

Viskoelastizität von Polypropylen im Glasübergang

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Nina Woicke

aus Kiel

Hauptberichter:	Prof. Dr. P. Eyerer
Mitberichter:	Prof. Dr. S. Schmauder
Tag der mündlichen Prüfung:	15.02.2006

Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde
Universität Stuttgart
2006

Für die, die mir ihre Zeit geschenkt haben.
Ohne sie gäbe es dieses Werk nicht.

Et tanta stultitia mortalium est ut quae minima et vilissima sunt, certe reparabilia, inputari sibi cum inpetravere patiantur, nemo se iudicet quicquam debere qui tempus acceptit, cum interim hoc unum est quod ne gratus quidem potest reddere.

Und so groß ist die Torheit der Sterblichen, dass sie sich, wenn sie es erlangt haben, das Geringste und Wertloseste, gewiss aber Ersetzbare, als Schuld anrechnen lassen, dass aber niemand etwas zu schulden glaubt, der die Zeit empfangen hat, während dies doch das Einzige ist, was nicht einmal ein Dankbarer zurückgeben kann.

Seneca, Epistula Morales I

Inhaltsverzeichnis

	Verwendete Formelzeichen.....	7
	Summary	11
1	Einleitung	13
1.1	Motivation	13
1.2	Zielsetzung und methodischer Schwerpunkt.....	15
2	Theorie der Kontinuumsmechanik	17
2.1	Lineares viskoelastisches Verhalten.....	18
2.1.1	Analogiemodelle aus der Makromechanik.....	18
2.1.2	Differentielle Modelle	20
2.1.3	Integrale Modelle	23
2.1.4	Einfluss der Temperatur	25
2.2	Nichtlineares viskoelastisches Verhalten	27
2.2.1	Modellgleichungen für die Dämpfungsfunktion	28
2.3	Dreidimensionalität	29
2.3.1	Lineares elastisches Verhalten	29
2.3.2	Lineares viskoelastisches Verhalten.....	31
2.3.3	Nichtlineares viskoelastisches Verhalten	32
3	Experimentelle Grundlagen.....	33
3.1	Material	33
3.1.1	Versuchswerkstoff.....	34
3.1.2	Probekörper	35
3.2	Versuchsdurchführung	42
3.2.1	Zugversuche	46
3.2.2	Druckversuche.....	46
3.2.3	Scherversuche.....	47
3.2.4	Transiente Versuche	51
3.2.5	Relaxationsversuche.....	52
3.2.6	Zyklische Versuche	52
4	Anpassung des linearen viskoelastischen Verhaltens	53
4.1	Erstellen eines halbkontinuierlichen Relaxationsspektrums	57
4.1.1	Überprüfung der Kongruenz von verschiedenen Belastungsfällen.....	61

4.2	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	64
4.2.1	Anpassung des thermorheologisch einfachen Modells	65
4.2.2	Anpassung des halbkontinuierlichen Spektrums.....	66
4.2.3	Anpassung des thermorheologisch komplexen Modells.....	69
4.2.4	Vergleich der thermorheologischen Modelle	73
5	Anpassung des nichtlinearen viskoelastischen Verhaltens	75
5.1	Anpassung der nichtlinearen Funktionen	75
5.1.1	Anpassung der Dämpfungsfunktion.....	75
5.1.2	Anpassung des Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktors.....	77
5.2	Anpassung der Temperaturabhängigkeit.....	78
5.2.1	Anpassung unterhalb des Glasübergangs	78
5.2.2	Anpassung oberhalb des Glasübergangs	81
5.2.3	Vergleich des Temperaturverhaltens.....	84
6	Anpassung der Dreidimensionalität	85
6.1	Anpassung der linearen Viskoelastizität	85
6.1.1	Untersuchung der Zeitabhängigkeit	86
6.1.2	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	86
6.2	Anpassung der nichtlinearen Viskoelastizität	88
6.2.1	Untersuchung der Zug-Druck-Asymmetrie.....	88
6.2.2	Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	90
6.2.3	Anpassung weiterer Belastungsrichtungen	93
6.2.4	Zusammenführung der einzelnen Gleichungsmodule.....	98
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	101
7.1	Zusammenfassung.....	101
7.2	Ausblick.....	103
8	Literaturverzeichnis.....	105
A	Anhang	111
A.1	Versuchsergebnisse	111
A.1.1	Zugbelastung	111
A.1.2	Druckbelastung.....	114
A.1.3	Scherbelastung.....	116
A.2	Übersicht über die notwendigen Modellparameter	119

Verwendete Formelzeichen

a	Abstand der Relaxationszeiten des halbkontinuierlichen Modells
A	Fläche
a_T	Verknüpfungsfaktor zwischen Zeit und Temperatur
a_{Tk}	Komplexe Verknüpfungsfaktoren zwischen Zeit und Temperatur
a_e	Verknüpfungsfaktor zwischen Zeit und Verzerrung
$a_{e,Tk}$	Verknüpfungsfaktor zwischen Zeit, Temperatur und Verzerrung
$B_{\text{Index}}, C_{\text{Index}}$	Materialparameter für die Temperaturabhängigkeit
$b_{\text{Index}}, c_{\text{Index}}$	Parameter für die Nichtlinearität
\mathbf{E}	Einheitsmatrix
e	Eulerzahl
$E(t), E^-(t)$	Relaxationsmodul in Richtung Zug, Druck
E^*, E^{-*}	Komplexer Modul in Richtung Zug, Druck
E', E'^-	Speichermodul in Richtung Zug, Druck
E'', E''^-	Verlustmodul in Richtung Zug, Druck
E_H	Änderung der spezifischen Enthalpie
E_R, E_R^-	Referenzmodul in Zug, Druck
$E_\alpha(x)$	Mittag-Leffler-Funktion
F	Kraft
$F(s)$	Funktion im Bildraum mit der Variablen s
$f(t)$	Funktion im Zeitraum mit der Variablen t
f_0	Freies Volumen am Glasübergang
F_k	Parameter des halbkontinuierlichen Modells
$g(T)$	Temperaturanpassung für Zeit-Verzerrungs-Verschiebung
G	Schubmodul
$G(t)$	Relaxationsmodul in Richtung Scherung
G^*	Komplexes Modul in Richtung Scherung
G'	Speichermodul in Richtung Scherung
G''	Verlustmodul in Richtung Scherung
G_R	Referenzmodul in Richtung Scherung

$H(\lambda)$	Relaxationsspektrum mit der Zeitvariablen λ
$h_1(x), h_2(x)$	Dämpfungsfunktionen
i	Imaginäre Zahl
$\text{int}(x)$	Abrundungsfunktion
I_p	Polares Flächenträgheitsmoment
j_i	Zeitparameter des halbkontinuierlichen Modells
K	Kompressionsmodul
$K(t)$	Relaxationsmodul in Richtung longitudinale Kompression
k, l, m, n, n_C	Laufvariablen
L_S, L_T	Abstand der Scherebenen, Einspannlänge bei Torsion
M_T	Torsionsmoment
M_p	Molekulargewicht des Polymerisationsgrades j
m_p	Masse des Polymerisationsgrades j
m	Materialabhängiger Parameter
M_n	Molekularmassen-Zahlenmittel
M_w	Molekularmassen-Massenmittel
N_p	Molekülanzahl des Polymerisationsgrades j
p	Druck
p_k, q_k	Materialparameter
P	Polymerisationsgrad
$R(t)$	Relaxationsmodul
R^*	Komplexes Modul
R'	Speichermodul
R''	Verlustmodul
R_k	Federparameter der mechanischen Modelle
\mathbf{R}_{mn}	Tensor vierter Stufe
R_R	Referenzmodul
s	Variable der <i>Laplace</i> -Transformation
s_S	Verschiebeweg bei großer Scherung
T	Temperatur
t, t'	Zeit, Laufvariable der Zeit
$t_{\varepsilon, \text{red}, k}$	Temperatur- & verzerrungsreduzierte Zeit

t_0	Referenzzeit
T_0, t_0	Referenztemperatur, Referenzzeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_M	Schmelztemperatur
T_m, T_{mk}	Materialabhängige charakteristische Temperaturen
t_{red}	Temperaturreduzierte Zeit
$t_{red,k}$	Komplexe temperaturreduzierte Zeit
$t_{\epsilon,red}$	Verzerrungsreduzierte Zeit
X	Verschiebung
$\Gamma(x)$	Gammafunktion
α_f	Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten am Glasübergang
α_k	Dämpferexponent des fraktionalen und halbkontinuierlichen Modells
$\delta(x)$	Deltafunktion
ϵ	Verzerrung
$\epsilon_a, \epsilon_{ae}$	Verzerrungen für Druckasymmetrie
$\boldsymbol{\epsilon}$	Verzerrungstensor
ϵ^*	Komplexe Verzerrung
ϵ_0	Volumendehnung
$\boldsymbol{\epsilon}_D$	Verzerrungsdeviator
ϵ_T	Verzerrung im Bildraum
$\dot{\epsilon}$	Verzerrungsrate
$ \epsilon _{max}$	Betrag der maximalen Verzerrung
ϕ_k	Dämpferparameter des fraktionalen Modells
γ_T	Verdrehwinkel bei Torsion
γ_S	Winkeländerung bei einfacher Scherung
η_k	Dämpferparameter des mechanischen Modells
λ	Relaxationszeit
λ_k	Zeitparameter des verallgemeinerten <i>Maxwell</i> modells
ν	Querkontraktionszahl
σ	Spannung
$\boldsymbol{\sigma}$	Spannungstensor

σ^*	Komplexe Spannung
σ_a, σ_{ae}	Spannungen für Druck-Asymmetrie
σ_k	Hauptspannungen
σ_{kL}, σ_{vL}	Lineare Hauptspannungen, Lineare Vergleichsspannung
σ_T	Spannung im Bildraum
σ_V	Vergleichsspannung
σ_{vM}	<i>Von Mises</i> Vergleichsspannung
τ	Schubspannungstensor
ω	Kreisfrequenz
ξ_k	Relaxationsstärke des halbkontinuierlichen Modells
\mathfrak{R}	Allgemeine Gaskonstante

Summary

In this thesis the visco-elastic behaviour of isotactic polypropylene in the regime of the glass transition is investigated. A mechanical model for this material has been created. Basis for this model are transient, cyclic and relaxation experiments under tension, compression and shear strain for the example material Moplen HP501L.

To identify the strain and temperature limitations of the material additional tests have been conducted. This is done to minimise the plastic and thermal changes of the crystalline phase of the propylene in the course of the experiments. These effects would not harmonise with the pure visco-elastic model of this work. For a good comparability of all experimental results specimens with the same processing background are used.

For the description of the linear visco-elastic behaviour of the material a new kind of relaxation spectra are derived. These spectra ground on the generalized *Maxwell* model, wherein the relaxation times λ_i of the single *Maxwell* elements have a fixed multiplicative distance. The new part of the model is that the stiffness R_i of the corresponding springs are dependent on their relaxation times. The particular dependence is connected to models with fractional *Maxwell* elements, which leads to continuous relaxation spectra.

The second step of the research focuses the thermo-rheologic behaviour of the material. For experiments up to 100 s, it can be described by a thermo-rheologic simple model. The time-temperature-shift is done with a new function which bases on a modified *Van't-Hoff*-equation. For longer experiments a thermo-rheologic complex model has been derived. In this new model several fractional *Maxwell* elements are independently thermo-rheologic simple. With this model experiments up to 10 000 s can be fitted well.

The non-linear visco-elasticity is the next emphasis of the work. It has been described by the model of *Schapery*. This model can be implemented into finite element analysis and has in contrast to multi-integral model technical relevance. The function h_I , which is mainly needed for strain dependent part in the model, can be fitted for the example material by a equation according to *Graham* and *Walles*. A new perception for this material is, that this equation is temperature dependent above the glass transition and not temperature dependant beneath this

regime. Parallel to the thermo-rheologic simple behaviour a time-strain-shift has been detected to fit the relaxation tests.

For the three-dimensional description of the material the *Poisson's* ratio is needed. The experiments with Moplen HP501L show nearly no dependence of this ratio with time and temperature, so it is set constant. With this background the linear visco-elastic behaviour has been modelled isotropic.

A further step is to compare the tension and compression results. These results are showing that h_1 is different for these two strain directions. This difference increases above the glass transition with increasing temperature. In contrast to this observation the time-strain-shift does not change with direction, so a symmetric behaviour for this property is assumed.

For more general statements of the three dimensional non-linear visco-elasticity of isotactic polypropylene a new testing device for shear experiments has been constructed. The experimental results with this device are having only a small dependence on the shear strain. Similar behaviour is showing an evaluation of pressure-volume-temperature-data for the volume strain.

In a last step the function h_1 is transformed from strain to the equivalent stress dependence to calculate the stress tensor directly from the strain tensor history. The equivalent is derived by a new equation similar to the one of *Tresca* in combination with the linear visco-elastic stress.

