübergangsbereich, wieder der Ausgangszustand erreicht werden konnte. Dies gilt auch für Proben, die über ein Jahr ohne besondere Maßnahmen im Labor aufbewahrt wurden. Nach längeren Phasen oberhalb des Glasübergangs neigt die Probenfarbe zu einem dunkleren Orange. Es scheinen also, trotz der Schutzgasatmosphäre, chemische Veränderungen vorzuliegen. Aus den Messergebnissen ist jedoch kein Zusammenhang mit dieser Farbänderung ersichtlich.

4.3 Dilatorische Versuche

Hier wird gezeigt, inwieweit sich die ausführlich dargestellten Grundlagen des isobaren Wärmeausdehnungsverhaltens von Polymeren am untersuchten Polyurethan experimentell bestätigen lassen. Dazu wird das in Abb. 4.1 skizzierte Messgerät zur thermomechanischen Analyse von der Firma Mettler Toledo® (TMA 841^e) genutzt, das nachfolgend traditionsgemäß als „die TMA“ bezeichnet wird. In der TMA liegt die ca. 1–3 mm dicke und möglichst planparallele Polymerprobe auf einer ebenen Auflage aus Quarzglas, in der ein Thermoelement eingelassen ist. Dieses wird mit der bereits beschriebenen Methode justiert, sodass dieses die tatsächliche Proben­temperatur θ_P misst. Auf der Probe liegt eine Saphirscheibe. Durch diese wird die Kraft F_k , durch die der Messfühler aus

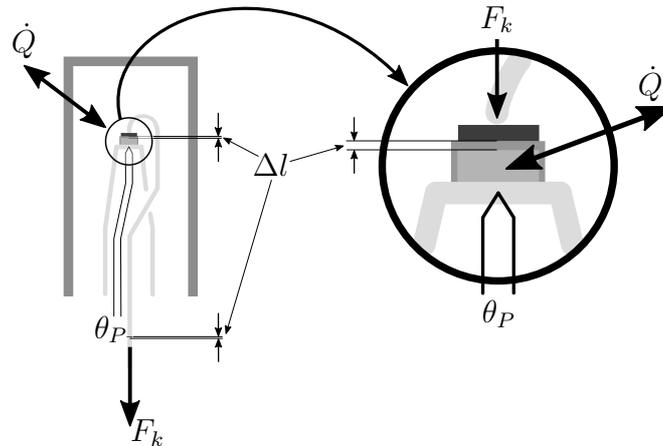


Abbildung 4.1 – Querschnitt der TMA Messzelle mit zwei unterschiedlichen Wärmeausdehnungszuständen. Rechts: Die vergrößerte Darstellung der Situation an der Probe

Quarzglas mit der Saphirscheibe in Kontakt gehalten wird, besser auf die Probe verteilt. Die Form des Messfühlers weist, wie in Abb. 4.1 dargestellt, eine halbkreisförmige Biegung und zwei Knicke auf. Dadurch liegt das untere, aus Metall bestehende Ende dieses Fühlers im Zentrum einer elektrischen Spule, durch die die Kontaktkraft F_k aufgebracht wird. Dieser Aufbau liegt innerhalb einer Temperaturkammer, der per elektrischem Widerstandsdraht oder tiefkaltem gasförmigen Stickstoff Wärme zu- oder abgeführt wird. Die durch die Wärme induzierte Dickenänderung Δl der Probe wird ebenfalls am unteren Ende des Messfühlers gemessen. Da die Wärmeausdehnung der Polymerprobe um zwei Größenordnungen größer ist, als die des Quarzglases und der Saphirscheibe, kann auf eine Blindkurvenmessung verzichtet werden. Aus der gemessenen Dickenänderung Δl , kann die lineare Volumendehnung $\epsilon^v(\theta)$ aufgrund der Definition 3.31 folgendermaßen berechnet werden:

$$\epsilon^v = 3 \frac{l(\theta) - l(\theta_r)}{l(\theta_r)} . \quad (4.2)$$

Aufgrund dieser Definition ist die Volumendehnung bei der Referenztemperatur $\theta_r = 120^\circ\text{C}$ gleich null. Bei der anschließenden Abkühlung nimmt die Volumendehnung negative Werte an. Grundvoraussetzung für die Gültigkeit dieser Definition bzw. Messmethode ist das isotrope Wärmeausdehnungsverhalten des Probenmaterials. Deshalb ergibt sich bei der Messung von glasartigen Polymeren, aufgrund der bereits beschriebenen rapiden Abnahme der Formsteifigkeit oberhalb des Glasübergangsbereichs, ein systematischer Fehler. Die beschriebene Versuchsanordnung entspricht einem uniaxialen Druckversuch. Dies ist durchaus im Sinne der thermomechanischen Analyse, bei der die Auswirkungen größerer Druckkräfte auf das Wärmeausdehnungsverhalten untersucht wird. Bei einer dilatometrischen Untersuchung sollte sich die Probe jedoch völlig ungehindert ausdehnen können. Eine kleine Kontaktkraft ist aber notwendig, um den

Kontakt zwischen Messfühler und Saphirscheibe herzustellen. Bei ausreichender Formsteifigkeit ergeben sich dadurch keine Auswirkungen auf das Messergebnis. Oberhalb des Glasübergangs ist die Formsteifigkeit jedoch so klein, dass selbst bei der kleinstmöglichen Kontaktkraft des Geräts die wärmebedingte Dickenänderung Δl durch Kriechen überlagert wird. Deshalb werden bei wiederholtem Aufheizen auf die Referenztemperatur asymptotisch kleiner werdende Dicken erreicht. Die tatsächliche Ausgangsdicke wird erst durch erneutes jedoch unbelastetes Aufheizen erreicht.

Die Auswirkungen dieses systematischen Fehlers auf die Bestimmung der Wärmeausdehnung ist unter- und oberhalb des Glasübergangs gering. Da das Kriechen während der Abkühlung gegenüber der wärmebedingten Dickenänderung Δl relativ langsam ist, kann der Einfluss auf das Verhältnis $\frac{\Delta l}{\Delta \theta}$ vernachlässigt werden. Dies ist selbst bei moderaten Kühlraten oberhalb des Glasübergangs der Fall. Bei Untersuchungen des Einfrier- bzw. Selbsthemmungsverhaltens im Glasübergangsbereich stößt diese Messmethode aufgrund des systematischen Fehlers an ihre Grenzen. Dort sind die Unterschiede im temperaturabhängigen Dicken- bzw. Volumenverlauf so klein, dass bereits kleinste Verschiebungen der Referenzdicke $l(\theta_r)$ eine quantitative Analyse unmöglich machen. Dazu wäre die von Greiner benutzte Methode notwendig, bei der die Volumenänderung direkt gemessen wird, indem diese per Quecksilber in eine Messkapillare übertragen wird [41]. Die Handhabung von Quecksilber ist jedoch gesundheitsgefährdend. Bei alternativen Übertragungsflüssigkeiten ist fraglich, ob diese die Messkapillare nicht unleserlich benetzen und ob diese nicht ins Probenmaterial diffundieren. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Entwicklung eines derartigen Messgerätes den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, weshalb nur die qualitativ analysierbaren Messwerte aus der handelsüblichen TMA genutzt werden können.

4.3.1 Einfluss der Kühlraten

In Abb. 4.2 ist das Temperaturprogramm mit den unterschiedlichen Kühlraten und der daraus resultierende Verlauf der gemessenen Dickenänderung l dargestellt. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Verschiebungsprinzipien kann angenommen werden, dass sich die Auswirkungen linear mit dem Logarithmus der Kühlrate steigern. Deshalb werden die Kühlraten in kleinen Schritten logarithmisch gesteigert, was zu der Schreibweise mit der Dezimalzahl im Exponenten führt. Es zeigt sich, dass die Regelung der Proben temperatur θ_p der vom Programm vorgegebenen Temperatur θ_{Vor} etwas hinterherhinkt. Die Stufen im Verlauf bei ca. $2 \cdot 10^4$ s und $3 \cdot 10^4$ s sind ebenfalls der Temperaturregelung geschuldet. Deren Auswirkungen sind auch im Verlauf der Dickenänderung l erkennbar. In diesem Verlauf zeigt sich auch der beschriebene systematische Fehler bei den ersten drei Temperaturzyklen. Danach ist die asymptotische Abnahme soweit fortgeschritten, dass sie mit bloßem Augen aus dem Graphen nicht mehr erkennbar ist. Für die vier in Abb. 4.2 markierten Kühlraten sind in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 die aus den Dickenänderungen berechneten Verläufe der Volumendehnung ϵ^v über der Temperatur θ dargestellt. In Abb. 4.3 wird die durch den systematischen Fehler verursachte Verschiebung der Referenzdicke

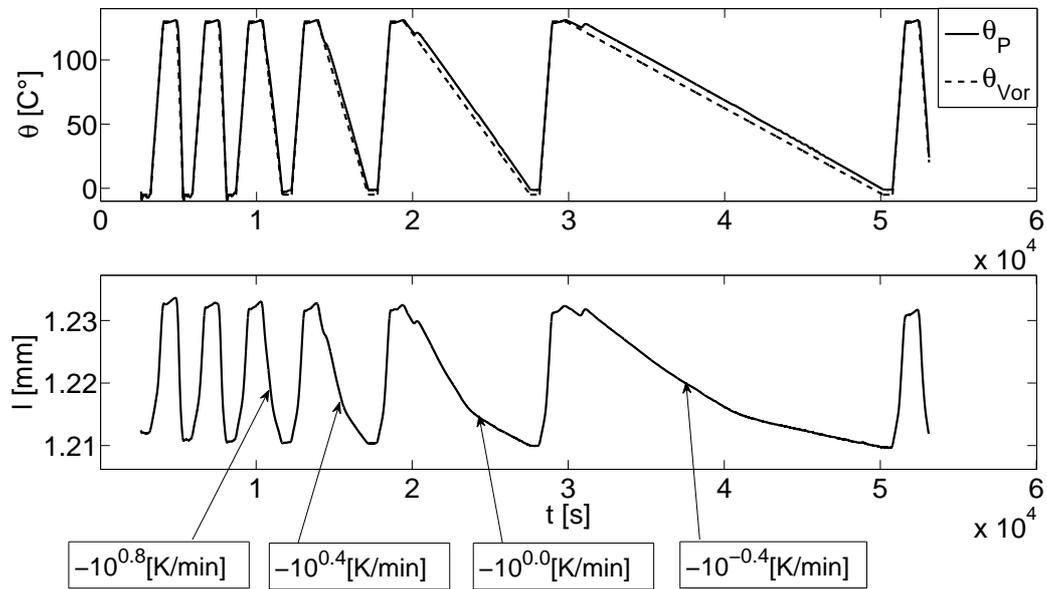


Abbildung 4.2 – Temperaturverlauf und daraus resultierender Dickenverlauf bei unterschiedlichen Abkühlraten.

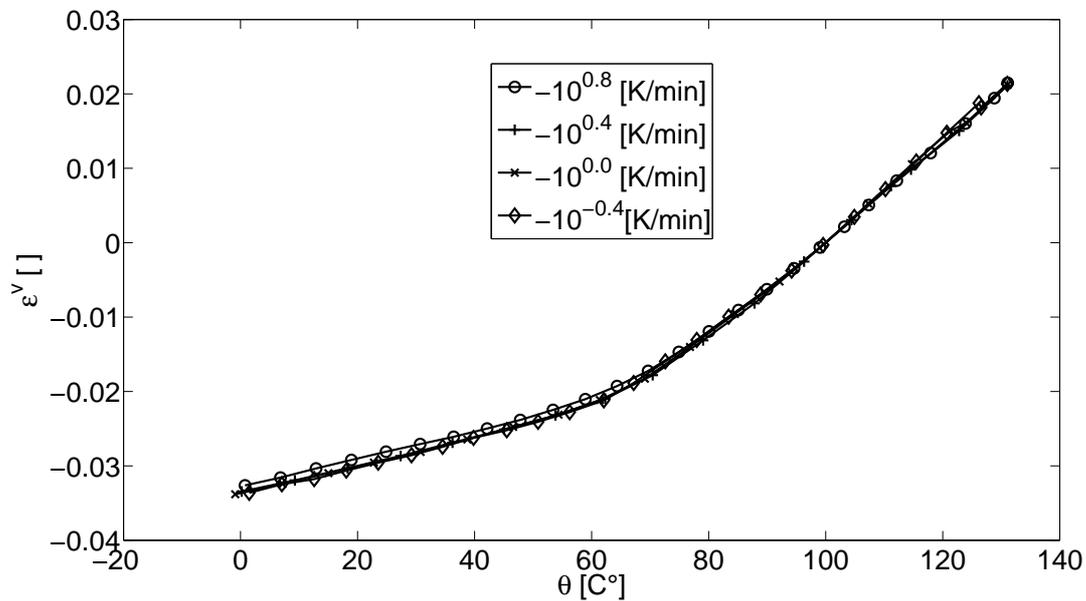


Abbildung 4.3 – Einfluss der unterschiedlichen Abkühlraten auf den temperaturabhängigen Verlauf der Volumendehnung ϵ^v .

$l(100\text{ }^\circ\text{C})$ durch eine Neujustierung beim jeweiligen Abkühlvorgang berücksichtigt. Das Kriechen in Dickenrichtung der Probe wirkt jedoch im Abkühlvorgang auch unterhalb der Referenztemperatur bis zum Erreichen des Glasübergangs. Das führt dazu, dass die Verläufe der drei langsameren Kühlraten nahezu deckungsgleich sind. Dies entspricht nicht der Theorie des freien Volumens bzw. den in der Literatur dargestellten Ergebnissen [41], die an ähnlichen Materialien ermittelt wurden. Die genaue Betrachtung der Dehnungsverläufe zeigt, dass diese nur im Bereich der Referenztemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ parallel verlaufen und sich ober- und unterhalb wieder verästeln. Diese systematischen Abweichungen sind, wie bereits beschrieben, für die Bestimmung der Wärmeausdehnung vernachlässigbar klein. Deshalb ist die Analyse dieser Abweichungen, die notwendig wäre, um doch noch sinnvolle Differenzen zwischen den Verläufen zu erreichen, sehr schwierig. Der Versuch, den systematischen Fehler durch eine noch kleineren Kontaktkraft F_k zu reduzieren, scheitert an der Unterschreitung des Auflösungsbereichs der Kraftregelung. Eine Unterschreitung des hier gewählten Werts von $0,02\text{ N}$ (bei 5 mm Saphirscheibendurchmesser) führt zu nicht handhabbaren Schwankungen, woraus auch ein temporäres Abheben des Messfühlers resultiert. Für eine großflächigere Verteilung der Kontaktkraft durch einen größeren Saphirscheibendurchmesser, müssten auch die Abmaße der Probe senkrecht zur Dickenrichtung vergrößert werden. Dadurch würde sich aber der Einfluss des Temperaturgradienten verstärken. Ohnehin zeigen sich bei den hier notwendigen Ansprüchen an die Genauigkeit auch die Grenzen der Temperaturjustierung. So können die systematischen Verzögerungen im Abkühlvorgang auch aus kleinsten Abweichungen der Justierung herrühren, obwohl diese für die unterschiedlichen Kühlraten durchgeführt wurde.

Die Auswirkung des systematischen Fehlers zeigt sich auch in Abb. 4.4. Die darin dargestellten Verläufe der Volumendehnung ϵ^v basieren alle auf der Referenzdicke des ersten markierten Abkühlvorgangs, wodurch sich eine Verfälschung ergibt. Daher zeigen die Verläufe scheinbar eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit dem erwarteten Verhalten. Die Ursache hierfür ergibt sich wieder aus der genauen Betrachtung der Dehnungsverläufe im Bereich der Referenztemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$. Durch die verfahrenstechnisch bedingte Herangehensweise werden die langsameren Verläufe zu kleineren relativen Dehnungen hin separiert. Dadurch überschneiden sich die Verläufe nicht mehr, zudem bildet sich die fälschlich richtige Differenz unterhalb des Glasübergangsbereichs aus. Ein weiteres Indiz dafür, dass diese Darstellung nur scheinbar richtig ist, zeigt sich im Bereich des Glasübergangs. Dort weist der Dehnungsverlauf der schnellsten Kühlrate den größten Radius bzw. den breitesten Glasübergang auf, was der ausführlich dargestellten und mehrfach bewiesenen Theorie widerspricht [41], [54].

An dieser Stelle sei auch darauf hingewiesen, dass die beim Wiederaufheizen gemessenen Volumendehnungsverläufe die Verläufe der Abkühlvorgänge mehrmals schneiden. Dies ist auf die Grenzen der Temperaturjustierung zurückzuführen. Deshalb ist es nicht möglich, die im rechten Graphen von Abb. 3.5 dargestellten Verläufe des Wiederaufheizprozesses zu reproduzieren. Untersuchungen zum Memory-Effekt und Asymmetrie (siehe Abb. 3.7) scheitern aus dem gleichen Grund.

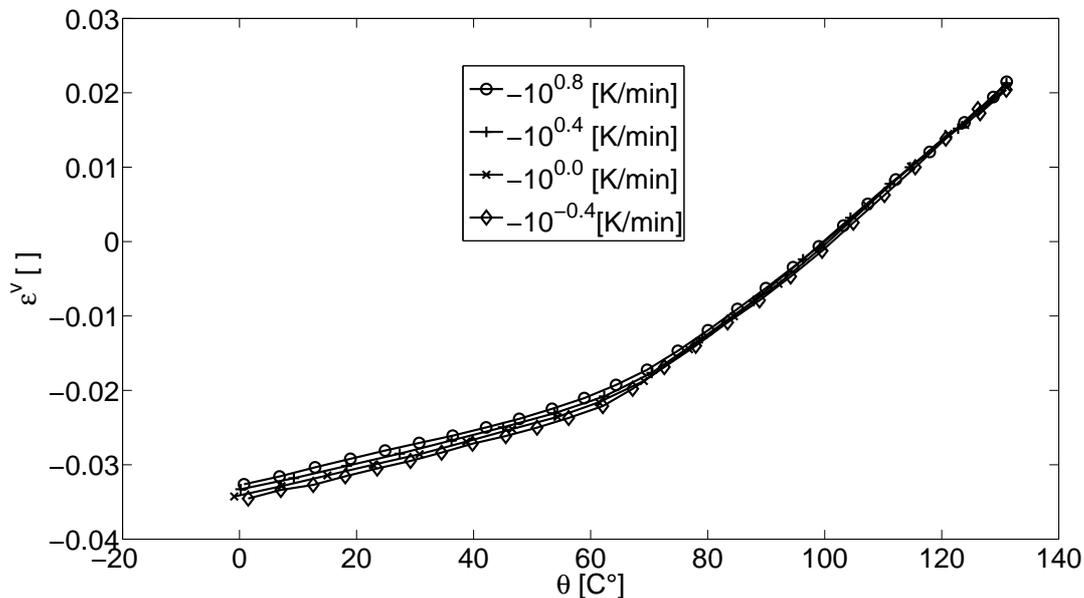


Abbildung 4.4 – Einfluss der unterschiedlichen Abkühlraten auf den temperaturabhängigen Verlauf der Volumendehnung ϵ^v . Hier jedoch mit veränderter Referenzdicke $l(100^\circ\text{C})$, nähere Erläuterung siehe Text.

4.3.2 Einfluss der Alterung

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens bzw. der isothermen Volumenrelaxation unterhalb des Glasübergangsbereichs wurden Temperaturprogramme nach dem in Abb. 4.5 dargestellten Schema benutzt. Dabei folgen auf die Abkühlphasen zweieinhalb Stunden lange isotherme Phasen. Beim anschließenden Wiederaufheizen wird der Alterungszustand gelöscht, worauf nach einer neuerlichen Abkühlung der Einfluss bei einem anderen isothermen Niveau untersucht werden kann. Die relativ kurze Messdauer von zweieinhalb Stunden ergibt sich daraus, dass der asymptotische Verlauf der isothermen Dickenrelaxation nach dieser Zeit bereits im Auflösungsbereich der Messmethode liegt. Dabei ist nicht die Auflösung des Längensensors der limitierende Faktor, vielmehr wird das Messrauschen durch minimale Gebäudeschwingungen verursacht, die auf das Messgerät übertragen werden. Das Messgerät ist zwar durch aufblasbare Gummipuffer vom Laborboden entkoppelt, diese Entkopplung ist aber nur bei hochfrequenten Erschütterungen wirksam. Für die niederfrequenten Erschütterungen, die das Hauptproblem darstellen wäre eine wesentlich aufwändigere Konstruktion notwendig. Da zu diesem Effekt noch die vorher beschriebenen Probleme hinzukommen, kann von den ermittelten Ergebnissen nur eine grobe qualitative Aussage erwartet werden.

