# Molekulares Bewegungsverhalten und Viskoelastizität

#### Thermisch-mechanische Zustandsbereiche

#### Verformungsverhalten

Mechanisches Verhalten gekennzeichnet durch Verformung bei Einwirkung äußerer Kräfte.

- ideal-elastische Werkstoffe:
   Verformung bei spontaner Krafteinwirkung spontan;
   bleibt bei gleichbleibender Belastung konstant
- Polymerwerkstoffe: <u>Verformung</u> zeitlich verzögert; nimmt ständig weiter zu; zusätzlicher viskoser und viskoelastischer Verformungsanteil, Viskoelastischer Anteil kommt nach bestimmter Zeit (gekennzeichnet durch Relaxationszeit) *zum Stillstand*; viskoser Anteil *nimmt* ständig weiter *zu*.

<u>Entlastung</u>: elastischer Anteil geht sofort, viskoelastischer Anteil zeitlich verzögert, viskoser Anteil nicht zurück.

Polymerwerkstoffe nur bei geringen Beanspruchungen (wenige Promille Verformung) elastisch.

 Höhe der Anteile von Höhe der Beanspruchung, Belastungsdauer, T., strukturellem Aufbau abhängig.



Spannungs-Dehnungs-Diagramme für spröden (SAN) und duktilen Thermoplast mit (PBTP bei 23 °C ) und ohne (PBTP bei 40 °C) Streckgrenze

- Verhältnis der drei Verformungsanteile ändert sich laufend: elastische Anteile konstant, viskoelastischer nimmt nach e-Funktion zu, viskoser wächst zeitproportional, d. h. Spannungsverteilung ändert sich zeitabhängig,
- Die f
  ür Berechnung von Metallteilen angewandten aus der Elastizit
  ätstheorie abgeleiteten Formeln gelten nicht f
  ür Polymerwerkstoffe. Werden f
  ür kurze Belastungszeiten dennoch angewandt (Kurzzeitversuche).

#### Zustandsbereiche/Überblick

(siehe Abbildungen zum T-Verlauf des Moduls)

- energieelastischer Bereich, Glaszustand:
   bei tiefen Temperaturen die meisten Polymerwerkstoffe (Thermoplaste und Duroplaste) glasähnlich, spröde;
- bei T-Anstieg nur geringe Eigenschafts-Änderungen: Elastizitätsmodul sinkt leicht Bruchdehnung, Zähigkeit steigen langsam
- Erweichungsbereich, Glasübergangsbereich:
   bei Temperatur-Anstieg (einige Grad) starke Eigenschaftsänderungen:
   Elastizitätsmodul (Schubmodul G) sinkt um Zehnerpotenzen
   Bruchdehnung steigt stark
   Glasübergangstemperatur (Glastemperatur, T<sub>g</sub>): Temperatur mit größter
   Änderung des Moduls
- entropieelastischer Bereich, kautschukelastischer Zustand, gummielastischer Zustand:
   bei Temperatur-Anstieg nur geringe Eigenschafts-Änderungen: Moleküle nehmen bei mechanischer Beanspruchung gestreckte Gestalt an (Abnahme der Entropie)
- Schmelzbereich (strenggenommen nur bei teilkristallinen Thermo-plasten): bei Temperatur-Anstieg starke Eigenschafts-Änderungen
- Fließbereich
   Thermoplast als Schmelze;
   bei Temperatur-Anstieg allmählicher Abfall der Viskosität
- Duroplaste, Elastomere können nicht aufschmelzen; es treten auf: energieelastischer und entropieelastischer Zustand und dazwischen Erweichungsbereich
- Auftreten der Zustandsbereiche stark von Struktur und Nebenvalenzbindungen abhängig.
- Schubmodul G (als spezieller Elastizitätsmodul) ist bei visko-elastischen Stoffen komplexe Größe → wird zur Darstellung des mechanisch-thermischen Verhaltens von Polymerwerkstoffen verwendet.

## **Energieelastischer Bereich**

- gekennzeichnet durch elastische Verformung bei Beanspruchung, die auf reversiblen Änderungen des Abstandes von Atomen und der Valenzwinkel von chemischen Bindungen beruht
- tiefe T: geringe Wärmebewegungen der Atome um Ruhelage; Umlagerungen von Kettenteilen selten (Aktivierungsenergie für Überwindung der Potentialschwellen fehlt)
- steigende T: Elastizitätsmodul fällt zunächst geringfügig; Abstandsvergrößerung der Atome;
  - dann: Beginn der Umlagerung von Molekülsegmenten oder "Auftauen" von Seitengruppen; stärkerer Abfall des Moduls über Nebenerweichungsbereich;

bei größter Moduländerung Maximum des mechanischen Verlustfaktors

durch Platzwechselprozesse können Makromoleküle Spannungsspitzen bei schlagartiger Beanspruchung abbauen;

→ erhöhte Zähigkeit; unterhalb Nebenerweichungsbereich extreme Versprödung, harter sprödelastischer Körper

- strenggenommen viskoelastischer und viskoser Verformungsanteil; dieser bei kurzzeitiger Belastung und Verformung bis 0,1 ... 1 % zu vernachlässigen
- Thermo- und Duroplaste bei Raum-Temperatur meist energieelastisch

#### Erweichungsbereich

(Einfrierbereich, Glasübergangsbereich, Hauptdispersionsbereich)

- Übergang von energie- in entropieelastischen Bereich;

 Kettensegmente können zunehmend Umlagerungen oder Rotationen ausführen; <u>freies Volumen</u> dafür verfügbar (Leerstellen)



Leerstellen in einer durch Faltung und Kinken gestörten Packung eines Kettenbündels

(nach H.A. Stuart)

- Zahl und Größe der Leerstellen steigt mit Temperatur
- wenn freies Volumen ≥ 2,5 % des Gesamtvolumens: Rotationen von Kettensegmenten möglich

bei geringem freien Volumen Bewegungen von Kettensegmenten nur über kooperativen Platzwechsel

 im Erweichungsbereich zusätzliche Arbeit f
ür die noch behinderten Umlagerungen erforderlich, dr
ückt sich in mech. Verlustfaktor (mechn. D
ämpfung) aus: Maximum bei T<sub>a</sub> (gr
ößte Änderung von G)



(nach Kanig)

Spez. Volumen als f (Temp.) bei Polystyrol (PS)

 $T_E$  = Einfriertemperatur, obere Grenze des Erweichungsbereiches  $T'_g$  = Erweichungstemperatur, Beginn des Erweichungsbereiches  $T_g$  = Glasübergangstemperatur, Temperatur bei größter Änderung der Eigenschaften

- sinkende T. im entropieelastischen Zustand:
  - spezif. Volumen sinkt (Schwingungsweite sinkt)
  - bei T<sub>E</sub> (Einfrier-T.) frieren Mikrobrownsche Bewegungen (Rotationen und Umlagerungen ein)
  - Wirkung der Nebenvalenzkräfte steigt
  - T'g Erweichungs-T. (Ende des Einfrierbereiches)

# **Entropieelastischer Bereich**

- geringe T.-Abhängigkeit von G und tan  $\delta$
- Mikrobrownsche Bewegungen (Rotation und Umlagerung von Kettensegmenten und Seitenketten) → Streckung der Moleküle bei Belastung, elastische Rückstellkraft, da Kettensegmente Knäuelform anstreben → gummielastischer Zustand

Bruchdehnung viel größer als im energieelastischen Bereich

- mechanischer Widerstand gegen Verformung besonders stark von M abhängig
- In realen Polymerwerkstoffen im geringem Umfang entropieelastische Rückstellkräfte im energieelastischen Bereich und umgekehrt.
- in kristallinen Bereichen bis zum Aufschmelzen reine Energie-elastizität;
   Erweichungsbereich nur f
  ür amorphe Phasen

- bei teilkristallinen Werkstoffen oberhalb von T<sub>g</sub>: Nebeneinander eines energieelastischen (kristallinen) und eines entropieelastischen (amorphen) Zustandes
- bei hochkristallinen Thermoplasten Erweichungsbereich kaum erkennbar
- Tq nicht konstant: abhängig von Geschwindigkeit der T-Änderung

# Fließbereich

- bei teilkristallinen Thermoplasten eng begrenzter Schmelzbereich T<sub>m</sub> (Schmelzen der kristallinen Bereiche)
- Bei amorphen Thermoplasten allmähliches Aufschmelzen: Verschlaufungen und Nahordnungen allmählich gelöst; Translationen werden möglich (Makrobrownsche Bewegungen); bei geringer Belastung gleiten Ketten aneinander ab.
- Im Fließbereich Eigenschaften wenig T-abhängig; plastischer Zustand; pastöser Schmelzecharakter.

# Einfluß der Molekülstruktur auf Erweichungs- und Schmelztemperatur

insbesondere 4 Strukturmerkmale von Einfluß:

 sperrige Seitengruppen behindern freie Drehbarkeit um C-C-Bindungen der Hauptkette und Bewegung der Ketten zueinander; PS



Konformation von Polystyrol (PS)

(nach Natta)

- Ringe in Hauptkette, die Drehbarkeit behindern oder ausschließen Leiterpolymere)
- starke zwischenmolekulare Kräfte, z. B. H-Brücken; Polyamide
- höherer Vernetzungsgrad (Hauptvalenzbindungen); Duroplaste

#### Einteilung der Polymerwerkstoffe nach thermisch-mechanischem Verhalten

DIN 7724: Einteilung nach im Torsionsschwingversuch nach DIN 53445 gemessenem Schubmodul und mechanischem Verlustfaktor in Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere und Thermoelaste

#### Thermoplaste

Übergang zu Fließbereich; reversibel und mehrfach wiederholbar Amorphe und teilkristalline Thermoplaste unterscheiden sich in G und tan  $\delta$ 



Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von amorphen Thermoplasten



Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von teilkristallinen Thermoplasten

 $T_g$  = Glasübergangstemperatur der amorphen Bereiche  $T_m$  = Schmelztemperatur der teilkristallinen Bereiche  $T_Z$  = thermische Zersetzungstemperatur

(nach G.W. Ehrenstein)

typische amorphe Thermoplaste:

PS, SAN, PVC, PC, PMMA, ABS; Einsatz unterhalb von T<sub>g</sub>



Zugfestigkeit und Bruchdehnung eines amorphen Thermoplasten (PVC-U) (nach G. Menges)

#### typische teilkristalline Thermoplaste:

PE, PP, PA, POM, PBTP, PTFE

bei Raum-T. und darüber (praktischer Einsatzbereich) hartzäher Werkstoffcharakter



Torsionsmodul von Polypropylen mit verschiedenem Kristallisationsgrad (nach Menges)

 isotaktisches PS: teilkristallin, bis 230 °C Steifigkeit; amorphe Anteile verleihen Zähigkeit; aber: Raum-T. sehr spröde



Schubmodulkurven von Polystyrol in amorpher, teilkristalliner und in vernetzter Form (nach G. Menges)

# **Duroplaste**, **Duromere**

• Abfall von G im Erweichungsbereich wesentlich geringer als bei amorphen Thermoplasten;

nimmt mit Vernetzungsgrad weiter ab



Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Duroplasten (nach G.W. Ehrenstein)

- leichter Anstieg von G im entropieelastischen Bereich durch Entropieeffekte: Moleküle erreichen mit steigenden Temperaturen zunehmende Unordnung → Widerstand gegen Verformung wird erhöht
- Bruchdehnung wegen Netzwerk wesentlich geringer als bei Thermoplasten



Schubmodulkurven und Deutung der Aggregatzustände von vernetzten und unvernetzten Polymeren (nach G. Menges)

• mit Vernetzungsdichte steigen Steifigkeit und Wärmeformbeständigkeit





# Elastomere, Thermoelaste

- G-Kurve ähnlich Duroplaste; Abfall im Erweichungsbereich größer
- breites "kautschukelastisches Plateau"
- Elastomere:  $T_q < 0 \ ^{\circ}C$ Thermoelaste:  $T_q 0 \dots 20 \ ^{\circ}C$ bei Raum-T gummielastisch



Schematische Darstellung der Zustands- und Übergangsbereiche amorpher Polymer-Werkstoffe

T<sub>g</sub> (dyn) = Glasübergangstemperatur gemessen im dynamischen Versuch, d. i. die Temperatur der größten Moduländerung im Erweichungsbereich



Zustands- und Übergangsbereiche bei einem teilkristallinen Thermoplast (Polyamid 6 (PA 6)) im Vergleich zu einem amorphen Thermoplast (Polyvinylchlorid (PVC) und einem Duroplast (ungesättigtes Polyesterharz (UP). Der Erweichungsbereich kennzeichnet die Erweiterung der amorphen Phase, der Schmelzbereich das Schmelzen der kristallinen Phase des PA 6.