With the stepwise approach of this thesis all factors of the three dimensional non-linear visco-elasticity have been included in one single equation. Parallel the necessary material parameters for this equation and their temperature dependence have been investigated and fitted for a specific isotactic polypropylene.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Kunststoffe haben als Werkstoff in der Anwendung eine zunehmende Bedeutung erlangt: In den fünfzehn Jahren von 1987 bis 2002 hat sich die Menge der weltweit produzierten Kunststoffe etwa verdoppelt und ihr Volumen übersteigt seit einiger Zeit deutlich das der Stahlproduktion [2]. Der Thermoplast Polypropylen ist mit 38,5 Mio. t weltweiter Produktion [24] nach Polyethylen mit 71,1 Mio. t (Stand 2004) [24] der am häufigsten eingesetzte Kunststoff. Polypropylen wird hauptsächlich im Bereich der Verpackungen und zunehmend in technischen Bereichen verwendet [24]. Es besitzt folgende positiven Eigenschaften [18]:

- niedrige Dichte
- hohe Temperaturformbeständigkeit
- Sterilisierbarkeit
- geringe Neigung zur Spannungsrissbildung
- hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien (außer oxidierenden Säuren) und
- hohe akustische Dämpfung.

Polypropylen hat seinen Einsatzbereich zwischen -30°C (Automobilbetrieb im Winter) und 100°C (kochendes Wasser). Der Glasübergang von Polypropylen liegt im unteren Temperaturbereich (bei ungefähr 0°C [18]). Im Glasübergangsbereich ändern sich die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen [43]. Unterhalb des Glasübergangs ist der Werkstoff steifer und spröder als oberhalb.

Zur Verkürzung von Entwicklungszeiten ist es wichtig, schon vor der Produktion die Materialeigenschaften von Bauteilen vorhersagen zu können. Ein weit verbreitetes Verfahren, um das mechanische Verhalten vorherzubestimmen, ist die Finite-Elemente-Methode (FEM). Auf Grund der Komplexität von Geometrien können die Bauteileigenschaften nicht mehr geschlossen analytisch berechnet werden. Im Rahmen der FEM wird deshalb das Bauteil in diskrete geometrisch einfache Elemente zerteilt und Randpunkte (Knoten) miteinander verknüpft. Die FEM ist folglich ein numerisches Näherungsverfahren. Mit dieser Methode werden die Lösungen der Materialgleichungen an den Knoten berechnet und das mechanische Verhalten des gesamten Körpers durch iteratives Abgleichen des Verformungszustandes von

benachbarten Elementen bestimmt. Abbildung 1.1 zeigt beispielhaft die Elementierung und den Verformungsergebnissen der FEM für einen Biegetest [48] an einem Polypropylenstab. In diesem Fall besteht jedes Element aus Vierecken mit vier Knoten an den Ecken der Quadrate.

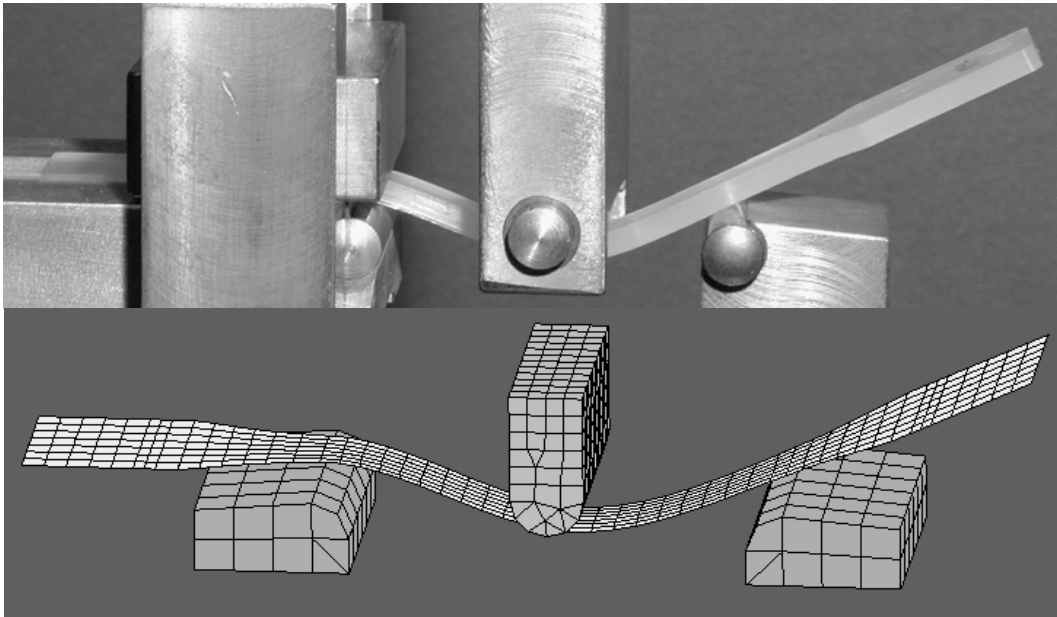


Abbildung 1.1: Versuch (oben) an einem Polypropylenstab
und seine elementierte Struktur (unten)

Die FEM ist heutzutage das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Berechnung des mechanischen Verhaltens komplexer Konstruktionen in vielen Ingenieursdisziplinen wie Maschinenbau oder Bauingenieurwesen [32] und es gibt mittlerweile eine gute Anzahl unterschiedliche kommerzielle FEM-Programme [1, 3, 4, 6, 7].

Die Standardmaterialmodelle in kommerziellen FEM-Programmen tragen dem komplexen temperatur- und verformungsgeschwindigkeitsabhängigen Materialverhalten von Kunststoffen im Allgemeinen nur wenig Rechnung. Sie eignen sich nur bedingt, die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen im Glasübergang gut zu simulieren. Durch den weiter zunehmenden Einsatz von Polypropylen auch in sicherheitsrelevanten Bauteilen, steigt die Bedeutung solcher Simulationen. Es ist deshalb notwendig, ein FEM-Materialmodell für Polypropylen zu entwickeln, das das komplexe Verhalten im Glasübergangsbereich einschließt.

1.2 Zielsetzung und methodischer Schwerpunkt

Ziel der Arbeit ist es, ein neues, anwendungsnahe temperatur- und zeitabhängiges Materialgesetz für den teilkristallinen Thermoplast Polypropylen zu entwickeln. Es soll als möglichst allgemein anwendbares Modell für eine weitergehende Implementierung in die FEM-Software konzipiert sein, das sich nicht auf eine bestimmte Belastungsart wie z. B. Kriechen oder eine Belastungsrichtung wie z. B. Zugbelastung beschränkt. Deshalb müssen neben der Temperatur- und Zeitabhängigkeit sowohl mehrere Belastungsrichtungen als auch Belastungsarten betrachtet werden.

Parallel zu den theoretischen Überlegungen werden an einem Material mit einheitlicher teilkristalliner Ausgangsstruktur Experimente durchgeführt. Diese Versuche werden genutzt, um die notwendigen Parameter des zu entwickelnden Materialmodells an einem ausgesuchten Material exemplarisch zu bestimmen. Dabei wird bei den Experimenten der Temperaturbereich des Glasübergangs fokussiert. Die Parameteranpassung des Materialmodells soll eine zukünftige Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf andere Kunststoffe vereinfachen.

Der methodische Schwerpunkt der Arbeit ist ein modulares Konzept des Materialmodells: Die einzelnen Module bauen schrittweise zunehmend aufeinander auf. Die sich derart entwickelnden Modelle besitzen in allen Evolutionsstufen eine starke Eigenständigkeit, so dass jedes einzelne Modul bereits auf Fragestellungen entsprechender Komplexität wie z. B. der linearen Viskoelastizität oder eindimensionaler Viskoelastizität angewendet werden kann.

Das Basismodul stellt die lineare Viskoelastizität von Polypropylen dar und bildet einen ersten Schwerpunkt dieser Arbeit. Neben einer generellen Beschreibung der linearen Viskoelastizität muss in einem weiterführenden Modul die Temperaturabhängigkeit des Materialverhaltens abgebildet werden.

Aufbauend auf die lineare Viskoelastizität wird die nichtlineare Viskoelastizität diskutiert. Gerade bei diesem dritten Modul ist es wichtig, dass es eine Erweiterung zur linearen Theorie darstellt. Auch hier wird als eine weiterführende Untersuchung zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen Viskoelastizität bestimmt.

Abschließend wird die Dreidimensionalität des Materialverhaltens betrachtet. Dieser Block teilt sich in die Module vier und fünf der linearen und isotropen Viskoelastizität und das sechsten Modul der anisotropen nichtlinearen Viskoelastizität. Die Anisotropie teilt sich darüber hinaus in die Zug-Druck-Anisotropie und in eine generelle Anisotropie auf.

Bei allen Modulen wird der Zwiespalt zwischen einer möglichst geringen Materialparameteranzahl und einer möglichst guten Abbildung der Temperatur- und Zeitabhängigkeit diskutiert.

In Abbildung 1.2 ist die methodische Übersicht dieser Arbeit schematisch dargestellt. Dabei wird neben der Modularität der Modellerstellung die Bedeutung der wechselseitig engen Interaktion von Experimenten und Modellgleichungen hervorgehoben. Alle in dieser Arbeit aufgestellten Gleichungen stützen sich auf das experimentell bestimmte Werkstoffverhalten.

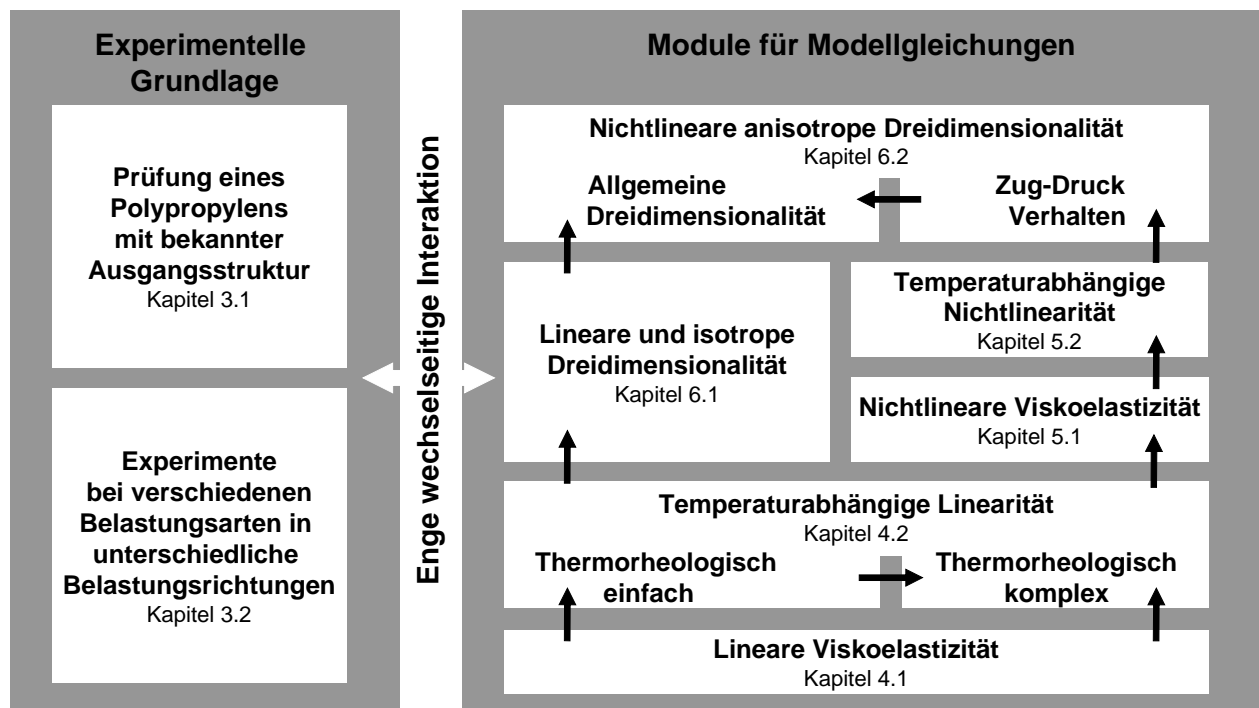


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Teilaspekte der Arbeit

2 Theorie der Kontinuumsmechanik

Die Kontinuumsmechanik erlaubt die Vorhersage der benötigten Kräfte bei einer vorgegebenen Verformung eines dreidimensionalen Kontinuums. Um den Verformungszustand eines Körpers zu beschreiben, wird in der Theorie ein Verzerrungsfeld eingeführt [38]. Ein beliebiger Punkt P eines Körpers im Raum kann durch seinen Ortsvektor in einem kartesischen Koordinatensystem beschrieben werden. Der durch eine Belastung verschobene Punkt P' wird ebenfalls durch seine Koordinaten beschrieben. Die Verschiebung X des Punktes ist die Differenz zwischen P und P' . Bei der Berechnung des Deformationszustandes interessiert allerdings nicht die absolute Verschiebung eines einzelnen Punktes, sondern die gegenseitige Verschiebung der einzelnen Punkte eines Körpers zueinander. Deshalb wird die Verzerrung ε zur Beschreibung der Deformation genutzt, die die Ableitung der Verschiebung nach den Koordinaten x ist und eine dimensionslose Größe darstellt.

