

# Thermodynamische Beschreibung der Gummielastizität

M. Achenbach, G. Streit\*

*Die thermodynamischen Grundlagen der Gummielastizität werden unter besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit der resultierenden elastischen Spannungen von der Dehnung und der Temperatur behandelt. Dabei wird, soweit möglich, eine Verbindung zum mikroskopischen Zustand des Gummis hergestellt. Das damit gewonnene grundlegende Verständnis wird auf typische Problemstellungen der Dichtungstechnik angewandt und an Beispielen erläutert. Ein solches Beispiel zeigt die verzögerte Rückstellung einer Gummidichtung nach einem plötzlich auftretenden Spalt; während ein weiteres Beispiel das Verhalten einer statischen Dichtung bei tiefen Temperaturen zeigt. Um das Gummiverhalten adäquat beschreiben zu können, kann ein verallgemeinerter nicht-linear thermo-viskoelastischer Körper, bestehend aus einem Mooney-Rivlin Körper und parallel geschalteten Maxwell Körpern, verwendet werden. Die Parameter dieses Modells definieren ein diskretes Relaxationsspektrum, welches die zeit- und temperaturabhängigen Spannungen zu beschreiben gestattet.*

*The thermodynamical basis of rubber elasticity is reviewed, particular attention being given to the dependence of elastic stresses upon the imposed strains at various temperatures and upon the molecular constitution of the rubber. Applications of this fundamental understanding to a variety of problems occurring in sealing technology are also referred to. One example shows the retardation behavior of an elastomeric seal under a sudden occurring sealing gap where an other one considers the low temperature sealing behavior of a static seal. A generalized non-linear thermo-viscoelastic solid may be composed of a Mooney-Rivlin solid in parallel with a series of Maxwell solids. The distribution of the moduli with respect to the time constants for the Maxwell solids is called the relaxation time spectrum. This spectrum characterizes the rubber in time and temperature dependent stress analysis computations and is used in this paper for some typical sealing problems.*

\* Dr. Manfred Achenbach, Dr. Gerhard Streit, Parker Hannifin GmbH, Bietigheim-Bissingen, überarbeitete und erweiterte Fassung des gleichnamigen Vortrages, gehalten anlässlich der 11. International Sealing Conference, Dresden 3 – 4 Mai 1999.

## 1. Einleitung

In der einschlägigen numerischen Simulationssoftware wird gummielastisches Materialverhalten in der Regel auf der Grundlage eines sogenannten elastischen Potentials beschrieben (z. B. Mooney-Rivlin Beschreibung). Spielen in einer Anwendung neben rein elastischen Eigenschaften auch noch viskose Effekte eine Rolle, so verwendet man in der Regel Konzepte der linearen oder nichtlinearen Viskoelastizitätstheorie und überlagert diese mit dem quasistatisch nichtlinear elastischen Potential. Solche Modelle liefern in vielen Fällen eine hinreichend gute Beschreibung, wenn die Verformungsvorgänge in Elastomeren reversibel bleiben. Bleibende Verformungen bzw. irreversible Relaxationsvorgänge können hiermit allerdings nicht beschrieben werden. Irreversible Vorgänge basieren häufig auf Änderungen der Polymernetzwerkdicke und verändern damit auch die Form des elastischen Potentials. Ein Abbau bzw. Umbau der hochmolekularen Ketten eines Elastomeren bewirkt in diesen Fällen einen Abfall der mechanischen Eigenschaften und kann zum vorzeitigen Versagen eines Bauteiles im praktischen Einsatz führen. Dieser Abbauprozess wird in hohem Maße von äußeren Einflüssen hervorgerufen, wie durch die Anwesenheit von Sauerstoff sowie durch die katalytische Wirkung von Öladditiven usw. Solche irreversiblen Veränderungen in Elastomeren, wie sie in Anwendungen unter Langzeitaspekten häufig vorkommen, sollen in diesem Aufsatz außer Betracht bleiben. Der interessierte Leser sei in diesem Zusammenhang auf [??????] verwiesen.

Die richtige Einbindung einer geeigneten Materialbeschreibung in die Berechnung führt zu optimierten Lösungen und insgesamt zu geringerem Erprobungsaufwand. Ein weiterer, nicht zu unterschätzender Vorteil einer guten Beschreibung der Materialeigenschaften in der Berechnung ist, dass neben dem eigentlichen Ergebnis ein tieferes Verständnis des Problems gewonnen wird. Die Berechnung ist in der Lage, Zusammenhänge aufzuzeigen, die dem Experiment oft schwer zugänglich sind.

## 2. Bedeutung der Viskoelastizität

Elastomere Bauteile werden heutzutage noch weitgehend über experimentelle Untersuchungen weiterentwickelt. Das ist oft langwierig und kostspielig. Daher besteht das Bestreben Rechner einzusetzen, um durch Simulation der Einsatzbedingungen das Optimieren zu vereinfachen und Kosten zu sparen.

Allerdings steht oder fällt der Erfolg einer numerischen Simulation mit der richtigen Auswahl der mathematisch-physikalischen Modelle und der verwendeten Modellparameter. Sehr viel Sorgfalt ist daher für die Vorbereitung einer Analyse aufzuwenden. Dabei gestaltet sich die Bestimmung der Materialparameter zur Beschreibung des Spannungs-Deformations-Verhaltens von Elastomeren besonders aufwendig. Häufig müssen die thermo-elastischen Eigenschaften des zu untersuchenden Elastomeren in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Parametern bekannt sein und man hat die Aufgabe, diese Abhängigkeit zu messen. Dies ist ein mühseliges Geschäft; es erfordert viele Einzelmessungen. Jede Möglichkeit, die Zahl der Messungen zu reduzieren, ist willkommen und hier liegt die Aufgabe der thermodynamischen Materialbeschreibung. Diese bemüht sich, Beziehungen zwischen verschiedenen Materialfunktionen herzustellen, um so zu einer rationalen Beschreibung des physikalischen Verhaltens zu gelangen.

Zu den wichtigsten Eigenschaften der Elastomere gehört neben der hohen reversiblen Verformbarkeit der Glasübergang, d. h. die Eigenschaft, dass ein Elastomer mit zunehmender Deformationsgeschwindigkeit versteift. Dieses bei Raumtemperatur beobachtete Versteifungsverhalten finden wir auch bei tiefen Temperaturen (Temperatur in der Nähe der Glasübergangstemperatur) und langsamer Verformung. Man spricht daher von der sogenannten Zeit-Temperatur Korrespondenz. Zu erklären ist dieses Verhalten folgendermaßen: Bei schneller Formänderung können die verknäuelten Kettenmoleküle des Elastomeren nicht schnell genug in die neue Gleichgewichtslage kommen; sie brauchen dazu mehr Zeit als im Verformungsvorgang

selbst zur Verfügung steht. Daher ist die resultierende Kraft für schnelle Formänderungen immer größer als für langsame. Erhöht man allerdings die Temperatur des Elastomeren, so erhöht man damit auch die Beweglichkeit der Kettenmoleküle und somit ihre Fähigkeit schneller mit der erzwungenen Verformung ins Gleichgewicht zu kommen. Damit besteht ein grundlegender Zusammenhang zwischen der Verformungsgeschwindigkeit und der Beweglichkeit der Kettenmoleküle, spricht der Temperatur. Das Versteifungsverhalten von Elastomeren bei hohen Verformungsgeschwindigkeiten ist auf diesen Zusammenhang zurückzuführen. Diese Eigenschaft ist für die Werkstoffklasse der Elastomere universell; lediglich die charakteristische Temperatur bei welcher der Anstieg der Steifigkeit ein Maximum besitzt, ist vom Elastomertyp abhängig und kann von ca.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis nahe Raumtemperatur variieren.

### 3. Thermoelastizität

#### 3.1 Gründe der Gummielastizität

Die Elastizität des Gummis beruht letztlich auf der 'Elastizität' der einzelnen Polymerketten oder, anders gesagt, auf dem Widerstand, den die Ketten einer Dehnung oder Stauchung entgegensetzen. Eine einzelne Kette lässt sich als eine Aneinanderreihung aus starren, aber beweglich miteinander verbundenen Gliedern auffassen, die auf Grund ihrer thermischen Energie in ständiger Bewegung sind.

Stellt man sich vor, dass eine solche Kette an den Enden festgehalten werde und die Enden weit auseinander liegen, so

dass die Kette fast gestreckt ist, so verursacht die thermische Bewegung ihrer Glieder eine Kraft, welche die Enden nach innen zu ziehen sucht (siehe **Abb. 1**). Hält man die Enden dagegen dicht zusammen, wobei die gesamte Kette verknäult dazwischen liegt, so haben die ungerichteten Bewegungen der Kettenglieder die Tendenz, die Enden auseinander zu drücken. Zwischen diesen Extremen gibt es einen Abstand, bei dem die resultierende Kraft Null ist.

Bei jedem Abstand hängt die Stärke der Gummielastizität davon ab, wie heftig sich die einzelnen Abschnitte der Polymerkette bewegen. Da es sich dabei um eine Wärmebewegung handelt, die proportional zur absoluten Temperatur ist, wächst auch die rücktreibende Kraft, die bewirkt, dass sich die Kette zusammenzieht oder ausdehnt, proportional zur absoluten Temperatur. Es sei aber ausdrücklich erwähnt, dass die Temperatur nur die Stärke der Kraft nicht jedoch ihre Richtung beeinflusst. Die Richtung hängt allein davon ab, ob die Kette gegenüber der Gleichgewichtslänge gedehnt oder gestaucht ist.

Bei den Polymerketten des Gummis handelt es sich nicht um einzelne, lineare Ketten, sondern um vernetzte räumliche Knäuel. Man erhält qualitative und sogar quantitative Aussagen über das Kraft-Verformungs-Verhalten, wenn man bei ihrer Herleitung vereinfachende Annahmen über die Konfigurationsänderungen der Polymerketten trifft.

Bei abnehmender Temperatur nimmt, wie bereits angedeutet, die rücktreibende Kraft zunächst proportional mit der abso-

luten Temperatur ab. Wird allerdings im Verlauf eines Abkühlungsvorganges die sogenannte Glasübergangstemperatur unterschritten, so reicht die kinetische Energie der Kettenmoleküle nicht mehr aus, um die große Beweglichkeit ihrer Glieder aufrecht zu erhalten. Die Ketten werden 'eingefroren'. Je nachdem, ob sie zuvor gestaucht oder gedehnt wurden, liegen sie entsprechend in einer gestauchten bzw. gedehnten Konfiguration vor, ohne dass eine äußere Kraft wirksam ist. Die Ursache für die rücktreibende Kraft, nämlich die thermische Bewegung der Kettenglieder, ist nicht mehr vorhanden (siehe auch **Abb. 1**).

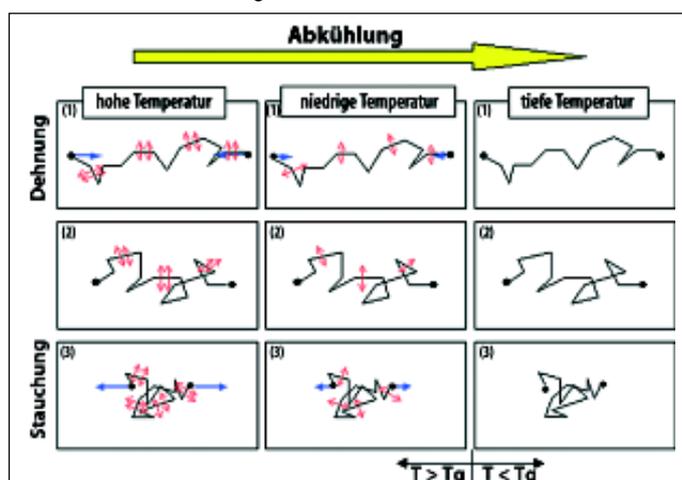
- (1) Ist der Strang fast völlig gestreckt, so verursacht die ungerichtete thermische Bewegung der Glieder eine Spannung, die die Enden nach innen zu ziehen sucht.
- (2) Bei einer mittleren Länge heben sich die Kräfte auf.
- (3) Ist die Kette dagegen zu einem Knäuel zusammengepresst, so hat die Wärmebewegung die Tendenz, die Enden auseinander zu drücken

Bei einachsigem Zug oder Druck reduziert sich die thermische Zustandsgleichung eines Gummis bei Temperaturen  $T$  oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und bei langsamen Formänderungen  $\dot{\epsilon}$  auf die Funktion

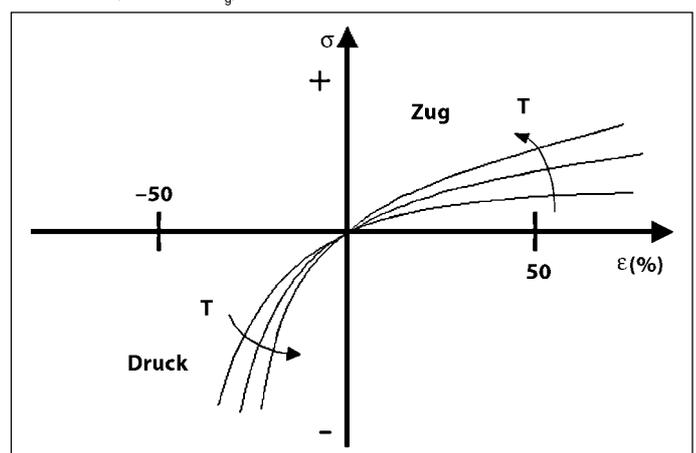
$$\sigma = \hat{\sigma}(\epsilon, T) \quad (1)$$

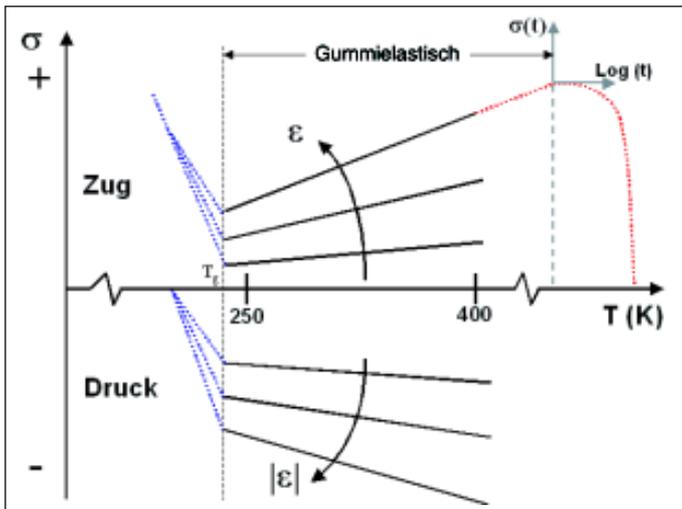
zwischen Spannung  $\sigma$ , Dehnung  $\epsilon$  und absoluter Temperatur  $T$ . Den Verlauf dieser Funktion kann man experimentell bestimmen und in einem  $(\sigma, \epsilon)$  bzw.  $(\sigma, T)$ -Diagramm darstellen.