Im Detail wurden drei Temperaturniveaus (55°C , 45°C und 35°C) untersucht. Diese liegen unterhalb des Glasübergangsbereichs, der bei den gewählten Kühlraten nach

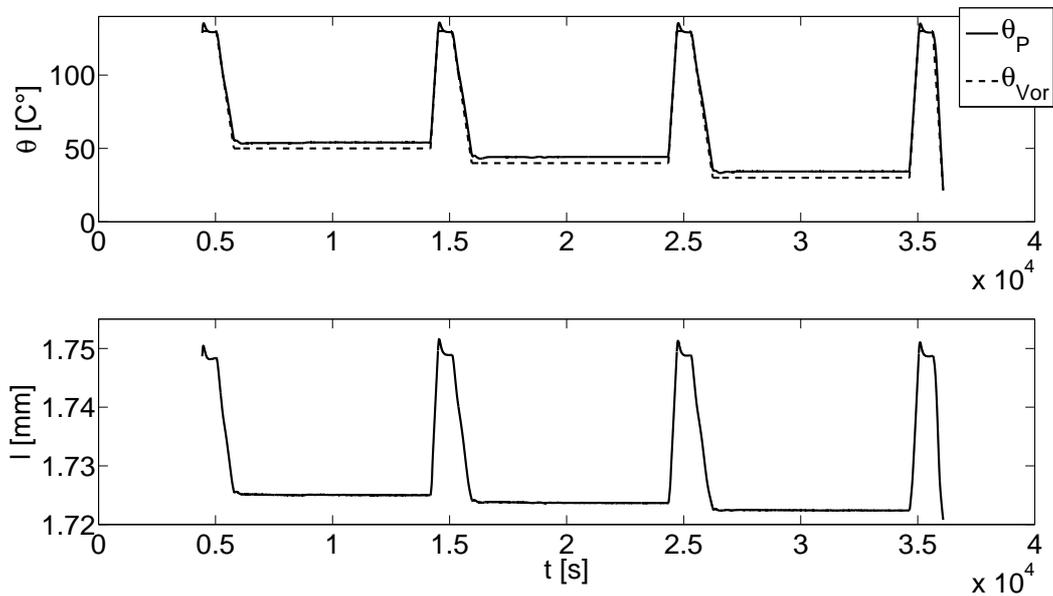


Abbildung 4.5 – Oben: Temperaturprogramm zur Untersuchung des Alterungseinflusses mit zweieinhalb Stunden langen und unterschiedlich hohen isothermen Phasen. Unten: Dazugehöriger Dickenverlauf der Probe.

Abb. 4.3 zwischen $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt. Da die Theorie des freien Volumens voraussetzt, dass durch schnellere Kühlraten mehr Alterungspotential erzeugt wird, werden die drei isothermen Niveaus einmal mit einer Kühlrate von $10^{1,2}\text{ K/min}$ und einmal mit einer Kühlrate von $10^{0,8}\text{ K/min}$ angefahren. Die daraus resultierenden Relaxationsverläufe der Volumendehnung ϵ^v sind in Abb. 4.6 je nach vorgehender Kühlrate getrennt in zwei Graphen dargestellt. Dazu wird die Volumendehnung wieder nach der Definition (4.2) berechnet, wobei die Referenzdicke $l(100\text{ }^{\circ}\text{C})$ bei jeder Abkühlung neu justiert wird. Wie bei Greiner [41] (siehe auch Abb. 3.6), wurde eine logarithmische Zeitachse gewählt. Um die Relaxation in den Dehnungsverläufen hervorzuheben, sind die Anfangszeitspannen, die die Regelung nach der Abkühlung zum Einschwingen auf das isotherme Temperaturniveau benötigt, nicht dargestellt. Zum Vergleich der Relaxationsgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Verläufen wurde an jeden Verlauf eine strichliert dargestellte lineare (auf die logarithmische Zeitachse bezogen) Ausgleichsgerade angepasst, deren Steigung im Graphen notiert ist. Dabei zeigt sich, dass alle Steigungen im gleichen Größenbereich liegen. Jedoch scheinen die im rechten Graphen der Abb. 4.6 dargestellten Verläufe bei $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vergleich zu den anderen vier dargestellten Verläufen nach unten verschoben zu sein. Bezieht man diese Verschiebung in die Interpretation der Ergebnisse mit ein, so sind zwei Tendenzen erkennbar, die sich mit der bisherigen Interpretation der Theorie des freien Volumens decken und die zu Greiners Messungen, die in Abb. 3.6 dargestellt sind, passen. Zum einen liegt nach der schnelleren Kühlrate

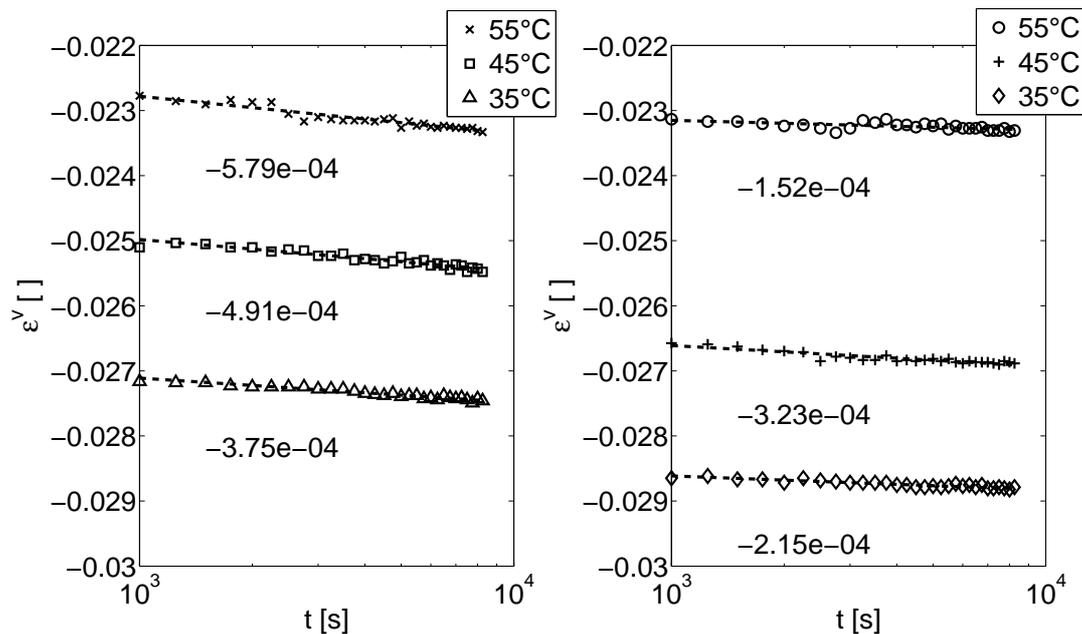


Abbildung 4.6 – Logarithmische Darstellung der isotherme Volumenrelaxation. Links: Nach einer Kühlrate von $10^{1,2}$ K/min. Rechts: Nach einer Kühlrate von $10^{0,8}$ K/min.

ein höheres Ausgangsniveau an freiem Volumen vor, woraus die betragsmäßig größere Steigung bzw. die schnellere Relaxation resultiert. Des weiteren zeigt sich eine minimale Abnahme der Steigungen bei niedrigeren Temperaturniveaus. Dies kann durch nochmalige Betrachtung des rechten Graphen in Abb. 3.5 erklärt werden. So kann das spezifische Volumen v beim Abkühlen unterhalb des Glasübergangsbereichs schneller abnehmen als das spezifische Kristallvolumen v_k . Dadurch kann das freie Volumen v_f auch unterhalb des Glasübergangsbereichs schon während der Abkühlung abnehmen und nicht erst bei der nachfolgenden isothermen Relaxation.

Es ist aber auch möglich, dass sich die Steigungen der unterschiedlichen Temperaturniveaus nach längeren Alterungszeiten, wie bei Greiners Messungen, aneinander annähern. Wie in diesem Unterkapitel bereits erwähnt, ist die Versuchszeit der TMA durch die Störeinflüsse und der daraus resultierenden reduzierten Auflösung begrenzt, weshalb dies nicht näher untersucht werden kann.

Eine andere Erklärung des Unterschieds zwischen den Steigungen motiviert sich wieder über den Einfluss der Messmethode hinsichtlich uniaxialen Druck. Wie die Abb. 4.5 zeigt, wurde die Untersuchung des niedrigsten Temperaturniveaus am Ende des Versuchszyklus durchgeführt. So könnte die asymptotische Komprimierung der Dicke während des mehrmaligen Aufheizens und Abkühlens eine Anisotropie im Relaxationsverhalten hervorrufen. Ein Indiz dafür sind die in Abb. 4.3 dargestellten, annähernd deckungsgleichen Verläufe des Kühlratenversuchs, die sich ebenfalls nach mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen ergeben. Durch eine umgekehrte Abfolge der Kühlraten und

isothermen Phasen könnten weitere Indizien für diese Erklärung gewonnen werden. Für eine vollständige Klärung der Zusammenhänge wäre aber die Verwendung des bereits beschriebenen Quecksilber-Dilatometers, wie es Greiner nutzte [41], unumgänglich.

4.4 Kalorische Versuche

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse zeigen in Übereinstimmung mit der Literatur [99], dass auch das Wärmespeichervermögen amorpher Polymere viskoelastisch ist und dass dieses auch von der aktuellen materiellen Struktur abhängt. Dies bestätigt sich zudem dadurch, dass die erweiterte Auswertung der Ergebnisse zu den in Abb. 3.10 vermuteten Entropie-Temperatur-Verläufen führt. Zuvor wird jedoch auf die kalorische Messmethode und dabei zu beachtende Details eingegangen.

4.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Messung des Wärmespeichervermögens bzw. der Wärmemenge, die eine Materialprobe bei definierten Randbedingungen aufnimmt, wurde in dieser Arbeit ein Dynamisches Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter (kurz DWDK) vom Typ 204 F1 Phoenix[®] der Firma Netzsch verwendet. Der Vollständigkeit halber sei die zweite Bauart, das Dynamische Leistungs-Differenz-Kalorimeter genannt, Näheres dazu kann in [46] nachgelesen werden. Nachfolgend wird ausschließlich das DWDK behandelt, das hier aufgrund der englischen Bezeichnung „differential scanning calorimeter“ traditionsgemäß als „die DSC“ bezeichnet wird. Wie in Abb. 4.7 dargestellt, besteht die DSC aus einer kleinen zylindrischen Thermokammer bzw. Messzelle, die nicht druckdicht ist. In dieser sind zwei möglichst

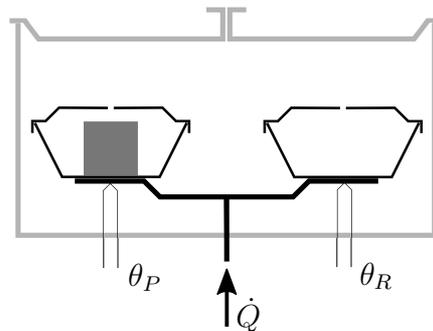


Abbildung 4.7 – Querschnitt der DSC-Messzelle, links Proben Tiegel, rechts Referenztiegel

gleich schwere Tiegel symmetrisch zur Zylinderachse auf einer kreisförmigen Metallplatte platziert. Einer der beiden Tiegel enthält die Materialprobe, der andere Tiegel bleibt leer und dient als Referenz. Beide Tiegel sind mit einem gelochten Deckel verschlossen, dadurch können Wärmestrahlungseinflüsse minimiert werden. Trotzdem liegt in beiden Tiegeln der gleiche konstante Druck wie in der Messzelle an, weshalb jegliche Zustandsänderung unter isobaren Bedingungen abläuft. Die kreisförmige Metallplatte geht in der

Mitte der Messzelle in einen Stiel über, der nach unten hin über die Messzelle hinausragt. Das Ende des Stiels kann durch einen elektrischen Widerstand beheizt oder durch tiefkalten, gasförmigen Stickstoff gekühlt werden. Die Messzelle selber wird nach der gleichen Methode temperiert. Der Wärmewiderstand der Stickstoffatmosphäre zwischen Messzelle und Tiegel ist jedoch so groß, dass die Tiegeloberflächen die nicht in Kontakt mit der Metallplatte stehen, als adiabate Systemgrenzen behandelt werden. Der Wärmestrom zu den Tiegeln findet also fast ausschließlich über die Metallplatte statt. Wie in [46] beschrieben können beide Tiegel als thermodynamisch abgeschlossene Systeme betrachtet werden, für die jeweils die Energiebilanz aufgestellt werden kann. Um die isobare Zustandsänderung zu berücksichtigen, wird die Rate der inneren Energie in der Ausgangsform (2.84) der lokalen Energiebilanz durch die Enthalpie per Legendre-Transformation substituiert. Dies führt zu folgender Form der lokalen Energiebilanz:

$$\rho_R \dot{h} = -\dot{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{E} - \text{Div} \dot{\mathbf{q}}_R + \rho_R \dot{r} . \quad (4.3)$$

Eventuelle innerhalb der Probe auftretende Verspannungen werden üblicherweise vernachlässigt. Diese Annahme und die isobaren Randbedingung lassen den ersten Term auf der rechten Seite zu null werden. Der letzte Term auf der rechten Seite kann aufgrund der minimierten Wärmestrahlungseinflüsse ebenfalls gestrichen werden. Durch Integration der Gleichung und Anwendung des gaußschen Divergenztheorems ergibt sich ein skalarer Ausdruck für die Wärme, die über die Kontaktfläche zu- und abfließt. Der Volumenzuwachs durch die Wärmeausdehnung ist relativ klein, weshalb bei dieser Betrachtung nicht zwischen Referenz- und Momentankonfiguration unterschieden wird. Gleiches wird für die Kontaktfläche angenommen, jedoch kann sich diese aufgrund der wärmeleitungsbedingten Verspannungen in der Probe erheblich verändern. Dieser Effekt ist Inhalt aktueller Forschungen [96]. Nach Stand der Technik wird durch möglichst moderate Temperaturraten versucht, der Annahme der gleichbleibenden Kontaktfläche gerecht zu werden. Dadurch ergibt sich für den Proben- und Referenztiegel folgende Form der Energiebilanz:

$$\begin{aligned} m_{\text{Pro}} \dot{h}_{\text{Pro}} + m_{\text{ProTie}} \dot{h}_{\text{ProTie}} &= -\dot{q}_{\text{ProTie+Pro}} A_{\text{Kon}}, \\ m_{\text{RefTie}} \dot{h}_{\text{RefTie}} &= -\dot{q}_{\text{RefTie}} A_{\text{Kon}} , \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei die Unterscheidung zwischen Probe, Probentiegel und Referenztiegel durch die tiefgestellten Bezeichnungen $_{\text{Pro}}$, $_{\text{ProTie}}$ und $_{\text{RefTie}}$ getroffen wird und A_{Kon} die Kontaktfläche zwischen Tiegel und Platte kennzeichnet. Für beide Tiegel kann folgende Wärmeleitungsgleichung nach Fourier angesetzt werden:

$$\begin{aligned} -\dot{q}_{\text{ProTie+Pro}} &= \lambda \frac{\theta_{\text{Stiel}} - \theta_{\text{ProTie+Pro}}}{l_{\text{Char}}}, \\ -\dot{q}_{\text{RefTie}} &= \lambda \frac{\theta_{\text{Stiel}} - \theta_{\text{RefTie}}}{l_{\text{Char}}} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Brüche auf der rechten Seite stellen die vereinfachten Temperaturgradienten über die charakteristische Länge l_{Char} zwischen Plattenstiel und jeweiliger Kontaktfläche dar. Stellvertretend für die Temperaturen $\theta_{ProTie+Pro}$ und θ_{RefTie} werden, wie in Abb. 4.7 dargestellt, die Temperaturen an den Kontaktflächen über Thermolemente gemessen, die ebenfalls mit der bereits beschriebenen Methode justiert wurden. Anders als bei der TMA unterscheidet die Messsoftware der DSC nicht zwischen Aufheizen, Abkühlen und isothermem Halten. Deshalb können nur Aufheizvorgänge ausgewertet werden, deren Heizraten im Bereich der zur Justierung angewandten Heizrate liegt. Um die Wärme- bzw. Enthalpierre zu bestimmen, werden die in (4.5) definierten Wärmeleitungsgleichungen in die modifizierten Energiebilanzen von (4.4) eingesetzt und daraus die namensgebende Differenz gebildet, woraus sich folgender Zusammenhang ergibt:

$$\dot{h}_{Pro} = \frac{1}{m_{Pro}} \left(m_{RefTie} \dot{h}_{RefTie} - m_{ProTie} \dot{h}_{ProTie} + \frac{\lambda A_{Kon}}{l_{Char}} (\theta_{RefTie} - \theta_{ProTie+Pro}) \right) . \quad (4.6)$$

Da die Massen beider Tiegel nicht exakt gleich sind, wird die erste Differenz in der Klammer auf der rechten Seite der Gleichung nicht gleich null. Zudem ist die Anordnung nicht exakt symmetrisch und die Kontaktflächen beider Tiegel sind nicht exakt gleich groß. Deshalb stellt die Annahme des gleichen Vorfaktors vor der Temperaturdifferenz eine Vereinfachung dar. Aus diesen Abweichungen ergibt sich die sogenannte Nulllinie, die den Verlauf der Enthalpierre $\dot{H}_0(t)$ bei einer Messung mit leerem Probeniegel darstellt. Um die exakte Rate der Enthalpie zu bestimmen, die in die Probe fließt, ist neben der Nulllinienmessung noch eine weitere Messung notwendig. Diese wird mit einem Referenzprobenmaterial durchgeführt, dessen exakter Enthalpierreverlauf $\dot{H}_{RefProExa}(t)$ bei gegebener Temperaturrate bekannt ist. Als Referenzprobenmaterial wird gerne Saphir verwendet, da dieses aufgrund seiner stabilen kristallinen Struktur auch nach Jahren wiederholbare Messergebnisse liefert. Zudem zeigt Saphir im verwendeten Temperaturbereich weder chemische noch viskose Effekte, weshalb dessen exakte Enthalpierre $\dot{H}_{RefProExa}(t)$ bei gegebener Temperatur und Temperaturrate aus Literaturwerten berechnet werden kann. Die Masse der Referenzprobe wird so gewählt, dass der gemessene Referenzenthalpierre-Temperatur-Verlauf $\dot{H}_{RefPro}(t)$ im Größenbereich des gemessenen Verlaufs der Probe $\dot{H}_{Pro}(t)$ liegt. Bei allen drei Messungen bleiben die Positionen der beiden Tiegel auf der Platte und damit die beiden Wärmeleitungspfade unverändert. Unter allen getroffenen Vereinfachungen und Näherungen lässt sich der tatsächliche Verlauf der spezifischen Probenenthalpierre $\dot{h}_{Pro}(t)$ nach folgender Gleichung errechnen:

$$\dot{h}_{Pro}(t) = \frac{1}{m_{Pro}} \frac{\dot{H}_{RefProExa}(t)}{\dot{H}_{RefPro}(t) - \dot{H}_0(t)} \left(\dot{H}_{Pro}(t) - \dot{H}_0(t) \right) . \quad (4.7)$$

Neben dieser Auswertemethode, die in dieser Arbeit verwendet wird, gibt es noch andere Methoden, die z.B. in [46] beschrieben sind. Aufgrund der isobaren Randbedingungen im Experiment ergibt sich aus dem Quotienten der Enthalpierre und der Temperatur

die spezifische isobare Wärmespeicherkapazität c_p :

$$c_p = \left. \frac{\dot{h}_{\text{Pro}}}{\dot{\theta}} \right|_{\dot{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}=\text{const.}} . \quad (4.8)$$

Die später dargestellten raten- und alterungsabhängigen Verläufe der gemessenen Enthalpieraten zeigen, dass die spezifische isobare Wärmespeicherkapazität c_p bei viskoelastischem Materialverhalten nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den inneren Variablen abhängt. Diese Abhängigkeit zeigt auch die Erweiterung der in 4.3 definierten Energiebilanz mit der charakteristischen Funktion der Enthalpie:

$$\rho_R \left(\frac{\partial h}{\partial s} \dot{s} + \frac{\partial h}{\partial \mathbf{E}_{\text{in}_k}} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_k} + \frac{\partial h}{\partial \theta_{\text{in}_k}} \dot{\theta}_{\text{in}_k} - \dot{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}} \cdot \frac{\partial h}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}} \right) = -\dot{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{E} - \text{Div} \dot{\mathbf{q}}_R + \rho_R \dot{r} . \quad (4.9)$$

Darin heben sich der letzte Term der linken Seite und der erste Term der rechten Seite auf, da nach der in 2.110 definierten charakteristischen Funktion der Enthalpie gilt:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial \tilde{\mathbf{T}}_{\mathbf{R}}} \right)_{s, \mathbf{E}_{\text{in}_k}, \theta_{\text{in}_k}} = \frac{1}{\rho_R} \mathbf{E} . \quad (4.10)$$