Eine Materialgleichung (Konstitutivgesetz) verbindet die Verzerrungen mathematisch mit den Spannungen σ im Körper (Abbildung 2.1). Die Spannung ist bei einer Zug- bzw. Druckverformung die auf die Fläche A bezogene Kraft F .

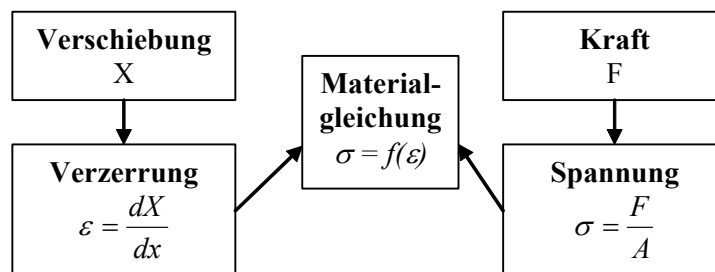


Abbildung 2.1: Schema der kontinuumsmechanischen Zusammenhänge zur Ermittlung einer Materialgleichung

Die Verschiebung kann ebenfalls aus den Kräften in umgekehrter Reihenfolge bestimmt werden [23]. Die benötigten Konstitutivgleichungen für die beiden Vorgehensweisen sind nur bedingt ineinander überführbar [23, 31].

2.1 Lineares viskoelastisches Verhalten

Das mechanische Verhalten von Kunststoffen ist im Allgemeinen viskoelastisch. Eine wesentliche Eigenschaft dieser Viskoelastizität ist das Erinnerungsvermögen an Belastungen aus der Vergangenheit. Damit beeinflusst die gesamte Verformungshistorie eines Kunststoffbauteils sein augenblickliches mechanisches Verhalten.

Man benötigt Modellgleichungen für die Eigenschaftsvorhersage. Das lineare zeitabhängige Verhalten von Kunststoffen wird im Allgemeinen durch drei alternative mathematische Ansätze beschrieben: durch Analogiemodelle aus der Makromechanik, durch differentielle Modelle und durch integrale Modelle.

2.1.1 Analogiemodelle aus der Makromechanik

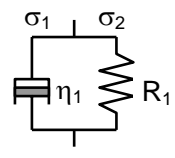
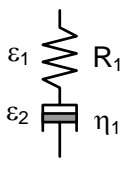
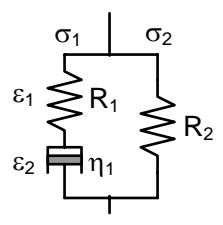
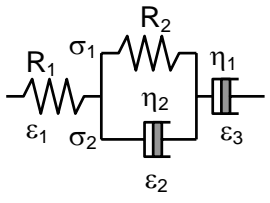
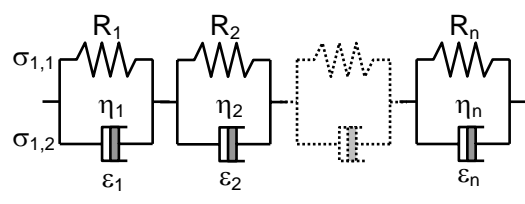
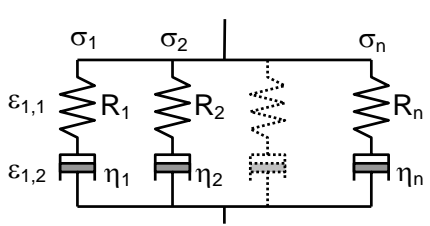
In Analogiemodellen wird das viskoelastische Verhalten von Kunststoffen durch Ersatzschaltbilder dargestellt. Diese werden z. B. aus dem makromechanischen Verhalten von einzelnen Elementen hergeleitet [50]. Solche Elemente sind ideal elastische Federn mit der Federkennzahl R_k oder ideal viskose Dämpfer mit der Viskosität η_k :

$$\sigma = R_k \varepsilon \quad (2.1)$$

$$\sigma = \eta_k \dot{\varepsilon} \quad (2.2)$$

Hierbei ist $\dot{\varepsilon}$ die Verzerrungsrate. Man verschaltet die Elemente miteinander, um das viskoelastische Verhalten von Kunststoffen abbilden zu können. Für eine Parallelschaltung addieren sich die Spannungen bei gleicher Verzerrung, bei einer Reihenschaltung addieren sich die Verzerrungen bei gleichen Spannungen. Tabelle 2.1 zeigt eine Übersicht einiger verschalteter Analogiemodelle.

Tabelle 2.1: Übersicht über Analogiemodelle und ihre Ersatzschaltbilder

Modell	Ersatzschaltbild	Gleichungen
<i>Kelvin-Voigt</i>		$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ (2.3)
<i>Maxwell</i>		$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (2.4)
<i>Zener</i>		$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ (2.5) $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$ (2.6)
<i>Burger</i>		$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ (2.7) $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$ (2.8)
<i>Verallgemeinerter Kelvin-Voigt</i>		$\varepsilon = \sum_{k=1}^n \varepsilon_k$ (2.9) $\sigma = \sigma_k = \sigma_{k,1} + \sigma_{k,2}$ (2.10) mit $1 \leq k \leq n$
<i>Verallgemeinerter Maxwell</i>		$\sigma = \sum_{k=1}^n \sigma_k$ (2.11) $\varepsilon = \varepsilon_k = \varepsilon_{k,1} + \varepsilon_{k,2}$ (2.12) mit $1 \leq k \leq n$

2.1.2 Differentielle Modelle

Viskoelastische Vorgänge können allgemein durch Differentialgleichungen beschrieben werden. Die viskoelastischen Spannungs-Verzerrungs-Beziehungen werden durch folgende Differentialgleichung beschrieben [39]:

$$q_0 \sigma + q_1 \frac{\partial \sigma}{\partial t} + q_2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} + \dots + q_n \frac{\partial^n \sigma}{\partial t^n} = p_0 \varepsilon + p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + p_2 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} + \dots + p_m \frac{\partial^m \varepsilon}{\partial t^m} \quad (2.13)$$

q_k und p_k sind Materialparameter. Gleichung (2.13) kann mit Hilfe der *Laplace*-Transformation [13] gelöst werden. Diese Transformation überführt die Originalfunktion $f(t)$ mit der Zeit t in eine Bildfunktion $F(s)$ mit der komplexen Variable s :

$$F(s) = \int_{t=0}^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (2.14)$$

Mit der *Laplace*-Transformation lassen sich Differentialgleichungen in einfache algebraische Gleichungen überführen. Sie kann für Gleichung (2.13) angewendet werden, wenn Folgendes gilt:

- Das Material wurde vor dem Zeitpunkt $t = 0$ nicht belastet.
- Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind Spannung und Dehnung null.

Die transformierte Bildfunktion ergibt dann [10]:

$$\sigma_T (q_0 + q_1 s + q_2 s^2 + \dots + q_n s^n) = \varepsilon_T (p_0 + p_1 s + p_2 s^2 + \dots + p_m s^m) \quad (2.15)$$

$$\sigma_T = \varepsilon_T \frac{p_0 + p_1 s + p_2 s^2 + \dots + p_m s^m}{q_0 + q_1 s + q_2 s^2 + \dots + q_n s^n} \quad (2.16)$$

σ_T und ε_T stehen für die transformierte Spannung und Dehnung. Nach der Rücktransformation ist die Bestimmung des reellen Materialverhaltens möglich. Damit stellt die *Laplace*-Transformation eine wesentliche Hilfe zur Lösung umfangreicher Differentialgleichungen dar.

2.1.2.1 Analogiemodelle als differentielle Modelle

Die Analogiemodelle aus der Makromechanik können in der differentiellen Schreibweise dargestellt werden. Die Darstellungen im *Laplace*-Bildraum sind:

$$\text{Kelvin-Voigtmodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T R_1 (\lambda_1 s + 1) \quad (2.17)$$

$$\text{Maxwellmodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T R_1 \frac{\lambda_1 s}{\lambda_1 s + 1} \quad (2.18)$$

$$\text{Zenermodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T \left(R_2 + R_1 \frac{\lambda_1 s}{\lambda_1 s + 1} \right) \quad (2.19)$$

$$\text{Burgermodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T \frac{(\lambda_1 s + 1) R_1 R_2 \lambda_2 s}{R_1 (\lambda_1 s + 1) (\lambda_2 s + 1) + R_2 \lambda_2 s} \quad (2.20)$$

$$\text{Verallgemeinertes Kelvin-Voigtmodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T \frac{1}{\sum_{k=1}^n \frac{1}{R_k (\lambda_k s + 1)}} \quad (2.21)$$

$$\text{Verallgemeinertes Maxwellmodell:} \quad \sigma_T = \varepsilon_T \sum_{k=1}^n R_k \frac{\lambda_k s}{\lambda_k s + 1} \quad (2.22)$$

Dabei ist λ_k die Relaxationszeit:

$$\lambda_k = \frac{\eta_k}{R_k} \quad (2.23)$$

Die Gleichungen (2.17) bis (2.22) lassen sich durch Ausmultiplizieren in die Spezialfälle der Gleichung (2.16) mit geeigneten Koeffizienten p_k und q_k überführen: Im Fall des verallgemeinerten *Maxwell*modells sind z. B. $m=n$, $p_0=0$ und $q_0=1$. Die Gleichungen (2.16) und (2.22) beschreiben denselben Sachverhalt und können sehr allgemein für die Beschreibung von Viskoelastizität genutzt werden.

2.1.2.2 Fraktionale Ableitung zur Erweiterung der differentiellen Modelle

Zur Erweiterung der differentiellen Modelle werden neben den oben vorgestellten ganzzahligen Ableitungen auch gebrochen rationale Ableitungen zugelassen. Sie sind nach *Schmidt* [54] durch eine unendliche Reihe mit n Elementen definiert:

$$\frac{\partial^{\alpha_k} x(t)}{\partial t^{\alpha_k}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \left(\frac{t}{n} \right)^{-\alpha_k} \sum_{l=0}^{n-1} \frac{\Gamma(l - \alpha_k)}{\Gamma(-\alpha_k) \Gamma(l+1)} x\left(t - l \frac{t}{n}\right) \right\} \quad (2.24)$$

Dabei ist $\Gamma(x)$ die Gammafunktion, die eine Erweiterung der Fakultätsfunktion in den reellen Zahlenraum darstellt [13]. Im *Laplace*-Bildraum äußert sich die gebrochen rationale Ableitung durch den Ableitungsgrad α_k im Exponenten. Ein mögliches fraktionales Materialmodell leitet sich aus dem *Maxwell*modell ab. Dabei wird der Dämpfer des Standard-*Maxwell*modells fraktionalisiert [54]:

$$\sigma_T = \left(\frac{R_1 (\phi_1 s)^{\alpha_1}}{R_1 + (\phi_1 s)^{\alpha_1}} \right) \varepsilon_T \quad (2.25)$$

ϕ_l in Gleichung (2.25) ist die Dämpfungskonstante des fraktionalen Dämpfers bei der Ableitungsfraction α_l . Ein fraktionales Element (Rautensymbol in Abbildung 2.2) entspricht einem nichtidealen Dämpfer bzw. einer nichtidealen Feder. Deshalb liegt α_l als Bruchteil (Fraktion) zwischen der einer idealen Feder (Ableitungsordnung 0) und der eines idealen Dämpfers (Ableitungsordnung 1). Für den Fall des idealen Dämpfers ($\alpha_l=1$) geht die Gleichung (2.25) mit $\phi_k = \eta_k$ in die Gleichung (2.18) über. Analog zum verallgemeinerten *Maxwell*modell lassen sich im verallgemeinerten fraktionalen *Maxwell*modell weitere Elemente parallel verschalten (Abbildung 2.2).