**Abb. 1:** Die Gummielastizität rührt daher, dass sich die einzelnen Polymerstränge des Gummiwerkstoffes einer Dehnung oder Stauchung widersetzen.



**Abb. 2a:** Schematische Darstellung von Spannungs-Dehnungs-Kurven von Gummi für verschiedene Temperaturen  $T$  (oberhalb  $T_g$ )





**Bild 2b:** Schematische Darstellung der Spannung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen vorgegebenen Dehnungen  $\epsilon$

Bei kleineren und mittleren Dehnungen bis zu  $|\epsilon| \approx 50\%$  ist dieser Verlauf in **Bild 2a** qualitativ eingezeichnet: man hat ein nicht-lineares Spannungs-Dehnungs-Verhalten. Im  $(\sigma, T)$ -Diagramm beobachtet man im Bereich zwischen 250 K und 400 K Proportionalität zwischen Spannung und Temperatur, wobei der Proportionalitätsfaktor mit wachsendem  $\epsilon$  zunimmt. Das bedeutet, wie weiter oben angedeutet, dass Gummi bei steigender Temperatur die Tendenz hat, sich zusammenzuziehen (bei  $\epsilon > 0$ ), bzw. sich stark auszudehnen (bei  $\epsilon < 0$ ), und zwar um so stärker, je größer der absolute Betrag der Dehnung  $\epsilon$  ist.

Diese Phänomene können mit Hilfe der kinetischen Theorie des Gummis gedeutet werden. Die Deutung des im **Abbildung 2** zusammengefassten Verhaltens bei kleinen und mittleren Dehnungen ist der Inhalt der von Kuhn [1] formulierten kinetischen Theorie des Gummis. Bei der Herleitung der Theorie wird angenommen, dass Gummi isotrop und inkompressibel ist. Diese Annahmen sind bei Gummiwerkstoffen in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

### 3.2 Modellbildung

Die Vorstellung, dass ein Gummi aus einer großen Zahl von Kettenmolekülen besteht, ist nicht neu. Sie wurde in den dreißiger und vierziger Jahren dieses Jahrhunderts durch zahlreiche Beobachtungen erhärtet und bildet heute die Grundlage der Statistischen Theorie der Gummielastizität. Diese Vorstellung findet z. B. ihren Ausdruck in dem sogenannten Neo-Hooke'schen Materialgesetz für Gummi [2].

Zwischen den mikroskopischen Eigenschaften und den in der Thermodynamik betrachteten makroskopischen besteht ein Zusammenhang, welcher es uns erlaubt, aus den Eigenschaften der 'Kettenmoleküle' und ihrer Wechselwirkungen makroskopische Eigenschaften zu erklären oder umgekehrt, aus makroskopischen Eigenschaften gewisse Rückschlüsse auf die Natur der 'Kettenmoleküle' zu ziehen.

Man könnte nun versucht sein, aus den Bewegungsgleichungen der Mechanik den gesuchten Zusammenhang abzuleiten. Es zeigt sich aber, dass die Aufstellung der Bewegungsgleichungen und ihre Lösung im Falle eines Systems von sehr vielen 'Teilchen' nicht nur rein praktisch unmöglich ist, sondern auch eine in nicht beobachtbare Einzelheiten gehende Beschreibung liefern würde.

Die Statistische Mechanik ist nun eine Methode, die es erlaubt, ohne Integration von Bewegungsgleichungen, unter Benutzung allgemeiner Grundgesetze der Mechanik und der Statistik, direkt auf die beobachtbaren Größen zu schließen.

### 3.3 Kontinuumsmechanik

Bevor wir diesen Weg einschlagen, wollen wir noch einen anderen sehr wichtigen Ansatz kurz ansprechen, welcher aus der phänomenologischen Kontinuumsphysik bekannt ist und welcher sich durch eine große Allgemeinheit auszeichnet [3]. Dieser Ansatz hat Vorteile in der Dynamik. Dort startet man zunächst mit den universellen Bilanzgleichungen für

die Masse: 
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0$$

den Impuls: 
$$\rho \frac{dv_i}{dt} - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = \rho f_i$$

und die inneren Energie:

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = t_{ij} \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \rho r \quad (2)$$

um die Felder

- Dichte  $\rho(X_A, t)$
- Bewegung  $X_i(X_A, t)$  und
- Temperatur  $T(X_A, t)$  (3)

in allen materiellen Punkten ' $X_A$ ' zu allen Zeiten  $t$  zu bestimmen.

Wobei  $v_i := \frac{\partial x_i(X_A, t)}{\partial t}$  die Geschwindigkeit,  $f_i$  die spezifische Volumenkraft und  $\rho$  die spezifische Zufuhr innerer Energie (Strahlungsenergie) darstellt. Es wird sofort offensichtlich, dass diese Gleichungen in ihrer vorliegenden Form noch nicht die passenden Feldgleichungen zur Bestimmung der gesuchten Felder von Dichte, Bewegung und Temperatur sein können, denn Sie enthalten die neuen Felder:

- Spannungstensor  $t_{ij}$
- spezifische innere Energie  $u$  und den
- Wärmefluss  $q_i$  (4)

Daher muss das System der Bilanzgleichung durch Materialgleichungen ergänzt werden.

Die Erfahrung zeigt, dass im allgemeinen sowohl die Spannung als auch der Wärmefluss und die innere Energie abhängig sind von der Dichte, der Bewegung und der Temperatur und zwar in materialabhängiger Art und Weise. Für eine recht allgemeine Materialklasse in der auch die Gummiwerkstoffe Platz finden können, nimmt man an, dass die Materialgrößen  $t_{ij}$ ,  $q_i$  und  $u$  eines materiellen Punktes ' $X_A$ ' zur Zeit  $t$  abhängen mögen von der Geschichte der Feldgrößen  $\rho$ ,  $x_i$  und  $T$  dieses materiellen Punktes und von der Geschichte der Bewegung und der Temperatur der unmittelbaren Umgebung. Das ist zwar noch nicht die allgemeinste aber doch schon eine recht allgemeine Materialfunktion welche in **Gleichung 5** geschrieben werden kann.

Wobei  $F_{iA} := \frac{\partial x_i(X_A, t)}{\partial X_A}$  den Deformationsgradienten und  $g_A := \frac{\partial T}{\partial X_A}$  den Temperaturgradienten darstellen soll.

Falls die dargestellten Materialfunktionale  $\mathbf{T}_{ij}$ ,  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{U}$  in (5) bekannt wären, so kä-

#### Gleichung 5

$$\begin{aligned} t_{ij}(X_A, t) &= \mathbf{T}_{ij} \int_{s=0}^{\infty} [\rho(x_A, t-s) x_i(-) F_{iA}(-) T(-) g_A(-)] \\ q_i(X_A, t) &= \mathbf{Q}_i \int_{s=0}^{\infty} [\rho(x_A, t-s) x_i(-) F_{iA}(-) T(-) g_A(-)] \\ u(X_A, t) &= \mathbf{U} \int_{s=0}^{\infty} [\rho(x_A, t-s) x_i(-) F_{iA}(-) T(-) g_A(-)] \end{aligned}$$

men wir im Prinzip in die Lage die zusätzlichen Felder in den Bilanzgleichungen zu eliminieren und sie durch die gesuchten Felder der Dichte, der Bewegung und der Temperatur auszudrücken. Wir erhielten dann ein System explizierter Feldgleichungen, vorausgesetzt die Größen  $f$  und  $p$  sind gegeben.

Allerdings sind wir leider nicht in der komfortablen Lage die Form der Materialfunktionale auch nur für ein einziges Material vollständig zu kennen. Daher versucht man Einschränkungen für die Materialfunktionale zu finden, mit dem Ziel ihre Allgemeingültigkeit soweit zu reduzieren, dass man am Ende möglichst einfache Funktionen bekommt, die nur noch von wenigen Variablen abhängen mögen. Diese können dann gemessen oder aus molekularen bzw. mesoskopischen Modellen mit Hilfe der Methoden der Statistischen Mechanik bestimmt werden.

Die Suche nach Einschränkungen der allgemeinen Materialgleichungen sowie ihre Bestimmung ist die Aufgabe der Materialtheorie. Die Werkzeuge der Materialtheorie sind universelle physikalische Prinzipien, welche sich aus Beobachtungen und einer langen Erfahrung mit Materialien unterschiedlichster Art herauskristalliert haben. Die wichtigen Prinzipien sind:

- das Prinzip der materiellen Objektivität und
- das Entropieprinzip

Auch sind häufig von Materialien gewisse Eigenschaften a priori bekannt, die zwar keinen universellen Charakter besitzen, wohl aber von vielen Materialien geteilt werden. Beispiele hierfür können genannt werden. Die Eigenschaften der

- Isotropie und der
- Inkompressibilität

Benutzt man die genannten Prinzipien, zunächst ohne die Voraussetzung der Inkompressibilität und macht dabei noch die Annahme, dass nur langsame Verformungsprozesse von Interesse sein sollen, so erhält man für die Materialklasse der nichtlinear-elastische Materialien – zu denen auch Gummi zählt – folgende allgemeine Zustandsgleichung für den Spannungstensor:

$$t_{ij} = a\delta_{ij} + bB_{ij} + c \left( \mathbf{B}^2 \right)_{ij} \quad (6)$$

wobei  $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$  der linke Cauchy Green Tensor und die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  noch beliebige Funktionen der Hauptvarianten dieses Tensors sein dürfen.

Kein Material – auch Gummi nicht – ist völlig inkompressibel. Vielmehr muss man die Inkompressibilität unter dem Blickwinkel eines Grenzfalles abnehmender Kompressibilität von Körpern betrachten. Um variable Kompressibilität einschließlich Inkompressibilität beschreiben zu können, ist es nützlich, eine Trennung zwischen abhängigen und unabhängigen Variablen vorzunehmen. Dazu werden wir die Spur,  $t_{ii}$ , des Spannungstensors  $t_{ij}$  als Variable und die dritte Invariante des Deformationstensors  $I_3 = \det \mathbf{B}$  als Materialgröße betrachten. Inkompressibilität stellt sich dann als Grenzfall heraus, wobei die Materialkoeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  einschließlich  $I_3$  von  $t_{ii}$  unabhängig sind.

Mit Hilfe der angedeuteten Trennung der Variablen können wir die sechs Materialgleichungen (5) durch die **Gleichungen 7 und 8** ersetzen.

$\hat{b}$  und  $\hat{c}$  können im allgemeinen von  $I_1$ ,  $I_2$  und  $t_{ii}$  abhängen. Aber in einem inkompressiblen Körper sind  $\hat{b}$ ,  $\hat{c}$  und  $I_3$  unabhängig von  $t_{ii}$ . Nach [4] impliziert die Thermodynamik, dass  $I_3$  auch unabhängig sein muss von  $I_1$  und  $I_2$ , so dass man für einen inkompressiblen Körper schreiben kann:

$$I_3 = 1 \quad (9)$$

Betrachten wir nun Gummi als inkompressibles und isotropes thermoelastisches Material, so erhalten wir für die Materialspannung in **Gleichung 10**.

#### Gleichung 7 und 8

$$t_{ij} - \frac{1}{3} t_{ii} \delta_{ij} = \hat{b} \left( B_{ij} - \frac{1}{3} B_{ii} \delta_{ij} \right) + \hat{c} \left( B_{ij}^2 - \frac{1}{3} B_{ii}^2 \delta_{ij} \right) \quad (7)$$

und durch die Zusatzgleichung

$$I_3 = \hat{I}_3(I_1, I_2, t_{ii}) \quad (8)$$

#### Gleichung 10

$$t_{ij} - \frac{1}{3} t_{ii} \delta_{ij} = \hat{b} \left( B_{ij} - \frac{1}{3} B_{ii} \delta_{ij} \right) + \hat{c} \left( B_{ij}^2 - \frac{1}{3} B_{ii}^2 \delta_{ij} \right) \quad (10)$$

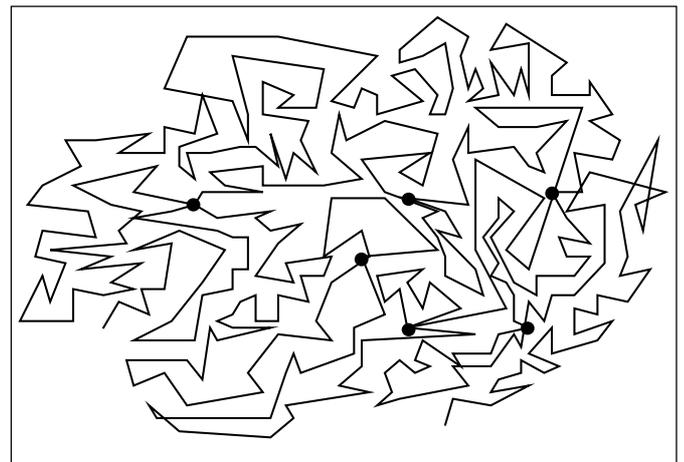


Abb. 3: Zweidimensionale Projektion eines Netzwerkes aus verknäuelten Kettenmolekülen mit Vernetzungspunkten

### 3.4 Statistische Mechanik der Gummielastizität

#### 3.4.1 Molekülstruktur

Die 'Gummimoleküle' bestehen aus langen Ketten mit vielen Gliedern, die wir als frei beweglich annehmen. Jede dieser Ketten ist in der Ausgangskonfiguration stark verknäuelte und alle zusammen bilden ein Netzwerk. Knoten des Netzwerks treten dort auf, wo Ketten z. B. über Schwefelbrücken miteinander vernetzt sind. Eine Schemaskizze dieses Netzwerkes zeigt **Abbildung 3**.

Aus dieser molekularen Vorstellung des Gummis folgt ohne weiteres das Verständnis für die große und leichte Ausdehnbarkeit des Gummis: Bei der Deformation werden die Ketten teilweise entknäuelte, und dabei verändert sich die potentielle Energie des Netzwerkes nicht, denn der Abstand benachbarter Atome ändert sich nicht.