(nach G.W. Ehrenstein)



Bestimmung des dynamischen Elastizitätsmoduls und des mechanischen Verlustfaktors bei sinusförmiger Schwingungsbeanspruchung

links: Phasenverschiebung zwischen Spannung und Dehnung rechts: dynamischer Elastizitätsmodul E' und Verlustmodul E'' bei komplexer Darstellung des komplexen Elastizitätsmoduls



Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Thermoelasten



Schematische Darstellung des Temperaturverlaufs des Schubmoduls G und des mechanischen Verlustfaktors d von Elastomeren

- Verstreckte Thermoplaste
- Verstreckung führt zu bedeutenden Eigenschaftsveränderungen: bei amorphen und teilkristallinen Thermoplasten;
  - amorphe Thermoplaste: T<sub>q</sub> + (20 ... 40 K)
  - teilkristalline Thermoplaste: T<sub>m</sub> (10 ... 20 K)



Abrutschen und Umlagern von Kristallitblöcken beim Verstrecken von teilkristallinen Thermoplasten

# teilkristalline Thermoplaste:

- nach Verstreckung Fixieren, d. h. Tempern bei Festhalten der Verstreckung (amorphe Anteile relaxieren) → gleichmäßige Lamellenstruktur
   Produkt bis nahe Fixiertemperatur dimensionsstabil;
   Sphärolithe werden durch Verstreckung zerstört
- ohne Fixieren stellt sich wieder ursprüngliches ungeordnetes Gefüge ein ("memory"-Effekt über "tie-Moleküle")



Affine Verzerrung als Modell für das "memory"-Phänomen

amorphe Thermoplaste:

- in Verstreckungsrichtung steigen Festigkeit und E-Modul, senkrecht dazu sinken sie → Neigung zum Spleißen
- andere Eigenschaften ändern sich unterschiedlich



Einfluß der Verstreckung auf verschiedene Eigenschaften amorpher Thermoplaste (nach Hennig)

Festigkeiten von Synthesefasern beruhen auf Verstreckung z. B. PP-Fasern:

Zugfestigkeit von  $3\cdot 10^3~\text{N/cm}^2$  auf  $7\cdot 10^4~\text{N/cm}^2$ 

- verstreckte Folien:

wegen Spleißneigung oft biaxiale Verstreckung (Tonträger)

– LCP:

relaxieren nicht; Beibehaltung der Orientierung der Moleküle nach Verspinnen

- Kevlar-Fasern (Aramid)
- auch Spritzguß und Extrusion üblich

# Linear viskoelastisches Verformungsverhalten

# Einleitung

# Allgemeines Verformungsverhalten

Elastizitätsmoduln 2 Größenordnungen niedriger, Festigkeit 1 Größenordnung niedriger

- für Konstruktion zusätzlich zur Festigkeits- eine Verformungsrechnung
- Hooksches Gesetz (lineare Abhängigkeit der Verformung von Belastung) gilt nur in Ausnahmefällen:
  - Belastung weit unter Fließgrenze in Nähe des linear-viskoelastischen Verhaltens; dann Berechnung hinreichend genau
- genaue Berechnung von Bauteilen im nichtlinear-viskoelastischen Verformungsbereich noch nicht möglich:
  - Molekülketten bauen durch Umlagerungen Spannungen weitgehend ab
  - Abhängigkeit von Struktur (Kettenbeweglichkeit, Bindungen, sperrige Seitengruppen, behinderte Drehbarkeit der Hauptkette)
- kurzzeitige Beanspruchung u./o. tiefere T.: Werkstoff spröde und starr

längere Beanspruchung u./o. erhöhte T.: Werkstoff zäh und weich

- Einflußfaktoren:
  - thermisch-mechanische Vorgeschichte
  - Eigenspannungen, Orientierungen, Kristallisationsgrad
  - für Praxis am wichtigsten: Temperatur und Zeit

#### – Raum-Temperatur:

- Duroplaste: meist spröd
- Thermoplaste: meist zäh *nicht:* PS, SAN
- Theatomore: Jöh
- Elastomere: zäh
- im z\u00e4hen Zustand zeigen Spannungs-Dehnungskurven fast keinen linearen Bereich
- teilkristalline Thermoplaste:
  - bis Erweichung der amorphen Bereiche deutliche Streckgrenze
  - erst oberhalb dieser Grenze teilkristalline Bereiche verformt

#### Elastisches, viskoses und viskoelastisches Verformungsverhalten

- bei höherer Beanspruchung zusätzlich zu elastischem Verformungsverhalten Kriech- und Fließvorgänge
- Retardation (Verformungsrelaxation): verzögertes Einstellen der Verformung bei vorgegebener Spannung
- Relaxation (Spannungsrelaxation): Aufrechterhaltung eines bestimmten Verformungswertes wird von allmählicher Abnahme der Spannung begleitet.

#### Modelle zur Beschreibung des viskoelastischen Verformungsverhaltens

elastisches Verhalten:	Feder (Hooksche Feder)	L M M
viskoses Verhalten:	Dämpfungskolben (Newtonscher Dämpfer)	
viskoelastisches Verhalten:	Parallelschaltung von Feder und Dämpfer → Kelvin-Voigt-Modell Reihenschaltung von Feder und Dämpfer → Maxwell-Modell	
Verformungsverhalten der Polymerwerkstoffe:	Hintereinanderschalten von Voigt- Kelvin und Maxwell-Modell $\rightarrow$ Burger- oder 4-Parametermodell	

gilt nur für linear-viskoelastisches Verhalten (also bis zu bestimmten Beanspruchungshöhen), d. h. Bolzmannsches Superpositionsprinzip muß gelten; reicht bis etwa 0,1 ... 0,5 % Dehnung

bei teilkristallinen Thermoplasten aber üblicherweise Einsatzgrenzen zwischen 0,5 und 2 % Dehnung.

# Boltzmannsches Superpositionsprinzip:

Es beschreibt den Einfluss der mechanischen Vorgeschichte auf das Werkstoffverhalten.

Es besagt, dass sich die zeitabhängigen Wirkungen aufeinanderfolgender Veränderungen des Beanspruchungszustandes linear zur Gesamtwirkung zusammensetzen.

Siehe: Grellmann/Seidler: Kunststoffprüfung; Leseprobe, S. 87

# Kriech- und Erholungsversuch: Spannungsrelaxation

Voraussetzung: kleine Deformation, niedrige Spannungen

#### Scherung:



Scherdeformation:  $\gamma_{xy} = \tan \alpha$ 

Scherspannung im Kriech- und Erholungsversuch (einfache Scherung):

$\sigma_{xy} = \sigma = 0$	<i>für</i> t < 0
$\sigma = konst.$	$f \ddot{u}r \ 0 < t < t_0$
$\sigma = 0$	$f \ddot{u} r \ t > t_0$

## elastisches Deformationsverhalten:

Die Deformation ist zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige Funktion der Spannung zum selben Zeitpunkt, d.h.



$$\gamma = F(\sigma)$$

linear elastisches (Hooke'sches) Deformationsverhalten:

$$\gamma = \frac{\sigma}{G_0} = J_0 \cdot \sigma$$
  
 $G_0$  – Schubmodul  
 $J_0$  – Scherkomplianz (Nachgiebigkeit)

Bsp.: klass. Werkstoffe (Stahl, Glas, Keramik, Beton)

#### viskoses Fließen:

Die *Deformationsgeschwindigkeit* ist zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige Funktion der Spannung zum gleichen Zeitpunkt, d.h.



• lineare Zunahme der Deformation

• keine Rückfederung in Erholungsversuch

(viskoses Fließen ist ein vollständig irreversibler Deformationsprozess)

linear viskoses (Newton'sches) Fließverhalten:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \stackrel{\bullet}{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta_0} = \varphi_0 \cdot \sigma$$
$$\eta_0 - \text{Viskosität}$$
$$\varphi_0 - \text{Fluidität}$$

Bsp.: niedermolekulare Flüssigkeiten und Gase (klassische Strömungsmechanik)

#### Viskoelastisches Deformationsverhalten bei Polymeren:



- unter konstanter Spannung tritt ein Teil der Deformation sofort auf, ein Teil bildet sich erst aus, wenn das Material unter konstanter Spannung steht (Kriechen)
- Bei Erholung federt ein Teil der Deformation sofort zurück (γ<sub>1</sub>), ein anderer Teil der Deformation federt erst verzögert im Laufe des Erholungsversuches zurück (γ<sub>2</sub>), ein dritter Teil kann bleibend sein (γ<sub>3</sub>)

#### linear viskoelastisches Deformationsverhalten:

Kriechen

$$\gamma(\sigma_0, t) = \sigma_0 \cdot J(t) \quad (t > 0)$$

#### Kriechfunktion (zeitabhängige Nachgiebigkeit)

$$\left.\begin{array}{c}
J(t) > 0 \\
\cdot \\
J(t) \ge 0
\end{array}\right\} \qquad 0 \le t < \infty$$



Die Kriechkurven eines linear viskoelastischen Materials sind zu jedem Zeitpunkt der Höhe der angelegten Spannung proportional:



Spannungsrelaxation

**Deformation:** 

$$\begin{aligned} \gamma(t) &= 0 \qquad f \ddot{u} r \ t < 0 \\ \gamma(t) &= \gamma_0 \qquad f \ddot{u} r \ t > 0 \end{aligned}$$

für linear viskoelastisches Material gilt für die Spannung, die erforderlich ist, den vorgeschriebenen Deformationsablauf zu erzielen:

$$\sigma(\gamma_0, t) = \gamma_0 \cdot G(t) \quad f \ddot{u} r \ t > 0$$

Relaxationsfunktion (zeitabhängiger Schermodul)

$$\left. \begin{array}{c} G(t) \geq 0 \\ G(t) \leq 0 \end{array} \right\} \quad 0 \leq t < \infty$$

Momentanwert des Schermoduls:

 $G_0 = \lim_{t \to +0} G(t)$ 



Bemerkung:  $J(t)G(t) \le 1$  $t \to 0: J_0G_0 = 1$ 

# **Rheologische Ersatzschaltbilder**





Spannungs- Dehnungs- Beziehungen:

$$\sigma_1 = E_m \cdot \gamma_1 \qquad (E_m \cdot \varepsilon_1)$$
$$\sigma_2 = \eta_m \frac{d\gamma_2}{dt}$$

Gesamtspannung:  $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$  (1) Gesamtdehnung:  $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$  (2)

$$\longrightarrow \qquad \frac{d\sigma}{dt} = E_m \frac{d\gamma_1}{dt} + \frac{d\gamma_2}{dt} = \frac{1}{E_m} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m} \qquad (3)$$

Spannungsrelaxationsexperiment:

$$\frac{d\gamma}{dt} = 0 \qquad \xrightarrow{(3)} \qquad \frac{1}{E_m} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m} = 0$$

$$\rightarrow \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E_m}{\eta_m} dt$$

\_

$$\int \dots \text{ mit Anfangsbedingung } \sigma = \sigma_0 \ f \ddot{u} r \ t = 0$$

$$\ln \sigma = -\frac{t}{\tau} + C \qquad ; \quad \tau \equiv \frac{\eta_m}{E_m}$$
$$\sigma = C \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$
$$t = 0 : \quad \sigma = C = \sigma_0$$
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad (4)$$

"Schwachpunkte" des Modells:

1) Bedingung konstante Spannung: 
$$d\sigma/dt = 0$$
  
 $\xrightarrow{(3)} \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_m}$  = Newton'scheş Fließen  
 $(\sigma = \eta_m \cdot \gamma)$ 

Im allgemeinen ist aber *Kriechverhalten* eines viskoelastischen Materials *komplexer als Newtonsches Fließen*.