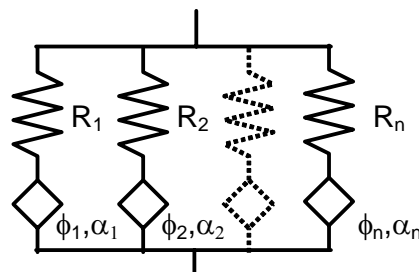


Abbildung 2.2: Schaltbild des verallgemeinerten fraktionalen *Maxwell*modells

2.1.3 Integrale Modelle

Neben den Analogiemodellen und differentiellen Modellen ist die dritte Herangehensweise zur Beschreibung der Viskoelastizität die Darstellung der Zeitabhängigkeit durch Integrale. Für die Spannungs-Verzerrungs-Beziehung wird dabei das Gedächtnisintegral benutzt [23]:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t R(t-t') \frac{d\varepsilon}{dt'} dt' \quad (2.26)$$

Das Funktional $R(t)$ ist das Erinnerungsvermögen des Kunststoffes. Die gesamte mit dem Modul $R(t-t')$ gewichtete Historie der Verzerrungsrate wird über t' bis zum Zeitpunkt t integriert. So wird die aktuelle Spannung σ ermittelt. Dieses Integral basiert auf dem *Boltzmann'schen* Superpositionsprinzip, d. h. einzelne Belastungen können ohne Wechselwirkungsterme überlagert werden [39]. Aus R kann weiterführend das Relaxationsspektrum H in Abhängigkeit der Relaxationszeit λ hergeleitet werden [23]:

$$R(t) = \int_0^{\infty} H(\lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} d(\ln \lambda) \quad (2.27)$$

$R(t)$ und $H(\lambda)$ können durch beliebige Funktionen beschrieben werden. $H(\lambda)$ muss allerdings im Unendlichen gegen Null laufen, da sonst (2.27) nicht mehr lösbar ist. Im Folgenden werden die Relaxationsmoduln $R(t)$ und Relaxationsspektrum $H(l)$ für das verallgemeinerte *Maxwellmodell* und das fraktionale *Maxwellmodell* dargestellt.

2.1.3.1 Verallgemeinertes Maxwellmodell

Entsprechend Abschnitt 2.1.2.1 ist das verallgemeinerte *Maxwellmodell* eines der flexibelsten der Analogiemodelle. Es kann außerdem leicht in die integrale Darstellung überführt werden [10]. Der Relaxationsmodul resultiert beim verallgemeinerten *Maxwellmodell* aus der Summe aus n Exponentialfunktionen (*Pronyreihe*):

$$R(t) = \sum_{k=1}^n R_k e^{-\frac{t}{\lambda_k}} \quad (2.28)$$

Mit diesem Modell ergibt sich ein diskretes Relaxationsspektrum $H(\lambda)$ [11]:

$$H(\lambda) = \sum_{k=1}^n R_k \delta\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) \quad (2.29)$$

$\delta(x)$ ist die Delta-Funktion, welche den Wert 1 bei $x = 0$ und den Wert 0 bei $x \neq 0$ liefert. Das Relaxationsspektrum des *Maxwell*modells ist damit diskontinuierlich und durch diskrete Werte beschrieben. Bei $k \rightarrow \infty$ ergibt sich wieder eine kontinuierliche Relaxationsfunktion.

2.1.3.2 Fraktionales Maxwellmodell

Das resultierende Spektrum des fraktionalen *Maxwell*modells und der Relaxationsmodul können folgendermaßen ausgedrückt werden [54]:

$$R(t) = R_1 E_{\alpha_1}(x) = R_1 E_{\alpha_1} \left(-R_1 \left(\frac{t}{\phi_1} \right)^{\alpha_1} \right) \quad (2.30)$$

$$H(\lambda) = \frac{1}{\pi} \frac{R_1 (\sin(\pi\alpha_1)) \left(\frac{\lambda}{\phi_1} \right)^{\alpha_1}}{1 + 2(\cos(\pi\alpha_1)) \left(\frac{\lambda}{\phi_1} \right)^{\alpha_1} + \left(\frac{\lambda}{\phi_1} \right)^{2\alpha_1}} \quad (2.31)$$

$E_{\alpha}(x)$ aus Gleichung (2.30) ist die *Mittag-Leffler*-Funktion. Sie ist eine unendliche Reihe [54]:

$$E_{\alpha}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(\alpha k + 1)} \quad (2.32)$$

Für E_1 ergibt sich die Exponentialfunktion entsprechend des Standard-*Maxwell*modells, für $E_{0,5}$ die Errorfunktion, die von *Schulz* [57] auch für viskoelastische Modelle verwendet wird. Das fraktionale *Maxwell*modell führt außerdem zur viskoelastischen *Cole-Cole*-Formulierung [17]. Das fraktionale *Maxwell*modell ist damit eine Verallgemeinerung und Zusammenführung unterschiedlicher Modellansätze. Das Modell besitzt ein kontinuierliches Relaxationsspektrum. Analytische Lösungen der Gleichungen (2.26) und (2.27) sind oft nicht möglich. Diese Gleichungen sind dann nur noch numerisch zu lösen.

2.1.4 Einfluss der Temperatur

Das zeitabhängige Verhalten von Kunststoffen ändert sich mit der Temperatur. Allgemein formuliert wird die integrale Schreibweise aus Gleichung (2.26) um die Temperatur T erweitert:

$$\sigma = \int_{-\infty}^t R(t-t', T) \frac{d\varepsilon}{dt'} dt' \quad (2.33)$$

Es gibt zwei unterschiedliche Modellansätze, das thermorheologisch einfache und das thermorheologisch komplexe Modell.

2.1.4.1 Thermorheologisch einfaches Verhalten

Sind die Effekte von Temperatur und Zeit ungestört überlagerbar, spricht man von einem thermorheologisch einfachen Materialverhalten. In diesem Fall sind Temperatur und Zeit durch die Gleichung

$$t_{red} = \int_0^t \frac{1}{a_T(T)} dt' \quad (2.34)$$

korrelierbar [23]. Dieses Prinzip wird Zeit-Temperatur-Verschiebung (ZTV) genannt. Die Umrechnung von Temperatur und Zeit verläuft nach Gleichung (2.34) mit Hilfe der reduzierten Zeit t_{red} und der Laufvariablen t_{red}' . a_T ist der Faktor, der die Temperaturabhängigkeit mit der Zeitabhängigkeit verknüpft entsprechend Gleichung (2.33):

$$\sigma = \int_{-\infty}^{t_{red}} R(t_{red} - t_{red}', T) \frac{d\varepsilon}{dt_{red}'} dt_{red}' \quad (2.35)$$

Bezogen auf eine Referenztemperatur T_0 verhalten sich die Moduln bei höheren Temperaturen entsprechend kürzerer Zeiten und umgekehrt. Kunststoffe reagieren gegenüber der Temperatur deutlich sensitiver als gegenüber der Zeit [23]. Aus diesem Grund betrachtet man das logarithmierte Verhältnis zweier Zeiten miteinander, um die entsprechende Temperaturdifferenz zu berechnen:

$$\ln \frac{t}{t_0} = \ln a_T = f(T, T_0) \quad (2.36)$$

Dabei ist t_0 die Referenzzeit entsprechend der Referenztemperatur T_0 , während t die Zeit bei der tatsächlichen Temperatur T ist. Für die Funktion f sind verschiedene Anpassungsmöglichkeiten gebräuchlich.

Eine Korrelation zwischen Zeiten und Temperatur ist die *Arrheniusgleichung* [59]. Diese Gleichung kommt aus dem Bereich der Reaktionskinetik und wurde auf die Thermorheologie übertragen [45]:

$$\ln a_T = \frac{E_H}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.37)$$

\mathfrak{R} ist die allgemeine Gaskonstante und E_H die Änderung der spezifischen Enthalpie.

Williams, Landel und Ferry (WLF) [62] entwickelten eine andere Abhängigkeit. Sie basiert auf der Annahme, dass das freie Volumen in enger Beziehung zur Viskosität steht [19]. Das freie Volumen [12] stellt keine physikalisch eindeutige Größe [27] dar. Die Referenztemperatur in der *WLF*-Gleichung ist die Glasübergangstemperatur T_g :

$$\ln a_T = \frac{B\alpha_f}{f_0} \left(\frac{(T - T_g)}{f_0 + \alpha_f(T - T_g)} \right) \quad (2.38)$$

f_0 ist das freie Volumen am Glasübergang, α_f die Differenz zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten am Glasübergang und B ein materialabhängiger Parameter.

2.1.4.2 Thermorheologisch komplexes Verhalten

Kunststoffe verhalten sich nicht immer thermorheologisch einfach. Für teilkristalline Kunststoffe wie Polypropylen stellt *Nakayasu et. al.* [42] die thermorheologische Einfachheit in Frage. Dies führt *Klumpen* [31] auf mehrere unabhängige molekulare Mechanismen der verschiedenen Phasen zurück. Für diesen Fall muss der Kunststoff thermorheologisch komplex modelliert werden. Thermorheologisch komplexe Modellierungen sind z. B. bei *Pahl et. al.* dargestellt [45]. Bei allen Ansätzen erhöht sich die Anzahl der notwendigen Modellparameter deutlich.

2.2 Nichtlineares viskoelastisches Verhalten

Wenn die viskoelastischen Eigenschaften neben der Temperatur noch von der Deformation abhängt, ist das Verhalten des Kunststoffes nichtlinear. Es gibt verschiedene Modelle, die die Nichtlinearität des mechanischen Verhaltens beschreiben [31]. Grundsätzlich muss von der Darstellung durch ein Integral der linearen Viskoelastizität entsprechend Gleichung (2.26) auf ein multi-integrales Modell übergegangen werden [26]. Dieses kann nicht sinnvoll in FEM-Programme eingebunden werden. Die multi-integralen Modelle werden deshalb im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Es gibt außerdem nichtlineare Modelle, die sich an das einzelne Integral der linearen Viskoelastizität (Gleichung (2.26)) anlehnen. Eines davon ist das Modell von *Leaderman* [35]:

$$\sigma = \int_{-\infty}^t R(t-t') \frac{dh_2(\varepsilon)}{dt'} dt' \quad (2.39)$$

h_2 ist eine Funktion, die die Nichtlinearität in das Gedächtnisintegral einbringt. Für $h_2 = \varepsilon$ ergibt sich die lineare Form (Gleichung (2.26)). In Analogie zum thermorheologisch einfachen Verhalten kann in einer Zeit-Verzerrungs-Verschiebung die Nichtlinearität von Gleichung (2.26) durch die Einführung einer verzerrungsreduzierte Zeit $t_{\varepsilon,red}$ in Analogie zu Gleichung (2.35) beschrieben werden [23]:

$$t_{\varepsilon,red} = \int_0^t \frac{1}{a_\varepsilon(\varepsilon)} dt' \quad (2.40)$$

Diese Zeit-Verzerrungs-Verschiebung wird parallel zu Gleichung (2.35) in die Spannungs-Verzerrungs-Beziehung eingebracht. In Kombination und Erweiterung von Gleichung (2.39) und (2.40) schlägt *Schapery* [52] für nichtlineare Viskoelastizität folgendes Modell vor:

$$\sigma = h_1(\varepsilon) \int_{-\infty}^{t_{\varepsilon,red}} R(t_{\varepsilon,red} - t'_{\varepsilon,red}) \frac{dh_2(\varepsilon)}{dt'_{\varepsilon,red}} dt'_{\varepsilon,red} \quad (2.41)$$

Dabei sind h_1 und h_2 Dämpfungsfunktionen. Sie sind durch Versuche nur schwierig trennbar. *Brüller* [14] setzt deswegen h_2 gleich ε :

$$\sigma = h_1(\varepsilon) \int_{-\infty}^{t_{\varepsilon,red}} R(t_{\varepsilon,red} - t'_{\varepsilon,red}) \frac{\varepsilon}{dt'_{\varepsilon,red}} dt'_{\varepsilon,red} \quad (2.42)$$

2.2.1 Modellgleichungen für die Dämpfungsfunktion

Um die Dämpfungsfunktion anzupassen, kann für konstante Verzerrungsraten Gleichung (2.42) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\sigma = h_1 R_R \varepsilon \quad (2.43)$$

R_R ist der Referenzmodul, der entsprechend der Pseudodehnung von *Park et al.* [46] definiert ist und von der Zeit abhängt:

$$R_R = \frac{1}{t} \int_0^t R(t-t') dt' \quad (2.44)$$

Für kurze Versuchszeiten und schwach ausgeprägtes Relaxationsverhalten des Werkstoffs ist R_R nahezu konstant. Mit Hilfe von Gleichung (2.43) lassen sich aus der Literatur Dämpfungsfunktionen für verschiedene Materialien identifizieren:

- *Drozdov* und *Cristiansen* [20] haben sich mit einem molekularen Modell für Polypropylen beschäftigt. Es baut auf der molekularen Netzwerktheorie [22] auf:

$$h_1 = (1 - b(1 - e^{-c\varepsilon})) \quad (2.45)$$

Dabei sind b und c Modellparameter.