#### 3.4.2 Thermodynamik

Die thermodynamischen Eigenschaften des Gummis im einachsigen Spannungsfall werden bestimmt durch die thermische Zustandsfunktion  $\sigma = \sigma(\epsilon, T)$  für die Spannung und durch die kalorische Zustandsfunktion  $u = u(\epsilon, T)$  für die innere Energiedichte. Diese beiden Funktionen sind nicht unabhängig voneinander, denn die Entropie  $\eta$  ist auch eine Funktion von  $\epsilon$  und  $T$ , und es gilt die Gibbs'sche Gleichung, welche den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verknüpft:

$$d\eta = \frac{1}{T} (du - \sigma d\varepsilon) \quad \text{oder}$$

$$d\eta = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{\varepsilon=\text{konst.}} dT + \frac{1}{T} \left\{ \left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} - \sigma \right\} d\varepsilon \quad (11)$$

Diese Gleichung impliziert eine Integrabilitätsbedingung für  $\eta$ :

Die Differentiation des Faktors von  $dT$  nach  $\varepsilon$  muss zum gleichen Ausdruck führen wie die Differentiation des Faktors von  $d\varepsilon$  nach  $T$ . Das ergibt die Beziehung:

$$-\frac{1}{T^2} \left\{ \left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} - \sigma \right\} - \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\varepsilon} = 0 \quad \text{oder}$$

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{T} = \sigma - T \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\varepsilon} \quad (12)$$

Nun ist aber nach **Abbildung 2b** die Spannung bei kleinen und mittleren Deformationen proportional zu  $T$ , also ist

$$\sigma = T \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\varepsilon=\text{konst.}}$$

und wir schließen aus (12)<sub>2</sub>

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} = 0 \quad (13)$$

Hierzu ist zu bemerken, dass diese Argumentation nicht zwingend ist. Man kann nämlich zeigen, dass die Beobachtete Abhängigkeit der Spannung von der Temperatur durchaus mit einer möglichen Abhängigkeit der inneren Energie von der Deformation verträglich ist, was in (13) aber ausgeschlossen wird. Wir haben in (13) lediglich eine häufig verwendete Schlussweise wiedergegeben. Nutzt man hingegen den vollen Satz der Integrabilitätsbedingungen, welche durch die Gibb'sche Gleichung impliziert werden, so ist die Aussage nicht zwingend [20]. Für diese Zwecke folgen wir aber dem Resultat von Gleichung (13).

Also in Worten: bei konstanter Temperatur  $T$  ist die innere Energie  $u$  von Gummi von der Deformation (Dehnung  $\varepsilon$ ) unabhängig.

Die Gleichung versteht man an Hand des oben beschriebenen Knäuelmodells für die Gummimoleküle sehr anschaulich, denn bei der von einer Spannung erzwungenen teilweisen Entknäuelung der Moleküle tritt keine energetische (potentielle Energie) Änderung auf.

Aus (11) folgt mit (13)

$$\sigma = -T \left. \frac{\partial \eta}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} \quad (14)$$

d. h. die Spannung  $\sigma$  ergibt sich durch Differentiation der Entropiedichte und man sagt darum, die Gummilastizität sei

'entropieinduziert'. Es ist instruktiv, diesen speziellen Fall mit dem Normfall zu kontrastieren: im allgemeinen folgt nämlich aus (11)

$$\sigma = \left. \frac{\partial (u - T\eta)}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} \quad (15)$$

und das heißt, dass sich die Spannung normalerweise durch Differentiation der freien Energiedichte  $\phi = u - T\eta$  – und nicht der Entropie allein – ergibt.

Aus (5) folgt, dass man die thermische Zustandsgleichung  $\sigma = \sigma(\varepsilon, T)$  berechnen kann, falls man die Entropiedichte  $\eta = \eta(\varepsilon, T)$  berechnet hat. Diese wiederum lässt sich mit Hilfe der Statistischen Mechanik bestimmen. Diesem Problem wenden wir uns jetzt zu.

### 3.4.3 Entropie eines Kettenmoleküls

Um die Entropie eines 'Gummimoleküls' zu berechnen, vereinfachen wir zunächst das molekulare Knäuelmodell: anstelle des wirklich vorliegenden dreidimensionalen Knäuels stellen wir uns ein 'eindimensionales Knäuel' vor. Nach einigen wenigen Rechenschritten [5] erhalten wir einen Näherungsausdruck für die Wahrscheinlichkeit  $W$  einer Kettenlänge  $|r|$  und die Entropie  $H$  eines Gummimoleküls, dessen Endenabstand  $r$  ist und dessen  $N$  Glieder die Länge  $b$  haben.

$$W \sim 2^N e^{-\left(\frac{r^2}{2Nb^2}\right)} \quad (16)$$

$$H \sim k \left( N \ln 2 - \frac{r^2}{2Nb^2} \right) \quad (17)$$

Man erkennt, dass  $W$  und  $H$  um so größer sind, je kleiner  $r$  ist und damit ist der Mechanismus der 'entropie-induzierten' Elastizität anschaulich klar: Die thermische Zufallsbewegung der Kettenglieder führt zu beliebigen Knäuelkonfigurationen der Kette. Aber es gibt sehr viel mehr Knäuelkonfigurationen, die ein kleines  $r$  realisieren und darum führt die thermische Zufallsbewegung mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Kontraktion des Knäuels.

### 3.4.4 Entropiedichte

Nachdem wir die Entropie  $H$  eines Gummimoleküls kennen, betrachten wir im nächsten Schritt ein Volumenelement  $dV$ , in welchem  $n \cdot dV$  Gummimoleküle ein Netzwerk bilden. Weiterhin nehmen wir an, dass die Endenabstände der Ketten zwischen den Knoten des Netzwerks sich

bei der Deformation genau so verändern, wie ein makroskopisches Längenelement des Körpers (affine Deformation!). Wir erhalten dann eine Verteilungsfunktion  $Z(\mathbf{R})$  bzw.  $z(\mathbf{r})$  der Abstandsvektor  $\mathbf{R}$  bzw.  $\mathbf{r}$  der Kettenenden im Volumenelement vor bzw. nach der Deformation.

Nach Gl. 8 trägt jede Kette zur Entropie den Betrag

$$k \left( N \ln 2 - \frac{r^2}{2Nb^2} \right)$$

bei. Es gilt also für die Entropien vor und nach der Deformation

$$\eta_0 = \int_{\mathbf{v}} k \left( N \ln 2 - \frac{|\mathbf{R}|^2}{2Nb^2} \right) Z(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (18)$$

$$\eta = \int_{\mathbf{v}} k \left( N \ln 2 - \frac{|\mathbf{r}|^2}{2Nb^2} \right) z(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (19)$$

Unbekannt ist hier nur noch die Verteilungsfunktion  $Z(\mathbf{R})$  und  $z(\mathbf{r})$ .

Die Verteilungsfunktion  $Z(\mathbf{R})$  bestimmt sich leicht aus der selbstverständlichen Annahme, dass die Zahl der Kettenenden im Intervall  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{R} + d\mathbf{R}$  proportional ist zur Zahl der Möglichkeiten, eine Kette der Länge  $|\mathbf{R}|$  zu realisieren. Diese Zahl ist aber durch Gleichung (16) gegeben. Also gilt:

$$Z(\mathbf{R}) = \frac{n}{2\pi Nb^2} e^{-\frac{|\mathbf{R}|^2}{2Nb^2}} \quad (20)$$

Die Verteilungsfunktion  $z(\mathbf{r})$  ergibt sich aus der Ausnutzung der Tatsache, dass das Material inkompressibel ist und die Deformation als affin vorausgesetzt werden darf.

Einsetzen der Verteilungsfunktion (20) in die Gleichung (18) und (19) für die Entropie ergibt nach Integration

$$\eta_0 = nk \left[ N \ln 2 - \frac{3}{2} \right] \quad \text{bzw.}$$

$$\eta = nk \left[ N \ln 2 - \frac{1}{2} \left( (1+\varepsilon)^2 + \frac{2}{1+\varepsilon} \right) \right] \quad (21)$$

Das ist die Entropiedichte des Gummis. Sie hat ein Maximum bei  $\varepsilon = 0$ , und darum liegt dort der thermodynamische Gleichgewichtszustand.

### 3.4.5 Thermisches Gleichgewicht

Nachdem die Entropiedichte durch Gleichung (21) aus einer molekularen Modellvorstellung bestimmt worden ist, kann

man sie in Gl. (14) einsetzen und so die thermische Zustandsgleichung für die Spannung ausrechnen. Es ergibt sich

$$\sigma(\varepsilon, T) = nkT \left( 1 + \varepsilon - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \right) \quad (22)$$

und die Gleichung spiegelt fast alle in Abschnitt 2 beschriebenen Merkmale des Spannungs-Deformations-Temperaturverhaltens von Gummi bei kleinen Deformationen (bis  $|\varepsilon| \approx 0,5$ ) wider, nämlich:

- i) die Proportionalität von Spannung und Temperatur
- ii) das Anwachsen der Proportionalitätskonstanten mit wachsender Deformation

Man kommt also zu dem Schluss, dass die kinetische Theorie das Materialverhalten des Gummis bei kleinen und mittleren Deformationen  $|\varepsilon| \leq 50\%$  und für Temperaturen oberhalb  $T_g$  befriedigend beschreibt. Und nur für solche Deformationen und Temperaturen erwarten wir Übereinstimmung, denn die kinetische Theorie hat bei der Ableitung von Gl. (22) ganz wesentlich Gebrauch gemacht von dem Resultat:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial \varepsilon} \right|_{T=\text{konst.}} = 0$$

Wir erwähnten weiter oben, dass sich nicht alle Spannungs-Dehnungs-Temperaturbeobachtungen durch die hergeleitete Gl. (22) beschreiben lassen. Betrachten wir noch einmal **Abbildung 2b**, so fällt auf, dass die  $(\sigma-T)$ -Kurve unterhalb einer gewissen Temperatur überproportional abfallen (für  $\varepsilon < 0$ ) und bei einem bestimmten Wert der Temperatur auf der Abszisse zusammentreffen, unabhängig vom Betrag der Dehnung  $\varepsilon$ . Ein Blick auf Gl. (22) zeigt, dass dieses Verhalten in der Tat nicht durch diese Formel beschrieben werden kann. Auch müssen wir hier einschränken, dass Gl. (22) nur Spannungs-Dehnungs-Temperatur Beziehungen von Gummi gut beschreiben kann, wenn die relevanten Deformationsgeschwindigkeiten klein sind (quasistatische Beschreibung).

Der dargelegte Übergang der  $(\sigma-T)$ -Kurve kennzeichnet den sogenannten Glasübergang des Gummierwerkstoffes. Die im vorliegenden Kapitel gemachten Annahmen über die Entropie und die Energie des Elastomeren gelten für dieses Übergangsverhalten nicht. Vielmehr spielt hier die Energie neben der Entropie selbst bei kleinen Deformationen eine dominante Rolle. Es muss allerdings auch erwähnt werden, dass in mehrachsigen Span-

nungszuständen selbst bei kleinen Deformationen die kinetische Theorie in der vorliegenden Form nicht alle Beobachtungen erklären kann. Eine ausführliche Diskussion der Vor- und Nachteile der kinetischen Theorie bei kleinen und mittleren Deformationen finden sich etwas in dem Buch von Treloar: 'Physics of Rubber Elasticity' [2].

#### 4. Mehrachsigkeit

Die auf Rivlin [6,7] zurückgehende phänomenologische Theorie der Gummielastizität, basierend auf den Grundlagen der nichtlinearen Kontinuumsmechanik (siehe auch Abschnitt 2.3), berücksichtigt von vorneherein die Mehrachsigkeit. Ein wichtiges Ergebnis dieses Ansatzes ist die allgemeine mehrachsige Zustandsgleichung für die isotherme und inkompressible Gummielastizität:

$$\underline{\underline{t}} = 2[(W_1 + I_1 W_2) \underline{\underline{B}} - W_2 \underline{\underline{B}}^2] - p \underline{\underline{I}} \quad (23)$$

wobei gilt:

$\underline{\underline{B}} = \underline{\underline{F}} \underline{\underline{F}}^T$	= linker Cauchy-Green Tensor
$\underline{\underline{F}}$	= Deformationsgradient
$\underline{\underline{I}}$	= Einheitsensor
$p$	= hydrostatischer Druck
$W$	= Formänderungsenergie-dichte oder 'freie Energie'

wobei  $W_1$  und  $W_2$  partielle Ableitungen von  $W$  nach den Hauptinvarianten des linken Cauchy-Green Tensor  $\underline{\underline{B}}$  darstellen:

$$W_1 := \frac{\partial W}{\partial I_1} ; \quad W_2 := \frac{\partial W}{\partial I_2}$$

Die Rivlin-Theorie kommt zu dem Schluss, dass die Funktion  $W$  eine beliebige Funktion der Invarianten  $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$  und  $I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$  sein kann. Die  $\lambda_s$  repräsentieren die Streckungen in den Hauptrichtungen (1,2,3). Dieser Ansatz benötigt keinen Bezug auf den mikroskopischen Aufbau des Körpers oder auf molekulare Konzepte; er ist rein phänomenologisch begründet.

Eine Taylor-Entwicklung dieser Funktion, um den verformungsfreien Zustand  $I_1 = 3$  und  $I_2 = 3$  hat dann die folgende Form:

$$W = \sum_{\substack{i=0 \\ i+j>0}}^{\infty} c_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad (24)$$

wobei gilt 
$$C_{ij} = \frac{1}{(i+j)!} \left. \frac{\partial^{(i+j)} W}{\partial I_1^i \partial I_2^j} \right|_{I_1=3, I_2=3}$$

Dieses unendliche Polynom in der ersten und zweiten Hauptinvarianten des linken Cauchy-Green Tensors bricht man gewöhnlich nach dem n-ten Entwicklungsglied ab, wobei so gewählt werden muss, dass das Gummi für die vorgesehene Spannungs- und Verformungsanalyse hinreichend gut beschrieben wird.