Da die verbleibenden Terme auf der linken Seite in Gleichung 4.9 vom Spannungszustand abhängen, gilt dies auch für die eingebrachte Wärmemenge auf der rechten Seite. Deshalb hängt auch die spezifische isobare Wärmespeicherkapazität c_p von dem Spannungszustand ab, bei dem sie bestimmt wird. Zum einen begründet sich dies durch die isotrope, thermoelastische Kopplung zwischen dem Druck und der Temperatur, zum anderen durch die bereits beschriebene entropieelastische Kopplung zwischen dem isochoren Spannungstensor und der Entropie. Der isochore Anteil der entropieelastischen Kopplung kann durch strikte Einhaltung der isobaren Randbedingungen ausgeschlossen werden. Dabei ist aber zu beachten, dass sich ein homogener und isotroper dreidimensionaler Spannungszustand nur dann ergibt, wenn die Materialeigenschaften in der Probe homogen verteilt sind und wenn isotroper Druck an der Probenoberfläche anliegt. Bei der Erwärmung der Probe können sich jedoch innere und äußere Behinderungen der Verformung ergeben, die den Spannungszustand beeinflussen. Ein Beispiel für die inneren Behinderungen sind die bereits beschriebenen durch Temperaturgradienten verursachten Eigenspannungen in der Probe. Diese können aber bei moderaten Heizraten vernachlässigt werden. Äußere Behinderungen ergeben sich z.B. durch Proben, die am Tiegelboden oder gar an den Tiegelwänden anhaften. Dadurch können sich relativ große Störungen ergeben, wie in [63] untersucht wurde. Dann kann nicht mehr von einer isobaren Zustandsänderung ausgegangen werden, weshalb dann die DSC-Messung einen Wert bestimmt, der zwischen der isobaren und isochoren Wärmespeicherkapazität c_p und c_v liegt. Dazu sei bemerkt, dass Haupt [45] bei der Wärmespeicherkapazität von Festkörpern zwischen konstanter Deformation und Spannung unterscheidet, wodurch der tensorielle Charakter der Problemstellung besser berücksichtigt wird. Würden bei den

DSC-Messungen chemische Reaktionen und echte Phasenübergänge auftreten, so wären diese ebenso im Verlauf der Enthalpierate anhand von Peaks erkennbar. Die nachfolgenden Messergebnisse zeigen, dass dies nicht der Fall ist. Dadurch ist die bereits erwähnte Vernachlässigung der chemischen Einflüsse auf die thermodynamischen Potentiale berechtigt. Aufgrund der Definition der Wärmeflussrichtung in der Energiebilanz ist klar, dass ein Anwachsen der Enthalpierate mit Wärmezufuhr gleichzusetzen ist. Endotherme Reaktionen, bzw. Reaktionen, denen Energie bzw. Wärme zugeführt werden muss, führen also zu positiven Peaks der Enthalpierate. Bei Plots von DSC-Ergebnissen ist die umgekehrte Definition der Wärmeflussrichtung ebenso gebräuchlich. Um beide Darstellungsweisen zu unterscheiden, hat sich in den Plots die Kennzeichnung der exothermen Richtung etabliert. Nachfolgend wird die erste Darstellungsweise gewählt, weshalb die negative Richtung als die exotherme gekennzeichnet ist.

4.4.2 Einfluss der Kühlraten

Die Abhängigkeit der Enthalpierate von der Kühlrate könnte theoretisch direkt aus dem Abkühlvorgang ermittelt werden. Dazu müsste aber die Differenz zwischen der Proben-temperatur und dem Thermoelement für jeden Abkühlvorgang justiert werden. Zudem unterscheiden sich die temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpieraten, da schnellere Kühlraten mehr Kühlleistung erfordern. Deshalb können die Enthalpieraten nicht direkt, sondern erst nach einer Zeitintegration verglichen werden. Wesentlich effizienter ist die Ermittlung der Ergebnisse, indem nach der jeweiligen Abkühlphase und einer kurzen isothermen Stabilisierungsphase direkt wieder aufgeheizt wird, wobei die Heizrate unabhängig von der vorherigen Kühlrate immer die gleiche ist. Ein entsprechendes Temperaturprogramm ist in Abb. 4.8 im oberen Graphen dargestellt. Die untersuchte Temperaturspanne wird dabei so gewählt, dass sich der geregelte Wärmestrom beim Aufheizen vor dem Erreichen des Glasübergangsbereichs einschwingt. Im unteren Graph der Abb. 4.8 sind die Enthalpieraten der nachfolgenden Heizphasen über die Temperatur dargestellt. Es zeigt sich, dass der Peak des Enthalpieratenverlaufs umso ausgeprägter ist, je langsamer die Rate der vorhergehende Abkühlphase war. Dies lässt sich wieder durch den ratenabhängigen Selbsthemmungseffekt erklären. Bei langsameren Abkühlraten bleibt mehr Zeit, wodurch der Selbsthemmungsprozess weniger abrupt in Gang kommt, weshalb weniger thermodynamisches Nichtgleichgewicht gespeichert wird. Deshalb ist beim anschließenden Wiederaufheizen mehr Energie (= größerer Peak im Verlauf der Enthalpierate) erforderlich, um das Niveau oberhalb des Glasübergangs zu erreichen.

4.4.3 Einfluss der Alterung

Die Strategie der Alterungsuntersuchung mit der DSC ist ebenfalls dadurch geprägt, dass diese nicht die aktuelle Enthalpie misst, sondern deren Rate. Da die Enthalpierate während der isothermen Relaxation so klein ausfällt, dass sie kaum messbar ist, verbleibt wieder nur die Möglichkeit, das veränderte Verhalten während des anschlie-

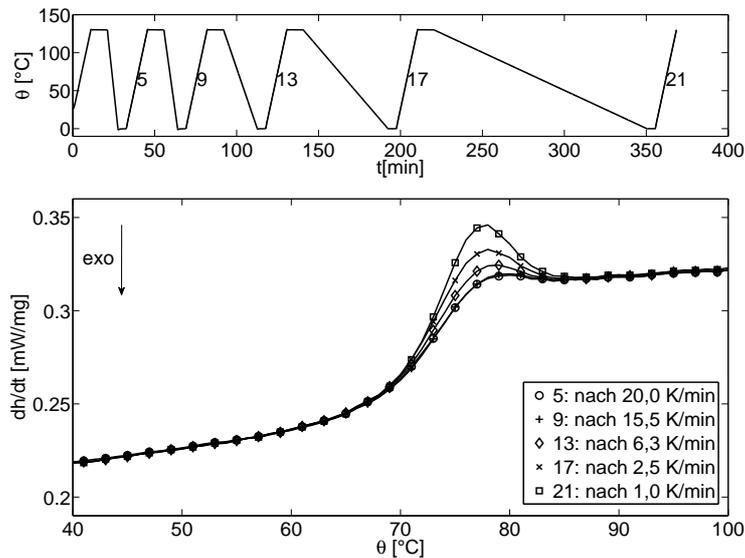


Abbildung 4.8 – Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten auf das Wärmespeichervermögen. Oben: Das Temperaturprogramm. Unten: Die temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpieraten der an die jeweiligen Abkühlphasen anschließenden Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10K/min.

ßenden Wiederaufheizens zu betrachten. Deshalb kann der Alterungszustand mit der DSC nicht fortlaufend ermittelt werden, sondern nur zu den gewählten Zeitpunkten des Wiederaufheizens. Bei dem im oberen Graphen der Abb. 4.9 dargestellten Temperaturprogramm sind die isothermen Phasen zwei Stunden lang. Da auch hier dem Wärmestrom beim Aufheizen ausreichend Zeit zum Einschwingen gegeben werden muss, wird die Probe nach der isothermen Phase abgekühlt. Die im unteren Graphen der Abb. 4.9 dargestellten Enthalpieratenverläufe der Aufheizvorgänge ähneln denen der Kühlratenuntersuchung. Hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Alterung von der Höhe des isothermen Niveaus. Je näher dieses am Glasübergangsbereich liegt, desto ausgeprägter fällt der Peak im Glasübergangsbereich beim anschließenden Aufheizen aus. Bei höheren Temperaturniveaus wird also das beim Abkühlen im Glasübergangsbereich aufgebaute Nichtgleichgewicht schneller abgebaut als bei niedrigeren.

Den Einfluss der unterschiedlichen isothermen Niveaus zeigt auch der Vergleich der Enthalpieratenverläufe aus der Alterungsuntersuchung in Abb. 4.9 mit denen der Kühlratenuntersuchung in Abb. 4.8. Während bei der Kühlratenuntersuchung alle fünf Verläufe bis ca. 70°C nahezu deckungsgleich sind, verlassen die Verläufe der Alterungsuntersuchung bei weit tieferen Temperaturen den ungealterten Verlauf. Dabei zeigt die detaillierte Darstellung in Abb. 4.10, dass die Alterung bei tiefen Temperaturen (35°C und 40°C) ein sehr frühes Abweichen der Verläufe nach oben hin verursacht, wobei die Verläufe bei ca. 75°C wieder in den ungealterten Verlauf einbiegen. Bei hohen Tempe-

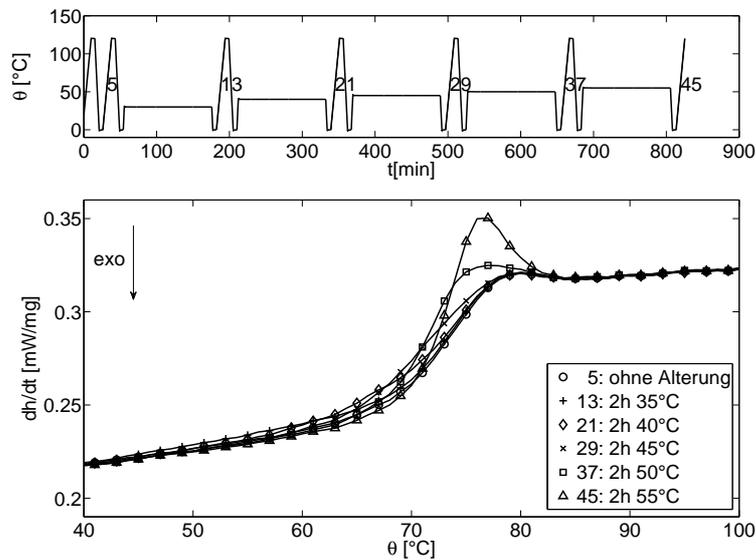


Abbildung 4.9 – Einfluss unterschiedlicher Alterungstemperaturen auf das Wärmespeichervermögen. Oben: Das Temperaturprogramm. Unten: Die temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpienraten, der an die jeweiligen Alterungsphasen anschließenden Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10 K/min.

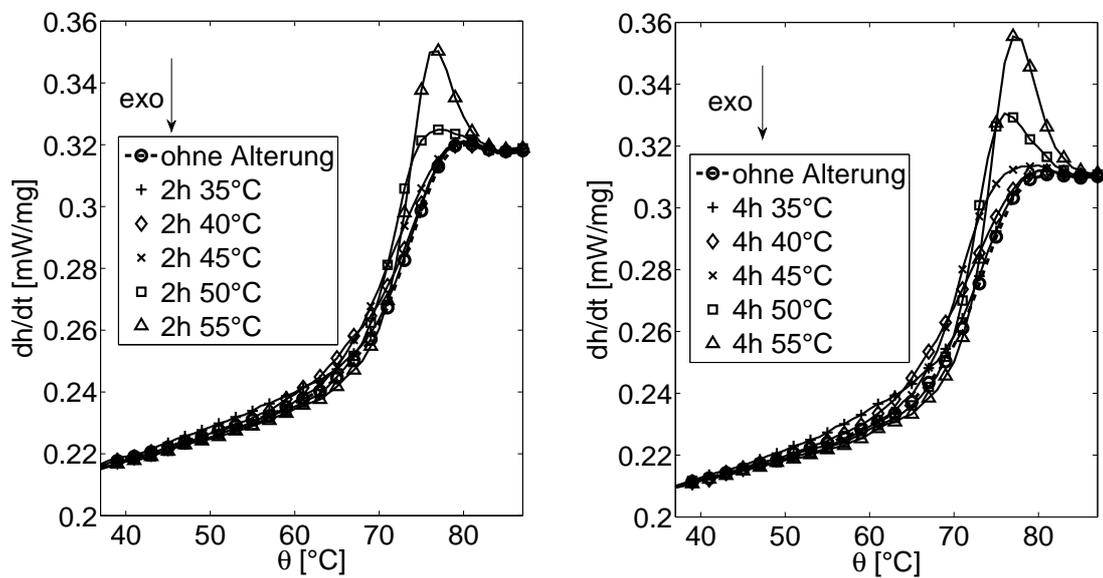


Abbildung 4.10 – Detail der temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpienraten aus Abb. 4.8 in den Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10 K/min. Links: Nach zweistündigen Alterungsphasen. Rechts: Nach vierstündigen Alterungsphasen.

raturen (50 °C und 55 °C) wiederum führt die Alterung dazu, dass die jeweiligen Verläufe bei niedrigen Temperaturen deckungsgleich mit dem ungealterten Verlauf sind. Bei weiter ansteigenden Temperaturen weichen die Verläufe dann aber nach unten ab, um den ungealterten Verlauf im Bereich zwischen 70 °C und 75 °C zu kreuzen und nach Durchschreitung eines Peaks wieder in den ungealterten Verlauf einzubiegen. Die mit zunehmender Alterungszeit zu erwartende Zunahme der Ausprägung dieser Phänomene zeigt der Vergleich zwischen linker und rechter Seite der Abb. 4.10. Dazu sei bemerkt, dass die relativ kleine Abweichung zwischen den Enthalpieratenniveaus der linken und rechten Seite aus dem erneuten Einlegen der Probe in den Tiegel resultieren. Die beschriebenen Phänomene der kalorischen Experimente könnten nun wieder anhand der Theorie des freien Volumens bzw. der freien Entropie interpretiert werden. Darauf wird jedoch an dieser Stelle verzichtet, stattdessen wird ein alternativer Weg beschritten, der im folgenden Kapitel beschrieben wird.

4.5 Analyse der Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der dilatorischen und kalorischen Versuche

Um die Ergebnisse aus den TMA- und DSC-Experimenten direkt im Sinne der in Abb. 3.13 dargestellten p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramme vergleichen zu können, müsste aus der gemessenen spezifischen Enthalpierate der DSC die spezifische Entropie errechnet werden. Der dazu notwendige Ansatz ergibt sich durch die totale zeitliche Ableitung der Enthalpie. Diese Ableitung kann, auf den Definitionen (2.110) und (2.75) basierend, wie folgt geschrieben werden:

$$\dot{h}(s, \mathbf{E}_{\text{in}_k}, \theta_{\text{in}_k}, p, \hat{\mathbf{T}}) = \theta \dot{s} + \frac{1}{\rho_R} \dot{p} E^v - \frac{1}{\rho_R} \dot{\hat{\mathbf{T}}} \cdot \hat{\mathbf{E}} - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\mathbf{E}_j} \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \cdot \dot{\mathbf{E}}_{\text{in}_j} \right) - \sum_{j=1}^n \left(\eta_{\theta_j} \dot{\theta}_{\text{in}_j}^2 \right). \quad (4.11)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite kann unter der Annahme von isobaren Randbedingungen gestrichen werden. Gleiches gilt für den dritten Term unter der Annahme, dass sich die Form der Probe in der DSC nicht verändert. Bei rein elastischem Materialverhalten können auch die letzten beiden Terme der rechten Seite, die die inneren Variablen enthalten, gestrichen werden. In diesem Fall könnte die Gleichung 4.11 folgendermaßen umgestellt werden:

$$\dot{s} = \frac{\dot{h}}{\theta}. \quad (4.12)$$

Aus der spezifischen Entropierate \dot{s} könnte wiederum durch Zeitintegration die spezifische Entropie s berechnet werden. Bei viskoelastischem Verhalten enthält jedoch die durch die DSC gemessene Enthalpierate auch den Anteil, der sich durch die Entwicklung

der inneren Variablen ergibt. Deshalb entspricht dann der Quotient auf der rechten Seite der Gleichung (4.12) nicht mehr ausschließlich der Entropierate. Darum ist bei viskoelastischem Materialverhalten die Berechnung der Entropie aus den DSC-Messungen nicht möglich.

Da die TMA- und die DSC-Experimente, wie beschrieben, unter gleichen isobaren Bedingungen durchgeführt wurden, kann zumindest der thermomechanische Charakter des volumetrischen Verhaltens beurteilt werden. Bei einer isobaren Erwärmung wird ein Anteil der eingebrachten Wärme im Material gespeichert und der andere Anteil in Volumenänderungsarbeit W umgewandelt, die durch die Volumenausdehnung unter Umgebungsdruck geleistet wird. Wie die totale Zeitableitung der Enthalpie (4.11) zeigt, sind sowohl die gespeicherte Wärme als auch die an die Umgebung abgegebene Volumenänderungsarbeit W im ersten Term der rechten Seite enthalten. Im Falle von reiner Entropieelastizität des volumetrischen Anteils, welche z.B. beim idealen Gas vorliegt, wäre der Anteil der Volumenänderungsarbeit W an der eingebrachten Wärme bzw. Enthalpie relativ hoch. Bei der theoretisch möglichen reinen Energieelastizität ohne thermischen Ausdehnungsverhalten würde das Material keine Wärmeausdehnung aufweisen. Dann würde keine Volumenänderungsarbeit W geleistet, sondern sämtliche eingebrachte Wärme im Material gespeichert. In Abb. 4.11 sind die Verläufe der Volumenänderungsarbeit

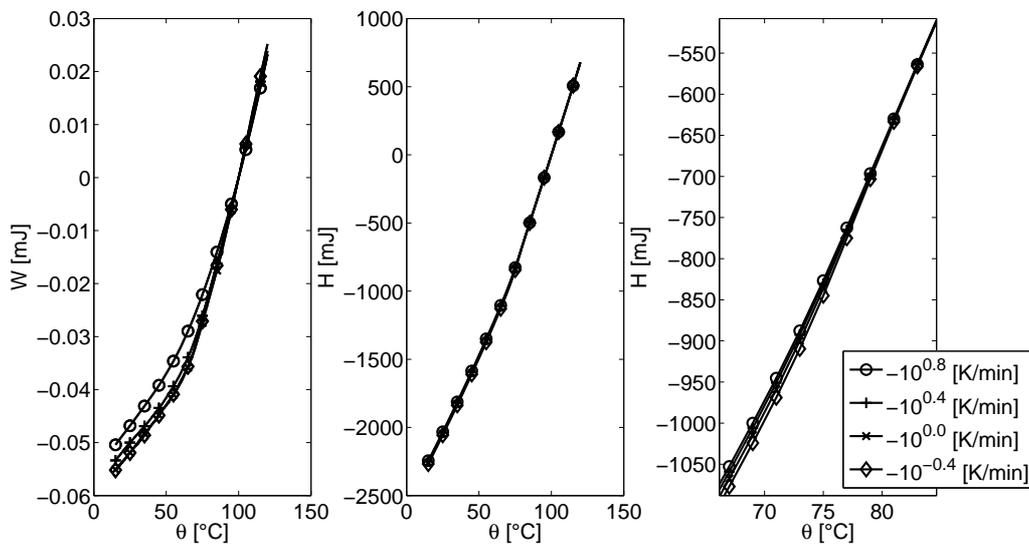


Abbildung 4.11 – Links: Während des Abkühlens bei unterschiedlichen Temperaturraten geleistete Volumenänderungsarbeit W . Mitte: Die dazugehörige Enthalpie H (Mitte). Rechts: Detail des Enthalpieverlaufs.

W dargestellt, die sich durch die Polyurethanprobe bei unterschiedlichen Kühlraten ergeben. Zudem sind die Verläufe der Enthalpie H beim anschließenden Wiederaufheizen dargestellt. Alle Verläufe sind auf die Temperatur von 100 °C referenziert. Die Volu-

menänderungsarbeit W ergibt sich, indem die aus dem TMA-Versuch ermittelte Volumendehnung mit dem Referenzvolumen und dem isobaren Druckniveau multipliziert wird:

$$W = E^v V_0 p . \quad (4.13)$$

Die Enthalpie H kann wiederum durch Zeitintegration aus den DSC-Ergebnissen ermittelt werden:

$$H = m \int \dot{h} dt . \quad (4.14)$$

Aus der Abb. 4.11 geht hervor, dass sich der Glasübergang im Verlauf der Volumenänderungsarbeit W im selben Temperaturbereich abzeichnet wie im Verlauf der Enthalpie H . Der Zusammenhang zwischen beiden Verläufen zeigt sich auch durch die Detaildarstellung auf der rechten Seite. Aufgrund der Referenzierung auf 100 °C bildet sich dort die Abhängigkeit des Enthalpieverlaufs von der vorhergehenden Kühlrate durch die unterschiedlichen Niveaus unterhalb des Glasübergangsbereichs ab. Aufgrund der Zeitintegration ist der Enthalpieverlauf nicht nur im Glasübergangsbereich, sondern auch darunter und darüber gekrümmt, da dort die Verläufe der Enthalpieraten konstant ansteigen. Diese Krümmung ist jedoch so klein, dass sie auch in der Detaildarstellung mit bloßem Auge nicht erkennbar ist.