- 2) Spannungsrelaxation kann durch einzelne Relaxationsfunktionen nicht ausreichend beschrieben werden.
- 3)  $\sigma$  nicht notwendigerweise 0 für t $\rightarrow \infty$ .

b) Kelvin- oder Voigt-Modell:



Spannungs- Dehnungs- Beziehungen:

$$\sigma_1 = E_1 \cdot \gamma_1$$
$$\sigma_2 = \eta_v \frac{d\gamma_2}{dt}$$

Gesamtdeformation:	$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$	(5)
Gesamtspannung:	$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$	(6)

$$\longrightarrow \sigma = E_{\nu}\gamma_{\nu} + \eta_{\nu}\frac{d\gamma_{2}}{dt} = E_{\nu}\gamma + \eta_{\nu}\frac{d\gamma}{dt}$$
(7)

Kriechexperiment:

$$\sigma = \sigma_0 \qquad \xrightarrow{(7)} \qquad \frac{d\gamma}{dt} + \frac{E_v}{\eta_v}\gamma = \frac{\sigma_0}{\eta_v}$$

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{hom.}}(t) + \gamma_{s}(t)$$

$$\gamma_{s} = \frac{\sigma_{0}}{E_{v}}$$

$$\gamma_{\text{hom.}} = \gamma_{0}e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_{0}}{E_{v}} + \gamma_{0}e^{-\frac{t}{\tau}} \qquad \tau = \frac{\eta_{v}}{E_{v}}$$

$$\gamma(0) = 0 \qquad \rightarrow \qquad \gamma_{0} = -\frac{\sigma_{0}}{E_{v}}$$

$$\Rightarrow \qquad \gamma(t) = \frac{\sigma_{0}}{E_{v}}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \qquad (8)$$

"Schwachpunkte" des Modells:

1) Für Spannungsrelaxation  $\left(\frac{d\gamma}{dt}=0\right)$  gilt  $\sigma = E_{\nu}\gamma$ d.h. Material verhält sich wie elastischer Festkörper, was nich

d.h. Material verhält sich wie elastischer Festkörper, was nicht ausreichend für eine viskoelastische Beschreibung ist.

#### c) Relaxationszeit- und Retardationszeitspektren:

Maxwell: Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung

$$\sigma(t) = E_m \cdot \gamma \cdot e^{-\tau}$$

$$\rightarrow$$
 Relaxationsmodul:  $G(t) = E_m \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ 



Parallelschaltung von Maxwellmodellen

$$E_n \rightarrow g(\tau) d\tau$$

$$\rightarrow G(t) = \int_{0}^{\infty} g(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau + G_{\infty}$$

neues Relaxationszeitspektrum (logarithmische Zeitskala):

 $\begin{array}{ccc} H(\tau) \ d(\ln \tau): & \text{Beitrag zur Spannungsrelaxation für Relaxationszeiten} \\ \uparrow & \swarrow & \text{zwischen ln } \tau \text{ und ln } \tau + d(\ln \tau) \\ \tau \cdot g(\tau) & \frac{d\tau}{\tau} \end{array}$ 

$$G(t) = G_{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d(\ln \tau)$$





zusätzlicher Dämpfer in Reihe (Fluid!)

# Kriechverhalten amorpher Polymere (für Rheologie-interessierte Studenten)



Kriecherholungsnachgiebigkeit

$$J_R(t) = J_0 + \int_0^\infty f(\tau) \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) d\tau = J(t) - \frac{t}{\eta_0}$$

maximal mögliche Rückfederung

$$J_{e} = \lim_{t \to \infty} J_{R}(t) = J_{0} + \int_{0}^{\infty} f(\tau) d\tau$$

$$\rightarrow \quad \underline{\text{viskoelastische "Grenzgrößen":}} \quad J_{0}, \ G_{0}, \ \varphi_{0} = 1/\eta_{0}, \ G_{\infty}, J_{e}$$
Im allgemeinen einer direkten experimentellen Bestimmung *nicht* zugänglich

$$\begin{array}{c} \underline{experimentell\ zugänglich:} & J(t),\ G(t)\ in\ t_{min}\ < t < t_{max} \\ \uparrow & \uparrow \\ 0,1\ s & 1a \\ \hline \approx 8,5\ Zehnerpotenzen \\ (\rightarrow\ exp.\ Fenster) \end{array}$$

Erweichungsgebiet:

$$\log J(t) \approx m \cdot \log t + C$$
  
$$J(t) \approx \alpha t^{m} \qquad 0.5 < m < 0.9$$

Gummielastisches Plateau:

$$J \approx \frac{1}{nk_{B}T} \approx 10^{-6} \dots 10^{-5} Pa^{-1}$$

- vernetzte amorphe Polymere:  $n = n_c$  (Netzknoten pro Volumen)  $J(\infty)=J_e$  (kein Fließen)
- verschlaufte unvernetzte Polymere: n = n<sub>e</sub> (Verschlaufungen pro Volumen)

Fließgebiet:

$$J(t) \approx J_e + \frac{t}{\eta_0}$$

Verschlaufungsübergang wird von  $t/\eta_0$  markiert.

# Zusammenhang zwischen Kriechen und Relaxation

$$\int_{0}^{t} G(t-\xi)J(\xi)d\xi = \int_{0}^{t} J(t-\xi)G(\xi)d\xi = t \qquad (0 \le t < \infty)$$

Ungleichung von Zener:

$$0 \leq J(t)G(t) \leq 1$$
Erweichungsgebiet:  $J(t) \approx J_N(t) = \alpha t^m$ 

$$G(t) \approx G_N(t) = \beta t^{-m}$$

$$\xrightarrow{(1)} t = \int_0^t J_N(t-\xi)G_N(\xi)d\xi = t\alpha\beta \int_0^1 y^{-m}(1-y)^m dy$$

$$\underbrace{0}_{\Gamma(1+m)} \Gamma(1-m)$$

$$=\frac{m\pi}{\sin(m\pi)}$$

$$\rightarrow \alpha \beta = \frac{\sin(m\pi)}{m\pi}$$

$$\rightarrow "Zener" - Produkt: \qquad J(t)G(t) \approx \frac{\sin(m\pi)}{m\pi}$$

$$\begin{array}{rcl} & \text{für m = } & 0.5 & 0.7 & 0.9 \\ J(t)G(t) = & 0.64 & 0.37 & 0.11 \end{array} \quad \text{folgt}$$

stationäres Fließgebiet unvernetzter amorpher Polymere:

$$J(t) \approx J_N(t) = J_e + \frac{t}{\eta_0} = J_e \left( 1 + \frac{t}{\tau_e} \right)$$
  
$$\tau_e = J_e \cdot \eta_0$$
  
$$\rightarrow G(t) \approx G_N(t) = \frac{1}{J_e} e^{-\frac{t}{\tau}}$$
  
$$t \rightarrow \infty \qquad G(t) \rightarrow 0$$

Relaxationsmodul für amorphe Polymere

# Komplexer Modul und Nachgiebigkeit

Definition:  
mech. Spannung:  

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

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

$$\downarrow$$

$$= \underbrace{\sigma_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta}_{t} + \underbrace{\sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta}_{t}$$

in Phase mit  $\gamma$  um 90° verschoben

$$\rightarrow \sigma = \gamma_0 G_1 \sin \omega t + \gamma_0 G_2 \cos \omega t$$

$$G_1 = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta , \qquad G_2 = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

$$G_2 = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

$$\begin{array}{ll} \underline{\text{komplexer Modul:}} & G^* = G_1 + i G_2 & G_1 \triangleq G^*, \ G_2 \triangleq G^{**} \\ & \tan \delta = \frac{G_2}{G_1} \\ \\ \underline{\text{Mit}} & \gamma = \gamma_0 \cdot e^{i \, \omega t} , & \sigma = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \\ \\ \underline{\text{folgt}} & \frac{\sigma}{\gamma} = G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cdot e^{i \, \delta} \\ \\ \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G_1 + i \, G_2 \\ \\ & \underline{\text{Speichermodul}} & \text{Verlustmodul} \end{array}$$

pro Periode dissipierte Energie:

$$\Delta \mathbf{E} = \int \boldsymbol{\sigma} \, d\boldsymbol{\gamma} = \int_{0}^{2\pi/\infty} \boldsymbol{\sigma} \, \frac{d\boldsymbol{\gamma}}{dt} \, dt$$
$$= \omega \, {\gamma_0}^2 \, \cdot \, \int_{0}^{2\pi/\infty} (G_1 \sin \omega t \cdot \cos \omega t - G_2 \cos^2 \omega t) \, dt$$
$$\Delta \mathbf{E} = \pi \, G_2 \, \gamma_0$$

$$\Rightarrow G_2 = \frac{\Delta E}{\pi \gamma_0^2}$$

Nach Theorie komplexer Zahlenbezeichnet man

$$\begin{array}{ccc} G_1 & \rightarrow & G' \\ G_2 & \rightarrow & G'' \end{array}$$

Typische Werte: G'  $\approx 10^3 \text{ Nm}^{-2}$ G''  $\approx 10^7 \text{ Nm}^{-2}$ tan $\delta \approx 0,01$ 

d.h. 
$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \approx G'$$
  
 $\tan \delta \approx \delta$ 

Komplementäre Behandlung für Nachgiebigkeit

komplexe Nachgiebigkeit  $J^* = J' - iJ''$  $G^* = \frac{1}{J^*}$ 



## Mathematische Darstellung des komplexen Moduls als Funktion der Frequenz

- a) Maxwell- Modell
- $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{E_m} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m} \qquad , \qquad \tau = \frac{\eta_m}{E_m}$

$$\rightarrow \sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = E_m \tau \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} = (G' + iG'')\gamma$$

$$\rightarrow \sigma_0 e^{i\omega t} + i\omega \tau \sigma_0 e^{i\omega t} = \frac{E_m \tau i \omega \sigma_0 e^{i\omega t}}{G' + iG''}$$

$$G' + iG'' = \frac{E_m i \omega \tau}{1 + i\omega \tau}$$

$$G' = \frac{E_m \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} , \qquad G'' = \frac{E_m \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega \tau}$$



b) Verallgemeinerung zu Spektren

$$E_{m} \rightarrow H(\tau)d(\ln \tau)$$

$$G'(\omega) = G_{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega^{2}\tau^{2}}{1+\omega^{2}\tau^{2}}d(\ln \tau)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(\tau)\omega\tau}{1+\omega^{2}\tau^{2}}d(\ln \tau)$$

<u>analog</u>

$$J'(\omega) = J_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)$$
$$J'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{J(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)$$

# Relaxationsstärke und linearer Standardkörper



#### Ersatzschaltbild:



1) 
$$\sigma = G_{\infty} \gamma_1 + (G_0 - G_{\infty}) \gamma_1 = G_0 \gamma_1$$

 $\gamma_1$  – unrelaxierte Anfangsdeformation  $\gamma_1 = \frac{\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma}{\sigma}$ 

$$V_1 - \overline{G_0} - \overline{unrelaxierter Modul}$$

2) relaxierte Enddeformation:

$$\gamma_2 = \frac{\sigma}{G_{\infty}} = \frac{\sigma}{relaxienter \ Modul}$$

weil  $G_{0}-G_{\infty}$  jetzt ineffektiv

<u>Relaxationsstärke</u>: Enddeformation – Anfangsdeformation Anfangsdeformation

$$\frac{\gamma_2-\gamma_1}{\gamma_1} = \left\{ \frac{1}{G_{\infty}} - \frac{1}{G_0} \right\} \, G_0 = \frac{G_0-G_{\infty}}{G_{\infty}}$$