- *Schmachtenberg* [53] hat empirische Untersuchungen an teilkristallinen und amorphen Thermoplasten durchgeführt. Er hat die folgende nichtlineare Form abgeleitet, die insbesondere für den Glasübergang gültig ist:

$$h_1 = \frac{1 - c\varepsilon}{1 + b\varepsilon} \quad (2.46)$$

- *Nadai* [60] hat bereits 1938 eine Abhängigkeit für die Nichtlinearität vorgeschlagen. Unter der Annahme, dass das Kriechverhalten ungefähr reziprok zum Relaxationsverhalten ist, ergibt sich für die Dämpfungsfunktion:

$$h_1 = \frac{\frac{\varepsilon}{b}}{\sinh\left(\frac{\varepsilon}{b}\right)} \quad (2.47)$$

- Eine andere Form für eine Funktion zur Beschreibung der Dämpfungsfunktion, deren Gestalt man nicht kennt, ist eine Potenzreihenentwicklung. *Graham* und *Walles* schlagen diese Form der Gleichung für die Spannungsabhängigkeit von Metallen [25], die auf die Dehnungsabhängigkeit übertragen wird:

$$h_1 = \sum_{k=0}^n b_k \varepsilon^k \quad (2.48)$$

2.3 Dreidimensionalität

Spannung und Verzerrung sind gleicher Weise keine skalaren, sondern tensorielle Größen [34]. Die Abbildung 2.3 zeigt am Beispiel eines Würfels alle neun möglichen Belastungs- bzw. Verzerrungsrichtungen. Die gemischten Richtungen mit vertauschten Indizes sind dabei jeweils paarweise gleich groß.

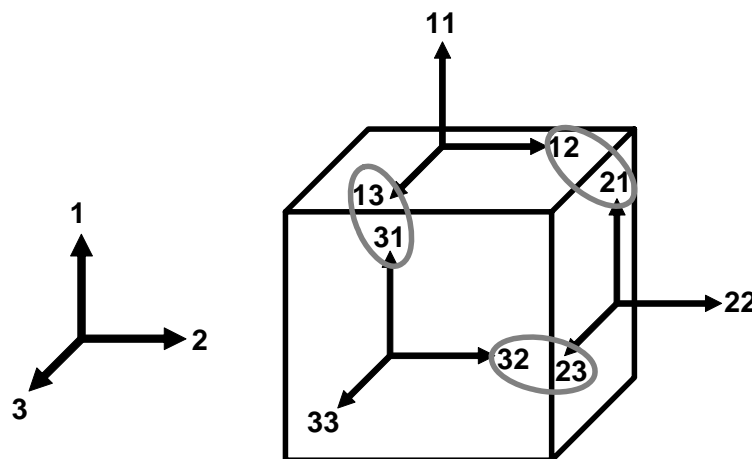


Abbildung 2.3: Definition der Raumrichtungen

2.3.1 Lineares elastisches Verhalten

Bei einer rein elastischen Beziehung zwischen der Spannung σ und der Dehnung ε verbindet ein Tensor vierter Stufe \mathbf{R}_{mn} den Spannungstensor und den Verzerrungstensor [36]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & R_{14} & R_{15} & R_{16} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} & R_{24} & R_{25} & R_{26} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} & R_{34} & R_{35} & R_{36} \\ R_{41} & R_{42} & R_{43} & R_{44} & R_{45} & R_{46} \\ R_{51} & R_{52} & R_{53} & R_{54} & R_{55} & R_{56} \\ R_{61} & R_{62} & R_{63} & R_{64} & R_{65} & R_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

Gleichung (2.49) ist eine allgemeine Darstellung und gilt für alle Materialien im elastischen Bereich. Sowohl die Spannung als auch die Verzerrung kann in ihre Hauptachsenform [34] gebracht werden, so dass sich Gleichung (2.49) vereinfacht:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

Unter der Annahme der Isotropie für kleine Dehnungen können sowohl die Spannungen als auch die Dehnungen aufgeteilt werden:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \\ \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \\ \frac{1}{3}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(2\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3) \\ \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \\ \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \boldsymbol{\varepsilon}_D \quad (2.51)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \\ \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{3}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \\ \frac{1}{3}(-\sigma_1 + 2\sigma_2 - \sigma_3) \\ \frac{1}{3}(-\sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma_3) \end{bmatrix} = -p \mathbf{E} + \boldsymbol{\tau} \quad (2.52)$$

Dabei ist \mathbf{E} der Einheitsvektor, $\varepsilon_0 \mathbf{E}$ die Volumenänderung, $\boldsymbol{\varepsilon}_D$ die Formänderung, p der statische Druck und $\boldsymbol{\tau}$ die Schubspannung. Im Fall der Isotropie ergibt die Druckbelastung eine Volumenänderung ohne Formänderung und die Scherung eine Formänderung ohne Volumenänderung:

$$-p = 3K\varepsilon_0 \quad (2.53)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2G\boldsymbol{\varepsilon}_D \quad (2.54)$$

G ist der Schubmodul und K der Kompressionsmodul. \mathbf{R}_{mn} ergibt sich aus der ungestörten Überlagerung der beiden Belastungsfälle.

2.3.2 Lineares viskoelastisches Verhalten

Beim Übergang zu einer viskoelastischen Beschreibung ergeben sich für Gleichung (2.53) und (2.54) zwei Gedächtnisintegrale:

$$-p = 3 \int_{-\infty}^t K(t-t') \frac{d\varepsilon_0}{dt'} dt' \quad (2.55)$$

$$\boldsymbol{\tau} = 2 \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\boldsymbol{\varepsilon}_D}{dt'} dt' \quad (2.56)$$

In der dreidimensionalen Schreibweise ergibt sich aus den Gleichungen (2.51) und (2.52) in Kombination mit den Gleichungen (2.55) und (2.56):

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \int_{-\infty}^t \begin{bmatrix} \frac{4}{3}G(t-t') + K(t-t') & -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') & -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') \\ -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') & \frac{4}{3}G(t-t') + K(t-t') & -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') \\ -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') & -\frac{2}{3}G(t-t') + K(t-t') & \frac{4}{3}G(t-t') + K(t-t') \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\varepsilon_1}{dt'} \\ \frac{d\varepsilon_2}{dt'} \\ \frac{d\varepsilon_3}{dt'} \end{bmatrix} dt' \quad (2.57)$$

Für Zugbelastungen kann in Anlehnung an die Elastizitätstheorie [43] eine alternative Beschreibung für die isotrope Viskoelastizität benutzt werden:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \int_{-\infty}^t \begin{bmatrix} \frac{E(t-t')(1-\nu(t-t'))}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} \\ \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')(1-\nu(t-t'))}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} \\ \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')\nu(t-t')}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} & \frac{E(t-t')(1-\nu(t-t'))}{(1-2\nu(t-t'))(1+\nu(t-t'))} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\varepsilon_1}{dt'} \\ \frac{d\varepsilon_2}{dt'} \\ \frac{d\varepsilon_3}{dt'} \end{bmatrix} dt' \quad (2.58)$$

Dabei ist $\nu(t)$ die zeitabhängige Querkontraktion und $E(t)$ der Relaxationsmodul in Zugrichtung.

2.3.3 Nichtlineares viskoelastisches Verhalten

Das nichtlineare Verhalten im viskoelastischen Bereich wird oft in Analogie zur Plastizitätslehre formuliert [41]. Dort werden die mehrachsigen Spannungszustände auf einachsige Vergleichsspannungen σ_V zurückgeführt. In Tabelle 2.2 sind einige Vergleichsspannungen aus der Literatur dargestellt.

Tabelle 2.2: Auswahl einiger Vergleichsspannungsgleichungen

Modell	Gleichungen
Tresca [34]	$\sigma_V = \sigma_1 - \sigma_3 \quad (2.59)$
von Mises [34]	$\sigma_V = \sigma_{vM} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2} \quad (2.60)$
Normalspannung [34]	$\sigma_V = \sigma_1 \quad (2.61)$
Parabolisch [21]	$\sigma_V = \frac{m-1}{2m} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + \sqrt{\left(\frac{m-1}{2m}\right)^2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2 + \frac{\sigma_{vM}^2}{m}} \quad (2.62)$
Konisch [21]	$\sigma_V = \frac{m-1}{2m} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + \frac{1+m}{2m} \sigma_{vM} \quad (2.63)$

Dabei wird davon ausgegangen, dass σ_1 die größte und σ_3 die kleinste Hauptspannung sowie m ein materialabhängiger Faktor ist.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Material

Die chemische Struktur von Polypropylen ist links in Abbildung 3.1 dargestellt. P ist dabei der Polymerisationsgrad.

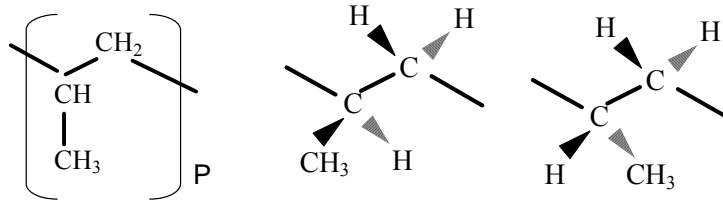


Abbildung 3.1: Struktur von Polypropylen

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie die CH₃-Seitenkette relativ zur Hauptkette angeordnet sein kann (Abbildung 3.1 rechts). Ist der überwiegende Teil der Seitenketten einseitig gelagert, spricht man von isotaktischem Polypropylen, sind sie vornehmlich alternierend angeordnet, von syndiotaktischem Polypropylen. Wenn die Seitenketten statistisch verteilt auf beiden Seiten angeordnet sind, ist das Polypropylen ataktisch. Auch isotaktische und syndiotaktische Polypropylene enthalten einen gewissen ataktischen Anteil. Der Anteil der syndio- bzw. isotaktischen Bereiche im Polymer wird mit der Taktizität zwischen 0 und 1 angegeben.

Ein weiterer eigenschaftsbestimmender Parameter bei Polymeren ist der Polymerisationsgrad. Er wird über die Molmasse angegeben. Synthetische Polymerisate sind polydispers, d. h., es liegt eine kontinuierliche Verteilung an Molekülen mit verschiedenen Molmassen M_P vor. Zur Charakterisierung der Verteilung werden mittlere Molmassen benutzt [33] wie:

Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum_{P=1}^{\infty} N_P M_P}{\sum_{P=1}^{\infty} N_P} \quad (3.1)$$

und Massenmittel

$$M_w = \frac{\sum_{P=1}^{\infty} m_P M_P}{\sum_{P=1}^{\infty} m_P} = \frac{\sum_{P=1}^{\infty} N_P M_P^2}{\sum_{P=1}^{\infty} N_P M_P} \quad (3.2)$$

Dabei ist N_P die Molekülanzahl der Moleküle mit Masse M_P und m_P die Masse des jeweiligen Polymerisationsgrades P . Da die M_w größere Polymerisationsgrade stärker gewichtet, ist bei allen polydispersen Polymerisaten M_w größer als M_n . Je größer der Quotient aus M_w und M_n ist, desto breiter ist die Molmassenverteilung.

Durch ihre hohe Regelmäßigkeit bilden sich in isotaktischem und syndiotaktischem Polypropylen übermolekulare Texturen in Form von kristallinen Lamellen aus [21]. Daneben liegen aber auch ungeordnete - amorphe - Bereiche vor. Bei isotaktischem Polypropylen mit geringem ataktischem Anteil machen die kristallinen Bereiche zwischen 70% und 80% des Volumens aus [21].

Beim Abkühlen aus der Schmelze bilden sich die Lamellen meist in polyedrischen Überstrukturen (zum Beispiel Sphärolithe) aus [21]. Diese Überstrukturen bestimmen die Eigenschaften des Materials mit und werden nicht nur durch die molekularen Strukturen, sondern auch durch Verarbeitungsparameter beeinflusst [16].

Das makromechanische Verhalten, das wie in Kapitel 2 beschrieben werden kann, wird durch das mikroskopische Zusammenspiel der amorphen und weicheren Phase [27] mit den kristallinen Strukturen hervorgerufen. In verschiedenen Arbeiten [21, 33] wird der Zusammenhang einzelner Strukturparameter mit den mechanischen Eigenschaften untersucht und ihre Relevanz gezeigt. In dieser Arbeit werden die Belastungen derart gewählt, dass die Überstruktur der untersuchten Proben nicht verändert wird und eine einheitliche kontinuumsmechanische Beschreibung möglich ist.