Diese vernachlässigbar kleine Krümmung bzw. Nichtlinearität ist typisch für einen Festkörper. Dazu passt auch die entscheidende Aussage, die anhand von Abb. 4.11 getroffen werden kann. Aus der Skalierung des linken und mittleren Graphen geht nämlich hervor, dass die bei Normaldruck geleistete Volumenänderungsarbeit vernachlässigbar klein gegenüber der zugeführten Enthalpie ist. Dieses Verhalten ist durch die geringe Wärmeausdehnung begründet, welche ebenfalls typisch für einen Festkörper ist.

Der volumetrische Anteil des untersuchten Polyurethans tendiert also deutlich zu energieelastischem Verhalten. Demzufolge ist die thermomechanisch-kalorische Kopplung bei diesem Material sehr schwach ausgebildet. Bezieht man dies in die Überlegungen mit ein, die im Unterkapitel 3.4.2 zu Abb. 3.12 und 3.13 angestellt wurden, so ergibt sich folgende Konsequenz: Die Steigung der Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtsfläche im p - E^v - θ -Diagramm in Richtung der Temperatur sowie die identische Steigung der Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtsfläche im p - s - θ -Diagramm in Richtung des Drucks, die dem Wärmeausdehnungsverhalten entsprechen, sind in diesem Fall sehr flach. Die Steigung im p - s - θ -Diagramm in Richtung der Temperatur, die dem Wärmespeichervermögen entspricht, ist demgegenüber sehr steil. Die Kompressibilität, die der Steigung im p - E^v - θ -Diagramm in Richtung des Drucks entspricht, ist davon unabhängig. Jedoch fällt diese Steigung bei Festkörpern ebenso relativ steil aus.

4.6 Mechanische Versuche

So wie sich die mechanische Problemstellung durch die hybride Energie f_h widerspiegelt, dienen beim isochoren Anteil des mechanischen Deformationsverhaltens die Verschiebun-

gen bzw. Dehnungen als Anregung und die Spannung als Antwort. Beim volumetrischen Anteil wiederum ist dieses Schema zwischen Anregung und Antwort vertauscht. Im isochoren mechanischen Versuch muss also die auf die Polymerprobe aufgebrachte Kraft bzw. Spannung so geregelt werden, dass die Dehnungsvorgabe eingehalten wird. Das geregelte Spannungssignal ist dabei zugleich die Spannungsantwort, aus dieser und der Dehnungsvorgabe können die mechanischen Materialfunktionen identifiziert werden.

Die thermische Problemstellung wiederum wird über die Temperatur berücksichtigt. Wie in Kapitel 3 ausführlich dargestellt wurde, ist die isochore Materialfunktion bei Polymeren nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Temperaturgeschichte abhängig. Deshalb muss die Temperaturgeschichte bei den mechanischen Versuchen berücksichtigt werden.

Die Betrachtungen in den Unterkapiteln 3.4.4 und 3.4.5 zeigen, dass das Deformationsverhalten von glasartigen Polymeren kompressibel ist. Zudem sind die in Unterkapitel 3.4.8 beschriebenen Koppeleffekte zwischen dem isochoren und dem volumetrischen Deformationsverhalten zu erwarten. Deshalb ist die Anwendung des in Gleichung (2.74) und (2.75) definierten volumetrisch-isochoren Splits sinnvoll. Durch diesen Split, der wie beschrieben auch für die eben erwähnte hybride Energie f_h verwendet wurde, können beide Deformationsverhalten entkoppelt voneinander betrachtet werden. Dadurch kann die experimentelle Untersuchung wesentlich zielgerichteter durchgeführt werden. Zudem vereinfacht sich die Anpassung des Modells an die experimentellen Ergebnisse. Aufgrund der in Unterkapitel 2.3.4 aufgeführten Gründe muss dann aber bei den mechanischen Versuchen gewährleistet sein, dass tatsächlich entweder ausschließlich das volumetrische oder ausschließlich das isochore Deformationsverhalten angesprochen wird.

Das volumetrische Deformationsverhalten bzw. die Messung der isothermen Kompressibilität wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, da eine Kompressionskammer mit Temperaturregelung nicht zu Verfügung stand. Ein Umsetzung dieses Apparats in die Realität ist grundsätzlich möglich, wie Rehage [93] und Meng [75] mit ihren Eigenentwicklungen bewiesen. Zudem gibt es auch einen kommerziellen erwerbbaaren Apparat von der Firma Gnomix, der z.B. in [104] verwendet wurde. Das entscheidende Problem ist aber, dass die erforderliche Steifigkeit der Druckkammer zu massiven Wanddicken führt. Dadurch ergibt sich eine hohe thermische Trägheit, die die maximal möglichen Kühl- oder Heizraten erheblich reduziert. Wie in Kapitel 5 noch gezeigt wird, ist eine grobe Abschätzung der geschichtsabhängigen Kompressibilität aus Literaturwerten der Querkontraktionszahl und den tatsächlich durchgeführten Schubmodulmessungen möglich. Letztere werden im folgenden Unterkapitel behandelt.

4.6.1 Statische Torsionsversuche

Zur experimentellen Untersuchung des isochoren Deformationsverhaltens wurde in dieser Arbeit das Rheometer AR-G2 von der Firma TA Instruments® eingesetzt. Die ursprüngliche Anwendung dieses Apparats ist die Messung der dynamischen Viskosität von Flüssigkeiten, indem zwei planare kreisförmige Scheiben mit dem dazwischenliegen-

den Flüssigkeitsspalt gegeneinander verdreht werden. Für den Apparat sind jedoch auch Klemmen vorgesehen mit denen längliche Festkörper tordiert werden können. Zudem ist der Apparat mit einer Thermokammer ausgestattet, mit der die gleichen Temperaturprofile auf die Probe aufgebracht werden können, wie bei den Alterungsuntersuchungen, die in der TMA und der DSC durchgeführt wurden. Damit die Annahme der rein isochoren Deformation gerechtfertigt ist, wurden relativ lange Proben mit kreisförmigem Querschnitt verwendet und nur sehr kleine Verdrehwinkel γ aufgebracht. Die freie Probenlänge von 50.0 mm zwischen den in den Klemmen fixierten Probenenden entspricht dem nahezu maximal möglichen Klemmenabstand des Rheometers. Durch die Drehbearbeitung konnte ein Durchmesser von $d = 4,14$ mm realisiert werden. Die Klemmen waren in axialer Richtung durch eine Nullkraftregelung frei beweglich. Durch diese Vorkehrungen kann der zeitabhängige Schubmodul $G(t)$ mit dem schlagartig aufgebracht und dann konstant gehaltenen Verdrehwinkel γ und dem geregelten und gemessenen Torsionsmoment $M(t)$ nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$G(t) = \frac{32M(t)l}{\gamma\pi d^4} . \quad (4.15)$$

4.6.2 Einfluss der Alterung auf die isochore Viskosität

Um die alterungsbedingte Abnahme der isochoren Viskosität zu untersuchen, wurde der beschriebene Torsionsrelaxationsversuch nach dem in Abb. 3.19 dargestellten Versuchsschema von Struik [113] in logarithmischen Zeitschritten fünfmal wiederkehrend durchgeführt. Dieses Versuchsschema wurde, wie bei den mit der TMA und der DSC durchgeführten Alterungsuntersuchungen, bei drei unterschiedlichen konstanten Temperaturniveaus (55 °C, 45 °C und 35 °C) durchgeführt. Vor dem Start des jeweiligen Versuchsschemas wurde das jeweilige isotherme Temperaturniveau von 120 °C ausgehend mit einer Temperaturrate von $-10^{0.8}$ K/min angesteuert. Wie die Gleichung (4.15) vermuten lässt, dominiert beim Torsionsversuch die Randfaser das mechanische Verhalten. Da die Randfaser bei Temperaturänderungen die von außen vorgegebene Temperatur am schnellsten annimmt, minimieren sich beim Torsionsversuch die Störungen durch den wärmeleitungsbedingten Temperaturgradienten auf elegante Art und Weise. Trotzdem wurde der erste Relaxationsversuch erst 170 s nach dem Erreichen des konstanten Temperaturniveaus gestartet, um die Ergebnisse nicht durch instationäre Vorgänge der Temperaturregelung zu verfälschen. Dadurch und durch die Vorgabe einer ungefähren Gesamtversuchsdauer von zehn Stunden sowie durch die Einhaltung des in [113] empfohlenen Verhältnis von 1/10 zwischen Mess- und Rückrelaxationsdauer ergeben sich die fünf Alterungszeiten $t_{a1} \dots t_{a5}$ (ab Beginn des konstanten Temperaturniveaus) und die jeweils zugehörigen Messdauern für die Relaxationsversuche. Die Relaxationskurven aus diesen Versuchen sind in den Graphen auf der rechten Seite und in der Mitte der Abb. 4.12 so verschoben dargestellt, dass deren Anfangszeiten identisch sind. Dabei sind die experimentellen Ergebnisse mit Einzelsymbolen dargestellt. Die Graphen auf der linken

Seite unterscheiden sich von denen in der Mitte nur dadurch, dass sie eine logarithmische Zeitskala aufweisen. Die Ergebnisse sind qualitativ identisch zu den Ergebnissen aus Struiks Versuchen. So bestätigt sich bei den einzelnen Temperaturniveaus deutlich die alterungsbedingte Verschiebung der Relaxationszeiten. Zudem zeichnet sich eine deutli-

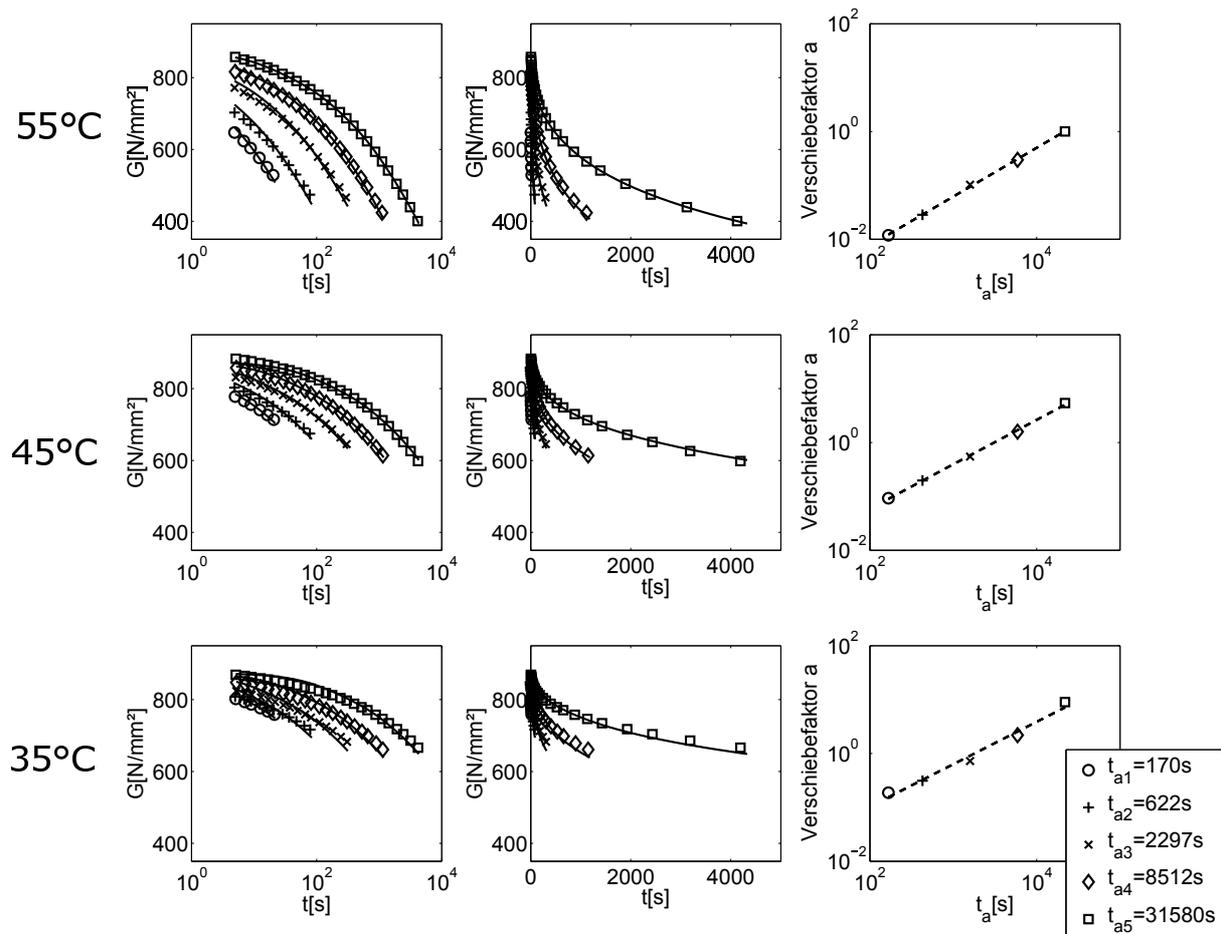


Abbildung 4.12 – Relaxationskurven des Schubmoduls G , die bei unterschiedlichen konstanten Temperaturniveaus zu unterschiedlichen Alterungszeiten t_a nach dem Versuchsschema von Struik [113] gemessen und mit dem Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip interpretiert wurden. Nähere Erklärung im Text.

che Verschiebung der Relaxationszeiten zwischen den einzelnen Temperaturniveaus ab, wie sie auch bei Struiks Versuchen auftrat [113].

Diese Verschiebungen können auch in Gleichungen gefasst werden, die an die gemessenen Relaxationsverläufe angepasst werden. Dazu wird das in Unterkapitel 3.1.1 dargestellte Wiechert-Modell angewendet. Da das Dehnungsniveau der dargestellten Re-

laxationsversuche schlagartig erreicht wurde, kann das Modell auf die Gleichung (3.7) reduziert werden. Für die Materialkonstanten der Gleichung werden folgende Annahmen getroffen, mit denen sich eine Kurve ergibt, die im Bereich der experimentell ermittelten Relaxationskurven liegt:

$$\begin{aligned}
G_0 &= 0 \text{ N/mm}^2 \\
G_1 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_1} = 1,00000 \cdot 10^{7,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_2 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_2} = 1,00000 \cdot 10^{6,5} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_3 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_3} = 1,00000 \cdot 10^{6,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_4 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_4} = 1,00000 \cdot 10^{5,5} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_5 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_5} = 1,00000 \cdot 10^{5,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_6 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_6} = 1,00000 \cdot 10^{4,5} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_7 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_7} = 1,00000 \cdot 10^{4,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_8 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_8} = 1,00000 \cdot 10^{3,5} \text{ Ns/mm}^2, \quad (4.16)
\end{aligned}$$

Dass für die Gleichgewichtssteifigkeit $G_0 = 0$ angenommen wird, beruht auf den im Unterkapitel 3.4.4 erwähnten Zusammenhängen. So ist die Viskosität des ersten Maxwell-Elements so hoch, dass dieses als Gleichgewichtselement angenommen werden kann. Unter Anwendung der Matlab-Funktion „lsqcurvefit“ wird die Gleichung (3.7) mit diesen Startkonstanten an die Relaxationskurve angepasst, die sich nach einer Alterungszeit von $t_a = 31580$ s beim Temperaturniveau von 55°C ergab. Dabei werden die Steifigkeiten konstant gehalten. Zudem wird das standardmäßig eingestellte Trust-Region-Verfahren genutzt. Dadurch ergeben sich folgende Parameter:

$$\begin{aligned}
G_0 &= 0 \text{ N/mm}^2 \\
G_1 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_1} = 1,00000 \cdot 10^{7,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_2 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_2} = 1,00000 \cdot 10^{6,5} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_3 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_3} = 1,00000 \cdot 10^{6,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_4 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_4} = 1,00000 \cdot 10^{5,5} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_5 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_5} = 9,99928 \cdot 10^{4,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_6 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_6} = 3,16247 \cdot 10^{4,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_7 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_7} = 8,00224 \cdot 10^{3,0} \text{ Ns/mm}^2 \\
G_8 &= 110 \text{ N/mm}^2; \quad \eta_{\hat{\epsilon}_8} = 7,25098 \cdot 10^{2,0} \text{ Ns/mm}^2. \quad (4.17)
\end{aligned}$$

Dazu sei bemerkt, dass die Anpassung mit sechzehnstelligen Zahlen erfolgt, wobei aus Übersichtsgründen auf die vollständige Darstellung verzichtet wird. Dadurch lässt sich erklären, warum bei den Viskositäten der ersten vier Maxwell-Elemente scheinbar keine Anpassung erfolgte. Die Annahme von acht Maxwell-Elementen beruht darauf, dass

die langen Relaxationsversuche ca. $1 \cdot 10^4$ s dauerten und zwei Maxwell-Elemente pro Dekade vorgesehen werden. Diese Annahme sowie die Anpassungsroutine kann durchaus optimiert werden, wie von Jalocha, Constantinescu und Nevierlein in [49] gezeigt wurde. Jedoch liefert auch die angewandte Anpassungsmethode gute Ergebnisse. Dies zeigt sich dadurch, dass die mit Einzelsymbolen in Abb. 4.12 dargestellte experimentelle Relaxationskurve, die sich nach einer Alterungszeit von $t_a = 31580$ s beim Temperaturniveau von 55°C ergab, nahezu identisch mit dem durchgezogen dargestellten Verlauf des angepassten Modells ist.

Die Anpassung des Modells an die verbleibenden experimentellen Verläufe auf dem gleichen und den beiden anderen Temperaturniveaus wird unter der Annahme von rheologisch einfachem Verhalten fortgesetzt. Dies wird dadurch berücksichtigt, dass die Viskositäten nur noch einheitlich über den gemeinsamen Verschiebefaktor a verändert werden können, während die Steifigkeiten weiterhin konstant gehalten werden. Die Anpassung wird wieder mit der Matlab-Funktion „lsqcurvefit“ und dem darin standardmäßig eingestellten Trust-Region-Verfahren durchgeführt. Wie die restlichen durchgezogenen Verläufe in Abb. 4.12 zeigen, liefert diese Methode gute Ergebnisse. Lediglich beim Temperaturniveau von 35°C gibt es kleinere Abweichungen.

Die durch die Anpassung ermittelten Verschiebefaktoren a sind in den Graphen auf der rechten Seite in Abb. 4.12 wie in Abb. 3.19 doppelt-logarithmisch über die Alterungszeit t_a aufgetragen. Die gestrichelten Linien stellen die, auf die doppelt-logarithmische Darstellung bezogenen, linearen Ausgleichsgeraden dar. Um die Verläufe besser miteinander vergleichen zu können, sind sie noch einmal in Abb. 4.13 zusammen in einem Graphen dargestellt. Dass die darin dargestellten Verschiebefaktoren a von der Relaxationskurve

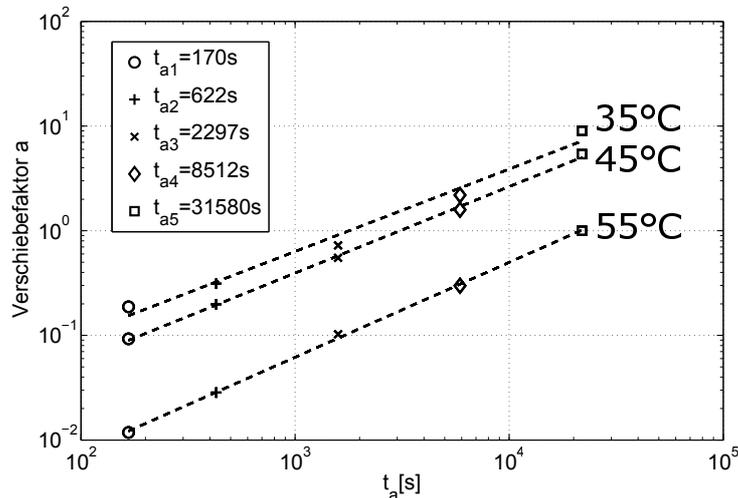


Abbildung 4.13 – Überlagerte Darstellung der Verschiebefaktoren a der drei untersuchten Temperaturniveaus.

ausgehen, die ganz am Anfang angepasst wurde zeigt sich dadurch, dass der Verschie-

befaktor bei der Alterungszeit von $t_a = 31580$ s und beim Temperaturniveau von 55°C gleich eins ist. Die überlagerte Darstellung im Graphen zeigt auch, dass die Alterung bei niedrigeren Temperaturniveaus von Beginn an weiter fortgeschritten ist als bei höheren Temperaturniveaus. Dies ließen bereits die Graphen auf der linken Seite und in der Mitte von Abb. 4.12 vermuten. Aus der überlagerten Darstellung geht aber auch hervor, dass sich die Verläufe mit zunehmender Alterungszeit t_a aneinander annähern. Dieses Verhalten konnte auch Struik feststellen, wie im Unterkapitel 3.4.7 erwähnt wurde. Daraus folgt, dass sich das viskoelastische Verhalten nach längeren Alterungszeiten bei allen Temperaturniveaus gleich schnell verändert. Dadurch wird das viskoelastische Verhalten auch bei unterschiedlichen Temperaturniveaus nach noch längeren Alterungszeiten nahezu gleich. Diese Folgerung konnte aber aufgrund der begrenzten Versuchszeit nicht experimentell bestätigt werden.