Betrachtet man die reine homogene Verformung eines Einheitswürfels aus Gummi, so kann gezeigt werden, dass damit die Cauchy – oder wahren – Spannungen und wie folgt gegeben sind:

$$\begin{aligned} t_{11} &= 2\lambda_1^2 W_1 - 2\lambda_1^{-2} W_2 \\ t_{22} &= 2\lambda_2^2 W_1 - 2\lambda_2^{-2} W_2 \\ t_{33} &= 2\lambda_3^2 W_1 - 2\lambda_3^{-2} W_2 \end{aligned} \quad (25)$$

Spannungs-Dehnungs Beziehungen für einfache Deformationsmoden können aus diesen Gleichungen bequem abgeleitet werden. So erhalten wir z. B. für Gummiprüben, die einer einachsigen Zug-Druck-Verformung unterworfen werden, folgende Beziehung:

$$\frac{\sigma_{11}}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2 \{ W_1 + \lambda^{-1} W_2 \} \quad (26)$$

wobei  $\sigma_{11}$  die Ingenieurspannung (bezogen auf den undeformierten Zustand  $\sigma_{ii} = t_{ii}/\lambda_{ii}$ ) repräsentiert und für  $\lambda_1 = \lambda$  gesetzt wurde. Wir bemerken hier noch einmal, dass die Spannungs-Dehnungs Beziehung bestimmt wird durch die partiellen Ableitungen  $W_1$  und  $W_2$  der zunächst noch unbekanntenen Formänderungsenergie-Funktion. Die Aufgabe bei der Charakterisierung der elastischen Eigenschaften von Gummi besteht also im wesentlichen in der Bestimmung der Form dieser partiellen Ableitungen. Die Polynomentwicklung in Gl. (24) wird gewöhnlich nur unter Mitnahme der führenden Terme abgebrochen. Die Berücksichtigung nur des ersten Terms dieser Entwicklung führt auf das sogenannte Neo-Hooke'sche Modell:

$$W = c_{10} (I_1 - 3) \quad (27)$$

Die Bedeutung des Neo-Hooke'schen Modells liegt in der Tatsache begründet, dass die kinetische Theorie der Gummielastizität auf die gleiche Form für das elastische Potential führt (siehe auch Gl. 21)

$$-W = \frac{1}{2} nkT (I_1 - 3) \quad (28)$$

Obwohl die kinetische und phänomenologische Theorie von sehr unterschiedlichen Prämissen ausgehen, so ist doch Gl. (28) von der gleichen Form wie Gl. (21).

Unter Verwendung von (28) und (26) erhalten wir eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = nkT \quad (29)$$

für einachsige Zug-Druck-Verformungen. Die linke Seite von Gl. (29) wird häufig als reduzierte Spannung bezeichnet, wobei gesetzt wurde:  $\sigma = \sigma_{11}$

Um die Brauchbarkeit von Gl. (29) zu testen, wurde eine zylindrische Probe mit einem Durchmesser und einer Höhe von 10 mm um 10, 20 und 30 % verpresst. Die Reaktionskraft wurde im Verlauf einer Abkühlung von Raumtemperatur auf  $-30\text{ °C}$  gemessen (siehe auch **Abb. 4**). Die Abkühlrate betrug  $0,1\text{ °C/min}$ .

Auf der Ordinate ist in **Abbildung 4a** die Spannung aufgetragen, auf der Abszisse ist die Temperatur  $T$  abgetragen. Diese Abbildung zeigt, dass die Reaktionsspannung bei etwa  $-30\text{ °C}$  verschwindet, unabhängig von der Größe der eingepprägten Verpressung. Der obere Temperaturbereich zeigt eine lineare Abnahme der Reaktionsspannung, welche nur zu einem geringen Teil Ursache des thermischen Schrumpfens ist, der bei einer Abkühlung in der Probe ebenfalls wirksam wird. Dieser lineare Verlauf bleibt effektiv bis zur 'Einfrierzone' bei etwa  $-20\text{ °C}$ . Im Temperaturbereich von  $-20\text{ °C}$  bis  $-30\text{ °C}$  wird die Probe 'eingefroren', d. h. die Erholung wird behindert, dadurch fällt die Reaktionsspannung deutlich schneller ab. Das ist ein Anzeichen für den Übergangs-

zustand vom gummielastischen in den glasartigen Zustand. Es ist interessant zu sehen, dass in diesem Experiment das Ausmaß der Verpressung keinen Einfluss hat auf die Grenztemperatur bei der die Reaktionskraft verschwindet. Unabhängig von der Verpressung verschwindet die Spannung bei  $-30\text{ °C}$ . Desweiteren kann man erkennen, dass die drei resultierenden Spannungs-Temperatur Kurven aufeinanderfallen wenn die Spannung, wie in Gl. (29) ausgeführt, normiert wird (siehe **Abb. 4b**).

Gleichung (29) sagt für die reduzierte Spannung eine lineare Funktion der Temperatur voraus und keine Abhängigkeit von der Verpressung ( $\lambda$ ). In der Tat zeigen die Messwerte im oberen Temperaturbereich (zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $20\text{ °C}$ ) einen solchen linearen Verlauf und praktisch keinen Einfluss von der Größe der Verformung. Allerdings wird der lineare Verlauf der Messwerte unterhalb von  $-20\text{ °C}$  ( $T_g$ ) unterbrochen. Hier endet die Gültigkeit der Gl. (29), da die vorausgesetzte rasche Einstellung des thermomechanischen Gleichgewichts bei weiterer Temperaturabnahme nicht mehr zutrifft. Es kommt zu einem gehemmten Gleichgewicht: Unterhalb von  $T_g$  kommen bei einer Temperaturabsenkung die verkäuelten Kettenmoleküle nicht mehr schnell genug in die neue Gleichgewichtslage; sie brauchen dazu mehr Zeit als im Abkühlungsvorgang zur Verfügung steht. Daher nimmt die resultierende Kraft deutlich stärker ab als durch Gl. (29) vorausgesagt wird.

## 5. Thermoviskoelastizität

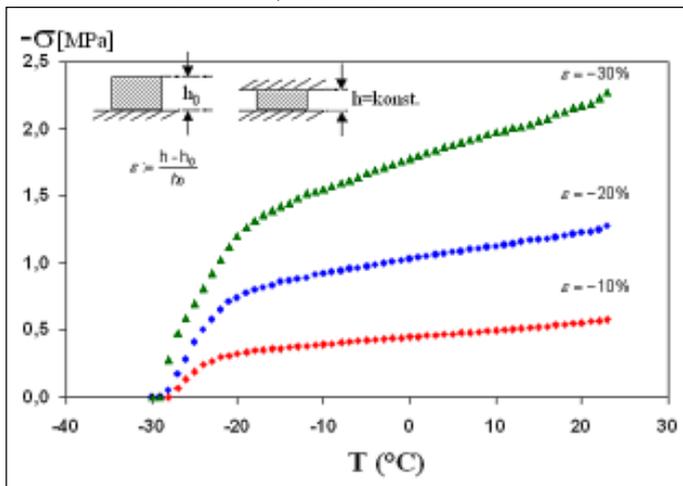
### 5.1 Gründe für die Zeitabhängigkeit

Wir machen hier wieder von der Tatsache Gebrauch, dass Elastomere aus Kettenmolekülen bestehen. Da die Glieder in einer solchen Kette in ihrer Drehbarkeit behindert sein können, kann ein Kettenmolekül eine Vielzahl von Anordnungen annehmen, die nicht der energetisch günstigsten entsprechen. Die Relaxationszeiten dieser Konformationen können in makroskopischen Systemen bei tiefen Temperaturen in der Größenordnung von Tagen oder sogar Jahren liegen. Folglich befindet sich ein System von Polymermolekülen häufig im gehemmten Gleichgewichtszustand. Zur thermodynamischen Beschreibung eines derartigen Systems reichen die Variablen Dehnung  $\epsilon$  und Temperatur  $T$  nicht aus. Sie müssen ergänzt werden durch innere Variable, die Ausdruck der molekularen Freiheitsgrade sind [8, 9].

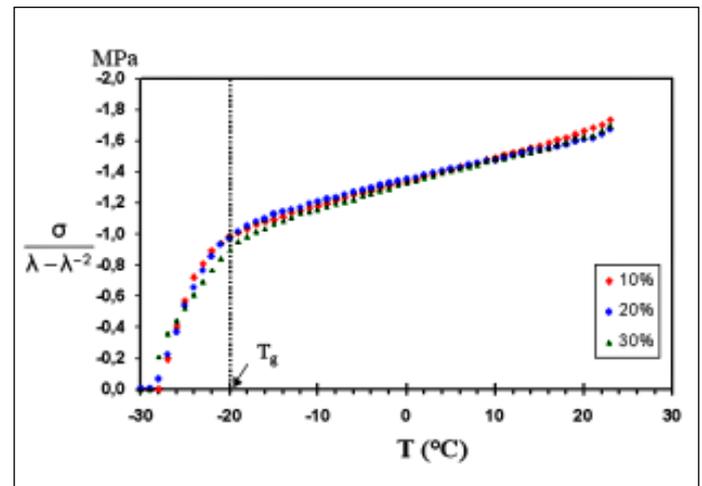
Die inneren Variablen benötigen Zeit, um sich bei Formänderungen an die neuen Werte der äußeren Variablen (z. B. Dehnung  $\epsilon$  und Temperatur  $T$ ) anzupassen. Diesen Prozess der Anpassung bezeichnet man als Relaxation. Betrachten wir z. B. ein System im Gleichgewicht, welches durch die Zustandsvariablen  $T$  und  $\epsilon$  gekennzeichnet ist und ändern die Dehnung  $\epsilon$  plötzlich auf den Wert  $\epsilon'$  und fixieren diesen Wert bei konstanter Temperatur, so relaxieren die inneren Variablen mit der Zeit auf ihre neuen Gleichgewichtswerte. Und während dessen verändert sich die Spannung mit der Zeit, was darauf hindeutet, dass im Elastomeren etwas vorgeht.

**Abb. 4a:** Ein zylindrischer Probekörper mit Höhe und Durchmesser von 10 mm wird um 10, 20, 30 % verpresst.

- Abkühlrate beträgt  $0,1\text{ °C/min}$
- Die Rückstellkraft wird im Temperaturbereich von  $+23$  bis  $-30\text{ °C}$  gemessen
- Werkstoff: FPM, 75 Shore A



**Abb. 4b:** Reduzierte Spannung (Gl. (29)) in Abhängigkeit von der Temperatur für drei unterschiedliche Verformungen ( $\epsilon = 10, 20, 30\%$  Verpressung)



## 5.2 Spannungsrelaxation

Vereinfacht soll im folgenden ein Elastomer als ein System mit nur einer inneren Variablen,  $\xi$ , angesehen werden. Die Gibbs-Gleichung für das Differential der freien Energie  $\varphi$  lautet dann [10]:

$$d\varphi = -\eta(\epsilon, T, \xi)dT + \sigma(\epsilon, T, \xi)d\epsilon - A(\epsilon, T, \xi)d\xi \quad (30)$$

wobei  $A$  als Affinität bezeichnet wird, welche angibt, wie stark sich die freie Energie  $\varphi$  ändert durch eine Änderung von  $\xi$ .

Wir werden annehmen, dass im Gleichgewichtszustand ( $\dot{\epsilon}_0 = \text{konst.}$ )  $\xi = 0$  ist. Da  $\varphi$  ein Minimum im Gleichgewicht hat, werden wir  $\varphi$  im Falle kleiner Verformungsabweichungen  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$  in der Umgebung des Gleichgewichtszustandes durch folgende Funktion darstellen:

$$\varphi(T, \epsilon, \xi) = \varphi_0 + \frac{E_0(T)}{2} \Delta\epsilon^2 + b(T) \Delta\epsilon\xi + \frac{c(T)}{2} \xi^2 \quad (31)$$

Durch Vergleich mit der Gibbs-Gleichung (30) erhalten wir

$$\Delta\sigma = E_0 \Delta\epsilon + b\xi ; \quad A = -b \Delta\epsilon - c\xi \quad (32)$$

Dies sind die Materialgleichungen der linearen Viskoelastizität im Nichtgleichgewicht. Ihre wichtigsten Eigenschaften sollen im folgenden erläutert werden.

Bis zur Zeit  $t = 0$  liege Gleichgewicht in der verformten Konfiguration vor. Das bedeutet, wir haben  $\dot{\epsilon}_0 = \text{konst.}$  und  $\xi = 0$ . Zur Zeit  $t = 0$  jedoch wird  $\epsilon$  sprunghaft auf den Wert  $\epsilon_0 + \Delta\epsilon$  verändert. Dieser Sprung in  $\epsilon$  kann einen Sprung in  $\xi$  hervorrufen. Im allgemeinen wird es eine gewisse Periode der Relaxation geben, in der  $\xi$  den Gleichgewichtswert annimmt, welcher dem neuen Wert der Deformation  $\epsilon$  entspricht. Offensichtlich sind sowohl  $\xi$  und  $\sigma$  als auch  $A$  Funktionen der Zeit im Verlauf dieser Periode. Das System der Gl. (32) ist jedoch nicht in der Lage, die zeitliche Entwicklung von  $\sigma$ ,  $\xi$  und  $A$  zu beschreiben, da wir nur zwei Gleichungen zur Bestimmung dieser drei Größen haben. Wir benötigen also eine dritte Gleichung.

Es macht Sinn, diese Gleichung durch eine Ratengleichung von der folgenden Form zu ergänzen

$$A = C \dot{\xi} \quad (33)$$

Mit dieser Festlegung kann man leicht die dynamischen Zustandsgleichungen der

linearen Viskoelastizität herleiten, indem wir aus den drei Gleichungen (32) und (33) die Größen  $\xi$  und  $A$  eliminieren und erhalten hiermit

$$\sigma + \tau_\epsilon \dot{\sigma} = E_{\text{relax}} \left( \epsilon + \tau_\sigma \dot{\epsilon} \right) \quad (34)$$

wobei gilt:

$$\tau_\epsilon = \frac{C}{c} ; \quad E_{\text{relax}} = E_0 - \frac{b^2}{c} ; \quad \tau_\sigma = \tau_\epsilon \frac{E_0}{E_{\text{relax}}} \quad (35)$$

Wichtig ist, dass die Materialgleichung die innere Variable  $\xi$  und ihre Affinität  $A$  nicht mehr enthält, so dass es im Prinzip nichts ausmacht, dass man deren Natur nicht kennt. Natürlich erhalten die Relaxationszeiten implizit schon Eigenschaften der inneren Variablen; aber diese Zeiten können durch reine Spannungs-Dehnungsmessungen experimentell bestimmt werden.

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$\sigma(t) = E_0 \epsilon(t) - (E_0 - E_{\text{relax}}) \int_0^t \epsilon(t-\lambda) e^{-\frac{\lambda}{\tau_\epsilon}} d\lambda \quad (36)$$

Es ist nun recht instruktiv, sich den folgenden Fall einmal näher anzusehen, wo  $\epsilon(t)$  von 0 auf  $\epsilon_0$  zur Zeit  $t = 0$  springt. Wir erhalten:

$$\sigma(t) = E_{\text{relax}} \epsilon_0 + \epsilon_0 (E_0 - E_{\text{relax}}) e^{-\frac{t}{\tau_\epsilon}} \quad (37)$$

und diese Funktion ist in **Abbildung 5** wiedergegeben.