3.1.1 Versuchswerkstoff

Bei dem untersuchten Material handelt es sich um unadditiviertes isotakisches Polypropylen (iPP) HP501L der Firma Basell mit einer Taktizität von 97%. Die Molmassenmittel sind mit $M_n = 82 \text{ kg/mol}$ und $M_w = 289 \text{ kg/mol}$ angegeben. Weitere Eigenschaften gemäß Herstellerangaben sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Übersicht über Materialeigenschaften des untersuchten iPP

Eigenschaft	Norm	Einheit	Wert
Schmelzfließindex (230/2,16)	ISO 1133	[g/10 min]	6
Schmelzvolumenindex (230/2,16)	ISO 1133	[cm ³ /10 min]	8,1
Zugstreckspannung	ISO 527-1, -2	[MPa]	34
Zugstreckdehnung	ISO 527-1, -2	[%]	11
Zugbruchdehnung	ISO 527-1, -2	[%]	> 50
<i>Charpy</i> Schlagfestigkeit, ungekerbt (23 °C)	ISO 179	[kJ/m ²]	140
<i>Charpy</i> Schlagfestigkeit, gekerbt (23 °C)	ISO 179	[kJ/m ²]	3,5
Kugeldruckhärte (H 358/30)	ISO 2039-1	[MPa]	75
Formbeständigkeitstemperatur (HDT/B)	ISO 75B-1, -2	[°C]	80
<i>Vicat</i> Erweichungstemperatur (VST/A50)	ISO 306	[°C]	154
<i>Vicat</i> Erweichungstemperatur (VST/B50)	ISO 306	[°C]	90
Dichte (23 °C)	ISO 1183	[g/cm ³]	0,9

3.1.2 Probekörper

Alle Proben in dieser Arbeit sind mit den gleichen Spritzparametern (siehe Tabelle 3.2) hergestellt worden. Sie wurden in einer Form mit zwei Kavitäten für den Zugstab entsprechend DIN EN ISO 527 Typ 1A (Abbildung 3.2) spritzgegossen. Alle Messungen wurden entweder direkt an dieser Geometrie oder an aus dem parallelen Mittenbereich entnommenen Proben durchgeführt. Die Lagerung der Proben erfolgte im Normklima entsprechend DIN EN ISO 291-23/50-2.

Tabelle 3.2: Spritzgussparameter der verwendeten Proben

Schmelztemperatur	240 °C		
Werkzeugtemperatur	50 °C		
Dosiervolumen	50 cm ³		
Umschaltpunkt	10 cm ³		
Volumenstrom	50 cm ³ /s		
Nachdruck	75 MPa	70 MPa	60 MPa
Nachdruckzeit	0,1 s	20 s	15 s
Schneckendrehzahl	25 cm/s		
Staudruck	5 MPa		
Dekompressionsstrom	2 cm ³ /s		
Dekompressionsvolumen	2 cm ³		

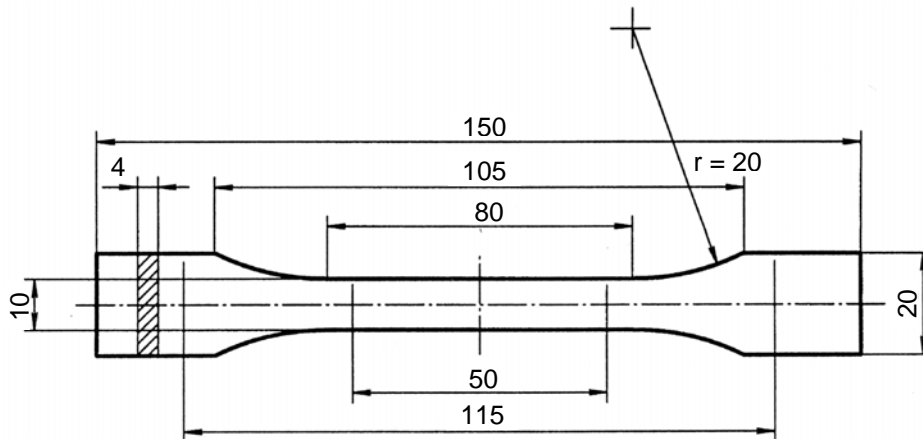


Abbildung 3.2: Geometrie der Probekörper entsprechend DIN EN ISO 527 Typ 1A

Damit die Struktur der Probekörper bei der Prüfung nicht irreversibel verändert wird, wird im Folgenden der Einfluss der Temperatur und der mechanischen Belastung näher untersucht.

3.1.2.1 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur beeinflusst die Beweglichkeit und damit die innere Energie der Moleküle des Kunststoffes. Unterhalb des Glasübergangsbereichs ist die Beweglichkeit der Molekülketten so gering, dass die amorphen Bereiche des Kunststoffes „eingefroren“ sind. Die innere Energie des Materials reicht nicht aus, die zwischenmolekularen Kräfte der einzelnen Molekülketten zu überwinden. Die Beweglichkeit der Moleküle zueinander ist deutlich eingeschränkt, die Molekülsegmente sind örtlich eng fixiert. Das Material verhält sich "glasartig" steif und spröde.

Oberhalb des Glasübergangsbereichs haben die amorphen Bereiche eine höhere innere Energie als unterhalb. Ganze Kettensegmente der amorphen Molekülstruktur können sich örtlich umlagern [21]. Dadurch werden die Eigenschaften des Kunststoffes deutlich beeinflusst: Durch die erhöhte Mobilität der Ketten oberhalb des Glasübergangs wird das Material weicher und zäher.

Bei der Glasübergangstemperatur T_g handelt es sich jedoch um keine thermodynamisch eindeutig festgelegte Temperatur [16]. Der Glasübergang ist ein Prozess der Veränderung der Beweglichkeit einzelner Bereiche des Kunststoffes [39]. Er wird indirekt über die Änderung der Eigenschaften wie z. B. Wärmekapazität oder Längenausdehnung bestimmt. Dadurch haben sowohl die untersuchte Eigenschaft als auch die Prüfgeschwindigkeit einen Einfluss auf die scheinbare Glasübergangstemperatur.

Um an dem untersuchten Material den Glasübergangsbereich zu bestimmen, werden nachfolgend sowohl die Eigenschaft als auch die Prüfgeschwindigkeit variiert. Die Wärmekapazität des iPP wurde mit dem Kalorimeter DSC812e der Firma Mettler Toledo bei einer Heizrate von 30 °C/min und 3 °C/min gemessen. Das Ergebnis der Heizkurven im Temperaturbereich zwischen -40 °C und 40 °C ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Entsprechend DIN 53765 ist die Glasübergangstemperatur bei -4 °C für 30 °C/min und bei -9,5 °C für 3 °C.

Die Längenausdehnung wurde mit dem Extensiometer TMA40 der Firma Mettler Toledo bei einer Heizrate von 3 °C/min bestimmt (Abbildung 3.4). Hier ergibt sich in Anlehnung an DIN

ISO 7884-8 (Schnittpunkt der Tangenten) eine Glasübergangstemperatur von 1 °C. Es ergibt sich ein maximaler T_g -Unterschied von 10,5 °C. Durch diese Vergleiche wird deutlich, dass man nur von einem Bereich und nicht von einer spezifischen Glasübergangstemperatur sprechen kann. Es ist deshalb wichtig, einen größeren Temperaturbereich zu betrachten, wenn man sicherstellen will, alle Eigenschaftsänderungen des Kunststoffes im Bereich des Glasübergangs zu beobachten.

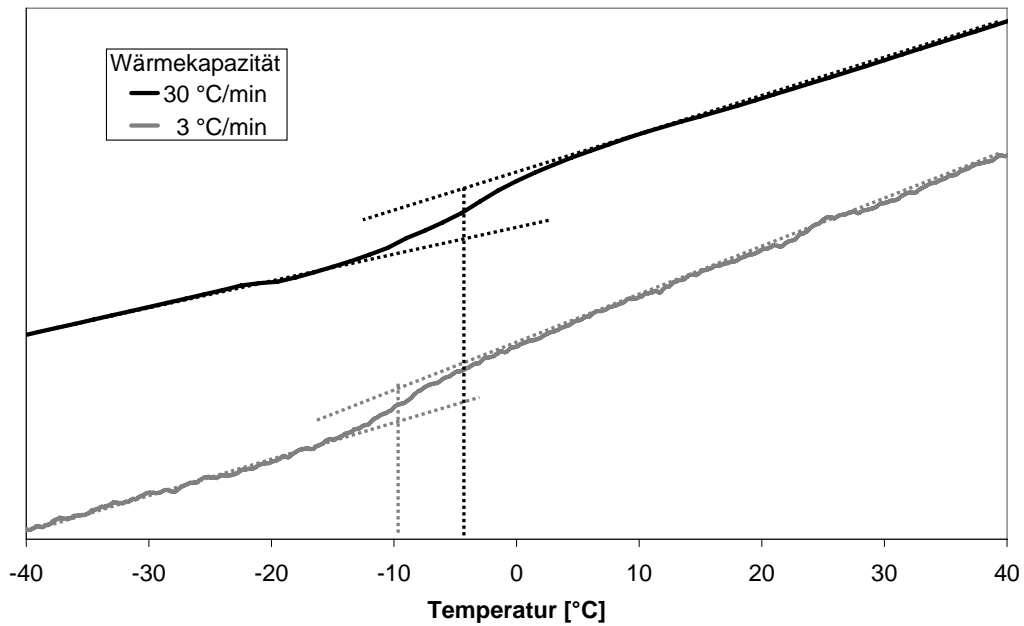


Abbildung 3.3: Glasübergangstemperatur (Wärmekapazität)

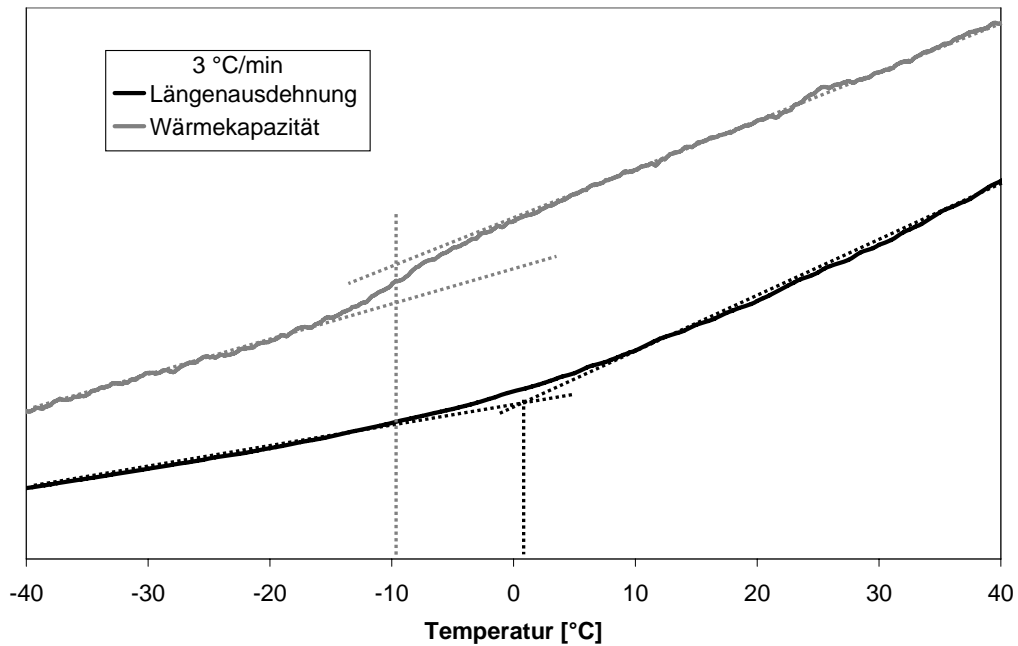


Abbildung 3.4: Glasübergangstemperatur (3 °C/min)

Wird die Temperatur erhöht, nimmt die Beweglichkeit der Molekülketten weiter zu. Die thermisch induzierten Umlagerungsprozesse größerer Molekülbereiche können zu einer Veränderung der kristallinen Struktur führen. Im Extremfall kommt es zum Schmelzen der Kristalle [16]. Die beschriebene kalorimetrische Messung gibt auch Aufschluss, bei welcher Temperatur sich die kristalline Phase zu ändern beginnt. Ein erstes Abweichen von der Basislinie ist bei etwa 63°C (Onsettemperatur nach DIN 53765) zu beobachten (Abbildung 3.5). Um entsprechende Effekte bei längerer Experimentdauer zu vermeiden, werden alle Versuche deutlich unterhalb der Onsettemperatur durchgeführt.

Um den kompletten Glasübergang bei unveränderter kristalliner Phase abzubilden, wird in dieser Arbeit der Werkstoff iPP im Temperaturbereich zwischen -20°C und 40°C untersucht.