Eine Korrelation zwischen diesen Verläufen und den Verläufen der Volumendehnung in Abb. 4.6, wie sie Naumann und Stommel in [84] gefunden haben, ist hier ebenso ersichtlich. Aus der Fortsetzung dieser Überlegung im Sinne der Doolittle Gleichung (3.47), die die Korrelation zwischen dem freien Volumen v_f und der isochoren Viskosität η_e beschreibt, ergibt sich ein weiteres Indiz dafür, dass sich das spezifische Volumen v beim Abkühlen nicht parallel zum Kristallvolumen v_k verringert. Nur so sind die unterschiedlichen Viskositäten der unterschiedlichen Temperaturniveaus zu Beginn der Alterungsuntersuchung zu erklären. Weitere Indizien zu dieser Korrelation könnten dadurch ermittelt werden, dass der Einfluss einer schnelleren Kühlrate auf die Alterung beim anschließenden konstanten Temperaturniveau untersucht wird, wie es auch bei den Untersuchungen mit der TMA der Fall war. Die Temperaturregelung des Rheometers ist aber nicht in der Lage, schnellere Kühlraten als $-10^{0.8}$ K/min im Bereich der untersuchten Temperaturniveaus zu realisieren. Zudem müsste am Rheometer eine Kalibrierung und gegebenenfalls Justierung der Temperatursensoren und der Temperaturregelung vorgenommen werden, damit die tatsächlichen Temperaturverläufe des Rheometers mit denen der TMA vergleichbar wären. Dieses Unterfangen wäre aber sehr aufwändig und zudem ungenau, da die Wärmeleitungswege in der Thermokammer des Rheometers wesentlich komplizierter sind als in der TMA.

5 Materialmodell

Im Grundlagenteil wurden im Kapitel 2.3 aus den allgemeinen Zustandsgleichungen die thermodynamischen Potentiale nach dem Entropie-Prinzip von Coleman und Noll [19] hergeleitet. Zudem wurde im Kapitel 2.3.4 beschrieben, wie sich die speziellen Zustandsgleichungen auf umgekehrtem Wege über die charakteristische Gleichung des gewählten thermodynamischen Potentials herleiten, für das eine passende Energiedichtefunktion angesetzt werden muss. Nachfolgend wird diese Herleitung mit einem Ansatz für die hybride Energie durchgeführt. Dadurch können die volumetrischen und isochoren Experimente identifiziert werden, die unter isobaren Normaldruckbedingungen durchgeführt wurden, wie im Kapitel 2.3.4 erläutert.

5.1 Ansatz für die hybride Energie

Da bei allen Experimenten sehr kleine Deformationen vorliegen, basiert der Ansatz auf der linearen Volumendehnung ϵ^v und dem linearisierten isochoren Green-Lagrange-Verzerrungstensor $\hat{\epsilon}$. Die Schlussfolgerung der in Kapitel 3.4.8 dargestellten Literaturübersicht zeigt, dass kleine isochore Verzerrungen das freie Volumen nicht beeinflussen. Deshalb sind die isochoren und volumetrischen Anteile des hier vorgestellten Ansatzes für die hybride Energie nicht gekoppelt.

Wie in Abb. 3.12 und 3.13 dargestellt, muss der volumetrische Anteil der Energiedichtefunktion, die für die hybride Energie f^h angesetzt wird, in Richtung des Drucks p und der Temperatur θ konvex sein. Da nachfolgend die lineare Volumendehnung ϵ^v im Referenzzustand als gleich null definiert wird, stellt der Referenzwert der Energiedichtefunktion $f^h(\tilde{p}_r, \tilde{\theta}_r, \epsilon_{inj_r}^v, \theta_{inj_r})$ im p - f^h - θ -Diagramm in Richtung des Drucks p betrachtet, anders als in den Abb. 3.12 und 3.13 dargestellt, das Maximum dar. Da der Referenzwert der Energiedichtefunktion bei den anschließend folgenden partiellen Ableitungen wegfällt, kann dieser auch gleich null gesetzt werden. Dadurch ergibt sich zwar im p - f^h - θ -Diagramm eine Verschiebung der Energiefunktion auf der f^h -Achse, das Potential bei einer Zustandsänderung bleibt davon jedoch unberührt.

In Kapitel 4.6.2 wurde gezeigt, dass das in Kapitel 3.1.1 dargestellte erweiterte Maxwell-Modell gut an die Relaxationskurven der Torsionsversuche angepasst werden kann. Die dabei auftretenden Veränderungen der isochoren Viskositäten η_{ϵ_j} bei unterschiedlichen konstanten Temperaturniveaus und Alterungszeiten t_a werden mit dem später in Kapitel 5.2.4 dargestellten Ansatz modelliert. Hier wird der bereits in Kapitel 3.1.3 dargestellte Ansatz (3.8) für den isochoren Anteil der Energiedichtefunktion verwendet.

Aus dessen Auswertung das erweiterte Maxwell-Modell resultiert, wie später in Kapitel 5.2.3 gezeigt wird. Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich folgender Ansatz für die Energiedichtefunktion:

$$\begin{aligned}
f^h(\tilde{p}, \tilde{\theta}, \hat{\boldsymbol{\epsilon}}, \epsilon_{inj}^v, \theta_{inj}, \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{inj}) &= -s_r \theta - \frac{1}{2\rho_R k_0} \tilde{p}^2 - \frac{1}{2} c_0 \tilde{\theta}^2 + \sum_{j=1}^l \frac{1}{2} k_j \epsilon_{inj}^{v2} + \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} c_j \theta_{inj}^2 \\
&+ \frac{1}{\rho_R} \alpha_0 \tilde{p} \tilde{\theta} + \frac{1}{\rho_R} \sum_{j=1}^l \tilde{p} \epsilon_{inj}^v - \sum_{j=1}^l \alpha_j k_j \tilde{\theta} \epsilon_{inj}^v - \sum_{j=1}^n \beta_j c_j \tilde{\theta} \theta_{inj} - \frac{1}{\rho_R} \sum_{j=1}^l \tilde{p} d_j \theta_{inj} \\
&+ \frac{1}{\rho_R} \left(\frac{G_0}{2} \hat{\boldsymbol{\epsilon}}^2 + \sum_{j=1}^m \frac{G_j}{2} (\hat{\boldsymbol{\epsilon}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{inj})^2 \right). \tag{5.1}
\end{aligned}$$

Der erste Term der rechten Seite bindet die Referenzentropie s_r in den Ansatz ein. Diesem Term folgen vier Terme, die den elastischen und inelastischen Anteil der Volumenänderungsarbeit und der Wärme darstellen. Die darin enthaltenen Materialkonstanten k_j und c_j bemessen die Kompressibilität und die Wärmespeicherfähigkeit des elastischen und inelastischen Anteils. Dabei sind der Druck und die Temperatur folgendermaßen referenziert:

$$\tilde{p} = p - p_r; \quad \tilde{\theta} = \theta - \theta_r. \tag{5.2}$$

Die fünf weiteren Terme der rechten Seite der Definition (5.1) koppeln die unabhängigen und inneren Variablen miteinander. Dadurch ergeben sich durch die nachfolgenden partiellen Ableitungen die Kopplungen zum einen zwischen thermomechanischer und kalorischer Seite, zum anderen zwischen den Evolutionsgleichungen und den speziellen Zustandsgleichungen der abhängigen Variablen. Da die Anzahl der inneren Volumendehnungen ϵ_{inj}^v nicht der Anzahl der inneren Temperaturen θ_{inj} entsprechen muss, werden diese mit l und n unterschieden. Die Materialkonstanten α_j bemessen die Wärmeausdehnung des elastischen und inelastischen Anteils. In allen Termen wurden die Materialkonstanten so eingeführt, dass jeder einzelne Term tatsächlich einer Energiedichte entspricht. So muss z.B. der siebte Term keine Materialkonstante enthalten, da das Produkt $\tilde{p} \epsilon_{inj}^v$ bereits einer volumenspezifischen Energie entspricht. Zudem sind die Terme, in denen die mechanische Seite über den Druck p eingekoppelt ist, mit dem Kehrwert der Referenzdichte gewichtet. Dies gilt auch für die beiden letzten Terme der rechten Seite, die den isochoren Anteil des Ansatzes darstellen und in denen l Tensoren $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{inj}$ enthalten sind, deren Komponenten die inneren isochoren Variablen darstellen.

5.2 Spezielle Zustandsgleichungen

5.2.1 Auswertung hinsichtlich volumetrischer Deformation

Aus dem in 5.1 definierten Ansatz ergeben sich auf Basis der charakteristischen Funktion (2.122) der hybriden Energie f^h die speziellen Zustandsgleichungen der linearen

Volumendehnung

$$\epsilon^v = \frac{1}{\rho_R} \frac{\partial f^h}{\partial p} = -\frac{1}{k_0} \tilde{p} + \alpha_0 \tilde{\theta} + \sum_{j=1}^n \epsilon_{in_j}^v - \sum_{j=1}^m d_j \theta_{in_j} \quad (5.3)$$

und der spezifischen Entropie

$$s = -\frac{\partial f^h}{\partial \theta} = s_r + c_0 \tilde{\theta} + \alpha_0 \tilde{p} + \sum_{j=1}^n \alpha_j k_j \epsilon_{in_j}^v + \sum_{j=1}^m \beta_j c_j \theta_{in_j} \quad (5.4)$$

sowie die Evolutionsgleichungen der inneren volumetrischen Dehnungen

$$\dot{\epsilon}_{in_j}^v = -\frac{1}{\eta_{v_j}} \frac{\partial f^h}{\partial \epsilon_{in_j}^v} = \frac{1}{\eta_{v_j}} \left(-k_j \epsilon_{in_j}^v - \tilde{p} + \alpha_j k_j \tilde{\theta} \right) \quad (5.5)$$

und der inneren Temperaturen

$$\dot{\theta}_{in_j} = -\frac{1}{\eta_{\theta_j}} \frac{\partial f^h}{\partial \theta_{in_j}} = \frac{1}{\eta_{\theta_j}} \left(-c_j \theta_{in_j} + \beta_j c_j \tilde{\theta} - \frac{1}{\rho_R} d_j \tilde{p} \right). \quad (5.6)$$

Betrachtet man in diesen Gleichungen die inneren volumetrischen Volumendehnungen $\epsilon_{in_j}^v$ sowie die inneren Temperaturen θ_{in_j} , so fällt auf, dass diese und ihre Evolutionsgleichungen im mathematischen Sinne nahezu identisch sind. Die Zustandsgleichung der Volumendehnung ϵ^v (5.3) zeigt jedoch, dass die inneren volumetrischen Dehnungen $\epsilon_{in_j}^v$ relative Größen darstellen. Dieser Charakter ergibt sich aus der Herleitung der allgemeinen Zustandsgleichungen. Deshalb liegen die Werte der inneren volumetrischen Dehnungen um mehrere Größenordnungen unterhalb der Werten der inneren Temperaturen θ_{in_j} , die absolute Größen darstellen. Aus diesem Grund werden die Viskositäten der beiden Typen von inneren Variablen mit unterschiedlichen Gleichungen berechnet. Bei der Berechnung der Viskositäten der inneren volumetrischen Dehnungen wird das freie Volumen v_f durch die erweiterte WLF-Gleichung (3.76) vollständig miteinbezogen, die sich folgendermaßen umformen lässt:

$$\eta_{v_j} = \eta_{v_{jr}} \exp \left[b \left(\frac{1}{\frac{v_r(1+\epsilon^v(t))}{v_{kr}(1+\alpha_k \tilde{\theta}(t))} - 1} - \frac{1}{\frac{v_r}{v_{kr}} - 1} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Diese Gleichung ist der nachfolgenden Gleichung für die Viskositäten der inneren Temperaturen θ_{in_j} sehr ähnlich:

$$\eta_{\theta_j} = \eta_{\theta_{jr}} \exp \left[b \left(\frac{1}{\frac{s_r+s(t)}{s_{kr}+\beta_k \tilde{\theta}(t)} - 1} - \frac{1}{\frac{s_r}{s_{kr}} - 1} \right) \right]. \quad (5.8)$$

Hier zeigt sich, dass sich diese Gleichung auf die freie Entropie s_f bezieht, was auf den in Kapitel 3.4.2 dargestellten Zusammenhängen basiert, die in den Abb. 3.12 und

3.12 dargestellt sind. Da die Entropie s im Gegensatz zur Volumendehnung ϵ^v eine absolute Größe ist, entspricht die Materialkonstante β_k nicht dem relativen, sondern dem absoluten Wärmeausdehnungskoeffizienten der Entropie-Kristalllinie s_k .

Aufgrund der Abhängigkeiten der Viskositäten vom freien Volumen v_f und der freien Entropie s_f müssen die Zustandsgleichungen der Volumendehnung ϵ^v und der Entropie s sowie die beiden Evolutionsgleichungen parallel gelöst werden. Dabei können die Verläufe der TMA-Versuche mit der Zustandsgleichung der Volumendehnung simuliert werden. Da der Druck p durch die Koppelterme im Ansatz der Energiedichtefunktion sowohl in den Evolutionsgleichungen, als auch in der Zustandsgleichung der Volumendehnung auftritt, könnte durch die Gleichungen auch der isotherme Glasübergang dargestellt werden.

Zur Simulation der DSC-Verläufe muss die mit der hybriden Energie f^h erweiterte Energiebilanz (2.123) herangezogen werden. In dieser Definition treten zweifache partielle Ableitungen auf, die sich für den obigen Ansatz der Energiedichtefunktion folgendermaßen berechnen:

$$\frac{\partial^2 f_h}{\partial \theta^2} = -c_0; \quad \frac{\partial^2 f_h}{\partial \theta \partial \hat{\epsilon}} = 0; \quad \frac{\partial^2 f_h}{\partial \theta \partial p} = \alpha_0; \quad \frac{\partial^2 f_h}{\partial \theta \partial \epsilon_{inj}^v} = -\alpha_j k_j; \quad \frac{\partial^2 f_h}{\partial \theta \partial \theta_{inj}} = -\beta_j c_j . \quad (5.9)$$

Dass die Ableitung des Ansatzes nach der Temperatur θ und dem isochoren Dehnungstensor $\hat{\epsilon}$ gleich null ist, zeigt, dass der Ansatz die elastische isochore Deformation nicht mit der kalorischen Seite koppelt. Dies ist nicht notwendig, da das Modell das überwiegend energieelastische isochore Deformationsverhalten unterhalb des Glasübergangsbereiches darstellen soll. Da bei den DSC Versuchen angenommen wird, dass keine isochoren Deformationen auftreten, kann für dessen Simulation auch die Wärmeentwicklung vernachlässigt werden, die aus der Entwicklung der Komponenten des inneren isochoren Dehnungstensors $\hat{\epsilon}_{inj}$ resultieren würde. Bei den Torsionsversuchen müsste diese Wärmeentwicklung theoretisch auftreten. Jedoch zeigten bei Raumtemperatur durchgeführte Vorversuche, dass der daraus resultierende Temperaturanstieg an der Probe nicht messbar ist. Dies liegt darin begründet, dass kaum nennenswerte Energie im Torsionsstab umgewandelt wird, weil die aufgebrachte Verdrehung dazu zu klein ist. Deshalb wird die partielle Ableitung $\frac{\partial f_h}{\partial \hat{\epsilon}_{inj}}$ in den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Durch das Einsetzen der in (5.9) dargestellten zweifachen partiellen Ableitungen sowie der einfachen partiellen Ableitung der hybriden Energie f^h nach den inneren volumetrischen Dehnungen und Temperaturen ϵ_{inj}^v und θ_{inj} in die Definition der erweiterten Energiebilanz (2.123) ergibt sich die Gleichung

$$\begin{aligned} & \theta c_0 \dot{\theta} + \sum_{j=1}^n \left[(c_j \theta_{inj} - d_j \tilde{p} - \beta_j c_j \tilde{\theta} + \theta \beta_j c_j) \dot{\theta}_{inj} \right] \\ & + \theta \alpha_0 \dot{p} + \sum_{j=1}^n \left[(k_j \epsilon_{inj} - \tilde{p} - \alpha_j k_j \tilde{\theta} + \theta \alpha_j k_j) \dot{\epsilon}_{inj} \right] = -\frac{1}{\rho_R} \text{Div } \dot{\vec{q}}_R + \dot{r} , \end{aligned} \quad (5.10)$$

die sich folgendermaßen vereinfacht:

$$\begin{aligned} & \theta c_0 \dot{\theta} + \sum_{j=1}^n \left[\left(c_j \theta_{in_j} - d_j \tilde{p} + \beta_j c_j \theta_r \right) \dot{\theta}_{in_j} \right] \\ & + \theta \alpha_0 \dot{p} + \sum_{j=1}^n \left[\left(k_j \epsilon_{in_j} - \tilde{p} + \alpha_j k_j \theta_r \right) \dot{\epsilon}_{in_j} \right] = -\frac{1}{\rho_R} \text{Div} \dot{\vec{q}}_R + \dot{r} . \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die auf der rechten Seite dargestellte durch Strahlung zugeführte Wärme \dot{r} wird, wie bereits erwähnt, in dieser Arbeit vernachlässigt. Da auch in dieser Gleichung die Temperatur θ und der Druck p gleichberechtigt auftreten, könnte damit neben dem isobaren auch der isotherme Glasübergang simuliert werden.

5.2.2 Anpassung und Beispielrechnungen anhand der TMA- und DSC-Ergebnisse

Hier wird dargestellt, inwieweit die hergeleiteten speziellen Zustandsgleichungen sowie die erweiterte Energiebilanz in der Lage sind die TMA- und DSC-Ergebnisse zu simulieren. Die üblichen Optimierungsalgorithmen, mit denen die Materialkonstanten der Zustands- und Evolutionsgleichungen an die experimentellen Verläufe angepasst werden, sind aufgrund der komplizierten in sich gekoppelten Zusammenhänge zwischen den Zustands- und Evolutionsgleichungen sowie den Gleichungen für die Viskositäten sehr schwierig steuerbar. Deshalb wird die Anpassung manuell durchgeführt.

Da bei allen Messungen isobare Normaldruckbedingungen herrschten und der Normaldruck als Referenzdruck p_r angenommen wird, sind die Druckterme in den Gleichungen (5.3) bis (5.11) gleich null. Deswegen können die Materialkonstanten d_j nicht identifiziert werden. Die Betrachtung der Zustandsgleichung der Volumendehnung ϵ^v (5.3) zeigt, dass die Materialkonstanten d_j sehr klein sein müssen, wenn die inneren Temperaturen θ_{in_j} die Volumendehnung nicht dominieren sollen. Gleiches gilt auch, wenn der referenzierte Druck \tilde{p} nicht die Evolutionsgleichungen der inneren Temperaturen θ_{in_j} (5.6) bzw. das inelastische Verhalten der Enthalpierate 5.11 dominieren soll. Dass dies bei Polymeren der Fall ist, bestätigen die in [76] präsentierten Enthalpierenverläufe, deren Glasübergangspeaks kaum von den unterschiedlichen konstanten Druckniveaus beeinflusst werden, bei denen sie ermittelt wurden.

Aufgrund dieser Überlegungen werden die Materialkonstanten d_j nachfolgend gleich null gesetzt. Dadurch verbleiben auf der rechten Seite der Zustandsgleichung der Volumendehnung ϵ^v (5.3) noch der Wärmeausdehnungsterm $\alpha_0 \tilde{\theta}$ und die Summe der inneren Dehnungen ϵ_{in_j} . Da die inneren Dehnungen unterhalb des Glasübergangsbereichs bei der isobaren Abkühlung als näherungsweise konstant angenommen werden können, stellt der Wärmeausdehnungskoeffizient α_0 die Steigung der Volumendehnung ϵ^v im Glasbereich dar und ist deshalb sehr einfach identifizierbar.