Wir schließen hieraus, dass die Relaxation sehr rasch erfolgt, wenn  $\tau_\epsilon$  klein ist. In diesem Fall werden wir praktisch keine Relaxation feststellen und wir kommen

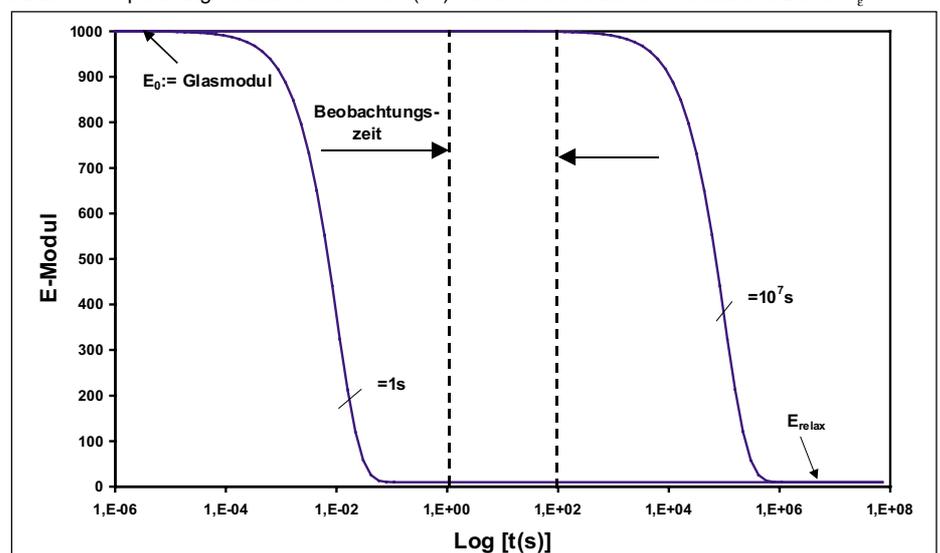
zu dem Schluss, dass wir ein elastisches Material mit dem E-Modul  $E = E_{\text{relax}}$  vorliegen haben.

Ist aber  $\tau_\epsilon$  sehr groß, so wird uns eine Kurzzeitbeobachtung zu dem Schluss führen, dass wir es mit einem elastischen Material mit  $E = E_0$  zu tun haben. Die Größe der Relaxationszeit ist im allgemeinen eine Funktion der Temperatur. Darüber hinaus stellt sich heraus, dass nicht eine, sondern erst die Berücksichtigung vieler Relaxationszeiten – ein Spektrum – in der Lage ist, das Relaxationsverhalten hinreichend genau zu beschreiben.

Man kann nun sehr bequem ein solches Relaxationsspektrum aufbauen, wenn man sich mechanischer Ersatzmodelle aus Feder-Dämpfer Elementen bedient. Bei solchen Modellen wird gewöhnlich die Elastizität durch eine Feder dargestellt, die Viskosität durch einen Dämpfer, der dem Newton'schen Gesetz gehorcht.

Das einfachste Modell einer solchen Anordnung wäre dann die Parallelschaltung einer Feder mit einer in Reihe geschalteten zweiten Feder mit Dämpfer. Die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer wird als Maxwell-Element bezeichnet. Die erste Feder ohne Dämpfer ist notwendig, um den Festkörper-Charakter sicherzustellen. Dieser Feder verleiht man eine nichtlineare Charakteristik, um das nicht-lineare Spannungs-Dehnungs Verhalten von Elastomeren beschreiben zu können. Ein solches Ersatzmodell repräsentiert dann gerade die dynamische Zustandsgleichung von Gl. (34) mit nur einer Relaxationszeit  $\tau_\epsilon$ . Dieses Modell wird gele-

**Abb. 5:** Spannungsrelaxation nach Gl. (37) mit unterschiedlichen Relaxationszeiten  $\tau_\epsilon$



gentlich als Poynting-Thomson oder Standard Modell der Viskoelastizitätstheorie bezeichnet.

Um die Übergänge vom gummielastischen in den glasartigen Zustand korrekt darzustellen, ist es notwendig, eine ganze Reihe von Maxwell-Elementen parallel zu schalten; alle mit verschiedenen Federkonstanten  $E$  und Relaxationszeiten  $\tau$ . Wird eine solche Reihe auf endlich viele Elemente begrenzt, spricht man vom diskontinuierlichen Relaxationsspektrum. Es enthält die Informationen, die notwendig sind, um das viskoelastische Verhalten eines Gummis zu beschreiben und ist deshalb grundsätzlicher Natur. Es kann aus Spannungsrelaxationsmessungen gewonnen werden.

**5.3 Temperaturabhängigkeit**

In den Beziehungen für viskoelastisches Verhalten eines Feder-Dämpfer-Modells treten Zeit oder Frequenz und Relaxationszeit des Modells immer als Produkt auf. Da die Relaxationszeit die Viskosität enthält und diese erfahrungsgemäß stark temperaturabhängig ist, ist ein Temperatureinfluss des Moduls a priori enthalten.

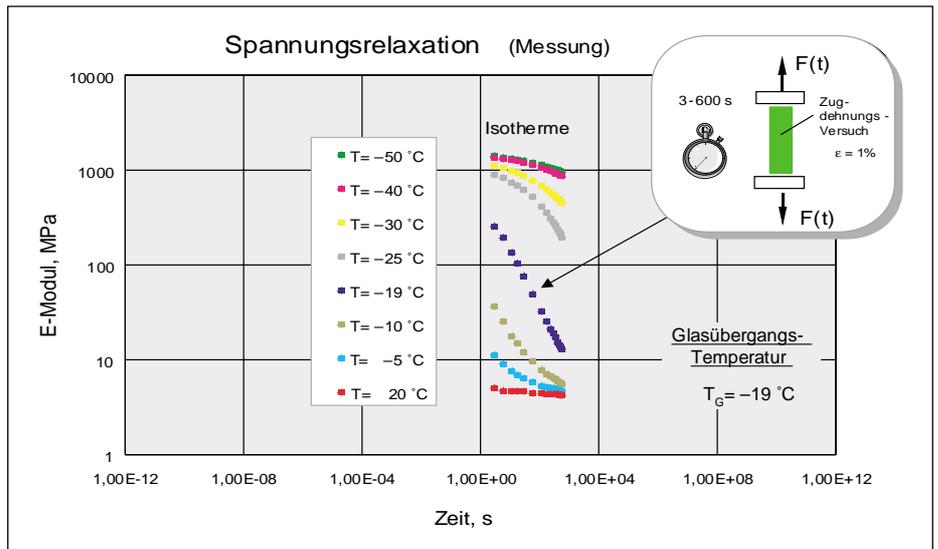
Unter der Annahme, dass die Zeitabläufe mit steigender Temperatur alle gleichmäßig beschleunigt werden, kann man experimentell schwierige Zeitabläufe durch Temperaturänderungen zugänglich machen.

Experimentell wird der Modul über ein bestimmtes Zeitintervall bei verschiedenen Temperaturen gemessen und in einem doppelt logarithmischen Diagramm eingetragen (siehe **Abb. 6**).

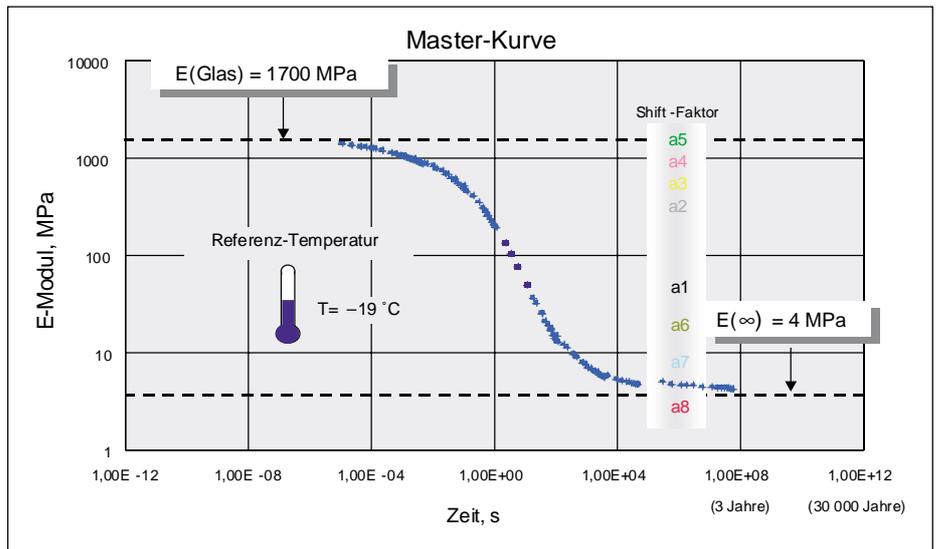
Wird die Zeitvariable mit einem Faktor multipliziert, was auf der logarithmischen Achse einer Verschiebung entspricht, so lassen sich tatsächlich die experimentellen Datensätze als eine kontinuierliche Kurve auf einer erweiterten Zeitachse darstellen (**Abb. 7**).

Diese Schiebefaktoren (siehe **Abb. 8**), die allgemein mit  $\log a_T$  bezeichnet werden, um welche die einzelnen experimentellen Kurvensegmente (Relaxationsisotherme) verschoben werden müssen, stellen dann die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten dar.

William, Landel und Ferry haben herausgefunden, dass für Elastomere in der Übergangsphase vom elastischen zum glasartigen Verhalten die Temperaturabhängigkeit der Verschiebefaktoren durch eine allgemeingültige Beziehung

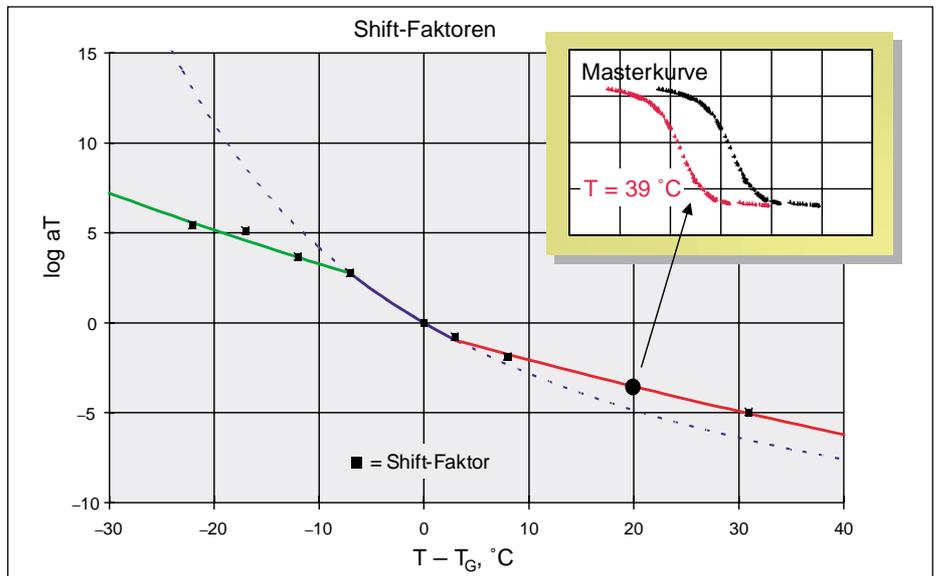


**Abb. 6:** Messungen von Relaxationsisothermen eines Fluorelastomeren



**Abb. 7:** Geshiftete Relaxationsisothermen; die Referenzrelaxations-Isotherme bleibt unverschoben

**Abb. 8:** Temperaturfunktion der Relaxationszeiten



ausgedrückt werden kann, die bekannte WLF-Gleichung, in der das Material durch eine einzige Konstante vertreten ist, die Glasübergangstemperatur  $T_g$  [5].

Durch diese Transformation ist es möglich, die viskoelastischen Eigenschaften als Funktion der Zeit und der Temperatur darzustellen (**Abb. 7** und **Abb. 8**). Diese Kurve, die sogenannte Masterkurve, enthält dann die gesamte viskoelastische Information. Die darüber hinaus enthaltene Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten hat allgemeingültigen Charakter und ist in **Abbildung 8** gezeigt.

#### 5.4 Bestimmung der 'Prony-Parameter'

Es besteht die Aufgabe, die Masterkurve (siehe **Abb. 7**), die als experimentelle Kurve vorliegt, an eine passende Modellfunktion anzupassen. Diese Funktion muss die gesuchten Relaxationszeiten sowie ihre Intensitäten als Parameter enthalten, die es so zu bestimmen gilt, dass die gewählte Funktion und die experimentelle Masterkurve möglichst gut übereinstimmen.

Mit Hilfe eines Nichtlinearen-Algorithmus gelingt es jedoch nur dann, die Messdaten anzupassen, wenn die eingesetzten Startwerte der Koeffizienten bereits nahe bei den Lösungswerten liegen. Da Lösungen jedoch a priori meist nicht bekannt sind, eignen sich Verfahren, die mit einem Koeffizientenbereich arbeiten, wie z. B. das Programm VISCO DATA [11], besser als Startwertmethoden (z. B. Regression nach Marquardt).

In **Abbildung 9a** und **9b** werden Lösungen des Fitprozesses mit VISCO DATA für die Fälle  $N=1$  und  $N=10$  gezeigt. Die vertikalen Linien stellen die Relaxationsstärken  $E_i$  dar (siehe Gleichung 38). Der Fall  $N=1$  entspricht dem sogenannten Standardmodell (3-P-Modell) der Viskoelastizitätstheorie. Zwar kann dieses Modell mit nur einer Relaxationszeit die Plateaus im Glaszustand und im gummielastischen Zustand zufriedenstellend

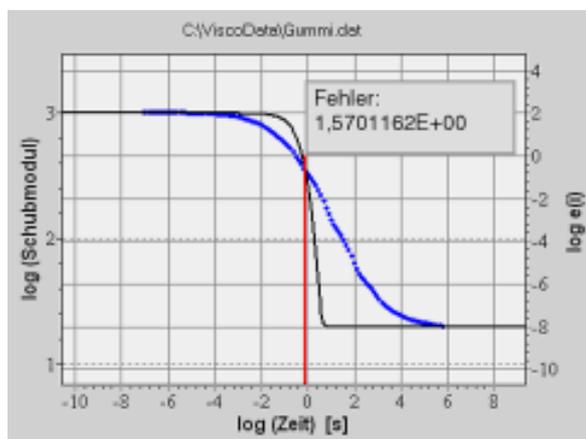
beschreiben, aber der Übergang zwischen beiden Zuständen wird nur mangelhaft erfasst.

Der Glasübergang realer Gummimaterialien ist breiter, als es das einfache Drei-Parameter-Modell zu beschreiben gestattet. Um den Übergang korrekt beschreiben zu können, benötigt man nicht nur ein Maxwell Element, sondern mehrere. **Abbildung 9b** zeigt die Verbesserung durch Hinzufügen weiterer Elemente.