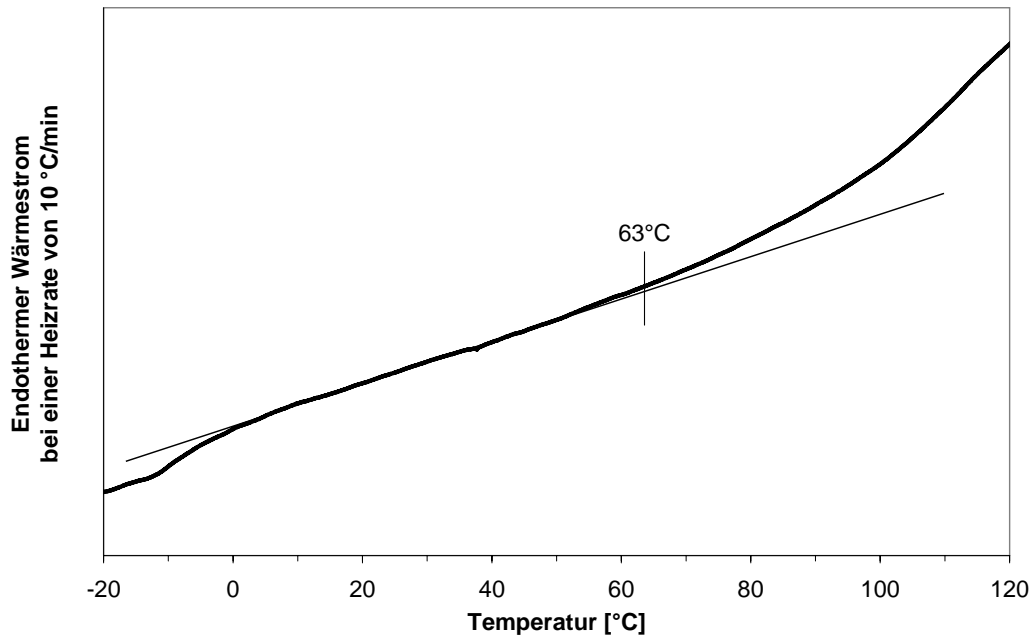


Abbildung 3.5: Onsettemperatur (DSC-Heizkurve)

3.1.2.2 Einfluss der mechanischen Belastung

Neben der thermisch induzierten Veränderung der kristallinen Phase kann es durch die mechanische Belastung zu einer irreversiblen Veränderungen kommen. Dies kann sowohl durch Umklappen der kristallinen Lamellen [40] als auch durch Mikrorisse [21] oder andere Schädigungen geschehen. Deshalb wird die maximale Belastung bestimmt, bei der von nahezu keiner morphologischen Veränderung der kristallinen Phase ausgegangen werden kann.

Unterhalb dieser Belastung finden die meisten Verformungen in der amorphen Phase statt und verformte Kristalle kehren nach der Belastung in ihre Ausgangsform zurück.

iPP-Proben wurden stufenweise bei Raumtemperatur bis 12,5% Dehnung unter Zug belastet. Die Proben wurden nach der Entlastung mit Hilfe der Röntgenrefraktometrie [15] vermessen. Mit dieser Methode werden Phasenumordnungen qualitativ im Material bestimmt. Verändert sich die innere Struktur des Materials, ändert sich auch der Refraktionswert. Der Refraktionswert kann allerdings nicht eindeutig mit absoluten Veränderungen korreliert werden. Der Refraktionswert ist eine integrale Größe über die gesamte Probenlänge und -dicke. Da es sich um eine vergleichende Untersuchung handelt, wurden alle Refraktionswertänderungen auf

den Maximalwert normiert. In Abbildung 3.6 sind die normierten Refraktionsänderungen über der Dehnung dargestellt.

Parallel wurde an den gleichen Proben die Restverformung nach einem Tag Entlastung bestimmt, um ein Maß für die plastische Dehnung zu erhalten (Abbildung 3.6). Beide Messmethoden korrelieren sehr gut, so dass man ab etwa 5% Dehnung von einer irreversiblen plastischen Veränderung ausgehen kann.

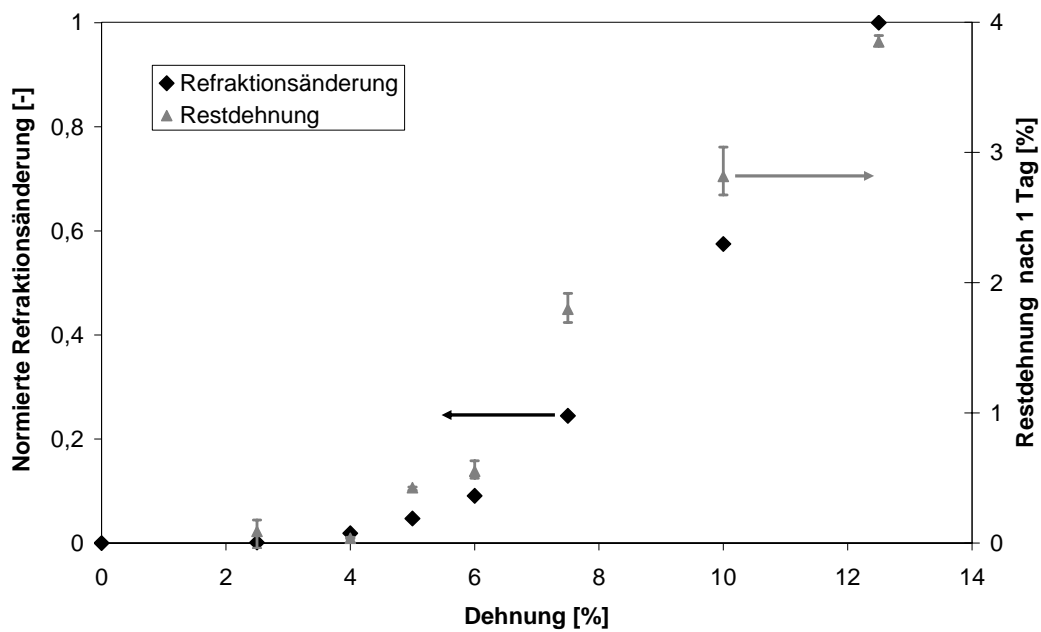


Abbildung 3.6: Irreversible Veränderungen nach Relaxationsversuchen

3.2 Versuchsdurchführung

Aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Experimenten werden in Abschnitt 4 bis Abschnitt 6 die notwendigen Materialkennwerte oder Kennfunktionen extrahiert:

- Lineare Viskoelastizität
- Temperaturabhängigkeit der linearen Viskoelastizität
- Dreidimensionale lineare Viskoelastizität
- Nichtlineare Viskoelastizität
- Temperaturabhängigkeit der nichtlinearen Viskoelastizität
- Dreidimensionale nichtlineare Viskoelastizität

Dafür eignen sich einfache Belastungsfälle, bei denen entweder die Belastung oder die Verzerrung eindimensional sind:

- Zug-/Druckbelastung (Spannung eindimensional)
- Scherung (Verformung eindimensional unter 45° gegenüber der Zugrichtung gedreht)

Grundsätzlich sind aber alle Belastungsfälle dreidimensional. So ist z. B. für die Zugbelastung die Verformung dreidimensional (siehe auch Gleichung (3.3)).

Unabhängig von der Belastungsrichtung wurden verschiedene Belastungsarten durch folgende Versuche gemessen:

- Versuche mit konstanter Verzerrungsrate (Transiente Versuche)
- Versuche mit konstanter Verzerrung nach kurzzeitiger Auslenkung (Relaxationsversuche)
- Versuche mit wiederkehrender sinusförmiger Verzerrung (Zyklische Versuche)

In Tabelle 3.3 ist eine Übersicht über die Nomenklatur für die verschiedenen Versuchsarten und -richtungen dargestellt, die in den folgenden Kapiteln benutzt wird.

Da nicht für alle Versuchsrichtungen alle Versuchsarten durchgeführt wurden, sind in Tabelle 3.4 die durchgeführten Kombinationen dargestellt. Der entsprechenden Nummerierung ist zu entnehmen, wo die weiteren Informationen und die Ergebnisse dargestellt werden.

Die Ergebnisse befinden sich im Anhang. Nichtgeprüfte Kombinationen sind grau hinterlegt. Tabelle 3.5 beinhaltet eine Übersicht der verwendeten Prüfmaschinen, -normen und Probenformen, in Tabelle 3.6 sind alle Prüfbedingungen aufgelistet.

Tabelle 3.3: Nomenklatur für verschiedene Versuchsarten und -richtungen

	Allgemein	Zug	Druck	Schub
Verformung in Hauptrichtung	Verzerrung	Dehnung	Stauchung	Scherung
Verformungsgeschwindigkeit	Verzerrungsrate	Dehnrage	Stauchrate	Scherrate
Relaxationsmodul	$R(t)$	$E(t)$	$E^-(t)$	$G(t)$
Komplexer Modul	R^*	E^*	E^{-*}	G^*
Speichermodul	R'	E'	E'^-	G'
Verlustmodul	R''	E''	E''^-	G''
Referenzmodul	R_R	E_R	E_R^-	G_R

Tabelle 3.4: Übersicht über die durchgeführte Versuche

	Transiente Belastung (3.2.4)	Relaxation (3.2.5)	Zyklische Belastung (3.2.6)
Zugbelastung (3.2.1)	A.1.1.1	A.1.1.2	
Druckbelastung (3.2.2)	A.1.2.1	A.1.2.2	
Scherung (<0,1%) (3.2.3.1)		A.1.3.1	A.1.3.2
Scherung (>0,1%) (3.2.3.2)	A.1.3.3		

Tabelle 3.5: Übersicht über die Prüfdurchführung

	Prüfmaschine	Prüfnorm	Prüfkörper
Zugbelastung	Zwick 1476	In Anlehnung an DIN EN ISO 527-1	DIN EN ISO 527 Typ 1A
Querkontraktion	Zwick 1476		DIN EN ISO 527 Typ 1A
Druckbelastung	Zwick 1476	In Anlehnung an DIN EN ISO 604	DIN EN ISO 604 Typ B
Scherung (<0,1%)	RMS-800/RDSII	ISO 6721-7	50 mm x 10 mm x 4 mm
Scherung (>0,1%)	Zwick 1476	--	DIN EN ISO 527 Typ 1A

Tabelle 3.6: Übersicht über die Prüfbedingungen

	Belastungsart	Verzerrungsrate / Frequenz / Zeit	Verzerrung	Temperaturen
Zugbelastung	Transient (Abbildung A.1)	0,01 1/s	5%	-20°C, -10°C, 0°C, 10°C, 23°C, 40°C
	Querkontraktion (Abbildung A.2)	0,01 1/s	1%	-23°C
	Relaxation (Abbildung A.3- Abbildung A.5)	180 s	1%, 2%, 3%, 4%, 5%	-20°C, 0°C, 23°C
Druckbelastung	Transient (Abbildung A.6)	0,01 1/s	5%	-20°C, -10°C, 0°C, 10°C, 23°C, 40°C

Tabelle 3.6: Übersicht über die Prüfbedingungen

	Belastungsart	Verzerrungsrate / Frequenz / Zeit	Verzerrung	Temperaturen
Druckbelastung	Relaxation (Abbildung A.7)	180 s	0,9%, 2,3%, 2,9%, 3,8%	-20°C
	(Abbildung A.8)		1,2%, 1,7%, 2,5%, 3,2%, 4,3%	0°C
	(Abbildung A.9)		1,2%, 2,3%, 3,3%, 4,2%*	23°C
Scherung	Relaxation (Abbildung A.10)	120 s	0,1%	-20°C, -10°C, 0°C, 10°C, 20°C, 30°C, 40°C
	(Abbildung A.11)	11.000 s		-20°C, 0°C, 25°C
Scherung	Zyklisch (Abbildung A.12)	0,35 rad/s, 0,63 rad/s, 1,57 rad/s, 3,45 rad/s, 6,28 rad/s, 15,7 rad/s, 34,5 rad/s, 62,8 rad/s, 157 rad/s, 345 rad/s	0,1%	-20°C, -15°C, -10°C, -5°C, 0°C, 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C
Scherung	Transient (Abbildung A.13)	0,01 1/s	15%	-20°C, 0°C, 23°C

*) Die ungleichmäßige Schrittgröße ist auf das leicht unterschiedliche Einlaufverhalten der verschiedenen Proben zurückzuführen.

3.2.1 Zugversuche

Im Zugversuch wird nur eine einzige Spannung σ_{11} vorgegeben. Es resultiert daraus eine dreidimensionale Verzerrung:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Die Geometrieänderung in ε_{22} - und ε_{33} -Richtung wurde im Allgemeinen nicht gemessen. Die Methoden, die im Allgemeinen zu Bestimmung von Querkontraktionszahlen eingesetzt werden, haben alle so große Fehlereinflüsse, dass sie nur bedingt eingesetzt werden können [51]. Es wurde deshalb nur exemplarisch bei Raumtemperatur mit Hilfe eines Dehnmessstreifens die Querkontraktionszahl bestimmt.

3.2.2 Druckversuche

Die Druckbelastung ist entsprechend der Zugbelastung (Gleichung (3.3)) mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Belastung wird über planparallele Druckplatten in quaderförmige Proben eingeleitet. Die Längenmessung der Druckrichtung erfolgt über den Traversenweg, der um die Druckverformung der Maschine korrigiert wurde. Die Verformung der anderen beiden Raumrichtungen wurde nicht gemessen.