Oberhalb des Glasübergangsbereichs wiederum sind die Raten der inneren Dehnungen ϵ_{in_j} aufgrund der kleinen Viskositäten sehr hoch, wie die Evolutionsgleichungen (5.5)

zeigen. In diesem Temperaturbereich kann also davon ausgegangen werden, dass die inneren Dehnungen ϵ_{in_j} nahezu unverzüglich auf Temperaturveränderungen reagieren, weshalb sich aus den Evolutionsgleichungen (5.5) folgende Gleichung ergibt

$$k_j \epsilon_{in_j}^v = \alpha_j k_j \tilde{\theta} , \quad (5.12)$$

aus der sich die Kompressionsmoduln k_j kürzen lassen. Die Betrachtung dieser Gleichung im Zusammenhang mit der Zustandsgleichung der Volumendehnung ϵ^v (5.3) zeigt, dass sich die Wärmeausdehnung oberhalb des Glasübergangs aus der Summe der Wärmeausdehnungskoeffizienten α_j ($j=0, \dots, n$) ergibt. Dadurch ist die Identifikation der neben α_0 verbleibenden Wärmeausdehnungskoeffizienten α_j sehr einfach möglich.

In Kapitel (4.6) wurde erwähnt, dass keine Kompressionsversuche durchgeführt wurden. Deshalb müssen die Kompressionsmoduln k_j auf anderem Wege bestimmt werden. Dazu wird die unverzügliche Querkontraktionszahl $\nu_{P_{uneq}} = 0,35$ herangezogen, die sich bei Polymethylmethacrylatproben am Beginn eines uniaxialen Relaxationsversuchs ergibt [66]. Wie in den Kapiteln 3.4.4 und 3.4.5 beschrieben wurde dieser unverzügliche Wert durch Versuche mit hochfrequenten Anregungen für Polymethylmethacrylat und Polystyrol bestätigt [53]. Deshalb wird dieser Wert auch für das hier untersuchte Polyurethan angenommen. Dadurch und durch den unverzüglichen Schubmodul $G_{uneq} = 800 \text{ N/mm}^2$, der sich aus den in Kapitel 4.6.2 dargestellten Torsionsversuchen ergibt, lässt sich der unverzügliche Kompressionsmodul über die kinematischen Zusammenhänge folgendermaßen bestimmen:

$$K_{uneq} = \frac{2G(1 + \nu)}{3(1 - 2\nu)} = \frac{1600 \text{ N/mm}^2(1 + 0,35)}{3(1 - 0,7)} = 2400 \text{ N/mm}^2 . \quad (5.13)$$

Dieser unverzügliche Kompressionsmodul lässt sich auf die einzelnen Kompressionsmoduln k_j des Modells aufteilen, wobei die in Abb. 3.14 dargestellten schematischen Ergebnisse zeigen, dass der Gleichgewichtswert des Kompressionsmoduls k_0 anders als beim Schubmodul einen erheblichen Anteil des unverzüglichen Kompressionsmoduls K_{uneq} darstellt. Aus diesen Überlegungen und der manuellen Anpassung ergeben sich für die Gleichungen (5.3) und (5.5) folgende Parameter:

$$\begin{aligned} k_0 &= 1530 \text{ N/mm}^2; & \alpha_0 &= 1,75 \cdot 10^{-4,0} \text{ 1/K} \\ k_1 &= 174 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_{1r}} &= 1,00000 \cdot 10^{-4,0} \text{ Ns/mm}^2; & \alpha_1 &= 8,50 \cdot 10^{-5,0} \text{ 1/K} \\ k_2 &= 174 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_{2r}} &= 5,00000 \cdot 10^{-4,0} \text{ Ns/mm}^2; & \alpha_2 &= 8,50 \cdot 10^{-5,0} \text{ 1/K} \\ k_3 &= 174 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_{3r}} &= 1,00000 \cdot 10^{-5,0} \text{ Ns/mm}^2; & \alpha_3 &= 8,50 \cdot 10^{-5,0} \text{ 1/K} \\ k_4 &= 174 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_{4r}} &= 5,00000 \cdot 10^{-5,0} \text{ Ns/mm}^2; & \alpha_4 &= 8,50 \cdot 10^{-5,0} \text{ 1/K} \\ k_5 &= 174 \text{ N/mm}^2; & \eta_{v_{5r}} &= 1,00000 \cdot 10^{-6,0} \text{ Ns/mm}^2; & \alpha_5 &= 8,50 \cdot 10^{-5,0} \text{ 1/K}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Dadurch definieren sich fünf Evolutionsgleichungen für die inneren Dehnungen ϵ_{inj} , wobei nur die Referenzviskositäten η_{vjr} variieren, während die Kompressionsmoduln und Wärmeausdehnungskoeffizienten gleich verteilt sind. Für die Parameter der erweiterten WLF-Gleichung der volumetrischen Viskositäten (5.7) wurden durch die manuelle Anpassung folgende Werte gefunden

$$\begin{aligned}
 b &= 50 \\
 v_r &= 887,5433 \text{ mm}^3 \\
 v_{kr} &= 719,7976 \text{ mm}^3 \\
 \alpha_{kr} &= 0,00009 \text{ 1/K} ,
 \end{aligned}
 \tag{5.15}$$

wodurch die Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} kleiner als $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ ist. Dadurch ist die Berechnung des Volumendehnungsverlaufes bis in tiefe Temperaturbereiche ohne numerische Probleme möglich, wie die berechneten Verläufe in Abb. 5.1 zeigen. Wie bereits in

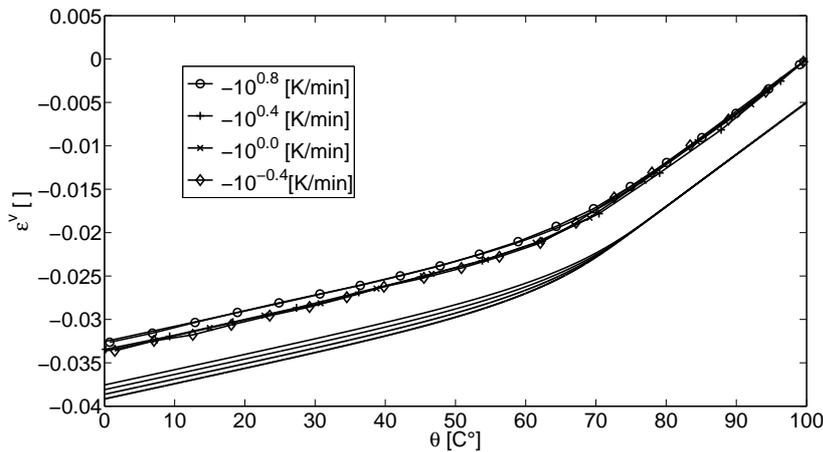


Abbildung 5.1 – Vergleich der simulierten mit den gemessenen Verläufen der Volumendehnung ϵ^v bei unterschiedlichen Kühlraten. Die Legende bezieht sich auf die gemessenen Verläufe, die simulierten Verläufe sind durchgezogenen, ohne zusätzliche Markierung und um den Wert 0,005 nach unten verschoben dargestellt. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.

Kapitel 4.3 erläutert, sind die Verschiebungen der bei $45 \text{ }^\circ\text{C}$ und $35 \text{ }^\circ\text{C}$ experimentell ermittelten Verläufe im rechten Graphen darauf zurückzuführen. Deshalb ist es nicht überraschend, dass schon zu Beginn der Alterung keine Übereinstimmung zwischen den durchgezogen dargestellten berechneten Verläufen und den beiden verschobenen experimentellen Verläufen besteht. Die restlichen vier berechneten Verläufe liegen zumindest größenordnungsmäßig im Bereich der experimentellen Verläufe. Jedoch sind alle berechneten Relaxationsverläufe stärker geneigt, also schneller als die zugehörigen experimentellen Verläufe. Diese Tendenz kann auch nicht durch unterschiedlichste Veränderungen

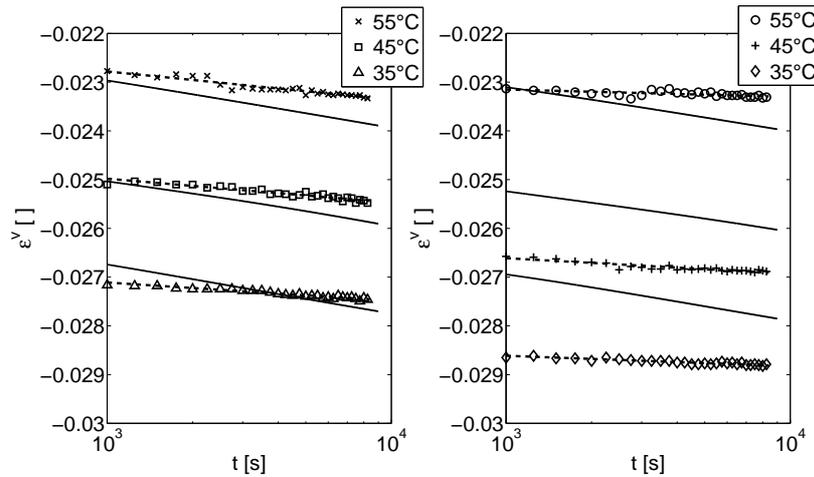


Abbildung 5.2 – Vergleich der simulierten mit den gemessenen Verläufen der Volumendehnung ϵ^v bei unterschiedlichen konstanten Kühlraten. Die Legende bezieht sich auf die gemessenen Verläufe, die simulierten Verläufe sind durchgezogenen, dargestellt. Links: Nach einer Kühlrate von $10^{1,2}$ K/min. Rechts: Nach einer Kühlrate von $10^{0,8}$ K/min. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.

der Parameter verringert werden, die die Viskosität bemessen. Dahingehende Versuche führen nur zu einer Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu höheren Temperaturen hin. Dies lässt wiederum vermuten, dass die experimentellen Verläufe durch eine zusätzliche Differenz in der Referenzierung der Temperatur eventuell besser angepasst werden können. An dieser Stelle werden aber weitere dahingehende Ansätze nicht untersucht. Dabei sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die experimentellen Verläufe, aufgrund der bereits beschriebenen Effekte, nicht die tatsächliche Volumendehnung widerspiegeln.

Bezüglich der berechneten Volumendehnungsverläufe sei hier noch erwähnt, dass bei der Anwendung der herkömmlichen WLF-Gleichung für die Viskositäten numerische Probleme auftreten würden, wenn der unmittelbare Temperaturbereich um den Glasübergang nach unten hin verlassen wird. Wie in Kapitel 3.6.2 gezeigt wurde, ist die Differenz zwischen der Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} und der Glasübergangstemperatur θ_g , bei Verwendung der herkömmlichen WLF-Gleichung, durch die zweite WLF-Konstante C_{WLF2} definiert. Obwohl der ursprünglich als „universell“ angenommene Wert dieser Konstante von 51,6 K [131] doch zu größeren Werten hin variiert werden kann, steigen die Viskositäten bei der Berechnung unterhalb des Glasüberganges auf sehr hohe Werte an, wodurch numerische Instabilitäten auftreten.

Die DSC-Ergebnisse werden nach dem gleich Schema angepasst, wie die TMA-Ergebnisse. Da hier aber keine Anhaltspunkte für die Referenzwerte der spezifischen Entropie und der kristallinen Entropie existieren, die in der erweiterten WLF-Gleichung (5.8) enthalten sind, erhöht sich der Aufwand bei der manuellen Anpassung. Durch diese können für die erweiterte Wärmeleitungsgleichung 5.11, für die Evolutionsgleichungen (5.6) folgende Materialkonstanten ermittelt werden:

$$\begin{aligned}
c_0 &= 1530 \text{ J/kgK}^2 \\
c_1 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{1r}} = 10 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_1 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_2 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{2r}} = 15 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_2 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_3 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{3r}} = 20 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_3 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_4 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{4r}} = 25 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_4 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_5 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{5r}} = 30 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_5 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_6 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{3r}} = 35 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_3 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_7 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{4r}} = 40 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_4 = 1,1 \cdot 10^{-2} \\
c_8 &= 3,6 \cdot 10^2 \text{ J/kgK}^2; \quad \eta_{v_{5r}} = 45 \text{ Ns/mm}^2; \quad \beta_5 = 1,1 \cdot 10^{-2}.
\end{aligned}
\tag{5.16}$$

Zudem ergeben sich für die Referenzgrößen und Parameter der erweiterten WLF-Gleichung (5.8) folgende Werte

$$\begin{aligned}
b &= 8 \\
s_r &= 2819,88 \text{ J/K} \\
s_{kr} &= 2535,07 \text{ J/K} \\
\beta_{kr} &= 0,00009 \text{ J/K}^2,
\end{aligned}
\tag{5.17}$$

wodurch die zugehörige Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} wieder kleiner als -200°C ist. In den Abb. 5.3 und 5.4 sind neben den experimentellen Ergebnissen aus den Kühlraten und Alterungsuntersuchungen auch die mit diesen Parametern berechneten Verläufe durchgezogen dargestellt. Es zeigt sich, dass die Berechnungen im Größenordnungsbereich der Experimente liegen und dass die Verläufe qualitativ zusammenpassen. Eine besser Übereinstimmung könnte erreicht werden, wenn im Ansatz der Energiedichtefunktion der elastische Anteil nicht durch eine einfache Konstante, sondern wie in [64] durch eine erweiterte Funktion dargestellt werden würde.

5.2.3 Auswertung hinsichtlich isochorer Deformation

Um die Auswertung des isochoren Anteils der angesetzten Energiedichtefunktion durchführen zu können, muss die Definition (2.125) des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ auf

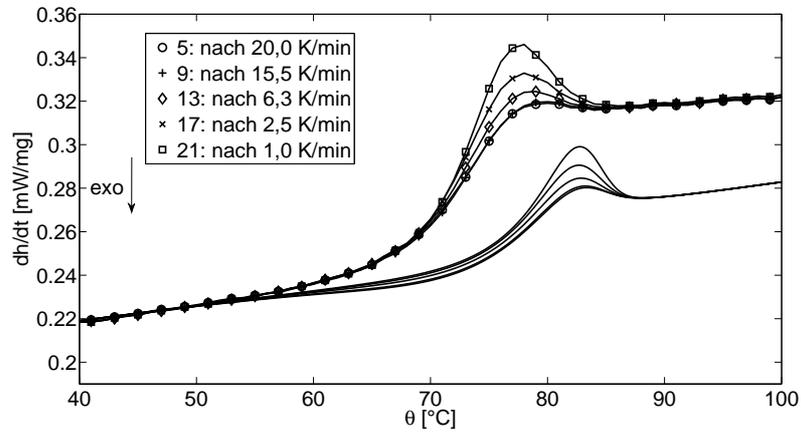


Abbildung 5.3 – Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten auf das experimentell ermittelte und berechnete Wärmespeichervermögen. Letztere sind durchgezogen dargestellt.

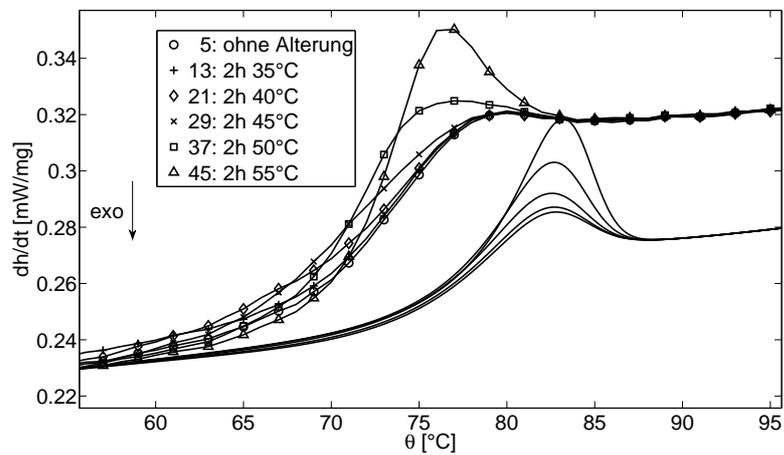


Abbildung 5.4 – Einfluss unterschiedlicher Alterungstemperaturen auf das experimentell ermittelte und berechnete Wärmespeichervermögen. Letztere sind durchgezogen dargestellt.

kleine Verzerrungen angepasst werden. Dazu wird in der per Legendre-Transformation definierten hybriden Energie (2.121) der volumetrische Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors E^v durch sein lineares Pendant ϵ^v ersetzt. Zudem wird diese Definition mit der reziproken differentiellen Zeit $1/dt$ multipliziert und folgendermaßen umgestellt:

$$\rho_R(\theta\dot{s} - \dot{\epsilon}) = -\rho_R f^h - \rho_{RS}\dot{\theta} + p\dot{\epsilon}^v + \epsilon^v \dot{p} . \quad (5.18)$$

Dadurch kann diese in die erweiterte Clausius-Duhem-Ungleichung (2.84) eingesetzt werden, wodurch sich folgende Form ergibt:

$$-\rho_R f^h - \rho_{RS}\dot{\theta} + \epsilon^v \dot{p} + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}} - \frac{\dot{q}_R}{\theta} \text{Grad } \theta \geq 0 . \quad (5.19)$$

Hier zeigt sich, dass bei kleinen Deformationen der isochore Spannungstensor $\hat{\mathbf{T}}$ und der isochore Anteil des Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\mathbf{E}}$ durch den Spannungsdeviator $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ und durch den linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensor $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ ersetzt werden. In die Ungleichung (2.84) kann die absolute Zeitableitung der hybriden Energie eingesetzt werden, deren lineare Form sich auf Basis der Gleichung (2.122) folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} f^h &= \frac{\partial f^h}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}} + \frac{\partial f^h}{\partial p} \dot{p} \\ &+ \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{\text{in}_j}} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}}_{\text{in}_j} \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial \epsilon_{\text{in}_j}^v} \dot{\epsilon}_{\text{in}_j}^v \right) + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial f^h}{\partial \theta_{\text{in}_j}} \dot{\theta}_{\text{in}_j} \right) . \end{aligned} \quad (5.20)$$

Nach dem Entropie-Prinzip von Coleman und Noll ergibt sich daraus für die zusammengefassten Terme, in denen der isochore Anteil des linearisierten Green-Lagrange-Verzerrungstensors $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ enthalten ist, folgende Ungleichung:

$$\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} - \rho_R \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \right) \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \geq 0 . \quad (5.21)$$

Diese ähnelt der Ungleichung (2.92), die sich bei der Herleitung des isochoren Spannungstensors $\hat{\mathbf{T}}$ ergibt. Genauso wie dort ist diese Ungleichung im allgemeinen Fall nicht erfüllt, da die Komponenten der Hauptdiagonalen des linearisierten isochoren Verzerrungsratentensors $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ voneinander abhängig sind. Für die Rate des linearisierten isochoren Verzerrungstensors gilt jedoch die Orthogonalitätsbedingung:

$$\mathbf{I} \cdot \dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}} = 0 . \quad (5.22)$$

Dadurch ergibt sich für den Spannungsdeviator folgende Definition:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \rho_R \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} + \Phi \mathbf{I} . \quad (5.23)$$

Aus dieser kann durch Multiplikation mit dem Einheitstensor

$$0 = \rho_R \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \cdot \mathbf{I} + \Phi \mathbf{I} \cdot \mathbf{I} \quad (5.24)$$

und folgender Umstellung

$$\Phi = -\rho_R \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \cdot \mathbf{I} \frac{1}{3} \quad (5.25)$$

der Skalar Φ ermittelt werden. Durch Einsetzen dieser Gleichung in die Gleichung (5.23) vervollständigt sich die Definition des Spannungsdeviators:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \rho_R \left(\frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} - \frac{1}{3} \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} \cdot \mathbf{I} \right). \quad (5.26)$$

Nun kann die spezielle Zustandsgleichung des Spannungsdeviators aus dem Ansatz (3.9) ermittelt werden. Dessen partielle Ableitung nach dem linearisierten isochoren Verzerrungstensor

$$\frac{\partial f_{iso}^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}} = \frac{1}{\rho_R} \left(G_0 \hat{\boldsymbol{\epsilon}} + \sum_{j=1}^n G_j (\hat{\boldsymbol{\epsilon}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{in_j}) \right) \quad (5.27)$$

weist die Charakteristik eines Deviators auf, da die Spur des linearisierten isochoren Verzerrungstensors $\hat{\boldsymbol{\epsilon}}$ gleich null ist. Dadurch wird der zweite Term in der Definition (5.26) gleich Null, wenn in diese die partielle Ableitung (5.27) eingesetzt wird. Deshalb ergibt sich letztendlich folgende spezielle Zustandsgleichung des Spannungsdeviators:

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} = G_0 \hat{\boldsymbol{\epsilon}} + \sum_{j=1}^n G_j (\hat{\boldsymbol{\epsilon}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{in_j}). \quad (5.28)$$

Die Evolutionsgleichung der inneren linearisierten isochoren Verzerrungstensoren kann nach der charakteristischen Funktion der hybriden Energie (2.122) folgendermaßen hergeleitet werden:

$$\dot{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}}_{in_j} = -\frac{1}{\eta_{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_j}} \frac{\partial f^h}{\partial \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{in_j}} = \frac{1}{\eta_{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_j}} \sum_{j=1}^n G_j (\hat{\boldsymbol{\epsilon}} - \hat{\boldsymbol{\epsilon}}_{in_j}). \quad (5.29)$$

5.2.4 Modellierung der Korrelation zwischen dem freien Volumen und der isochoren Viskosität

Für die isochoren Viskositäten wird wieder die Gleichung (5.7) angewendet, jedoch wird diese auf die isochore Referenzviskosität $\eta_{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_j r}$ bezogen:

$$\eta_{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_j} = \eta_{\hat{\boldsymbol{\epsilon}}_j r} \exp \left[b \left(\frac{1}{\frac{v_r(1+\epsilon^v(t))}{v_{kr}(1+\alpha_k \theta(t))} - 1} - \frac{1}{\frac{v_r}{v_{kr}} - 1} \right) \right]. \quad (5.30)$$

Dadurch ist die einseitige Kopplung vom volumetrischen zum isochoren Verhalten gegeben. Zudem ergibt sich durch diese Vorgehensweise die automatisch die Korrelation zwischen der Veränderung der Viskosität und der isothermen Volumenrelaxation.