Es resultiert ein Satz von Koeffizienten, die sogenannten Prony-Koeffizienten  $E_i$  und  $\tau_i$ , welche die experimentelle Masterkurve in Abhängigkeit von der Ordnung  $N$  beschreibt. Gleichung 38 zeigt die Fit-Funktion für ein verallgemeinertes Maxwell-Modell  $N$ 'ter Ordnung:

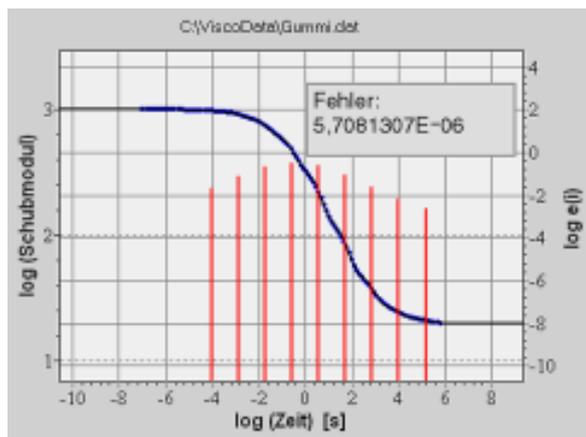
$$E(t, T_G) = E_\infty + \sum_{i=1}^N E_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (38)$$

Ermittelte Koeffizienten ( $E_i, \tau_i$ ) kann man an Hand ihrer Kenngrößen, wie z. B. Standardabweichung oder Konfidenzintervall beurteilen. Das Programm Visco-



**Abb. 9a:** Vergleich von experimenteller Masterkurve und Fitfunktion nach dem Standardmodell

**Abb. 9b:** Vergleich von experimenteller Masterkurve und Fitfunktion nach dem verallgemeinerten Maxwell-Modell 10. Ordnung



DATA bietet dazu aber noch ein mehr intuitives Verfahren, indem es die Änderungen der Fit-Koeffizienten im Verlauf der iterativen Verbesserung durch die Evolutionsstrategie im Graphikmodus zeigt. Verändern sich die Parameter in der nächsten Generation, so zeichnet das Programm die neue Ausgleichskurve sogleich auf den Bildschirm. Dieses animierte Vorgehen vermittelt dem Berechnungsingenieur einen besseren Eindruck von der Sensitivität einzelner Koeffizienten als numerische Kennzahlen dies vermögen.

#### 5.5 Zyklische Deformationen

Die viskoelastische Zustandsgleichung Gl. (34) erlaubt natürlich auch die Betrachtung beliebiger Zeitfunktionen der Deformation. Bisher haben wir nur den Fall der Relaxation betrachtet ( $\epsilon = \epsilon_0 = \text{konstant}$ ). Betrachten wir nun den Fall, dass die Dehnung  $\epsilon$  eine harmonische Zeitfunktion der Form

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t) \quad (39)$$

ist. Dabei sei  $\epsilon_0$  die Amplitude und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Wir nehmen weiterhin an, dass die Spannung mit der gleichen Frequenz harmonisch schwingt (eingeschwungener Zustand) und setzen an:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (40)$$

wobei  $\sigma_0$  die Amplitude der Spannung und  $\delta$  die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung ist (**Abb. 10**). Einsetzen von (39) und (40) in die Differentialgleichung (34) führt auf folgende Relationen

$$\begin{aligned} \sin \delta &= \frac{E_i \epsilon_0 (\tau_\sigma - \tau_\epsilon) \omega}{\sigma_0 [1 + (\tau_\epsilon \omega)^2]} \\ \cos \delta &= \frac{E_i \epsilon_0 (1 + \tau_\epsilon \tau_\sigma \omega^2)}{\sigma_0 [1 + (\tau_\epsilon \omega)^2]} \end{aligned} \quad (41)$$

Daraus ergibt sich, dass  $\sigma_0$  bei gegebenen  $\epsilon_0$  von  $\omega$  abhängt, denn es gilt:  $\sin^2 \delta + \cos^2 \delta = 1$  und hieraus folgt:

$$\sigma_0 = E(\omega) \epsilon_0, \quad \text{wobei}$$

$$E(\omega) = E_i \sqrt{\frac{1 + (\tau_\sigma \omega)^2}{1 + (\tau_\epsilon \omega)^2}} \quad (42)$$

Für den Winkel der Phasenverschiebung ergibt sich

$$\tan \delta = \frac{(\tau_\sigma - \tau_\epsilon) \omega}{1 + \tau_\epsilon \tau_\sigma \omega^2} \quad (43)$$

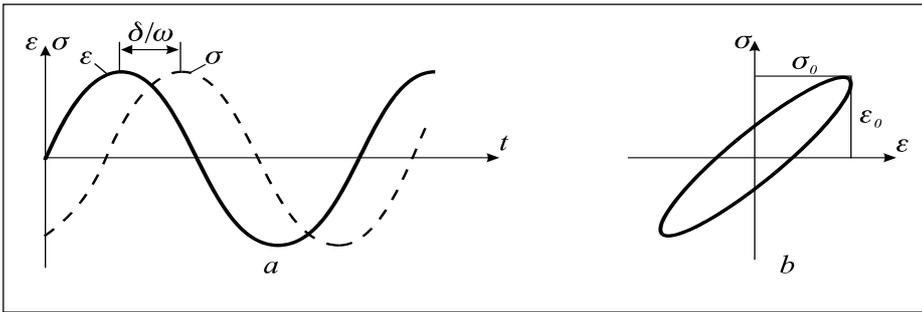


Abb. 10: Harmonische Deformation  $\epsilon(t)$  und Spannung  $\sigma(t)$

Zuweilen nennt man den Proportionalitätsfaktor  $E(\omega)$  in Gl. (42) zwischen den Amplituden  $\sigma_0$  und  $\epsilon_0$  den ' $\omega$ -abhängigen E-Modul'. Für  $\omega \rightarrow 0$  ist dieser gleich  $E_r$  und für  $\omega \rightarrow \infty$  ist er gleich  $E_r \tau_\sigma / \tau_\epsilon$ . Dieser wird auch 'Glas-Modul'  $E_0$  bezeichnet. Damit besteht eine Relation zwischen den Moduli  $E_0$  und  $E_r$  und den charakteristischen Zeiten  $\tau_\sigma$  und  $\tau_\epsilon$ :

$$\frac{E_0}{E_r} = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\epsilon} \quad (44)$$

$\sigma$  und  $\epsilon$  sind außer Phase, und zwar gilt: für  $\omega \rightarrow 0$ :  $\tan \delta = (\tau_\sigma - \tau_\epsilon)\omega$  und für  $\omega \rightarrow \infty$ :  $\tan \delta = (1/\tau_\sigma - 1/\tau_\epsilon)/2\omega$ , d. h.  $\delta = 0$  gilt nur in den beiden Grenzfällen  $\omega = 0$  und  $\omega \rightarrow \infty$ . Das ist auch anschaulich klar, denn im ersten Fall ist die Erregung so langsam veränderlich, dass die inneren Vorgänge im Elastomer Zeit haben, sich auf jeden äußeren Wert einzustellen, und im zweiten Fall ändert sich die Erregung so schnell, dass gar keine Einstellung erfolgt. In diesen beiden Grenzfällen beobachten wir also das Verhalten eines ideal elastischen Körpers. Nur im ersten Fall verhält sich das Elastomer gummielas-

tisch, im letzten dagegen glasartig. Hier wirkt das Material steif und spröde.

Einsetzen von (41) in (40) liefert:

$$\sigma = \left[ E' \sin \omega t + E'' \sin \left( \frac{\pi}{2} - \omega t \right) \right] \epsilon_0 \quad (45)$$

mit 
$$E' = E_r \frac{1 + \tau_\epsilon \tau_\sigma \omega^2}{1 + (\tau_\epsilon \omega)^2}$$

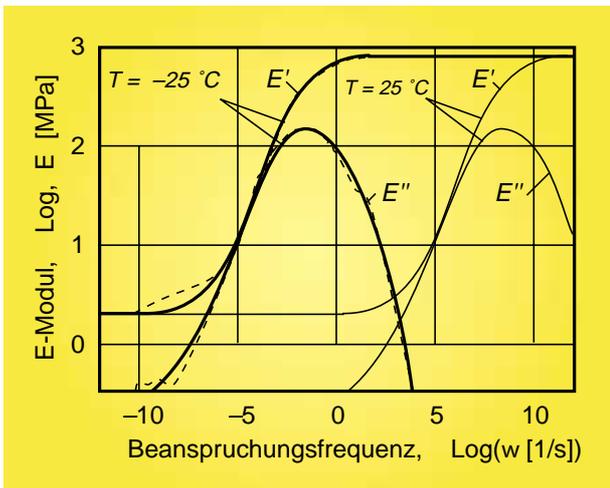
$$E'' = E_r \frac{(\tau_\sigma - \tau_\epsilon) \omega}{1 + (\tau_\epsilon \omega)^2}$$

$E'$  nennt man den Speicher-  $E''$  und den Verlustmodul. Der Speichermodul repräsentiert die elastischen Eigenschaften, während der Verlustmodul ein Maß für die inneren Reibungsverluste ist. Dieses Verhalten äußert sich durch das Auftreten einer Hysterese im Spannungs-Dehnungs Diagramm (Abb. 10). Die Gleichungen (45)<sub>2,3</sub> lassen sich auch wie folgt schreiben:

$$E' = E_r + (E_0 - E_r) \frac{(\tau_\epsilon \omega)^2}{1 + (\tau_\epsilon \omega)^2},$$

$$E'' = (E_0 - E_r) \frac{\tau_\epsilon \omega}{1 + (\tau_\epsilon \omega)^2} \quad (46)$$

Abb. 11:  $E'$  und  $E''$ -Kurven eines FPM-Elastomeren (68 % Fluor) [12] bei verschiedenen Temperaturen (----- gemessen, — approximiert)



dabei ist die Relation (44) berücksichtigt worden.

Wie bereits erwähnt sind Elastomere in der Regel nicht durch nur eine Relaxationszeit hinreichend gut beschreibbar. Die viskoelastische Zustandsgleichung (34) ist in diesem Fall auf höhere Ableitungen in der Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\epsilon$  zu erweitern. Aus einer solchen Verallgemeinerung resultieren dann folgende Funktionen (sie stellen sinngemäße Entwicklungen der Gl. (46) dar):

$$E'(\omega a_T) = E_n + \sum_{i=1}^n (E_{i-1} - E_i) \frac{(\tau_i a_T \omega)^2}{1 + (\tau_i a_T \omega)^2} \quad (47)$$

$$E''(\omega a_T) = \sum_{i=1}^n (E_{i-1} - E_i) \frac{\tau_i a_T \omega}{1 + (\tau_i a_T \omega)^2} \quad (48)$$

wobei gilt:  $E_n = E_r$ . Das Linienspektrum definiert die Relaxationszeiten  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  und Relaxationsstärken ( $E_{i-1} = E_i$ ). Auf Grund einer experimentell bestimmten Modulkurve kann man das Linienspektrum ermitteln [11]. Als Beispiel ist im **Abbildung 11** sowohl der Speichermodul  $E'$  als auch der Verlustmodul  $E''$  für einen FPM-Elastomer in Abhängigkeit von der Beanspruchungsfrequenz gezeigt. Mit Hilfe der bekannten Frequenz-Temperatur-Shift Funktion kann man Originalkurven (bezogen auf die Referenztemperatur: hier  $T_{ref} = T_g = -25 \text{ °C}$ ) auf beliebige Temperaturen transformieren.

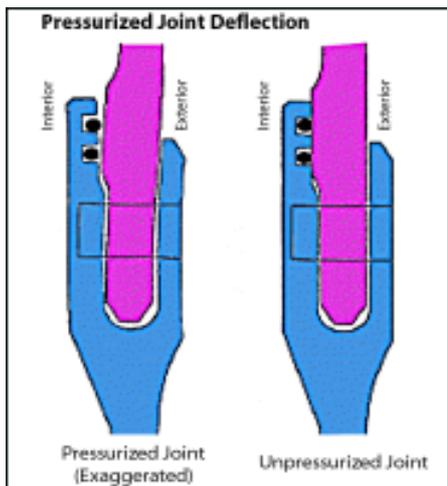
## 6. Anwendungsbeispiele aus der Dichtungstechnik

### 6.1 Dynamisches Verhalten einer statischen Dichtung

Thermoviskoelastische Modelle kommen zum Einsatz, wenn man das dynamische Verformungsverhalten einer Dichtung in

Abb. 12





**Abb. 13:** Fügung zwischen zwei Segmenten der Feststoffrakete mit den Dichtungen (aus [14])

Betracht ziehen muss. An einem bekannten Fall, der Challenger Katastrophe (**Abb. 12**), soll das Tieftemperatur-Zeit-Verhalten einer statischen Abdichtung mit O-Ringen untersucht werden [13]. An diesem Beispiel lässt sich anschaulich die Bedeutung einer vollständigen Charakterisierung der thermo-viskoelastischen Eigenschaften von Elastomeren zeigen.

Längst hat die NASA alle technischen Einzelheiten der Challenger-Tragödie geklärt. 58 Sekunden nach dem Start leuchtete plötzlich eine zwei bis drei Meter lange Flamme an einer der beiden 45 m langen Feststoffraketen auf – an einer Stelle, wo zwei Segmente der Rakete zusammengefügt waren (**Abb. 13**). Diese Flamme führte wenige Sekunden später zu einer Explosion und der völligen Zerstörung der Challenger sowie zum Tode der Besatzung.

Heute ist unbestritten, dass die NASA an dem schwersten Unfall der amerikanischen Raumfahrtgeschichte mitschuldig war. Sie hat grünes Licht für den verhängnisvollen Start gegeben, obwohl ihr Hinweise vorlagen, dass die Gummidichtungen zwischen den Segmenten der Feststoffraketen wegen der außergewöhnlich niedrigen Temperaturen (ca. 0 °C) am Starttag möglicherweise keine ausreichende Elastizität mehr aufweisen würden. Die für die nachfolgende Analyse erforderlichen Angaben wurden Internet-Quellen der NASA entnommen [15, 16].

Die Verbindungsstelle am unteren Ende der rechten Feststoffrakete zwischen dem letzten und vorletzten Segment erregte den Hauptverdacht, das Unglück ausgelöst zu haben, da nach der Zündung der Raketen an dieser Stelle Rauch austrat und sich eine Flamme während des Fluges von hier aus ausbreitete.

Die Temperatur spielte beim Versagen der O-Ringe offensichtlich eine ganz entscheidende Rolle. Für den kalten Vormittag des 28. Januar 1986 konnte nachgewiesen werden, dass die niedrigste Temperatur an der Verbindungsstelle zwischen den Segmenten im unteren Teil der rechten Feststoffrakete geherrscht hatte, also genau da, wo nach der Zündung die beschriebenen Effekte auftraten. Die Wirkung tiefer Temperaturen bei O-Ringen zeigt sich in einer eingeschränkten Dichtfunktion. Kalte O-Ringe werden sehr steif und bewegen sich nicht so schnell, wie man es von ihnen erwartet.