Gleichung für linearen Standardkörper:

$$\sigma + \tau_1 \frac{d\sigma}{dt} = G_{\infty} \left\{ \gamma + \tau_2 \frac{d\gamma}{dt} \right\}$$
  
$$\tau_1 = \frac{\eta}{G_0 - G_{\infty}} , \qquad \tau_2 = \frac{\tau_1 G_0}{G_{\infty}}$$
  
$$G'(\omega) = \frac{G_{\infty} (1 + \omega^2 \tau_1 \tau_2)}{1 + \omega^2 \tau_1^2} = \frac{G_{\infty} + \omega^2 \tau^2 G_0}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
  
$$G''(\omega) = \frac{G_{\infty} (\tau_2 - \tau_1) \omega^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} = \frac{(G_0 - G_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
$$\tau \equiv \tau_1 = \frac{\eta}{G_0 - G_\infty}$$

$$\tan \delta = \frac{(\tau_1 - \tau_2)\omega}{1 + \omega^2 \tau_1 \tau_2} = \frac{(G_0 - G_\infty)\omega\tau}{G_\infty + \omega^2 \tau^2 G_0}$$

<u>Es gilt:</u>

$$\tan \delta_{\max} \left( \omega^2 \tau^2 = \frac{G_{\infty}}{G_0} \right) = \frac{G_0 - G_{\infty}}{2\sqrt{G_0 G_{\infty}}}$$
$$G''_{\max} (\omega^2 \tau^2) = \frac{G_0 - G_{\infty}}{2}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} G''(\omega) d(\ln \omega) = \frac{\pi}{2} (G_0 - G_{\infty})$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tan \delta d(\ln \omega) = \frac{\pi}{2} \frac{G_0 - G_{\infty}}{\sqrt{G_0 G_{\infty}}}$$

#### Generalisiertes Maxwell - Modell



$$\mathsf{J}_{i}^{*}(\omega) = \frac{\mathsf{J}_{i}}{1 + \mathrm{i}\omega\tau_{i}}$$

$$\sigma = \sigma_{1} = \dots = \sigma_{i} = \dots = \sigma_{n}$$

$$\gamma = \gamma_{1} + \dots + \gamma_{i} + \dots + \gamma_{n} = \sum_{i=1}^{n} \gamma_{i}$$

$$J^{*}(\omega) = \int_{0}^{\infty} l(\tau) \frac{1}{1 + i\omega\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + i\omega\tau} d\ln\tau$$

38

# Generalisierte Modulfunktionen

generalisiertes Maxwell - Modellgeneralisiertes Kelvin - Voigt - Modell
$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \cdot e^{-\frac{1}{\tau}} d \ln \tau$$
 $J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right) d \ln \tau + \frac{t}{\eta_0}$  $G^*(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{(i\omega\tau)}{1 + (i\omega\tau)} d \ln \tau$  $J^*(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)} d \ln \tau + \frac{1}{i\omega\eta_0}$ 

# Grenzfälle

$$t \to 0 \qquad bzw. \quad \omega \to \infty \qquad \qquad t \to \infty \qquad bzw. \quad \omega \to 0$$
$$G_g = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) d \ln \tau \qquad \qquad J_e^0 = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) d \ln \tau$$
$$\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \frac{G''}{\omega} + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) d \ln \tau$$

# Retardationsspektrum von L-SBR

frequenzabhängige Messung L- SBR (Vinyl 47%, Styrol 24%)  $M_{N}\text{=}276000$  g/mol  $M_{W}/M_{N}\text{=}1,27$ 

Relaxationszeitspektrum

Retardationszeitspektrum

$$G^*(\omega) = \sum_{i=1}^n H_i \cdot \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau}$$

$$J^*(\omega) = J_g + \sum_{i=1}^n L_i \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} + \frac{t}{\eta_0}$$



Jeder Punkt entspricht einem



 $\tau_i = \frac{\eta_i}{G_i} \qquad \qquad \tau_i = \eta_i \cdot J_i$ 

# Zeit- Temperatur- Äquivalenz des viskoelastischen Verhaltens in der Glasübergangszone

Temperaturänderungen  $\rightarrow$  Änderungen des Kurvenverlaufs J'( $\omega$ )

 $\rightarrow$  Konstruktion einer Meister- Kurve (Master curve) durch horizontale Verschiebung auf der Zeit- (Frequenz-) Achse





# Williams, Landel, Ferry (1955)

Für alle amorphen Polymere ist die Abhängigkeit des Verschiebungs- (Shift-) Faktors von der Temperatur nahezu gleich.

$$\log a_{T} = \frac{C_{1}(T - T_{S})}{C_{2} + (T - T_{S})}$$

$$\frac{C_{1}, C_{2} - WLF- Konstanten}{T_{S} - Referenztemperature}$$

Gute Annahme für  $T = T_S \pm 50^{\circ}C$ 



Temperature depence of the shift factor  $a_T$  used in plotting Figure Points, chosen empirically; curve is WLF equations with a suitable choice of  $T_G$  (or  $T_S$ )

[Redrawn from Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, 1st Edn, Wiley, New York, 1961, Chap. 11]

WLF- Gleichung  $\rightarrow$  Theorie des <u>freien Volumens</u>

### Äquivalenz von Zeit und Temperatur

Alle experimentellen Befunde zeigen:

es existiert ein funktionaler Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz f = f(T)



inverse Meßtemperatur 1/T [1/K]

Der bei einer Frequenz  $f_1$ und einer Temperatur  $T_1$ gemessene komplexe Modul  $G^*(f_1, T_1)$ 

entspricht dem

bei einer kleineren Frequenz  $f_2$  und tieferer Temperatur  $T_2$ gemessenen komplexen Modul  $G^*(f_2, T_2)$ 

#### theoretische Betrachtungen ergeben

Konzept des freien Volumens: (WLF Beziehung)

$$G^{*}(f_{1},T_{1}) = G^{*}(f_{2},T_{2})$$
  
wenn gilt:  
$$\log a_{T} = \log \frac{f_{1}}{f_{2}} = \frac{c_{1} \cdot (T_{1} - T_{2})}{c_{2} + (T_{1} - T_{2})}$$



# Füllstoffe - Größenordnungen



# Vorhersage von Reifeneigenschaften







# Nichtlineares Deformationsverhalten und Bruch

### Amorphe Polymerwerkstoffe

- oberhalb des Bereichs der linearen Viskoelastizität (max. 0,5 % Dehnung) starke Zunahme der irreversiblen Verformungsanteile
- Steigung der Spannungs-Dehnungs-Diagramme und Elastizitätsmodul hängen nicht mehr nur von Belastungszeit und Temperatur, sondern auch von Belastungshöhe ab.
- typisch 2 Deformationsprozesse:
  - a) Schubspannungsfließzonenbildung
  - b) Normalspannungsfließzonenbildung
  - (Craze, Spannungsriß)



Schubspannungsfließzonenbildung bei Acryl-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) (links) und Normalspannungsfließzonenbildung bei Polystyrol (PS) (rechts) nach 115 N/mm<sup>2</sup> Belastung (Bruch bei 145 N/mm<sup>2</sup>)

(nach G.W. Ehrenstein)

- a) tritt nicht generell auf
- b) erfolgt bereits bei niedriger Beanspruchung; nur senkrecht zur maximalen Zugspannung



Kriterium für die Bildung von Fließzonen unter Schub- und Normalspannung im ebenen Spannungszustand

(nach S.S. Sternstein)

Normalspannungsfließzonen nicht identisch mit Bruchversagen, im Gegensatz zu echten Rissen (Cracks) sind Crazes mit verdünnter Polymersubstanz ausgefüllt (40 ... 60 % der Dichte des kompakten Materials)



Aufsicht auf einen Craze in Polystyrol (PS) (Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnitts)

(nach R.P. Kambour)

Crazes: Dicke: wenige hundertstel mm
 Länge: wenige zehntel mm bis mehrere cm

Material 60 ... 100 % verstreckt fibrillenartig aufgespalten, dazwischen Hohlräume von 10 ... 20 nm

läuft senkrecht zur Oberfläche allmählich aus



Verlauf eines Craze senkrecht zur Oberfläche Beginn: oben links, Ende: unten rechts

(nach R. P. Kambour)

Craze hat deutlich erniedrigten Elastizitätsmodul und hohe mechanische Dämpfung

 Spannung, bei der ein erster Craze mit bloßem Auge sichtbar → "Rißspannung" (nicht korrekt);

steigt mit Dehngeschwindigkeit und sinkt mit T.; Induktionszeit: Zeit von Anlegen der Spannung bis zum Auftreten; bei hoher Zugspannung: viele kleine Crazes bei niedriger Zugpannung: wenige Crazes, die mit Belastungszeit wachsen



Einfluß der Belastungshöhe und –zeit auf die Länge der Crazes bei Polymethylmethacrylat (PMMA),  $\varepsilon_F$  = Dehnung, bei der erste Crazes auftreten

(nach G. Menges)

• Crazes mechanische Schwachstellen; führen zur Abnahme des Arbeitsaufnahmevermögens; können zum Crack aufreißen



Spannungs-Dehnungs-Diagramm von Polymethylmethacrylat (PMMA) mit und ohne Crazes

(nach G. Menges)



Aus einem Craze entstehender Crack

(nach D. Hull)

• Crazes-Bildung durch Netzmittel erheblich verstärkt ("Spannungsrißkorrossion"), auch durch Feuchte oder CO<sub>2</sub> der Luft

Wirkung der Netzmittel: Zahl der Crazes um 1-3 Größenordnungen vermindert Wachstumsgeschwindigkeit erheblich gesteigert (breiter und tiefer als ohne Netzmittel); Festigkeitsabnahme viel stärker

• Crazes besonders bei amorphen Thermoplasten, seltener in teilkristallinen Thermoplasten sowie Duroplasten

#### **Teilkristalline Thermoplaste**

- Verformungsverhalten besonders im unteren Lastbereich durch amorphe Bereiche bestimmt; erst im oberen Lastbereich teilkristalline Thermoplaste beteiligt.
  - Bei Sphärolithen sind homogene und inhomogene Verformung zu unterscheiden.

#### homogene Verformung: reversible Verformung des etwa kugellförmigen Sphäroliths zu Ellipsoid

#### inhomogene Verformung:

senkrecht zur Zugrichtung liegende Sphärolithbereiche irreversibel verstreckt

- Bis 100 % Verformung überwiegen homogene, danach inhomogene Deformationen.
- Schon vor inhomogener Verformung kommt es zu Mikrorissen in Beanspruchungsrichtung; Risse führen zu "Weißbruch".
- Bei zunehmender Belastung reißen die amorphen Bereiche zwischen den Sphärolithgrenzen und zwischen den schrauben-förmig angeordneten Faltungsblöcken.



Rißbildung in den amorphen Bereichen entlang der Sphärolithgrenze und den interlamellaren, schraubenförmige n Faltungsblöcken in Polypropylen (PP) (lichtmikroskopische Aufnahme)

(nach H. D. Keith)

 Mit abnehmender Sphärolithgröße nehmen Streckspannung, Festigkeit, Bruchdehnung und Zähigkeit zu.



Verformungsverhalten von isotaktischem Polypropylen (PP)

links: Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Sphärolithgröße rechts: Spannungs-Dehnungs-Kurven 1) ohne, 2) mit 1 % Indigo als Keimbildner

(nach I. L. Hay)

zunächst verformen weichere, amorphe Bereiche; dann verschieben sich Lamellen zunehmend in Richtung der Beanspruchung; danach einzelne Faltungsblöcke aus Lamellen herausgezogen  $\rightarrow$  einzelne Fibrillen

# Verstrecken von Lamellen mit zwischengelagerten amorphen Bereichen

# Modellvorstellung



- a) Ausgangszustand
- b) Strecken der amorphen Bereiche
- c) Verschiebung der Lamellen
- d) Auflösen in einzelne Faltungsblöcke
- e) Struktur einzelner Mikrofibrillen

#### • Bei lamellenförmig geschichteten Polymerwerkstoffen (Einkristallen):

Abschnitte der Faltungsblöcke an Fehlstellenanhäufungen so umorientiert, daß Ketten in Hauptschubspannungsrichtung liegen; durch Verschiebungen entstehen Blöcke mit durchlaufenden Ketten; dabei erhebliche T.-Erhöhung, die Umorientierung erleichtert und sich wegen schlechter Wärmeleitfähigkeit auf 2 Stellen konzentriert: die Einschnürungsstellen.

nach vollständiger Drehung lagern sich neugeordnete Blöcke zu Makrofibrille zusammen



Zugproben aus hochkristallinem, isotaktischem Polypropylen (PP) und Polyamid 6 (PA 6), niedrigkristallinem, verzweigtem Polyethylen (LDPE) und amorphem Acryl-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS)

(nach G.W.Ehrenstein)

 Orientierung in Belastungsrichtung führt zu hoher Festigkeit; Festigkeitssteigerung bei diesem "Kaltverstrecken" viel höher als beim Warmumformen.