6 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit werden die thermomechanischen und kalorischen Zusammenhänge des Glasübergangs am Beispiel eines Polyurethans theoretisch und experimentell untersucht. Dabei bestätigen die Versuche zum Wärmeausdehnungsverhalten, die unter konstanten Normaldruckbedingungen bei unterschiedlichen Kühlraten im Glasübergangsbereich sowie bei konstanten Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangsbereichs durchgeführt werden, den Zusammenhang zwischen dem Glasübergang und der daraus resultierenden physikalischen Alterung. Je schneller die Probe im Glasübergangsbereich abgekühlt wird, desto mehr Nichtgleichgewicht oder Potential entsteht für den anschließenden Relaxationsvorgang, der der physikalischen Alterung entspricht. Dieser Zusammenhang ergibt sich auch aus den Versuchen zum kalorischen Verhalten des Polyurethans, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

Ein Vergleich zwischen den dilatorischen und kalorischen Versuchen zeigt, dass das Polyurethan während der Abkühlung an das umgebende Schutzgas wesentlich mehr Wärme abgibt, als es andersherum durch die Volumenabnahme unter Normaldruckbedingungen an Volumenänderungsarbeit aufnimmt. Dieses energieelastische Verhalten ist typisch für einen Festkörper. Der Vergleich zeigt aber, dass das volumetrische Verhalten des Polyurethans auch oberhalb des Glasüberganges energieelastisch ist. Dies kann anhand von früheren Arbeiten erklärt werden, die zeigen, dass bei Polymeren der Widerstand gegen Formänderung oberhalb des Glasübergangs sehr klein wird, während der Widerstand gegen Volumenänderung auf einem relativ hohen Niveau bleibt.

Des Weiteren werden dehnungsgesteuerte Torsionsversuche nach dem Versuchsschema von Struik an Polyurethanproben bei verschiedenen konstanten Temperaturniveaus durchgeführt. Vor diesen Versuchen werden die Proben definiert durch den Glasübergang abgekühlt. Die Versuche zeigen das viskoelastische Verhalten bei isochorer Deformation, wie es bei Polymeren zu erwarten ist und an das ein klassisches Wiechert-Modell einfach angepasst werden kann. Zudem zeigt sich aber auch eine asymptotische Abnahme des viskosen Anteils über die Alterungszeit, das an eine erweiterte WLF-Gleichung angepasst werden kann, wodurch sich das von Struik eingeführte Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip bestätigt. Da die gleiche erweiterte WLF-Gleichung auch bei der Berechnung des volumetrischen Ausdehnungsverhaltens angewandt werden kann, bestätigt sich die Korrelation zwischen der isochoren Viskosität und dem freien Volumen. Letzteres ist eine fiktive Größe, auf der die erweiterte WLF-Gleichung basiert.

Das Modell zur Berechnung des volumetrischen Ausdehnungsverhaltens basiert wiederum auf einer einfachen gekoppelten Energiedichtefunktion, die für die hybride Energie angesetzt wird. Diese Energie oder thermodynamisches Potential stellt das volumetri-

sche Verhalten über die Gibbs-Energie und das isochore Verhalten über die Helmholtz-Energie dar. Dadurch können die dilatorischen und kalorischen Versuchsergebnisse, die unter isobaren Bedingungen ermittelt wurden, und die dehnungsgesteuerten Torsionsversuche durch das Modell angepasst werden. Dabei zeigt sich, dass sich das bereits erwähnte Wiechert-Modell aus dem isochoren Anteil der angesetzten Energiedichtefunktion ergibt. Um die Ratenabhängigkeit des Wärmeausdehnungsverhaltens und des kalorischen Verhaltens darstellen zu können, werden neben den inneren isochoren Dehnungen auch innere volumetrische Dehnungen und innere Temperaturen eingeführt. Die allgemeinen Evolutionsgleichungen dieser drei Typen von inneren Variablen werden unter Berücksichtigung des volumetrisch-isochoren Splits der Spannungsleistung formal durch das Entropie-Prinzip von Coleman und Noll aus den allgemeinen Zustandsgleichungen hergeleitet. Dabei ergeben sich auch die charakteristischen Funktionen der thermodynamischen Potentiale, aus denen sich wiederum die Ableitungsvorschriften für die speziellen Zustands- und Evolutionsgleichungen ergeben. Die angesetzte gekoppelte Energiedichtefunktion wird mit diesen Vorschriften ausgewertet, wobei sich zeigt, dass die daraus resultierenden Gleichungen theoretisch nicht nur den isobaren, sondern auch den isothermen Glasübergang darstellen können. Dass dieser tatsächlich existiert, zeigen früher durchgeführte experimentelle Arbeiten, bei denen der Glasübergangsbereich bei verschiedenen konstanten Druckniveaus untersucht wurde.

Die Durchführung dieser Experimente an dem in dieser Arbeit untersuchten Polyurethan sowie die Anpassung des Modells an diese Ergebnisse stellen zukünftige Forschungsziele dar. Es ist zu vermuten, dass unterschiedliche Druckniveaus auch das physikalische Alterungsverhalten beeinflussen. In diesem Zusammenhang sind auch die experimentellen Ergebnisse früherer Arbeiten interessant, die zeigen, dass große Deformationen den physikalischen Alterungszustand verjüngen. Dabei ist bisher nicht klar, wie sich die volumetrischen und isochoren Anteile während des Deformationsvorgangs verhalten und miteinander interagieren. Hier bieten sich experimentelle Versuche an, bei denen das Verzerrungsfeld mit der digitalen Bildkorrelation analysiert wird. Zudem müssen dann finite Deformationen bei der Modellierung berücksichtigt werden. Durch die Untersuchungen bei unterschiedlichen Druckniveaus würden sich zudem zusätzliche Anhaltspunkte ergeben, um die Zusammenhänge zwischen den thermomechanischen und kalorischen Effekten des Glasübergangs zu untersuchen.

Zudem besteht bei den nichtlinearen Evolutionsgleichungen Forschungsbedarf hinsichtlich des Einflusses der Parameter auf die möglichen Lösungen, um numerische Anpassungsalgorithmen gezielter steuern zu können. Durch die Implementierung der Zustands- und Evolutionsgleichungen in FE-Lösungsalgorithmen könnten komplizierte technische Anwendungen berechnet werden, wodurch die Modelle auch für die industrielle Anwendung interessant werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konfigurationen und Verschiebung	7
2.2	Unterteilungen des Deformationsgradienten \mathbf{F} am Beispiel eines differentiellen Quadrats am beliebigen Koordinatensystem ausgerichtet (links), am Hauptachsensystem ausgerichtet (rechts)	11
2.3	Guggenheim-Quadrat mit spezifischen Zustandsgrößen	35
3.1	Zeitabhängiges linear viskoelastisches Materialverhalten am Beispiel des einfachen Schubversuchs. Linke Spalte: Zwei spannungsgeregelte Anregungsniveaus. Rechte Spalte: Zwei dehnungsgeregelte Anregungsniveaus.	45
3.2	Erweitertes Maxwell- bzw. Wiechert-Modell	47
3.3	Frequenzabhängiges linear viskoelastisches Materialverhalten. Oben: frequenzabhängiger Verlauf des Speicher- und Verlustmoduls. Unten: Spannungs-Dehnungs-Verlauf zu Beginn, Mitte und Ende des Frequenzverlaufs.	51
3.4	Die temperaturbedingte Verschiebung der frequenzabhängigen Verläufe des Speicher- und Verlustmoduls eines thermorheologisch einfachen Materials, $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$	53
3.5	Zusammenhang zwischen Glasübergang und physikalischer Alterung am Beispiel des Polymervolumens unter isobaren Randbedingungen bei Anregung mit zwei unterschiedlichen Abkühlraten und anschließendem Wiederaufheizen. Links: Zeitverläufe der Temperatur θ und des spezifischen Volumens v . Rechts: Temperaturverlauf des spezifischen Volumens v . Die Darstellung enthält Elemente nach [54], [125] und [52].	55
3.6	Schematisch dargestellte Verläufe der isothermen Volumenrelaxation bei verschiedenen Temperaturniveaus unterhalb des Glasübergangs, nach experimentellen Ergebnissen aus [41] (t_0 kennzeichnet den Beginn der jeweiligen isothermen Phase).	57
3.7	Schematische Darstellung spezieller Eigenschaften des isobaren Wärmeausdehnungsverhaltens. Links: Die Nichtlinearität und die Asymmetrie. Rechts: Der Memory-Effekt. Nach [55], [41] und [97].	58
3.8	Schematisch dargestellter Verlauf des Polymervolumens über den Temperaturbereich vom absoluten Nullpunkt ausgehend bis zu Temperaturen oberhalb des Glasübergangs, nach [41]	61

3.9	Die drei Ansichten des schematischen p - v - θ -Diagramms, basierend auf Versuchsergebnissen von [20], [94] und [75].	62
3.10	Vermutete, schematische Verläufe der spezifischen Entropie s über die Temperatur θ bei unterschiedlichen isobaren Niveaus, basierend auf Versuchsergebnissen von [8].	64
3.11	Schematische Darstellung des isothermen Glasübergangs und der darauffolgenden Alterung im p - v - θ - und p - s - θ -Diagramm	64
3.12	Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen der charakteristischen Funktion der hybriden Energie f^h und Gleichgewichtsflächen des p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramms	65
3.13	Schematische Darstellung des Referenz-Nichtgleichgewichtszustands im p - f^h - θ -, p - E^v - θ - und p - s - θ -Diagramm, zur Erklärung des Prigogine-Defay-Quotienten basierend auf [44].	67
3.14	Schematische Darstellung des Real- und Imaginärteils des Schubmoduls G' , G'' und des Kompressionsmoduls K' , K'' sowie des daraus resultierenden Realteils der Querkontraktionszahl ν' über die Temperatur bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen ω , in Anlehnung an [53].	73
3.15	Schematische Darstellung der zeitabhängigen Verläufe der Querkontraktionszahl ν aus einem uniaxialen Zugversuch im Relaxationsmodus bei unterschiedlichen Temperaturniveaus, nach [66].	75
3.16	Simulation eines uniaxialen Zugversuchs im Relaxationsmodus bei drei unterschiedlichen Temperaturniveaus, $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$	78
3.17	Wiederholung der Simulation aus Abb. 3.16. Realistischer Verlauf 1 mit $\eta_v > \eta_{\mathbf{E}}$, unrealistischer Verlauf 2 mit $\eta_v < \eta_{\mathbf{E}}$	79
3.18	Verlauf des Schubspeichermoduls G' im Vergleich zum Verlauf des freien Volumens v_f während der Abkühlung im Glasübergangsbereich und dem anschließenden isothermen Halten bei konstanter Anregungsfrequenz ω , nach [57].	80
3.19	Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip am Beispiel eines Torsionsversuchs im Retardationsmodus nach dem Anregungsschema von Struik. Die Masterkurve ist gestrichelt dargestellt, nach [113].	81
3.20	Einfluss ansteigender Beanspruchungsniveaus im Struik-Versuchsschema auf die Zeit-Alterungszeit-Verschiebung, schematische Darstellung der experimentellen Ergebnisse aus [112].	83
3.21	Schematische Darstellung des spezifischen Volumens bei einem Torsionsversuch (im Relaxationsmodus) nach Struiks Schema mit großen Verdrehungen (durchgezogen) und ohne bzw. sehr kleinen Verdrehungen (strichliert), nach [103]. Die Zeitspannen Δt_1 und Δt_2 dienten Struik zur Interpretation der Ergebnisse [111].	85

3.22	Die schematische Darstellung des isobaren Nichtgleichgewichtszustands durch Abzug des Gleichgewichtsvolumens v_{eq} vom aktuellen Volumen v_a bzw. von der Summe bestehend aus freiem Volumen v_f und dem Kristallvolumen v_k	89
3.23	Schematische Darstellung der isochoren Viskosität η_{ϵ} eines starken und fragilen Glasbildners im Angell-Graph, nach [5]. Aus den dick dargestellten gemessenen Verläufen werden die dünn dargestellten Verläufe über Polynomfunktionen extrapoliert.	94
3.24	Zusammenhang zwischen Angells Fragilität des Glasübergangs [5] und der Lage der Kauzmann-Temperatur θ_{Ka} , bei der WLF-Definition des kristallinen Volumens $v_{k(WLF)}$	96
3.25	Zusammenhang zwischen dem aktuellen spezifischen Volumen v_a und der fiktiven Temperatur θ_{fi} bei der Beschreibung des Nichtgleichgewichtszustands.	100
4.1	Querschnitt der TMA Messzelle mit zwei unterschiedlichen Wärmeausdehnungszuständen. Rechts: Die vergrößerte Darstellung der Situation an der Probe	109
4.2	Temperaturverlauf und daraus resultierender Dickenverlauf bei unterschiedlichen Abkühlraten.	111
4.3	Einfluss der unterschiedlichen Abkühlraten auf den temperaturabhängigen Verlauf der Volumendehnung ϵ^v	111
4.4	Einfluss der unterschiedlichen Abkühlraten auf den temperaturabhängigen Verlauf der Volumendehnung ϵ^v . Hier jedoch mit veränderter Referenzdicke $l(100\text{ }^\circ\text{C})$, nähere Erläuterung siehe Text.	113
4.5	Oben: Temperaturprogramm zur Untersuchung des Alterungseinflusses mit zweieinhalb Stunden langen und unterschiedlich hohen isothermen Phasen. Unten: Dazugehöriger Dickenverlauf der Probe.	114
4.6	Logarithmische Darstellung der isotherme Volumenrelaxation. Links: Nach einer Kühlrate von $10^{1,2}$ K/min. Rechts: Nach einer Kühlrate von $10^{0,8}$ K/min.	115
4.7	Querschnitt der DSC-Messzelle, links Probenziegel, rechts Referenzziegel .	116
4.8	Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten auf das Wärmespeichervermögen. Oben: Das Temperaturprogramm. Unten: Die temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpieraten der an die jeweiligen Abkühlphasen anschließenden Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10K/min.	121
4.9	Einfluss unterschiedlicher Alterungstemperaturen auf das Wärmespeichervermögen. Oben: Das Temperaturprogramm. Unten: Die temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpieraten, der an die jeweiligen Alterungsphasen anschließenden Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10 K/min.	122

4.10	Detail der temperaturabhängigen Verläufe der Enthalpieraten aus Abb. 4.8 in den Aufheizphasen mit einer Temperaturrate von 10 K/min. Links: Nach zweistündigen Alterungsphasen. Rechts: Nach vierstündigen Alterungsphasen.	122
4.11	Links: Während des Abkühlens bei unterschiedlichen Temperaturraten geleistete Volumenänderungsarbeit W . Mitte: Die dazugehörige Enthalpie H (Mitte). Rechts: Detail des Enthalpieverlaufs.	124
4.12	Relaxationskurven des Schubmoduls G , die bei unterschiedlichen konstanten Temperaturniveaus zu unterschiedlichen Alterungszeiten t_a nach dem Versuchsschema von Struik [113] gemessen und mit dem Zeit-Alterungszeit-Verschiebungsprinzip interpretiert wurden. Nähere Erklärung im Text.	128
4.13	Überlagerte Darstellung der Verschiebefaktoren a der drei untersuchten Temperaturniveaus.	130
5.1	Vergleich der simulierten mit den gemessenen Verläufen der Volumendehnung ϵ^v bei unterschiedlichen Kühlraten. Die Legende bezieht sich auf die gemessenen Verläufe, die simulierten Verläufe sind durchgezogenen, ohne zusätzliche Markierung und um den Wert 0,005 nach unten verschoben dargestellt. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.	138
5.2	Vergleich der simulierten mit den gemessenen Verläufen der Volumendehnung ϵ^v bei unterschiedlichen konstanten Kühlraten. Die Legende bezieht sich auf die gemessenen Verläufe, die simulierten Verläufe sind durchgezogenen, dargestellt. Links: Nach einer Kühlrate von $10^{1,2}$ K/min. Rechts: Nach einer Kühlrate von $10^{0,8}$ K/min. Weitere Erläuterungen sind im Text zu finden.	139
5.3	Einfluss unterschiedlicher Abkühlraten auf das experimentell ermittelte und berechnete Wärmespeichervermögen. Letztere sind durchgezogen dargestellt.	141
5.4	Einfluss unterschiedlicher Alterungstemperaturen auf das experimentell ermittelte und berechnete Wärmespeichervermögen. Letztere sind durchgezogen dargestellt.	141

Literaturverzeichnis

- [1] ANSYS Mechanical APDL Material Reference, Release 15.0. Ansys, Inc. 2013.
- [2] L. H. Adams und E. D. Williamson. »The annealing of glass«. In: *Journal of the Franklin Institute* 190.6 (1920), S. 835–870.
- [3] E. N. C. Andrade. »The viscosity of liquids«. In: *Nature* 125.3148 (1930), S. 309–310.
- [4] C. A. Angell. »Why $C = 16-17$ in the WLF equation is physical—and the fragility of polymers«. In: *Polymer* 38.26 (1997), S. 6261–6266.
- [5] C. A. Angell, L. Monnerie und L. M. Torell. »Strong and fragile behavior in liquid polymers«. In: *MRS Proceedings*. Bd. 215. Cambridge Univ Press. 1990, S. 3.
- [6] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin. »Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids«. In: *Journal of Applied Physics* 88.6 (2000), S. 3113–3157.
- [7] S. Arrhenius. »Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren«. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226–248.
- [8] T. Atake und C. A. Angell. »Pressure dependence of the glass transition temperature in molecular liquids and plastic crystals«. In: *Journal of Physical Chemistry* 83.25 (1979), S. 3218–3223.
- [9] P. Badrinarayanan, W. Zheng, Q. Li und S. L. Simon. »The glass transition temperature versus the fictive temperature«. In: *Journal of non-crystalline solids* 353.26 (2007), S. 2603–2612.
- [10] J. M. Ball. »Convexity conditions and existence theorems in nonlinear elasticity«. In: *Archive for rational mechanics and Analysis* 63.4 (1976), S. 337–403.
- [11] J. Batal. »Charakterisierung der mechanischen Grenzschicht in Polymer-Metall-Klebungen«. Dissertation. Saarbrücken, 2011.
- [12] S. Bernstein. »Sur les fonctions absolument monotones«. In: *Acta Mathematica* 52.1 (1929), S. 1–66.
- [13] K. Binder. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science* -. Oxford University Press, 1995. ISBN: 978-0-195-35746-2.
- [14] L. Boltzmann. »Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Math«. In: *Naturwiss. Kl., Abt. A* 2 (1874), S. 105.