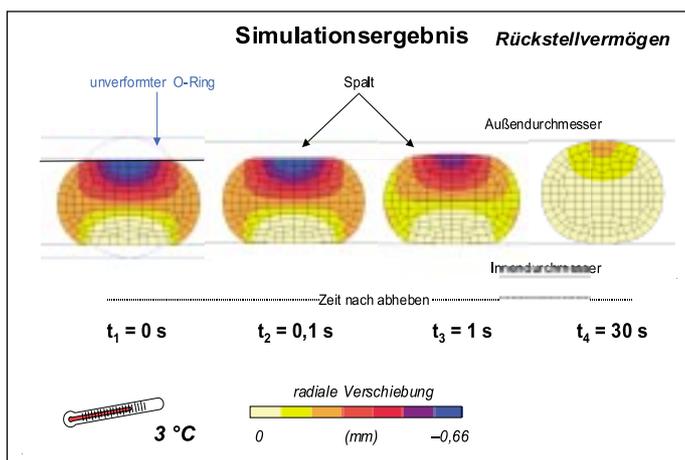
**Abbildung 14** zeigt die Konfigurationen eines O-Ring-Querschnittes zu unterschiedlichen Zeiten nach der Bildung eines Spaltes. Der Spalt wird hier anders als in der Challenger-Anwendung zur Zeit  $t_1 = 0$  sprunghaft ( $\Delta t = 0$ ) vorgegeben.

Die Temperatur des O-Ringes beträgt 3 °C. Nach 0,1 s hat sich der kalte O-Ring nur unwesentlich aus seiner verpressten Anfangskonfiguration entspannen können. Selbst nach einer Sekunde ist der Spalt noch nicht wieder geschlossen. Erst nach 30 s findet der O-Ring Kontakt zur Gehäusewand.

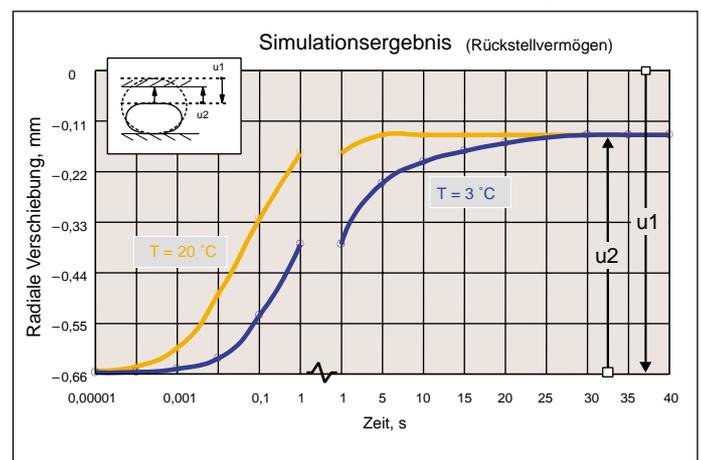
Das Verhalten des gleichen O-Ringes unter denselben Verhältnissen, aber bei Raumtemperatur, zeigt ein anderes Bild. Aus **Abbildung 15** ist zu erkennen, dass die Rückstellbewegung bei dieser Temperatur wesentlich schneller erfolgt. Bereits nach 5 s hat sich der Spalt wieder geschlossen. Berücksichtigt man, dass nach Angaben der NASA der Spalt in der Challenger-Anwendung sich erst nach einer halben Sekunde zur vollen Größe ausbilden konnte, bleibt offensichtlich auch bei 20 °C noch ein Spalt zwischen dem Gehäuse und dem O-Ring, der erst nach einigen Sekunden geschlossen wird. Damit lässt sich auch erklären, warum bei fast allen Challenger-Missionen die O-Ringe stark beschädigt waren. Nur bei solchen Starts, die bei sommerlichen Temperaturen (>30 °C) erfolgten, wiesen die O-Ringe keine Beschädigungen auf. Bei diesen Temperaturen konnte der O-Ring offensichtlich dem sich entwickelnden Spalt folgen, so dass zu jeder Zeit ein Kontakt des O-Ringes mit der Gehäusewand gegeben war und damit Dichtheit gewährleistet werden konnte.

Die obigen Betrachtungen legen nahe, den Grund für die Explosion der Challenger im Versagen der Dichtungen zu suchen. Dieses Versagen kann der unzureichenden Dichtfunktion bei tiefen Temperaturen zugeschrieben werden, die an jenem Vormittag am Ort des Raketenstarts herrschten. Die O-Ringe waren in

**Abb. 14:** O-Ring Konfiguration bei tiefer Temperatur zu verschiedenen Zeiten



**Abb. 15:** Rückstellbewegung des O-Ringes als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (Simulationsergebnisse)



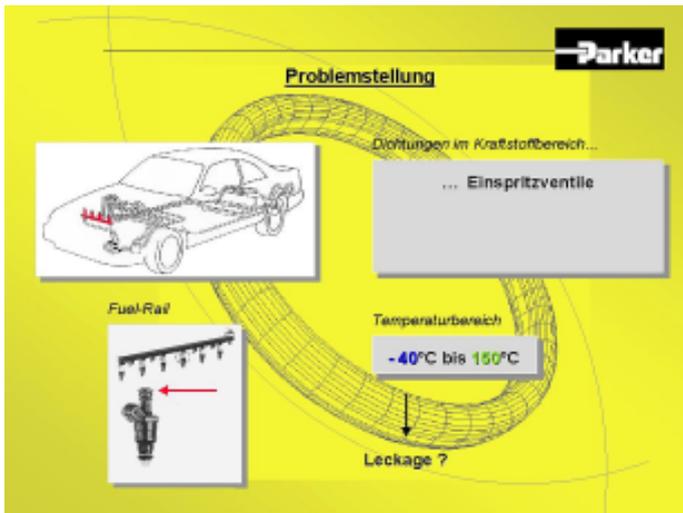


Abb. 16: 'Statische' O-Ring Abdichtung im Kraftstoffkreislauf

ihrem Einbauraum praktisch 'eingefroren' und konnten dem schnell entstehenden Spalt nicht ausreichend schnell folgen. Infolge wurden sie von den heißen Gasen 'überblasen' und dabei so stark beschädigt, dass sie ihre Funktion schließlich vollständig einbüßten und es damit zur Entstehung einer Flamme und schließlich zur Explosion der 'Challenger Seven' kommen konnte.

Die Nachrechnung dieses spektakulären Falles zeigt augenfällig die Bedeutung der Kenntnis des Zeit-Temperatur Zusammenhangs der elastischen Eigenschaften von elastomeren Dichtungsmaterialien. Es ist wichtig, diese Eigenschaften in quantitativer Form zu kennen, damit die Einsatzgrenzen verwendeter Materialien besser eingeschätzt werden können.

Überall, wo Elastomere in der Technik eingesetzt werden und man ihre besonderen thermo-viskoelastischen Eigenschaften vorteilhaft nutzen möchte (z. B. als Dämpfungselement für Motorlager etc.), ist es für die konkrete Auslegung solcher Bauteile von großer Wichtigkeit, über quantitative Angaben der thermo-viskoelastischen Eigenschaften zu verfügen. Zur Gewinnung dieser Daten kann in hervorragender Weise die vorgestellte Software ViscoData eingesetzt werden.

## 6.2 Dichtungsverhalten bei tiefen Temperaturen

Am Beispiel der Eigenschaften von O-Ringen in einem Kraftstoffeinspritzsystem einer Verbrennungskraftmaschine (Abb. 16) wird die statische Dichtheit bei tiefen Temperaturen dargestellt. In größerer Ausführlichkeit ist diesen Anwendungsfall in [17,18,19] geschildert.

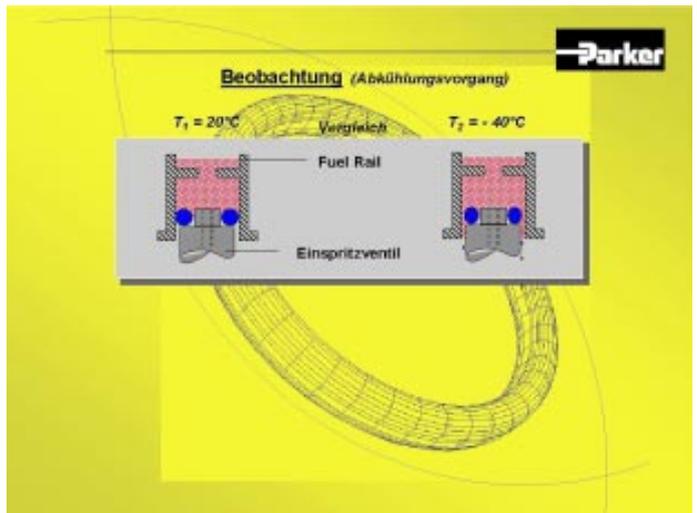


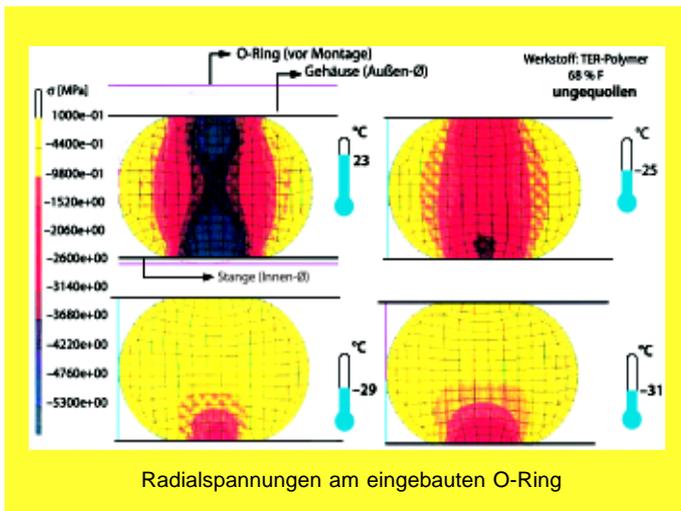
Abb. 17: O-Ring dichtet das Einspritzventil gegen den Stutzen der Kraftstoffverteilerleiste (Fuel-Rail) ab. Schematische Darstellung: links: Dichtheit bei Raumtemperatur; rechts: Leckage bei  $-40^\circ\text{C}$ .

Abbildung 17 (li.) zeigt eine in den Stutzen einer Kraftstoffverteilerleiste verbaute Einspritzdüse mit einem O-Ring. Der O-Ring hat die Aufgabe, wie in **Abbildung 17** schematisch dargestellt, das Fuel Rail (Kraftstoff) gegen die Atmosphäre (Umgebung) abzudichten: Der Ring wird zunächst auf eine Stange montiert und dabei am Innendurchmesser aufgedehnt und anschließend entlang des Außendurchmessers im Gehäuse verpresst. Die Deformationen am Innen- und Außendurchmesser resultieren in Radial- und Umfangsspannungen. Die letzteren ergeben Zugspannungen während die ersteren Druckspannungen im O-Ring aufbauen. Die resultierenden Druckspannungen zwischen dem Ring und dem Gehäuse und der Stange sind ursächlich verantwortlich für die Tatsache, dass die Räume gegeneinander abgedichtet werden können. Dabei wird die Verpressung in der Praxis auf einen Wert zwischen 10 und 20 % des Ausgangsquerschnitts des O-Ringes eingestellt. Die Radialspannung im Ring liegt dann, je nach Härte des verwendeten Elastomeren, bei 2 bis 5 MPa. Diese Spannung ist in der Regel ausreichend, um eine gute Anpassung des Gummierwerkstoffes an die Gegenflächen (Dichtflächen) am Innen- und Außendurchmesser zu gewährleisten. Die wirksame Kontaktspannung hat die Aufgabe, dem Medium (hier Kraftstoff) den Weg über die Dichtflächen in die Umgebung dauerhaft zu versperren. Dazu ist die Beständigkeit der Dichtkraft unter auch unter extremen Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Im folgenden steht die Beständigkeit der Dichtkraft bei tiefen Temperaturen im Mittelpunkt. Ein Dichtsystem kann seine guten Dichtungs-

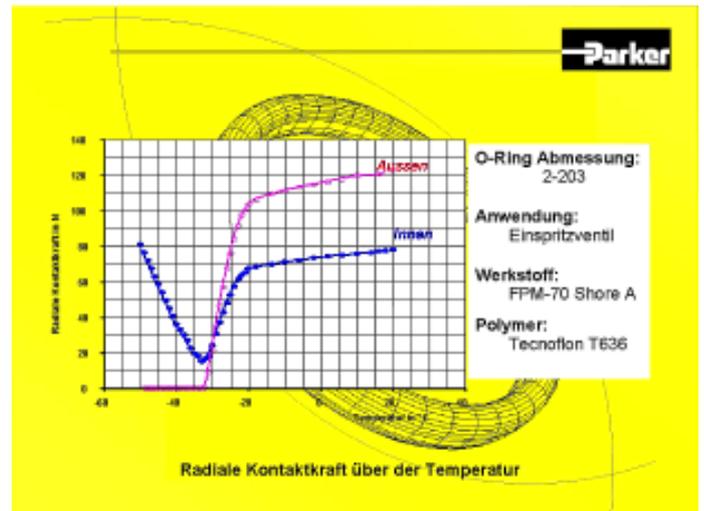
eigenschaften bei tiefen Temperaturen verlieren. Es bildet sich ein Spalt am Außendurchmesser des O-Ringes, welcher eine Leckage verursacht. Die Temperatur, bei der diese Undichtheit zum ersten Mal auftritt, bezeichnen wir als kritische Temperatur  $T_{\text{krit}}$  (**Abb. 17, rechts**). Diese kritische Temperatur ist abhängig von einer Zahl von Parametern, die im folgenden näher betrachtet werden sollen.

Qualitativ versteht man sehr gut das Verschwinden der Dichtkraft eines bei Raumtemperatur eingebauten Elastomerdichttringes nach Abkühlung, wenn man die Erläuterungen aus Abschnitt 2 heranzieht. Nachdem die Verformungskraft des O-Ringes vollständig eingefroren ist, bewirkt der thermische Schrumpf bei fortgesetzter Abkühlung die Bildung eines Spaltes am Außendurchmesser des Ringes, der schließlich die Undichtheit hervorruft. Damit erklärt sich, warum eine Dichtung, die bei Raumtemperatur gute Dichtungseigenschaften zeigte, bei Temperaturen unterhalb des Glaspunktes undicht wird. Dabei ist es ganz und gar belanglos, ob sie zuvor um 10, 20 oder gar 30 % verpresst wurde. Auf die Dichtungseigenschaft bei tiefen Temperaturen hat das keinen Einfluss.