Festigkeit senkrecht zur Verstreckungsrichtung wegen fehlender querverlaufender Ketten und nicht optimierter physikalischer WW gering

- Einschnürungen bilden sich nur oberhalb einer kritischen Dehngeschwindigkeit aus; auch gleichmäßige Dehnung der Probe möglich (bes. bei PA und PVC).
- Einschnürung beginnt an Streckgrenze; ihre Länge nimmt mit Dehnung zu



Spannungs-Dehnungs-Kurve eines teilkristallinen Thermoplasts mit schematischer Darstellung der Zugprobe in den verschiedenen Bereichen

(nach J. Schultz)

## Kennwerte für die Dimensionierung

#### - Festigkeitskennwerte

• Kraft-Verformungs-Verhalten: überwiegend im Zugversuch bestimmt

•	Zugfestigkeit	(höchster Spannungswert)
	Reißfestigkeit	(Festigkeit beim Bruch)
	Streckspannung	(Spannung, bei der Steigung der
		Spannungs-Dehnungs-Kurve erstmals
		gleich 0 wird)

bei spröden Werkstoffen werden diese nicht unterschieden, da Zug- und Reißfestigkeit identisch sind und keine Ausbildung einer Streckgrenze erfolgt

- bei duktilen Polymerwerkstoffen: bei Ausbildung einer Streckgrenze können Zugfestigkeit und Streckspannung identisch sein; tw. keine Streckgrenze: Reißgleich Zugfestigkeit
- Druckfestigkeit i. a. deutlich größer als Zugfestigkeit, Schubfestigkeit kleiner als Zugfestigkeit.

 Bei teilkristallinen Thermoplasten kann sich starker Einfluß von Belastungsgeschwindigkeit und Pr
üftemperatur auf Spannungs-Dehnungs-Verhalten ergeben.

#### - Verformungskennwerte

• Bei nichtlinearem Verformungsverhalten sind Moduln T-, t- und lastabhängig; deshalb 3 Moduln eingeführt:

Elastizitäts-, Sekanten- und Tangentenmodul





Zugspannungs-Dehnungs-Kurven für verschiedene Polymer-Werkstoffe (nach G.W. Ehrenstein)





- Biegeversuch ergibt höchste Modulwerte;
- Bruchdehnung

stark von T. und Belastungsgeschwindigkeit abhängig:tiefe T, hohe Belastungsgeschw. $\rightarrow$  Werkstoff sprödehöhere T, höhere Belastungsdauer $\rightarrow$  Werkstoff zäh

 Dehnung bei Streckgrenze sinnvollere Bemessungsgröße als Bruchdehnung, meist 3 ... 5 %

#### Versagenskriterien bei mehrachsiger Beanspruchung

• Versagen: Bruch, Spannung bei Streckgrenze oder best. Maß an nichtlinearer Verformung

meist im Zug-, Druck- oder Biegeversuch bestimmt; Schubversagensgrenze selten gemessen (zu aufwendig)

 mehrachsiger Spannungszustand wird durch "Vergleichsspannung" ausgedrückt; die mit Festigkeit aus einsinnigem Versuch verglichen wird: <u>Versagen</u>, wenn Vergleichsspannung ≥ Festigkeit

#### Versagenskriterien:

i. a. nur zweiachsige Betrachtung;

#### unverstärkte Polymerwerkstoffe:

Einachsige Beanspruchung; gekennzeichnet durch Bruchfestigkeit oder Streckspannung oder 0,5 %-Spannung



Bemessungsspannungen für Versagenskriterien, Bruchfestigkeit, Streckspannung und 0,5 %-Spannung. Die markierten Punkte ergeben sich als Schnittpunkte der Spannungs-Dehnungs-Kurven mit Parallelen zur Anfangssteigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve durch  $\varepsilon$  = 0,5 % (viskoser plus relaxierender Dehnungsanteil)

(nach G. W. Ehrenstein)

oarabolisches Versagenskriterium	
konisches Versagenskriterium	siehe Ehrenstein oder Spezialliteratur

#### Verstärkte Polymerwerkstoffe:

am wichtigsten matten-, gewebe- und rovingverstärkte Gießharze;

Schädigung bereits weit unterhalb Bruchversagen:

meist Grenzflächenbrüche zwischen senkrecht zur Zugspannung ver-laufenden Fasern und Matrix;

Berechnungen bisher nur beschränkt möglich.

Optisch und akustisch wahrnehmbare Schädigungen werden mit Normalspannungskriterium beschrieben.



Optisch ( $\Box$ ) und akustisch ( $\Delta$ ) gemessene Schädigungen und Bruchversagen ( $\odot$ ) bei Mattenlaminaten (GF-UP) unter zweiachsiger Beanspruchung

(nach H.G. Scheerer)

#### Gewebelaminate:

Normalspannungskriterium; Normalspannungen nur senkrecht zu Fasern und in Faserrichtung



Optisch ( $\Box$ ) und akustisch ( $\Delta$ ) gemessene Schädigungen und Bruchversagen ( $\odot$ ) bei Gewebelaminaten (GF-UP) unter zweiachsiger Beanspruchung (nach H.G. Scheerer)

Exakte Beschreibung des Versagensverhaltens aller gewebe- oder rovingverstärkten Gießharze: Auflösen der schichtweise aufgebauten Laminate in einzelne Elemente einachsig (unidirektional) verstärkter Gießharzbereiche.



# Kunststoffprüfung

# Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler

ISBN 3-446-22086-0

Leseprobe

Weitere Informationen oder Bestellungen unter <u>http://www.hanser.de/3-446-22086-0</u> sowie im Buchhandel

# 4 Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen

#### 4.1 Grundlagen mechanischen Verhaltens

Für die Anwendung der Kunststoffe spielen die mechanischen Eigenschaften häufig eine entscheidende Rolle. Dementsprechend werden hohe Anforderungen an die prüftechnische Charakterisierung gestellt. Diese können nur dann erfüllt werden, wenn grundlegende Kenntnisse über das mechanische Verhalten sowohl aus kontinuumsmechanischer als auch aus werkstoffkundlicher Sicht bei der Festlegung der Prüfstrategie Berücksichtigung finden.

Über das mechanische Verhalten der Werkstoffe im Allgemeinen und über das Verhalten der Kunststoffe im Besonderen wird in zahlreichen Monographien ausführlich berichtet [1.16, 4.1 - 4.3]. Dabei wird unter mechanischem Verhalten die Reaktion eines Werkstoffs auf eine mechanische Beanspruchung verstanden. Wirkt auf einen Körper eine Kraft, so hat dies eine Verformung zur Folge. Diese ist vom mechanischen Verhalten, aber auch von der Größe und Angriffsrichtung der Kraft sowie von der Geometrie des Körpers abhängig. Für die Beschreibung des Werkstoffverhaltens unter mechanischer Beanspruchung ist es zweckmäßig, den Geometrieeinfluss durch Einführung von Beanspruchungsgrößen in Form von Spannung und Deformation zu berücksichtigen.

#### 4.1.1 Mechanische Beanspruchungsgrößen

#### 4.1.1.1 Spannung

Unter der Spannung ist die Kraft F je Einheitsfläche A zu verstehen, die an einer Ebene im Werkstoff angreift. In Abhängigkeit von der Kraftangriffsrichtung können dabei prinzipiell zwei Fälle unterschieden werden. Sind Bezugsebenennormale und Kraftangriffsrichtung parallel, so wird die resultierende Spannung als Normalspannung  $\sigma$ bezeichnet. Normalspannungen treten zum Beispiel in der Querschnittsfläche prismatischer Stäbe bei uniaxialer Beanspruchung auf. Für den einfachen Fall in Bild 4.1a gilt:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}.$$
(4.1)

Dabei wird mit  $A_o$  die Querschnittsfläche des undeformierten Prüfkörpers als Bezugsgröße verwendet.

Stehen Kraftangriffsrichtung und Bezugsebenennormale, wie in Bild 4.1b senkrecht zueinander, so wird die resultierende Spannung Schub- oder Scherspannung  $\tau$  genannt. Analog zu Gl. 4.1 gilt:



Bild 4.1:Schematische Darstellung der Formänderung (a) bei Normalspannungsbeanspruchung und<br/>(b) bei Scherspannungsbeanspruchung

Im allgemeinen Fall, wenn Spannungsvektor (Kraftvektor je Einheitsfläche) und Bezugsebenennormale weder parallel noch senkrecht zueinander orientiert sind, ist mit Hilfe der Regeln der Vektorrechnung eine Zerlegung der Spannung in eine Normalspannungskomponente  $\sigma_{zz}$  und zwei senkrecht zueinander stehende Scherspannungskomponenten  $\tau_{xz}$  und  $\tau_{yz}$  möglich. Dies zeigt Bild 4.2.

Bei komplexeren Beanspruchungsfällen ist es notwendig, den räumlichen Spannungszustand unabhängig von einer konkreten Bezugsebene zu beschreiben. Hierzu sind neun Spannungskomponenten erforderlich, die an den Schnittflächen eines infinitesimal kleinen würfelförmigen Volumenelementes entsprechend Bild 4.3 angreifen. Zur Aufrechterhaltung des Kräftegleichgewichts wirken an gegenüberliegenden Flächen des Volumenelementes Spannungen gleicher Größe, jedoch mit entgegengesetztem Richtungssinn.



**Bild 4.2:** Zerlegung der an der Bezugsebene ABCD angreifenden Spannung  $\sigma$  in Normalspannungskomponente  $\sigma_{\mu}$  und Scherspannungskomponenten  $\tau_{\mu}$  und  $\tau_{\mu}$ 



Bild 4.3: Räumlicher Spannungszustand

Die Spannungskomponenten können in Form einer Matrix als Elemente eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe dargestellt werden:

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$
(4.3)

Infolge der Symmetrieeigenschaften des Tensors ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) reduziert sich die Zahl der voneinander unabhängigen Spannungskomponenten auf sechs.