- [15] F. Bueche. »Segmental mobility of polymers near their glass temperature«. In: *The Journal of Chemical Physics* 21.10 (1953), S. 1850–1855.
- [16] M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac und L. Leibler. »Catalytic control of the vitrimer glass transition«. In: *ACS Macro Letters* 1.7 (2012), S. 789–792.
- [17] B. D. Coleman. »Thermodynamics of materials with memory«. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 17.1 (1964), S. 1–46.
- [18] B. D. Coleman und M. E. Gurtin. »Thermodynamics with internal state variables«. In: *The Journal of Chemical Physics* 47.2 (1967), S. 597–613.
- [19] B. D. Coleman und W. Noll. »The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity«. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 13.1 (1963), S. 167–178.
- [20] D. M. Colucci u. a. »Isochoric and isobaric glass formation: similarities and differences«. In: *Journal of Polymer Science-B-Polymer Physics Edition* 35.10 (1997), S. 1561–1574.
- [21] M. A. Crisfield. *Non-Linear Finite Element Analysis of Solids and Structures, Essentials*. Wiley, 1996. ISBN: 978-0-471-97059-0.
- [22] M. A. Crisfield. *Non-linear Finite Element Analysis of Solids and Structures, Advanced Topics*. Wiley, 1997. ISBN: 978-0-471-95649-5.
- [23] C. Cunat. »The DNLR approach and relaxation phenomena. Part I—Historical account and DNLR formalism«. In: *Mechanics of Time-Dependent Materials* 5.1 (2001), S. 39–65.
- [24] R. Davies und G. Jones. »Thermodynamic and kinetic properties of glasses«. In: *Advances in Physics* 2.7 (1953), S. 370–410.
- [25] R. Davies und G. Jones. »The irreversible approach to equilibrium in glasses«. In: 217.1128 (1952), S. 26–42.
- [26] T. De Donder und P. Van Rysselberghe. *Thermodynamic theory of affinity*. Bd. 1. Stanford university press, 1936.
- [27] E. A. DiMarzio. »Validity of the Ehrenfest relation for a system with more than one order parameter«. In: *Journal of Applied Physics* 45.10 (1974), S. 4143–4145.
- [28] A. K. Doolittle. »Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space«. In: *Journal of Applied Physics* 22.12 (1951), S. 1471–1475.
- [29] F. Drucker u. a. *Thermische Eigenschaften der Stoffe* -. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2013. ISBN: 978-3-642-99531-6.
- [30] R. S. Duran und G. B. McKenna. »A torsional dilatometer for volume change measurements on deformed glasses: Instrument description and measurements on equilibrated glasses«. In: *Journal of Rheology* 34.6 (1990), S. 813–839.

- [31] M. Engelhard. »Thermomechanische Beschreibung der Fluiddiffusion in Polymeren am Beispiel Polyamid 6«. Diss. München, Univ. der Bundeswehr, Diss., 2014, 2014.
- [32] P. Eyerer, T. Hirth und P. Elsner. *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-540-72419-3.
- [33] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, 1980. ISBN: 978-0-471-04894-7.
- [34] J. D. Ferry und R. A. Stratton. »The free volume interpretation of the dependence of viscosities and viscoelastic relaxation times on concentration, pressure, and tensile strain«. In: *Kolloid-Zeitschrift* 171.2 (1960), S. 107–111.
- [35] T. G. Fox Jr und P. J. Flory. »Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight«. In: *Journal of Applied Physics* 21.6 (1950), S. 581–591.
- [36] H. Fujimori und M. Oguni. »Construction of an adiabatic calorimeter at low temperatures and glass transition of crystalline 2-bromothiophene«. In: *Journal of physics and chemistry of solids* 54.2 (1993), S. 271–280.
- [37] J. H. Gibbs und E. A. DiMarzio. »Nature of the glass transition and the glassy state«. In: *The Journal of Chemical Physics* 28.3 (1958), S. 373–383.
- [38] M. Goldstein. »Validity of the Ehrenfest equation for a system with more than one ordering parameter: Critique of a paper by DiMarzio«. In: *Journal of Applied Physics* 46.10 (1975), S. 4153–4156.
- [39] J. Gough. »A description of a property of caoutchouc on indian rubber; with some reflections on the case of the elasticity of this substance«. In: *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester* 1 (1805), S. 288–295.
- [40] L. Grassia, A. D’Amore, und D. Acierno. »Thermal residual stresses in amorphous thermoplastic polymers«. In: *AIP Conference Proceedings*. Bd. 1255. 1. AIP. 2010, S. 414–416.
- [41] R. Greiner. »Zum Ausdehnungs- und Volumenrelaxationsverhalten eines amorphen Polymeren«. Dissertation. Erlangen, 1987.
- [42] R. Greve. *Kontinuumsmechanik - Ein Grundkurs für Ingenieure und Physiker*. Springer, 2003. ISBN: 978-3-540-00760-9.
- [43] B. Gross. *Mathematical structure of the theories of viscoelasticity*. Hermann, 1953.
- [44] P. K. Gupta und C. T. Moynihan. »Prigogine–Defay ratio for systems with more than one order parameter«. In: *The Journal of Chemical Physics* 65.10 (1976), S. 4136–4140.
- [45] P. Haupt. *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Springer, 2002. ISBN: 978-3-540-43111-4.

- [46] G. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry - An Introduction for Practitioners*. Springer, 1996. ISBN: 3-540-59012-9.
- [47] N. Hirai und H. Eyring. »Bulk viscosity of polymeric systems«. In: *Journal of Polymer Science* 37.131 (1959), S. 51–70.
- [48] J. Huacuja-Sánchez, K. Müller und W. Possart. »Water diffusion in a crosslinked polyether-based polyurethane adhesive«. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* (2016).
- [49] D. Jalocha, A. Constantinescu und R. Neviere. »Revisiting the identification of generalized maxwell models from experimental results«. In: *International Journal of Solids and Structures* 67 (2015), S. 169–181.
- [50] M. Johlitz u. a. »Experimental and theoretical investigation of nonlinear viscoelastic polyurethane systems«. In: *Journal of Materials Science* 42.23 (2007), S. 9894–9904.
- [51] J. P. Joule. »On some thermo-dynamic properties of solids«. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859), S. 91–131.
- [52] W. Kauzmann. »The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures.« In: *Chemical Reviews* 43.2 (1948), S. 219–256.
- [53] R. Kono. »The dynamic bulk viscosity of polystyrene and polymethyl methacrylate«. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 15.4 (1960), S. 718–725.
- [54] A. J. Kovacs. »Applicability of the free volume concept on relaxation phenomena in the glass transition range«. In: *Rheologica Acta* 5.4 (1966), S. 262–269.
- [55] A. J. Kovacs. »Transition vitreuse dans les polymères amorphes. Etude phénoménologique«. In: *Fortschritte der hochpolymeren-forschung*. Springer, 1964, S. 394–507.
- [56] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson und A. R. Ramos. »Isobaric volume and enthalpy recovery of glasses. II. A transparent multiparameter theory«. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 17.7 (1979), S. 1097–1162.
- [57] A. J. Kovacs, R. A. Stratton und J. D. Ferry. »Dynamic mechanical properties of polyvinyl acetate in shear in the glass transition temperature range«. In: *The Journal of Physical Chemistry* 67.1 (1963), S. 152–161.
- [58] H.-N. Lee, K. Paeng, S. F. Swallen und M. Ediger. »Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses«. In: *Science* 323.5911 (2009), S. 231–234.
- [59] H.-N. Lee, K. Paeng, S. F. Swallen und M. Ediger. »Dye reorientation as a probe of stress-induced mobility in polymer glasses«. In: *The Journal of chemical physics* 128.13 (2008), S. 134902.
- [60] A. Lion. *Einführung in die lineare Viskoelastizität*. 2007.

- [61] A. Lion, B. Dippel und C. Liebl. »Thermomechanical material modelling based on a hybrid free energy density depending on pressure, isochoric deformation and temperature«. In: *International Journal of Solids and Structures* 51.3 (2014), S. 729–739.
- [62] A. Lion, C. Liebl, S. Kolmeder und J. Peters. »Representation of the glass-transition in mechanical and thermal properties of glass-forming materials: A three-dimensional theory based on thermodynamics with internal state variables«. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58.9 (2010), S. 1338–1360.
- [63] A. Lion, M. Engelhard und M. Jöhlitz. »Thermomechanical and calorimetric behaviours of supported glass-forming films: A study based on thermodynamics with internal variables«. In: *Thin Solid Films* 522 (2012), S. 441–451.
- [64] A. Lion, C. Mittermeier und M. Jöhlitz. »Heat capacities and volumetric changes in the glass transition range: a constitutive approach based on the standard linear solid«. In: *Continuum Mechanics and Thermodynamics* (2017), S. 1–19.
- [65] H. Lu und W. G. Knauss. »The role of dilatation in the nonlinearly viscoelastic behavior of PMMA under multiaxial stress states«. In: *Mechanics of Time-Dependent Materials* 2.4 (1998), S. 307–334.
- [66] H. Lu, X. Zhang und W. G. Knauss. »Uniaxial, shear, and Poisson relaxation and their conversion to bulk relaxation: studies on poly (methyl methacrylate)«. In: *Polymer Engineering & Science* 37.6 (1997), S. 1053–1064.
- [67] S. R. Lustig, R. M. Shay Jr und J. M. Caruthers. »Thermodynamic constitutive equations for materials with memory on a material time scale«. In: *Journal of Rheology (1978-present)* 40.1 (1996), S. 69–106.
- [68] J. C. Martinez-Garcia, S. J. Rzoska, A. Drzozd-Rzoska, J. Martinez-Garcia und J. C. Mauro. »Divergent dynamics and the Kauzmann temperature in glass forming systems«. In: *Scientific reports* 4 (2014), S. 5160.
- [69] S. Matsuoka und H. E. Bair. »The temperature drop in glassy polymers during deformation«. In: *Journal of Applied Physics* 48.10 (1977), S. 4058–4062.
- [70] G. B. McKenna und A. J. Kovacs. »Physical aging of poly (methyl methacrylate) in the nonlinear range: Torque and normal force measurements«. In: *Polymer Engineering & Science* 24.14 (1984), S. 1138–1141.
- [71] G. B. McKenna. »Mechanical rejuvenation in polymer glasses: Fact or fallacy?«. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.11 (2003), S737.
- [72] J. McKinney, H. Belcher und R. Marvin. »The Dynamic Compressibility of a Rubber-Sulfur Vulcanizate and Its Relation to Free Volume«. In: *Transactions of the Society of Rheology* 4.1 (1960), S. 347–362.

- [73] J. E. McKinney, S. Edelman und R. S. Marvin. »Apparatus for the direct determination of the dynamic bulk modulus«. In: *Journal of Applied Physics* 27.5 (1956), S. 425–430.
- [74] J Meixner. »Entropie im Nichtgleichgewicht«. In: *Rheologica Acta* 7.1 (1968), S. 8–13.
- [75] Y. Meng, P. Bernazzani, P. A. O’Connell, G. B. McKenna und S. L. Simon. »A new pressurizable dilatometer for measuring the time-dependent bulk modulus and pressure-volume-temperature properties of polymeric materials«. In: *Review of Scientific Instruments* 80.5 (2009), S. 053903.
- [76] Y. Mi und S. Zheng. »A new study of glass transition of polymers by high pressure DSC«. In: *Polymer* 39.16 (1998), S. 3709–3712.
- [77] C. Mittermeier, M. Johlitz und A. Lion. »A thermodynamically based approach to model physical ageing of amorphous polymers«. In: *Archive of Applied Mechanics* 85.8 (2015), S. 1025–1034.
- [78] I. Müller. *A History of Thermodynamics - The Doctrine of Energy and Entropy*. Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-46227-9.
- [79] I. Müller. *Thermodynamik - Grundlagen der Materialtheorie*. Bertelsmann-Universitätsverlag, 1973. ISBN: 978-3-571-09185-1.
- [80] M. Mooney. »A theory of large elastic deformation«. In: *Journal of applied physics* 11.9 (1940), S. 582–592.
- [81] D. F. Moore. »Friction and wear in rubbers and tyres«. In: *Wear* 61.2 (1980), S. 273–282.
- [82] C. T. Moynihan u. a. »Structural relaxation in vitreous materials«. In: *Annals of the New York Academy of Sciences* 279.1 (1976), S. 15–35.
- [83] O. S. Narayanaswamy. »A model of structural relaxation in glass«. In: *Journal of the American Ceramic Society* 54.10 (1971), S. 491–498.
- [84] T. Naumann und M. Stommel. »Influence of hydrostatic pressure and volumetric strain on the mechanical long term behavior of polymers«. In: *Journal of Polymer Engineering* 32.6-7 (2012), S. 327–333.
- [85] W. Noll. »A mathematical theory of the mechanical behavior of continuous media«. In: *Archive for rational Mechanics and Analysis* 2.1 (1958), S. 197–226.
- [86] R. W. Ogden. »Large deformation isotropic elasticity-on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids«. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Bd. 326. 1567. The Royal Society. 1972, S. 565–584.
- [87] J. Peters. »Zur Modellierung des mechanischen, thermischen und kalorischen Verhaltens polymerer Werkstoffe«. Dissertation. Hamburg, 2011.

- [88] R. Pixa, V. Le Dû und C. Wippler. »Dilatometric study of deformation induced volume increase and recovery in rigid PVC«. In: *Colloid & Polymer Science* 266.10 (1988), S. 913–920.
- [89] I. Prigogine und J. Meixner. *L'Ordre par Fluctuations et le Système Social / Entropie einst und jetzt - 231. Sitzung am 5. Februar 1975 in Düsseldorf*. Springer, 1976. ISBN: 978-3-663-00083-9.
- [90] I. Prigogine, R. Defay u. a. *Thermodynamique chimique*. Desoer Liège, 1950.
- [91] P. Rae und D. Dattelbaum. »The properties of poly (tetrafluoroethylene)(PTFE) in compression«. In: *Polymer* 45.22 (2004), S. 7615–7625.
- [92] J. Rault. »Origin of the Vogel–Fulcher–Tammann law in glass-forming materials: the α – β bifurcation«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 271.3 (2000), S. 177–217.
- [93] G. Rehage und H. Breuer. »Über die Druckabhängigkeit der Glasigen Erstarrung von Hochpolymeren«. In: *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. Bd. 16. 4. Wiley Online Library. 1967, S. 2299–2312.
- [94] G. Rehage und H. Breuer. *Untersuchungen über die glasige Erstarrung von Hochpolymeren unter hohen Drucken*. Springer-Verlag, 1967.
- [95] M. Reiner. »The deborah number«. In: *Physics today* 17.1 (1964), S. 62.
- [96] M. Repka und A. Lion. »Simulation of the coupled thermo-elastic behaviour of constrained films in differential scanning calorimetry using the finite element method«. In: *Thermochimica Acta* 581 (2014), S. 62–69.
- [97] H. Ritland. »Limitations of the fictive temperature concept«. In: *Journal of the American Ceramic Society* 39.12 (1956), S. 403–406.
- [98] R. Rivlin. »Large elastic deformations of isotropic materials. IV. Further developments of the general theory«. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241.835 (1948), S. 379–397.
- [99] C. G. Robertson, J. E. Monat und G. L. Wilkes. »Physical aging of an amorphous polyimide: Enthalpy relaxation and mechanical property changes«. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 37.15 (1999), S. 1931–1946.
- [100] R. E. Robertson. »Theory for the plasticity of glassy polymers«. In: *The Journal of Chemical Physics* 44.10 (1966), S. 3950–3956.
- [101] R.-j. Roe und G. M. Millman. »Physical aging in polystyrene: Comparison of the changes in creep behavior with the enthalpy relaxation«. In: *Polymer Engineering & Science* 23.6 (1983), S. 318–322.
- [102] K. C. Rusch und R. H. Beck. »Yielding behavior of glassy polymers. I. Free-volume model«. In: *Journal of Macromolecular Science, Part B* 3.3 (1969), S. 365–383.

- [103] M. M. Santore, R. S. Duran und G. B. McKenna. »Volume recovery in epoxy glasses subjected to torsional deformations: the question of rejuvenation«. In: *Polymer* 32.13 (1991), S. 2377–2381.
- [104] M. Schmidt und F. H. J. Maurer. »Relation between free-volume quantities from PVT–EOS analysis and PALS«. In: *Polymer* 41.23 (2000), S. 8419–8424.
- [105] J. Schurz. *Physikalische Chemie der Hochpolymeren - Eine Einführung*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 2013. ISBN: 978-3-642-65847-1.
- [106] F. R. Schwarzl. *Polymermechanik - Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Springer, 1990. ISBN: 978-3-540-51965-2.
- [107] T. L. Smith, G. Levita und W. K. Moonan. »Reversal and activation of physical aging by applied deformations in simple compression and extension«. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 26.4 (1988), S. 875–881.
- [108] P. So und L. J. Broutman. »Residual stresses in polymers and their effect on mechanical behavior«. In: *Polymer Engineering & Science* 16.12 (1976), S. 785–791.
- [109] T. F. Soules, R. F. Busbey, S. M. Rekhson, A. Markovsky und M. A. BURKE. »Finite-Element Calculation of Stresses in Glass Parts Undergoing Viscous Relaxation«. In: *Journal of the American Ceramic Society* 70.2 (1987), S. 90–95.
- [110] M. Stommel, M. Stojek und W. Korte. *FEM zur Berechnung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen* -. München: Hanser, 2011. ISBN: 978-3-446-42124-0.
- [111] L. C. E. Struik. »On the rejuvenation of physically aged polymers by mechanical deformation«. In: *Polymer* 38.16 (1997), S. 4053–4057.
- [112] L. C. E. Struik. »Physical aging in amorphous polymers and other materials«. Dissertation. TU Delft, 1977.
- [113] L. C. E. Struik. »Physical aging in plastics and other glassy materials«. In: *Polymer Engineering & Science* 17.3 (1977), S. 165–173.
- [114] R. Svoboda und J. Málek. »Description of enthalpy relaxation dynamics in terms of TNM model«. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 378 (2013), S. 186–195.
- [115] G. Tammann. *Der glaszustand*. L. Voss, 1933.
- [116] B. Tieke. *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*. John Wiley & Sons, 2014.
- [117] A. V. Tobolsky. *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren* -. Berliner Union, 1967.
- [118] A. Q. Tool. »Relation between inelastic deformability and thermal expansion of glass in its annealing range«. In: *Journal of the American Ceramic society* 29.9 (1946), S. 240–253.
- [119] A. Q. Tool. »Relaxation of Stresses in Annealing Glass«. In: *J. Res. Natl. Bur. Stand.(US)* 34.2 (1945), S. 199–211.

- [120] A. Q. Tool und C. G. Eichlin. »Variations in glass caused by heat treatment«. In: *Journal of the American Ceramic Society* 8.1 (1925), S. 1–17.
- [121] L. R. G Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. 0003. Aufl. Oxford University Press, 2005. ISBN: 978-0-198-57027-1.
- [122] C. Truesdell. *Rational Thermodynamics*. Springer, 1984. ISBN: 978-1-4612-9737-6.
- [123] C. Truesdell und R. Toupin. *The classical field theories*. Springer, 1960. ISBN: 978-3-540-02547-4.
- [124] N. W. Tschoegl, W. G. Knauss und I. Emri. »Poisson’s ratio in linear viscoelasticity—a critical review«. In: *Mechanics of Time-Dependent Materials* 6.1 (2002), S. 3–51.
- [125] D. Turnbull und M. H. Cohen. »Free-volume model of the amorphous phase: glass transition«. In: *The Journal of chemical physics* 34.1 (1961), S. 120–125.
- [126] H. Vogel. »Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten«. In: *Phys. Z* 22 (1921), S. 645–646.
- [127] J. Vrentas und J. Duda. »A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers«. In: *Journal of Applied Polymer Science* 22.8 (1978), S. 2325–2339.
- [128] T. Wang, H. Zupko, L. Wyndon und S Matsuoka. »Dimensional and volumetric changes in cylindrical rods of polymers subjected to a twist moment«. In: *Polymer* 23.10 (1982), S. 1407–1409.
- [129] S. Weyer. »Beschreibung des Einfrierens und der komplexen Wärmekapazität am Glasübergang mit einem erweiterten TNM-Modell«. Dissertation. Rostock, 2002.
- [130] S. Weyer, M. Merzlyakov und C. Schick. »Application of an extended Tool–Narayanaswamy–Moynihan model: Part 1. Description of vitrification and complex heat capacity measured by temperature-modulated DSC«. In: *Thermochimica Acta* 377.1 (2001), S. 85–96.
- [131] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry. »The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids«. In: *Journal of the American Chemical society* 77.14 (1955), S. 3701–3707.
- [132] P. Wriggers. *Nonlinear Finite Element Methods*. Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-71000-4.
- [133] I. V. Yannas. »Transition from linear to nonlinear viscoelastic behavior. III. Linearity below and above Tg«. In: *Rubber Chemistry and Technology* 45.6 (1972), S. 1623–1629.
- [134] E. D. Zanotto. »Do cathedral glasses flow?« In: *American Journal of Physics* 66.5 (1998), S. 392–395.

- [135] O. C. Zienkiewicz. *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals* -. 6. Aufl. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2005. ISBN: 978-0-080-47277-5.