Dieser Sachverhalt lässt sich auch durch das einfache Experiment von **Abbildung 4** verdeutlichen. Dazu wurden zylindrische Proben um einen Betrag von 10, 20 und 30 % verpresst und mit  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ . von Raumtemperatur auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Gemessen wurde die rücktreibende Kraft in Abhängigkeit von der Tempera-



**Abb. 18:** O-Ring dichtet Einspritzventil gegen Stutzen ab. FEM-Resultate



**Abb. 19:** Dichtkraft am Außen- und Innendurchmesser des O-Ringes (FEA-Resultate; siehe auch **Abb. 18**)

Der Kraft-Temperatur Verlauf zeigt unabhängig vom Betrag der Verpressung an der Stelle der Glasübergangstemperatur  $T_g$  einen ausgeprägten Knick. Er kennzeichnet den Beginn der Tieftemperaturphase. Ausgehend von dieser Temperatur fällt die Kraft deutlich stärker ab als in der Hochtemperaturphase. Eine Erklärung hierfür bietet das veränderte Retardationsverhalten des Elastomeren. Während bei höheren Temperaturen, oberhalb  $T_g$ , die gespeicherte Formänderungsenergie bei Abkühlung die resultierende thermische Kontraktion unmittelbar ausgleicht, geschieht dies im Übergangsbereich vom gummielastischen (entropielastischen) in den glasartigen Zustand zunehmend verzögert, so dass die Verpresskraft rasch abnimmt und praktisch unabhängig von der eingepprägten Verpressung bei der Temperatur  $T = -30^\circ\text{C}$  den Nullpunkt erreicht. Bei weiterer Abkühlung entsteht ein Spalt zwischen der zylindrischen Probe und der Einspannvorrichtung, so dass die Probe bei ca.  $-40^\circ\text{C}$  leicht aus der Prüfvorrichtung herausgeschoben werden konnte.

## 7. FEM-Resultate

Die oben gemachten Überlegungen lassen sich durch eine FEM-Simulationen genau nachprüfen, wenn man das vollständige thermo-viskoelastische Spektrum kennt. Dabei zeigt sich, wie sich die Spannungen mit der sinkenden Temperatur verändern. Bei Raumtemperatur liegt die Spannung eines O-Ringes sowohl zum Gehäuse, als auch zur Stange bei etwa 5 MPa (**Abb. 18**, oben links). Am Innendurchmesser fällt die Spannung geringfügig größer aus, als am Außen-

durchmesser. Durch die Höhe der Spannungen ist gewährleistet, dass die Dichtung wirklich dicht ist. Bei Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  ist die Spannung an den Dichtflächen bereits geringer (**Abb. 18** oben rechts). Sowohl am Innen- wie am Außendurchmesser ist die Radialspannung noch ausreichend. Bei weiterem Absenken der Temperaturen auf  $-29^\circ\text{C}$  stellen sich jedoch stark veränderte Spannungsverhältnisse ein (**Abb. 18** unten links). Der Kontakt des O-Ringes mit der Gegenfläche am Außendurchmesser ist zwar gerade noch vorhanden, aber die Radialspannung ist auf Null abgefallen. Am Innendurchmesser ist die Radialspannung auf einen Wert von etwa 1 MPa abgesunken. Dies ist für die geforderte Dichtheit am Innendurchmesser aber noch ausreichend. Wird die Temperatur weiter auf  $-40^\circ\text{C}$  gesenkt, so errechnet der Computer am Außendurchmesser bereits einen Spalt von 3 mm (**Abb. 18** unten rechts). Am Innendurchmesser nimmt die radiale Spannung wieder zu.

Zunächst erscheint dieses Verhalten unverständlich; bedenkt man aber, dass die thermische Kontraktion am Innendurchmesser durch die Stange behindert wird, so müssen sich daraus thermische Spannungen aufgebaut haben. Die Bildung dieser Spannungen kann zunächst nicht beobachtet werden, da sie durch das Ausfrieren der Montagespannungen überlagert wird. Während der Abkühlung sind die Radialspannungen durch zwei Effekte bestimmt: durch eine Abnahme (Glasprozess) und durch einen Zuwachs (verhinderte Kontraktion) an Spannungen. Dies führt dazu, dass die Spannungen am Innendurchmesser nicht verschwinden, sondern ein Minimum durch-

laufen. Diese Entwicklung am Innendurchmesser ist sehr gut in **Abbildung 19** zu verfolgen (volle Kreise), in welcher die Kontaktkraft am Innen- und Außendurchmesser des O-Ringes über der Temperatur gezeigt ist. Diese Kraft-Temperatur Kurven resultieren aus der FEM-Berechnung. Nach Durchlaufen des Kraftminimums bei ca.  $-34^\circ\text{C}$  nimmt die Kontaktkraft wieder zu.

Es zeigt sich, dass die kritische Temperatur, bei der die Dichtkraft am Außendurchmesser verschwindet, im wesentlichen vom Polymer abhängt. Die Glasübergangstemperatur bestimmt dabei letztlich die kritische Temperatur.

## 8. Von der Simulation zur praktischen Lösung

Die Beobachtung, dass bei tiefen Temperaturen die Verpresskraft eines radial dichtenden Dichtringes am Außendurchmesser zwar verschwindet, aber am Innendurchmesser immer einen von null verschiedenen Wert aufweist, führt zu einer neuen Lösungsidee: „Eine Tieftemperatur-Dichtung ist so zu konfigurieren, dass sämtliche Dichtflächen an den inneren Begrenzungsflächen auftreten.“

**Abbildung 20** zeigt einen Dichtring, der diesem Konstruktionsprinzip folgt und der den O-Ring von **Abbildung 17** ersetzen kann. In **Abbildung 20** wird die alte und die neue Lösung (LT-Konzept, LT steht für Low Temperature) gegenübergestellt. Man erkennt aus **Abbildung 20**, rechts, dass die Dichtflächen in der neuen Lösung tatsächlich nur am Innendurchmesser auftreten.

Entspricht nicht der Abb.

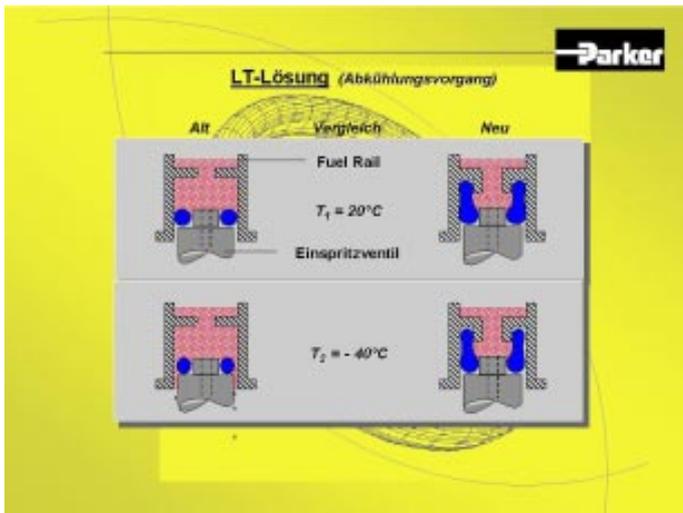


Abb. 20: Vergleich: altes (O-Ring Lösung) und neues Dichtsystem (LT-Konzept)

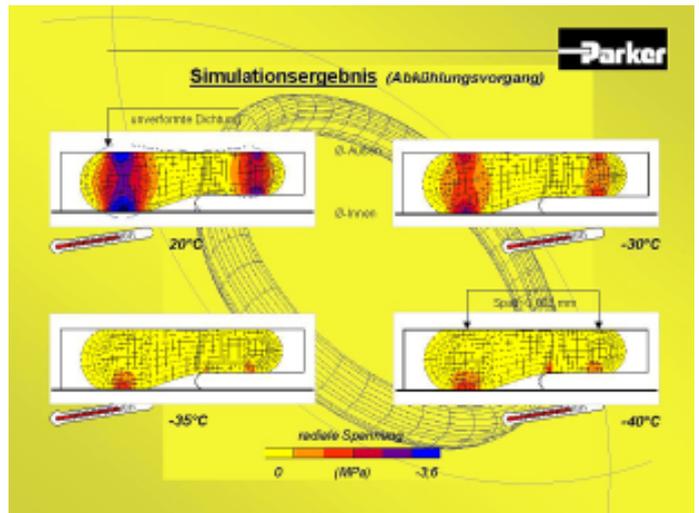


Abb. 21: Radiale Spannungsverteilung in der LT-Dichtung bei unterschiedlichen Temperaturen

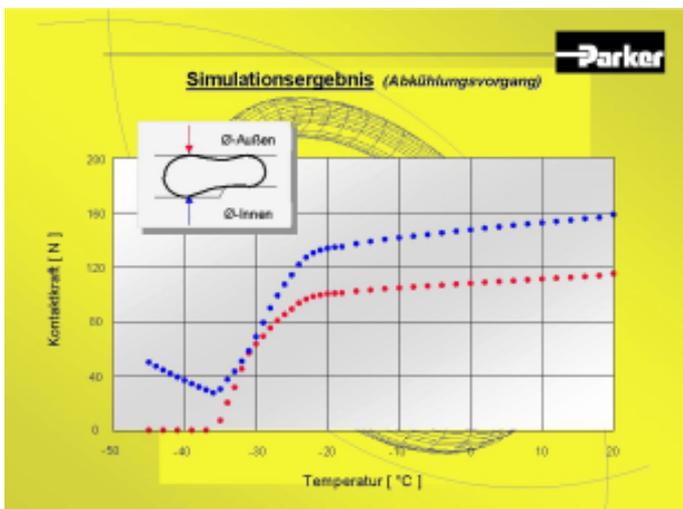
Abbildung 21 zeigt die Radialspannungsverteilung des LT-Ringes für verschiedene Temperaturen. Ähnlich wie in **Abbildung 18** erkennen wir die Abnahme der Spannungen im Querschnitt des Dichtringes mit abnehmender Temperatur. Zu beachten ist, dass die Spannungen an den Dichtflächen mit sinkender Temperatur zunächst auch abnehmen, ein Minimum erreichen und danach wieder anwachsen. Diese Entwicklung ist besonders eindrucksvoll in **Abbildung 22** dargestellt.

## 9. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der Nutzen der CAE-Methoden für die Dichtungstechnik darin besteht, Dich-

tungssysteme durch geeignete Modelle nachzubilden. Damit können Dichtungskonzepte im Entwurfsstadium an numerischen Modellen virtuell erprobt werden, ohne dass ein Prototyp hergestellt werden muss. Der numerischen Simulationstechnik kommt daher eine wachsende Bedeutung zu, da mit ihrer Hilfe Entwicklungszeiten und -kosten eingespart werden können. Es entstehen Modelle deren statische und dynamische Eigenschaften mit denen des nachzubildenden Systems weitgehend übereinstimmen. Auf die Frage: „Was passiert, wenn...?“ kann ein mit den erforderlichen Ressourcen ausgestatteter Dichtungshersteller durch numerische Untersuchungen am Modell schnell, zuverlässig und kostengünstig verbindliche Antworten finden. Wichtig dabei ist, dass der Werkstoff adäquat be-

Abb. 22: Kontaktkraft am Innen- und Außendurchmesser des LT-Ringes. Die Kontaktkraft am Innendurchmesser (blaue Punkte; obere Kurve) ist auch Dichtkraft, während die Kontaktkraft am Außendurchmesser keine Dichtfunktion hat.



Veröffentlichung danken. Ferner möchten wir unseren besonderen Dank an die Fa AUSIMONT richten, die uns mit wichtigen experimentellen Befunden versorgt hat.

## 11. Literatur

- [1] W. Kuhn, Kolloid Zeitschrift 76 (1936)
- [2] L. R. G. Treloar, 'The Physics of Rubber Elasticity', 3<sup>rd</sup> ed., Oxford University Press, London 1975
- [3] E. Becker, W. Bürger, 'Kontinuumsmechanik', B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1975
- [4] Alts, T, paper in 'Mechanics of Structured Media', ed. A. P. S Selvadurai, part A, p. 29, Elsevier Pub. Co. Amsterdam 1981
- [5] I. Müller, Vorlesungskript: 'Thermodynamics and Statistical Mechanics of Rubber', John Hopkin University, Baltimore, 1970
- [6] R. S. Rivlin, 'Large Elastic Deformations' in Rheology: 'Theory and Application', Vol 1, F. R. Eirich, Ed., Academic Press, New York, 1956
- [7] R. S. Rivlin, Charles Goodyear Medal Adress, 'The Elasticity of Rubber', Rubber Chem. Technology 65, 1992
- [8] I. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley, New York, 1980
- [9] A. V. Tobolsky: Properties and Structure of Polymers, John Wiley, New York, 1960
- [10] I. Müller 'Thermodynamics', Pitman, 1986
- [11] Herdy, M.; Achenbach, M., 'Ermittlung des viskoelastischen Linienspektrums aus einer Relaxationsfunktion eines technischen Elastomeren mittels

## 10. Danksagung

Die Autoren möchten der Geschäftsleitung der Fa. PARKER Hannifin GmbH, Prädifa-Packung Division für die Erlaubnis zur

- Evolutionstheorie', FEM Kongress, Baden-Baden 1999
- [12] Streit, M. Achenbach, A. Kanter: Kautschuk, Gummi, Kunststoffe 44, 1991, 866-870
- [13] Stehmans, H.: 11. Internationale Dichtungstagung in Dresden, Mai 1999
- [14] Stehmans, H.: Internet Adresse: <http://www.s.netic.de/teamweb>
- [15] Davinder, S. Mahal, 'Space Shuttle Challenger Accident', multimedia research paper, Internetadresse: [http://www.jlhs.nhusd.k12.ca.us/classes/social\\_science/challenger.html/challenger.html](http://www.jlhs.nhusd.k12.ca.us/classes/social_science/challenger.html/challenger.html)
- [16] R. J. Seltzer, 'Faulty joint behind space shuttle disaster', Chemical and Engineering, June 1986
- [17] Achenbach, M. (1995, Sept.) European Rubber Journal, 19; Rubber Seals for SUB-ZERO Applications
- [18] Achenbach, M.; Kanter, A.; Streit, G. (1992), Technische Problemlösungen mit Elastomeren, VDI Verlag
- [19] Streit, G; Achenbach, M. (1993, Okt.) Kautschuk Gummi Kunststoffe, Funktionalität von Elastomerdichtungen bei tiefen Temperaturen am Beispiel von O-Ringen
- [20] Achenbach, M. (Sept. 2000) DKT-Tagung in Nürnberg, Ein mesoskopisches Modell zur Beschreibung von pseudoelastischen Effekten in Gummi.