Durch Koordinatentransformation ist es möglich, die Größe der Spannungskomponenten in Bezug auf unterschiedlich orientierte Koordinatensysteme x, y, z zu berechnen. Besondere Bedeutung kommt dabei dem Koordinatensystem zu, bezüglich dessen alle Scherspannungskomponenten des Spannungstensors verschwinden ( $\tau_{ij} = 0$  für alle  $i \neq j$ ). Die Achsen dieses Koordinatensystems werden als Hauptachsen 1, 2, 3 und die verbleibenden Normalspannungen ( $\sigma_{ij}$  mit i = j) als Hauptspannungen  $\sigma_{L_i}$   $\sigma_{2_i}$   $\sigma_{3}$  bezeichnet. Eine von der Wahl des Koordinatensystems unabhängige Beschreibung des Spannungszustandes ist anhand der Invarianten  $I_p$ ,  $I_2$  und  $I_3$  des Spannungstensors möglich:

$$I_{1} = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$$

$$I_{2} = \sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{yy}\sigma_{zz} + \sigma_{zz}\sigma_{xx} - \tau_{xy}^{2} - \tau_{yz}^{2} - \tau_{zx}^{2}$$

$$I_{3} = \sigma_{xx}\sigma_{yy}\sigma_{zz} + 2\tau_{xy}\tau_{yz}\tau_{zx} - \sigma_{xx}\tau_{yz}^{2} - \sigma_{yy}\tau_{zx}^{2} - \sigma_{zz}\tau_{xy}^{2}$$
(4.4)

Hinsichtlich der Wirkung der Spannungen kann zwischen Volumen- und Gestaltänderungen unterschieden werden. Dementsprechend kann der Spannungstensor in eine hydrostatische Komponente (Dilatationsanteil) p

$$p = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) = \frac{I_1}{3}$$
(4.5)

und eine deviatorische Komponente (Gestaltänderungsanteil)  $\sigma_{ii}$  aufgeteilt werden.

$$\sigma'_{ij} = \begin{bmatrix} (\sigma_{xx} - p) & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & (\sigma_{yy} - p) & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & (\sigma_{zz} - p) \end{bmatrix}$$
(4.6)

#### 4.1.1.2 Deformation

Durch die Wirkung der Spannungen werden im mechanisch beanspruchten Körper relative Formänderungen hervorgerufen, die als Dehnungen bzw. Scherungen bezeichnet werden. Für den einfachen Fall der uniaxialen Beanspruchung nach Bild 4.1a ergibt sich die Dehnung  $\varepsilon$  aus der Längenänderung  $\Delta L = L - L_o$  und der Ausgangslänge des unbeanspruchten Körpers  $L_o$  als dimensionslose Größe:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \tag{4.7}$$

Alternativ werden insbesondere zur Beschreibung großer Verformungen auch der Reckgrad  $\lambda$  sowie die wahre Dehnung (HENCKY-Dehnung)  $\varepsilon_{w}$  als Dehnungsmaße verwendet:

$$\lambda = \frac{L}{L_0} = 1 + \varepsilon \tag{4.8}$$

$$\varepsilon_{\rm w} = \int_{L_0}^{L} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} = \ln \lambda = \ln(1+\varepsilon)$$
(4.9)

Bei einfacher Scherbeanspruchung (Bild 4.1b) gilt entsprechend für die Scherung  $\gamma$ .

$$\gamma = \frac{\Delta L}{L_0} = \tan \alpha \,. \tag{4.10}$$

In komplexeren Beanspruchungsfällen ist zur Beschreibung des Deformationszustandes eine exakte Analyse der relativen Verschiebungen benachbarter Massenpunkte notwendig. Im Ergebnis einer derartigen Analyse wird der Deformationszustand durch einen Verzerrungstensor  $\mathbf{\varepsilon}_{ij}$  beschrieben, dessen Komponenten analog zum Spannungstensor (Gl: 4.3) in Form einer symmetrischen Matrix angeordnet werden:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_{yy} & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}$$
(4.11)

Die relativen Längenänderungen des Systems bezüglich der Achsen x, y, z des Koordinatensystems werden durch die Dehnungen  $\varepsilon_{xx}$ ,  $\varepsilon_{yy}$  und  $\varepsilon_{zz}$  beschrieben. Im Unterschied dazu kommen Winkeländerungen in den Scherkomponenten  $\gamma_{xy}$ ,  $\gamma_{yz}$  und  $\gamma_{zx}$ zum Ausdruck.

Der Verzerrungstensor weist formal ähnliche Eigenschaften wie der Spannungstensor auf. So kann ein Hauptachsensystem 1, 2, 3 angegeben werden, bezüglich dessen die Scherungen verschwinden und nur die Hauptdehnungen  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  und  $\varepsilon_3$  existieren. Weiterhin ist die Bestimmung von drei Invarianten sowie die Unterteilung in einen hydrostatischen Volumenänderungsanteil und einen deviatorischen Gestaltänderungsanteil möglich.

#### 4.1.2 Werkstoffverhalten und Stoffgesetze

Der Zusammenhang zwischen den mechanischen Beanspruchungsgrößen Spannung und Deformation wird durch das Werkstoffverhalten bestimmt und durch konstitutive Gleichungen (Stoffgesetze) beschrieben. Er stellt sich in Abhängigkeit vom strukturellen Aufbau des betrachteten Werkstoffs sowie von den Beanspruchungsbedingungen als außerordentlich vielfältig dar. Allein im Bereich der Kunststoffe reicht das Spektrum von spröd-harten glasartig erstarrten amorphen Polymeren über duktile teilkristalline Thermoplaste und weich-elastische Gummiwerkstoffe bis zu flüssigkeitsähnlichen Polymerschmelzen. Wegen der Vielfalt der zu beobachtenden Phänomene ist eine einheitliche Beschreibung kaum möglich. Deshalb werden unter vereinfachenden Annahmen Grundtypen des mechanischen Verhaltens definiert, die eine näherungsweise Beschreibung des Spannungs-Dehnungs-Zusammenhanges in engen Gültigkeitsgrenzen gestatten.

#### 4.1.2.1 Elastisches Verhalten

Das mechanische Verhalten eines Werkstoffs wird als elastisch bezeichnet, solange ein umkehrbar eindeutiger Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationszustand besteht. Es ist damit im mechanischen wie im thermodynamischen Sinne vollständig reversibel. Entsprechend unterschiedlicher thermodynamischer Ursachen werden Energieelastizität und Entropieelastizität unterschieden.

#### Energieelastizität

Strukturelle Ursache des energieelastischen Verhaltens ist die Veränderung der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel bei Einwirkung mechanischer Beanspruchungen. Die dabei zu leistende mechanische Arbeit wird in Form potentieller Energie gespeichert (Zunahme der inneren Energie) und bei Wegnahme der Beanspruchung vollständig zurückgewonnen (1. Hauptsatz der Thermodynamik). Auf Grund seiner strukturellen Ursachen bleibt energieelastisches Verhalten auf den Bereich kleiner Verformungen beschränkt. Hier wird ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation beobachtet, der durch das HOOKE'sche Gesetz beschrieben wird. Für den einfachen Fall einer uniaxialen Zugbeanspruchung (siehe Bild 4.1a) gilt:

$$\sigma = \mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \,. \tag{4.12}$$

Die Proportionalitätskonstante zwischen Spannung und Dehnung wird als Elastizitätsmodul *E* bezeichnet. Sie steht mit den Bindungskräften im Werkstoff im Zusammenhang. Alternativ kann auch die Nachgiebigkeit *C* ermittelt werden:

$$\varepsilon = C \cdot \sigma. \tag{4.13}$$

Neben der Längenänderung erfährt ein zugbeanspruchter Prüfkörper gleichzeitig eine Querschnittsverringerung. Die Größe dieser Querschnittsänderung wird durch die Querkontraktionszahl (Poissonkonstante) v beschrieben. Sie bringt das Verhältnis der Dehnungen in Querrichtung ( $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_z$ ) und Längsrichtung ( $\varepsilon_x$ ) zum Ausdruck. Bei uniaxialer Beanspruchung gilt:

$$v = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x}.$$
(4.14)

Für den allgemeinen Fall einer mehrachsigen Beanspruchung wird das energieelastische Verhalten durch das verallgemeinerte HOOKE'sche Gesetz beschrieben. Dieses basiert auf der Annahme, dass jede der sechs Komponenten des Spannungstensors  $\sigma_{ij}$  linear von den sechs Komponenten des Verformungstensors  $\varepsilon_{kl}$ abhängt:

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \boldsymbol{C}_{ijkl} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{kl} \tag{4.15}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \boldsymbol{\mathsf{D}}_{ijkl} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{kl} \,. \tag{4.16}$$

Die Proportionalitätskonstanten zwischen den Komponenten von Spannungs- und Verformungstensor bilden einen Tensor vierter Stufe der als Elastizitäts- oder Steifigkeitstensor  $C_{ijkl}$  bzw. als Nachgiebigkeitstensor  $D_{ijkl}$  bezeichnet wird. Dieser Tensor besteht aus 81 Komponenten, von denen im statischen Gleichgewicht jedoch lediglich 21 unabhängig voneinander sind. Symmetrieeigenschaften des Werkstoffs können zu einer weiteren Verringerung der Anzahl unabhängiger Komponenten führen. Für einen isotropen Werkstoff sind zwei Komponenten für eine vollständige Beschreibung des Elastizitäts- bzw. Nachgiebigkeitstensors erforderlich. Der Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationszustand des isotropen Werkstoffs stellt sich damit in vektorieller Schreibweise wie folgt dar [4.4]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \end{bmatrix} .$$
(4.17)

Die elastischen Konstanten  $C_{11}$  und  $C_{12}$  stehen mit dem Elastizitätsmodul *E* und der Querkontraktionszahl  $\nu$  des isotropen Werkstoffs im Zusammenhang:

$$C_{11} = \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$
(4.18)

$$C_{12} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} \,. \tag{4.19}$$

Aus Elastizitätsmodul E und Querkontraktionszahl  $\nu$  können weitere Werkstoffkenngrößen wie Schermodul G und Kompressionsmodul K berechnet werden:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{E}{2(1+\gamma)} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$
(4.20)

$$K = \frac{p}{\Delta V/V_0} = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}.$$
(4.21)

Energieelastizität dominiert das Verhalten von Polymerwerkstoffen bei kleinen Verformungen insbesondere bei tiefen Temperaturen und hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten. Hier trägt die Energieelastizitätstheorie wesentlich zum Verständnis des Deformationsverhaltens der Polymere bei. Darüber hinaus liefert sie in diesem Bereich brauchbare Näherungslösungen für die quantitative Beschreibung des Spannungs-Dehnungs-Zusammenhanges.

#### Entropieelastizität

Entropieelastizität bringt das Bestreben der Makromoleküle zum Ausdruck, nach einer Verformung in den entropisch günstigsten Zustand, den Knäuelzustand, zurückzukehren. Wird ein flexibelkettiger Polymerwerkstoff einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, so richten sich die Makromoleküle im Spannungsfeld aus. Der molekulare Ordnungszustand geht mit einer Verringerung der Entropie des Systems einher. Kann das irreversible Abgleiten der Kettensegmente zum Beispiel durch Vernetzung verhindert werden, streben die Makromoleküle bei der Entlastung nach Entropiemaximierung (2. Hauptsatz der Thermodynamik). Sie gehen zeitlos in den ungeordneten Gleichgewichtszustand über.

Entropieelastisches Verhalten wird bis zu großen Dehnungen von mehreren hundert Prozent beobachtet. Dabei ist der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation nichtlinear. Einfache kontinuumsmechanische Betrachtungen wie auch molekular-statistische Modelle [4.5] führen im Fall einer uniaxialen Beanspruchung zu einer Beziehung der Form:

$$\sigma = \frac{E}{3} \cdot (\lambda - \lambda^{-2}) \,. \tag{4.22}$$

Der Elastizitätsmodul *E* als Werkstoffkenngröße wird durch die Vernetzungsdichte *N* bzw. die mittlere Molmasse zwischen den Vernetzungsknoten des Polymeren  $\overline{M}_C$  bestimmt. Er ist darüber hinaus von der Temperatur T sowie von der Boltzmannkonstante k bzw. der allgemeinen Gaskonstante R und der Dichte  $\rho$  abhängig:

$$E = 3NkT = \frac{3\rho}{\overline{M}_{C}}RT.$$
(4.23)

Mit Hilfe von Gl. 4.22 können wesentliche Phänomene des mechanischen Verhaltens von Kautschukvulkanisaten abgebildet werden. Ihre quantitative Gültigkeit bleibt jedoch häufig auf Dehnungen unterhalb 100 % beschränkt. Deshalb hat die einfache Theorie der Gummielastizität eine Reihe von Weiterentwicklungen erfahren, über die zum Beispiel in [4.6] berichtet wird.

Entropieelastizität beschränkt sich nicht nur auf kovalent vernetzte Polymere. Auch bei amorphen und teilkristallinen Thermoplasten ausreichend hoher Molmasse spielt sie oberhalb der Glastemperatur eine wichtige Rolle. Hier übernehmen physikalische Verhakungen und Verschlaufungen (entanglements) die Rolle temporärer Vernetzungspunkte [4.7 - 4.9].

#### 4.1.2.2 Viskoses Verhalten

Im Unterschied zum elastischen Verhalten zeichnet sich viskoses Verhalten durch eine vollständige Irreversibilität der Deformationsprozesse aus. Daraus folgt:

- Eine einmal aufgebrachte Verformung bleibt auch nach Entlastung erhalten, der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation ist nur unter Berücksichtigung der Vorgeschichte eindeutig, nicht jedoch umkehrbar eindeutig bestimmbar.
- 2. Die zur Verformung aufgewendete Arbeit wird vom Werkstoff vollständig dissipiert.

Strukturell findet bei viskosem Verhalten eine Relativverschiebung benachbarter Struktureinheiten (Moleküle bzw. Molekülsequenzen bei Polymerwerkstoffen) statt. Die dabei zu überwindenden Reibungskräfte sind abhängig von der Verformungsgeschwindigkeit. Wird ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Deformationsgeschwindigkeit beobachtet, so liegt NEWTON'sches Werkstoffverhalten vor. Dieses wird durch die Viskosität  $\eta$  als Werkstoffkenngröße charakterisiert. Im Fall einer einfachen Scherbeanspruchung (Scherströmung) gilt:

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} = \eta \cdot \dot{\gamma} \,. \tag{4.24}$$

Bei einer Dehnströmung ergibt sich unter Normalspannungsbeanspruchung analog:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\eta}^{\mathrm{T}} \cdot \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\varepsilon}}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{\eta}^{\mathrm{T}} \cdot \boldsymbol{\dot{\varepsilon}} \,. \tag{4.25}$$

Die Viskosität  $\eta^{T}$  wird als Dehnviskosität oder TROUTON'sche Viskosität bezeichnet. Sie ist bei kleinen Schergeschwindigkeiten um den Faktor 3 größer als die Scherviskosität  $\eta$  (TROUTON'sches Verhältnis  $\eta^{T}/\eta = 3$ ) [4.10].

NEWTON'sches Verhalten tritt bei Polymerschmelzen auf. Hier ist es jedoch in der Regel auf den Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten beschränkt. Bei größeren Schergeschwindigkeiten findet häufig eine Schererweichung statt, die als Strukturviskosität bezeichnet wird. Seltener wird Scherverfestigung (Dillatanz) beobachtet. Mit Abweichung vom NEWTON'schen Verhalten wird die Viskosität zu einer Funktion der Deformationsgeschwindigkeit. Zur Beschreibung der auftretenden Nichtlinearitäten stehen unterschiedliche rheologische Ansätze zur Verfügung [4.10].

Eine an strukturellen Überlegungen orientierte Theorie der Viskosität wurde von EYRING [4.11] entwickelt (Rate Theory). Sie beschreibt den irreversiblen Deformationsvorgang im Ergebnis lokaler Platzwechsel durch spannungsunterstützte thermische Aktivierung. In Abhängigkeit von der Höhe der beim Platzwechsel zu überwindenden Energiebarriere (Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_0$ ), dem Aktivierungsvolumen  $\nu$  und einem vorexponentiellen Faktor  $\dot{\gamma}_0$  als charakteristischen Stoffgrößen sowie von Boltzmannkonstante k und Temperatur T ergibt sich der Zusammenhang zwischen Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  und Scherspannung  $\tau$  wie folgt:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{v\tau}{kT}\right).$$
(4.26)

Bei Polymerschmelzen ist der Anteil der mechanischen Energie zur Überwindung der Potentialbarrieren im allgemeinen klein im Vergleich zum Anteil der thermischen Energie ( $v\tau \ll kT$ ). Damit geht Gl. 4.26 in den Grenzfall des NEWTON'schen Verhaltens ( $\dot{\gamma} \sim \tau$ ) über. In Analogie zu Gl. 4.24 ergibt sich für die Viskosität:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta H_o}{kT}\right) \tag{4.27}$$

mit

$$\eta_0 = \frac{kT}{\dot{\gamma}_0 v} \,. \tag{4.28}$$

Gleichung 4.27 beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in Form einer ARRHENIUS-Beziehung. Ein derartiger Zusammenhang wurde bei Schmelzen teilkristalliner Thermoplaste (großer Abstand zur Glastemperatur) auch experimentell nachgewiesen. Für die Schmelzen amorpher Polymere in der Nähe der Glastemperatur ist die an der Theorie des freien Volumens orientierte VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung (Gl. 4.29) mit den Konstanten A und B sowie der VOGEL-Temperatur  $T_0^{\infty}$  häufig besser geeignet [1.16].

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{T - T_0^{\infty}}\right) \tag{4.29}$$

#### 4.1.2.3 Viskoelastisches Verhalten

Viskosität und Elastizität sind im Bereich niedermolekularer Materialien die charakteristischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern. Für Polymere stellen sie lediglich die Grenzen eines breiten Eigenschaftsspektrums dar, welches durch das gleichzeitige Auftreten viskoser und elastischer Effekte gekennzeichnet ist und als Viskoelastizität bezeichnet wird. Das charakteristische Merkmal des viskoelastischen Verhaltens ist die Zeitabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften. Diese kommt zum Beispiel bei statischer Beanspruchung in Form von Relaxations- und Retardationserscheinungen zum Ausdruck. Eine ausführliche Darstellung und Interpretation der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren findet sich zum Beispiel in den Arbeiten von FERRY [4.12] oder AKLONIS und MacKNIGHT [4.13].

#### Lineare Viskoelastizität

Sind die Materialeigenschaften nur von der Zeit, nicht jedoch von der Höhe der mechanischen Beanspruchung abhängig, so wird das Verhalten als linear-viskoelastisch bezeichnet. Lineare Viskoelastizität ist exakt nur für den Bereich infinitesimal kleiner Beanspruchungen definiert. Im praktischen Fall liegen die Gültigkeitsgrenzen für feste Polymere bei Dehnungen kleiner 1%, bei Polymerschmelzen können sie bis 100 % reichen [4.14].

Linear-viskoelastisches Verhalten ist durch eine Kombination von linear-elastischen und linear-viskosen Prozessen (Gesetze von HOOKE und NEWTON) darstellbar. Zur Veranschaulichung können mechanische Analogiemodelle verwendet werden, bei denen elastisches Verhalten durch eine Feder und viskoses Verhalten durch einen Dämpfer symbolisiert wird. Im einfachsten Fall sind beide Grundelemente, wie Bild 4.4 zeigt, in Reihe oder parallel angeordnet.

Die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer wird als MAXWELL-Modell bezeichnet. Sie beschreibt das Phänomen der Spannungsrelaxation (Reaktion auf eine sprunghafte Änderung der Verformung). Charakteristikum des Modells ist die Additivität von elastischen und viskosen Verformungsanteilen:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_v \,. \tag{4.30}$$

Das Einsetzen von Gl. 4.12 und 4.25 in Gl. 4.30 liefert die Differentialgleichung Gl. 4.31, deren Lösung für den Fall der Spannungsrelaxation ( $\dot{\varepsilon}=0$ ) eine zeitlich


Bild 4.4: Analogiemodelle zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens

exponentiell abfallende Spannung  $\sigma(t)$  (Gl. 4.32)bzw. als Materialfunktion einen zeitlich exponentiell abfallenden Relaxationsmodul E(t) (Gl. 4.33) ergibt.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{E}\dot{\sigma} + \frac{1}{\eta}\sigma \tag{4.31}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta^T} t\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$
(4.32)

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$
(4.33)

Der Quotient  $\eta/E$  stellt die Zeitkonstante des Modells dar. Er wird als Relaxationszeit  $\tau$  bezeichnet. Mit einer Relaxationszeit ist das MAXWELL-Modell nur unzureichend in der Lage, das komplexe Relaxationsverhalten realer Polymere zu beschreiben. Eine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wird durch Einführung eines diskreten Relaxationzeitspektrums erreicht. Dies kann im Analogiemodell durch eine Parallelschaltung mehrerer MAXWELL-Elemente, wie in Bild 4.5 dargestellt, veranschaulicht werden.



Bild 4.5: Verallgemeinertes Maxwell-Modell

Der Relaxationsmodul E(t) dieses verallgemeinerten MAXWELL-Modells ergibt sich aus der Summe der Relaxationsmoduli  $E_i(t)$  der Einzelelemente zu:

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{n} E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$
(4.34)

Mit  $n \to \infty$  erfolgt der Übergang zu einem kontinuierlichen Relaxationszeitspektrum  $H(\tau)$ :

$$E(t) = E_{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau).$$
(4.35)

Im Unterschied zum MAXWELL-Modell charakterisiert die als VOIGT-KELVIN-Modell bekannte Parallelschaltung von Feder und Dämpfer das Retardationsverhalten (Reaktion auf eine sprunghafte Änderung der Spannung). Als Kennwertfunktion kann die Nachgiebigkeit C(t) analog zu der oben beschriebenen Vorgehensweise berechnet werden.

$$C(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{\varepsilon_0}{\sigma_0} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$
(4.36)

Mit Einführung des Retardationszeitspektrums  $L(\tau)$  ergibt sich:

$$C(t) = J_{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] d(\ln \tau) .$$
(4.37)

Neben MAXWELL- und VOIGT-KELVIN-Modell werden in der Rheologie noch zahlreiche weitere Modellkörper zur Beschreibung des linear-viskoelastischen Verhaltens verwendet. Unabhängig von der konkreten Ausgestaltung führt ihre mathematische Beschreibung zu einer linearen Differentialgleichung der Form

$$a_0\varepsilon + a_1\dot{\varepsilon} + a_2\ddot{\varepsilon} + a_3\ddot{\varepsilon} + \dots = b_0\sigma + b_1\dot{\sigma} + b_2\ddot{\sigma} + b_3\ddot{\sigma} + \dots,$$
  
$$a_i, b_i = \text{const},$$
 (4.38)

die die Grundlage der linearen Viskoelastizitätstheorie bildet. Sie ist theoretisches Fundament für eine Reihe von Regeln, deren praktischer Nutzen wesentlich zur Verbreitung der Theorie beiträgt.

## BOLTZMANN'sches Superpositionsprinzip

Das BOLTZMANN'sche Superpositionsprinzip beschreibt den Einfluss der mechanischen Vorgeschichte auf das Werkstoffverhalten. Es besagt, dass sich die zeitabhängigen Wirkungen aufeinanderfolgender Veränderungen des Beanspruchungszustandes linear zur Gesamtwirkung zusammensetzen. Bild 4.6 verdeutlicht dies anhand eines Kriecherholungsexperiments.

Zum Zeitpunkt  $t_1$  wird eine Spannungsänderung  $\Delta \sigma_1$  erzeugt, die eine zeitabhängige Änderung der Verformung  $\varepsilon_1(t)$  bewirkt. Eine weitere Spannungsänderung  $\Delta \sigma_2 = -\Delta \sigma_1$  zum Zeitpunkt  $t_2$  hat die gleiche Wirkung.  $\varepsilon_2(t)$  ist allerdings zeitversetzt und entgegengesetzt gerichtet. Die Gesamtwirkung  $\varepsilon(t)$  der aufeinanderfolgenden Spannungsänderungen ergibt sich aus der Summe der Einzeleffekte  $\varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(t)$ . Für *n* Spannungsschritte gilt:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon(t-t_i) = \sum_{i=1}^{n} C(t-t_i) \Delta \sigma_i .$$
(4.39)
$$O_{i} = O_{i-1} C(t-t_i) \Delta \sigma_i .$$

$$O_{i-1} = O_{i-1} C(t-t_i) \Delta \sigma_i .$$
(4.39)
$$O_{i-1} = O_{i-1} C(t-t_i) \Delta \sigma_i .$$

Durch Übergang zu differentiell kleinen Beanspruchungsänderungen ergibt sich daraus das BOLTZTMANN'sche Superpositionsintegral

$$\varepsilon(t) = \int_{\tau = -\infty}^{t} C(t - \tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau$$
(4.40)

bzw.

$$\sigma(t) = \int_{\tau = -\infty}^{\tau} E(t - \tau) \frac{d\varepsilon}{d\tau} d\tau, \qquad (4.41)$$

welches das Verhalten bei beliebigen Beanspruchungsgeschichten beschreibt und als Stoffgesetz linear-viskoelastischer Materialien angesehen werden kann.

#### Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Viskoelastische Materialien weisen neben der ausgeprägten Zeitabhängigkeit auch eine starke Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften auf. Die Ursache dafür liegt in den molekularen Bewegungs- und Umlagerungsvorgängen begründet, die das Relaxations- bzw. Retardationsspektrum des Materials bestimmen. Als thermisch aktivierbare Prozesse laufen diese molekularen Vorgänge bei Zunahme der Temperatur mit wachsender Geschwindigkeit ab. Dadurch verschieben sich Relaxations- und Retardationszeitspektrum zu kürzeren Zeiten. Ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur nur die Geschwindigkeit der molekularen Prozesse, nicht jedoch ihre Art und Anzahl, so bleibt die Form des Relaxations- bzw. Retardationsspektrums und damit auch die Gestalt der viskoelastischen Kennwertfunktionen entlang der logarithmischen Zeitachse erhalten. Ihre zeitliche Lage ändert sich jedoch entsprechend der Temperatur. Eine Konsequenz dieses als "thermorheologisch einfach" bezeichneten Verhaltens ist die Zeit-Temperatur-Äquivalenz, deren Anwendung in Form des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips große praktische Bedeutung für die Vorhersage des Langzeitverhaltens erlangt hat. Ist der Verlauf einer viskoelastischen Kenngröße, zum Beispiel des Moduls E(log t), in einem bestimmten Zeitintervall bei unterschiedlichen Temperaturen bekannt, so können die einzelnen Kurvenverläufe, wie in Bild 4.7 schematisch dargestellt, durch horizontale Verschiebung mit der bei der Referenztemperatur  $T_a$  ermittelten Kurve  $E_a(\log t)$  zur Deckung gebracht werden. Damit entsteht eine Masterkurve, die das Werkstoffverhalten über einen weiten Zeitbereich abbildet. Die Verschiebungsfunktion  $\log a_{\tau} = \log t - \log t_0$  ist temperaturabhängig. Sie kann in vielen Fällen auf Grundlage eines ARRHENIUS-Ansatzes beschrieben werden:

$$\log a_{\mathrm{T}} = \log \left(\frac{\mathrm{t}}{\mathrm{t}_{0}}\right) = \frac{\Delta \mathrm{H}}{2,3\mathrm{k}} \left(\frac{1}{\mathrm{T}} - \frac{1}{\mathrm{T}_{0}}\right). \tag{4.42}$$

Im Bereich des Glasübergangs folgt sie jedoch häufig der WLF-Gleichung:

$$\log a_{\rm T} = \log \left(\frac{t}{t_0}\right) = -\frac{C_1({\rm T} - {\rm T}_0)}{C_2 + {\rm T} - {\rm T}_0}$$
(4.43)

mit den universellen Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  [4.15].



Bild 4.7: Masterkurvenkonstruktion durch Zeit-Temperatur-Superposition (schematisch)

### Korrespondenzprinzip

Die praktische Arbeit mit linear-viskoelastischen Stoffgesetzen kann durch Anwendung der Laplace-Transformation erheblich vereinfacht werden. Dabei wird eine Funktion y(t) in eine Funktion  $\overline{y}$  mit der neuen Variablen *s* nach folgender Vorschrift umgewandelt:

$$\overline{y} = \int_{0}^{\infty} y \exp(-st) dt .$$
(4.44)

Die Anwendung dieses Verfahrens auf das BOLTZMANN'sche Superpositionsintegral (Gl. 4.41) liefert zum Beispiel:

$$\overline{\sigma} = s\overline{E}(s)\overline{\varepsilon} . \tag{4.45}$$

Dies entspricht formal dem HOOKE'schen Gesetz (Gl. 4.12). Gleichung 4.45 kann wie dieses nach üblichen algebraischen Regeln bearbeitet werden und führt demzufolge auch zu den aus der linearen Elastizitätstheorie bekannten Ergebnissen. Nach Rücktransformation liefert sie die Lösung des Beanspruchungsproblems bei viskoelastischem Materialverhalten.

#### Nichtlineare Viskoelastizität

Nach Überschreiten der Gültigkeitsgrenze der linearen Viskolastizität werden die zeit- und temperaturabhängigen viskoelastischen Eigenschaften zusätzlich durch die

Höhe der Beanspruchung beeinflusst. Damit kann das mechanische Verhalten nicht mehr in Form der linearen Differentialgleichung beschrieben werden. Die Lösung der resultierenden nichtlinearen Differentialgleichungen ist mathematisch außerordentlich aufwendig und nur unter Vereinfachungen möglich. Sie konnte sich deshalb bei der Behandlung praktischer Probleme nicht durchsetzen. Für einfache Anwendungen erwies sich in der Vergangenheit der Ansatz von LEADERMANN [4.16] häufig als ausreichend, der das BOLTZMANN'sche Superpositionsintegral (Gl. 4.41) um die beanspruchungsabhängige empirischen Funktionen  $f(\varepsilon)$  ergänzt.

$$\sigma(t) = \int_{\tau = -\infty}^{t} E(t - \tau) \frac{df(\varepsilon)}{d\tau} d\tau$$
(4.46)

Für die Spannungsrelaxation gilt zum Beispiel:

$$\sigma(t) = E(t)f(\varepsilon) . \tag{4.47}$$

Neben der von LEADERMANN beschriebenen Vorgehensweise finden sich in der Literatur noch zahlreiche weitere Möglichkeiten zur mathematischen Behandlung nichtlinear-viskoelastischer Probleme [4.10]. Große Fortschritte bei der Beschreibung des nichtlinear-viskoelastischen Verhaltens unter oszillierender Beanspruchung wurden durch Einführung der fouriertransformierten Rheologie erzielt [4.17].

## 4.1.2.4 Plastisches Verhalten

Ähnlich wie das viskoelastische Verhalten charakterisiert auch das plastische Verhalten eine Kombination reversibler und irreversibler Prozesse. Im Unterschied zum viskoelastischen Verhalten treten diese jedoch nicht gleichzeitig nebeneinander auf, sondern sie sind durch eine Fließgrenze  $\sigma_F$  voneinander getrennt. Unterhalb dieser Fließgrenze ist das Materialverhalten elastisch, oberhalb finden irreversible Fließprozesse statt (siehe Bild 4.8a). Unter Verwendung der Gleichungen von HOOKE (Gl. 4.12) und NEWTON (4.25) kann der Spannungs-Dehnungs-Zusammenhang wie folgt formuliert werden:

$$\sigma = E\epsilon \qquad f \ddot{u} r \sigma < \sigma_F \sigma = \eta^T \dot{\epsilon} + \sigma_F \qquad f \ddot{u} r \sigma \ge \sigma_F$$
(4.48)

Plastisches Deformationsverhalten wird bei vielen amorphen und teilkristallinen Polymeren beobachtet. Unter uniaxialer Zugbeanspruchung kommt es, wie in Bild 4.8b dargestellt, in Form einer Streckspannung  $\sigma_s$  zum Ausdruck. Hierbei handelt es sich um ein lokales Maximum in der Spannungs-Dehnungs-Kurve, welches üblicherweise bei Dehnungen zwischen etwa 5 und 25 % beobachtet wird.



**Bild 4.8:** Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung bei plastischem Materialverhalten: Modell (a) und Polymerwerkstoff (b) (1: scheinbarer Kurvenverlauf; 2: wahrer Kurvenverlauf)

Das Auftreten der Streckspannung steht mit einer lokalen Querschnittsverringerung am Prüfkörper in Zusammenhang, die auch als Einschnürung bezeichnet wird. In der Einschnürzone finden irreversible Verformungen von mehreren hundert Prozent statt. Infolge dieser Inhomogenität ergeben sich große Unterschiede zwischen nomineller und tatsächlicher Spannung bzw. Dehnung. Mit der Ermittlung wahrer Spannungs-Dehnungs-Diagramme konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Spannungsabfall nach Überschreiten der Streckspannung häufig nur um einen scheinbaren Geometrieeffekt handelt [4.18].

Die Höhe der für das Einsetzen plastischer Fließprozesse erforderlichen Fließspannung ist abhängig vom Spannungszustand sowie von Temperatur und Beanspruchungsgeschwindigkeit. Der Einfluss des Spannungszustandes kann im Allgemeinen durch die aus der klassischen Mechanik bekannten Fließspannungshypothesen beschrieben werden [4.19]. Die Temperatur- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Fließspannung trägt dem thermisch aktivierbaren Charakter der zugrunde liegenden Deformationsprozesse Rechnung. Sie folgt sowohl für amorphe als auch für teilkristalline Polymere häufig der EYRING-Gleichung (Gl. 4.26). Hinsichtlich der dabei ablaufenden Deformationsmechanismen weisen amorphe und teilkristalline Polymere jedoch signifikante Unterschiede auf. Bei amorphen Polymeren findet die plastische Deformation im Glaszustand statt. Hier bewirken lokale molekulare Bewegungsprozesse unter der Einwirkung der Spannung die Bildung plastizierter Mikrodomänen, deren Wachstum und Vereinigung makroskopisch zur plastischen Deformation in Form von Scherbändern oder Crazes führen [4.20, 4.21]. Bei teilkristallinen Polymeren findet die plastische Deformation i.Allg. oberhalb der Glastemperatur der amorphen Bereiche statt. Hier stellen kristallographische Gleitprozesse den entscheidenden Deformationsschritt dar [4.22 - 4.24] in dessen Ergebnis die lamellare Ausgangsstruktur in eine Fibrillenstruktur überführt wird [4.25, 4.26]. Aus der Betrachtung der Deformationsmechanismen wird deutlich, dass die mikroskopischen Prozesse, die zur plastischen Deformation führen, bereits weit unterhalb der Fließgrenze einsetzen. Häufig lassen sie sich schon bei Beanspruchung im linearviskoelastischen Bereich nachweisen, so dass Zusammenhänge zwischen Relaxationszeitspektrum und plastischem Verhalten hergestellt werden können [4.27].

Im Ergebnis der plastischen Deformation findet eine Orientierung der Makromoleküle statt. Die damit verbundenen Eigenschaftsänderungen sind Ziel zahlreicher Verarbeitungsprozesse. Durch die molekulare Orientierung werden entropieelastische Rückstellkräfte hervorgerufen, die der plastischen Deformation entgegenwirken und Ursache für die bei großen Verformungen zu beobachtenden Verfestigungsprozesse sind. Bei weiterer Steigerung der Beanspruchung kommt es zum Bruch überlasteter Polymerketten, der dem makroskopischen Bruch des Materials vorausgeht.

# 4.2 Mechanische Spektroskopie

Charakteristisches Merkmal der Polymerwerkstoffe ist eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften. Diese wird durch ein Spektrum von molekularen Relaxationsprozessen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten verursacht. Der Zusammenhang zwischen Relaxationszeitspektrum  $H(\tau)$  und dem Elastizitätsmodul E(t) lässt sich auf Grundlage der linearen Viskoelastizitätstheorie nach Gl. 4.35 herstellen. Vereinfachend kann häufig eine von ALFERY [4.28] vorgeschlagene Näherungslösung angewendet werden:

$$H(\tau) = \frac{dE(t)}{d\ln t} \Big|_{t=\tau}.$$
(4.49)

Die Ermittlung und Analyse des Relaxationszeitspektums, basierend auf mechanischen Untersuchungen, ist Gegenstand der mechanischen Spektroskopie. Hierbei handelt es sich um eine Form der Absorptionsspektroskopie, bei der die Energieabsorption im Werkstoff infolge innerer Reibung in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. Dauer der mechanischen Beanspruchung ermittelt wird. Die Lage eines Absorptionsprozesses auf der Frequenz- bzw. Zeitachse sowie dessen Intensität enthält Informationen über die Art des zugrunde liegenden molekularen Umlagerungsprozesses sowie über Größe und Anzahl der beteiligten Struktureinheiten. Damit ist die mechanische Spektroskopie ein leistungsfähiges Instrument zur Strukturcharakterisierung und zur Aufklärung von molekularen Relaxationsprozessen.