Durch leichte Geometrieabweichungen in der Planparallelität haben die Spannungs-Stauchungs-Kurven einen Einlaufbereich von etwa 0,1 mm. Für die einheitliche Auswertung werden die Kurven entlang der x-Achse so weit verschoben, dass die Tangente des linearen Bereichs durch den Ursprung geht (Abbildung 3.7). Die resultierende Kurve wird zur Auswertung herangezogen.

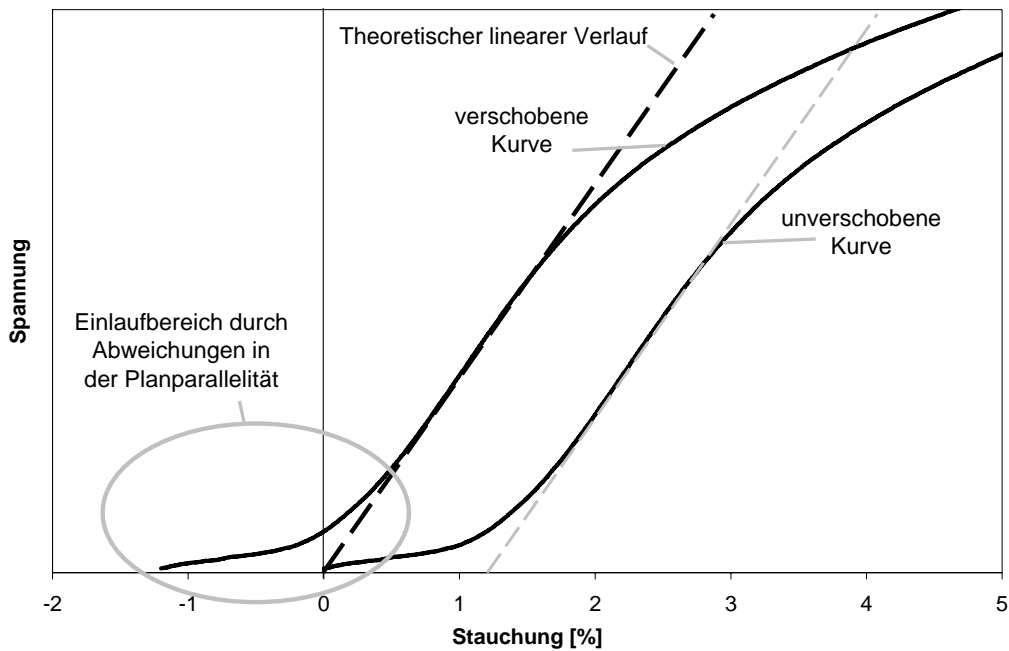


Abbildung 3.7: Schematische Auswertung des Druckversuchs

3.2.3 Scherversuche

Im Fall der einfachen Scherung wird der Körper in die ε_{12} -Richtung verformt:

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \varepsilon_{12} & 0 \\ \varepsilon_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Die Scherung wurde auf zwei unterschiedliche Arten aufgebracht, die im Folgenden näher erläutert werden.

3.2.3.1 Versuche mit kleiner Scherung

Für kleine Scherungen (bis 0,1% Scherung) werden Probekörper tordiert. Dabei werden der Verdrehwinkel und das aufgebrachte Moment gemessen und miteinander in Beziehung gesetzt [34]:

$$G = \frac{M_T L_T}{\gamma_T I_p} \quad (3.5)$$

Dabei ist M_T das Torsionsmoment, L_T die Einspannlänge, γ_T der Verdrehwinkel und I_p das geometrieabhängige polare Flächenträgheitsmoment. Bei der Belastung mit kleinen Scherungen kann von einer unbehinderten Verwölbung der Flächen entsprechend der Theorie von *Saint-Venant* [34] ausgegangen werden. Die eingespannte Länge betrug 40 mm.

3.2.3.2 Versuche mit großer Scherung

Für größere Scherungen (ab etwa 0,1% Scherung) kann die Torsion nicht mehr herangezogen werden, da die Verwölbung der Flächen nicht mehr unbehindert ist. Im tordierten Probekörper entsteht ein komplexer und inhomogener Spannungszustand. Um eine große Scherung aufzubringen, müssen deshalb andere Vorrichtungen genutzt werden. Im Folgenden werden drei Vorrichtungen vorgestellt, mit denen Schereigenschaften bestimmt werden können:

- Eine Möglichkeit ist der Schubrahmen entsprechend DIN 53399. Die Verformung im Schubrahmen kann nicht direkt über den Traversenweg gemessen werden, da die einzelnen Elemente des Schubrahmens zu viel Spiel haben. Es müssen Dehnmessstreifen aufgebracht werden, um die Verformung zu messen. Damit ist beim Schubrahmen die Verformung durch die Begrenzungen des Dehnmessstreifen [51] limitiert.
- Alternativ zum Schubrahmen wird bei *Junginger* [30] für die Scherung eine ungenormte Probenform eingesetzt (Abbildung 3.8 links). Diese Probenform basiert auf Untersuchungen von *Iosipescu* [28] an metallischen rotationssymmetrischen Proben. Da runde Proben im Bereich Kunststoffe kaum eingesetzt werden, werden in [30] Proben aus Platten entnommen, allerdings ohne die Struktureinflüsse auf die Ergebnisse zu untersuchen. Es kann darüber hinaus zu großen Kerbwirkungen kommen.
- Eine andere genormte Vorrichtung für Scherbelastungen ist ASTM D732 (siehe auch Abbildung 3.8 rechts). Sie bestimmt die so genannte Abscherfestigkeit, die ein einzelner Kennwert als Versagenkriterium des Materials darstellt. Da der Spalt zwischen den Scherebenen sehr klein ist, kann durch die dadurch entstehende mathematische Polstelle keine korrespondierende Scherung berechnet werden. Damit kann keine Kraft-Scherungsbeziehung mit dieser Prüfvorrichtung hergestellt werden.

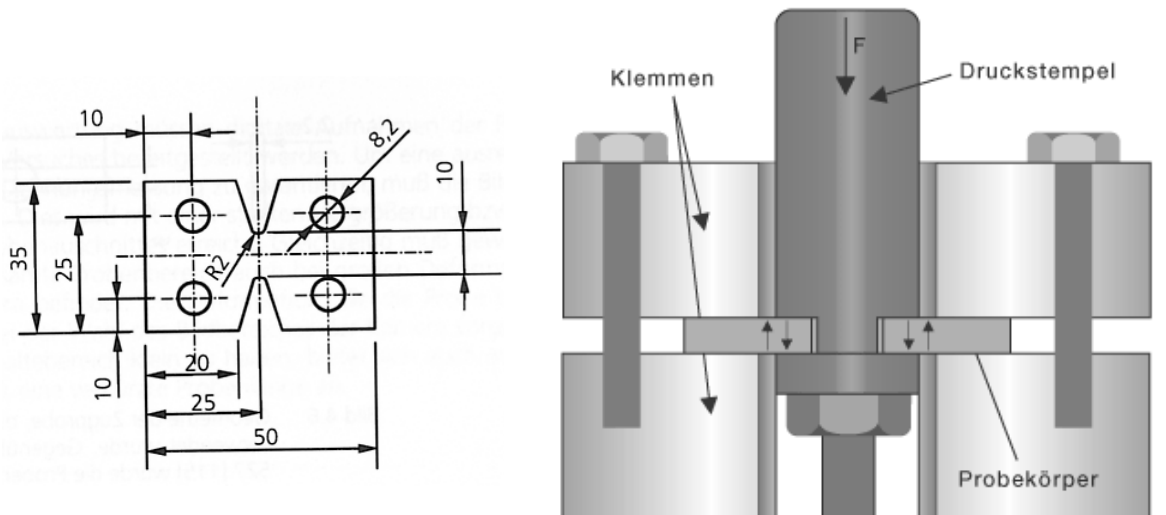


Abbildung 3.8: Probekörper nach [30] (links) und Schervorrichtung [8] nach ASTM D732 (rechts)

In Anlehnung an die Idee der einfachen Scherung [49] wurde eine Vorrichtung konzipiert, um diese am mittleren parallelen Bereich des Zugstabs (vergleiche Abbildung 3.2) durchführen zu können. Diese neue Schervorrichtung ist mit eingebauter Probe in Abbildung 3.9 dargestellt. Links ist die für die Prüfung verwendete Vorrichtung dargestellt, rechts ist sie teilweise demontiert, um die Funktionsweise zu visualisieren. Die Scherebenen L_S sind 2 mm voneinander entfernt. In beiden Teilen der Vorrichtung wird die Probe fixiert, so dass die gesamte Bewegung nur zwischen den Scherebenen stattfinden kann. Die gesamte Vorrichtung wird zwischen zwei Druckplatten gestellt und durch deren Zusammenfahren wird bei einem vorgegebenen Weg die Gegenkraft gemessen. Ein Einlaufbereich ähnlich dem der Druckproben (3.2.2) stellt sich auch bei diesem Versuchsaufbau ein.

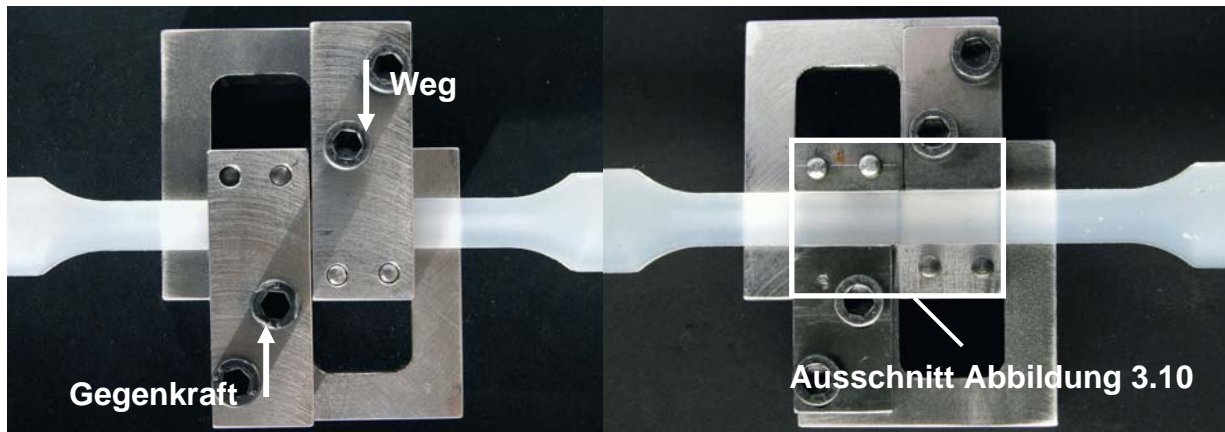


Abbildung 3.9: Schervorrichtung geschlossen (links) und geöffnet (rechts)

Aufgrund den freien Flächen oben und unten (siehe auch Abbildung 3.10) kann die Tangentialspannung, die für einfache Scherung notwendig ist, nicht aufgebracht werden [49], so dass hier eine gekrümmte Verformung stattfindet. In einiger Entfernung vom Rand stellt sich die einfache Scherung allerdings ein, so dass ein langer und dünner Quader als Prüfkörper zweckmäßig ist [49]. Um sicherzustellen, dass die Verformung der einfachen Scherung entspricht, wird nur der zentrale Bereich der Scherzone ausgewertet. Die Scherung ε_{12} wird durch die halbe Winkeländerung γ_s aus dem Verschiebeweg s_s berechnet [23]:

$$\varepsilon_{12} = 0,5 \cdot \arctan \gamma_s = 0,5 \cdot \arctan\left(\frac{s_s}{L_s}\right) \quad (3.6)$$

Abbildung 3.10 zeigt links einen Ausschnitt des zentralen Bereichs von Abbildung 3.9 und rechts die Verformungsgrößen beispielhaft an einer plastisch verformten Probe.



Abbildung 3.10: Verformung der Probe durch Verschiebung der Scherebenen

Die Bestimmung der korrespondierenden Spannung in den Scherebenen ist sehr schwierig, da diese durch die Verwölbung der freien Flächen (Abbildung 3.10) nicht homogen entlang der Scherfläche verteilt ist [28]. Die gemessene Kraft ist niedriger, als bei einer homogenen Verteilung anzunehmen wäre. Da aber die Versuche bei größeren Scherungen nur der Untersuchung der Nichtlinearität dienen, ist der absolute Betrag der Spannung weniger signifikant und kann aus den Ergebnissen der kleineren Scherungen erschlossen werden. Um die Versuchsergebnisse unverfälscht wiederzugeben, wird in dieser Arbeit nur die Kraft-Scherungs-Beziehung für die größeren Scherungen dargestellt.

3.2.4 Transiente Versuche

Bei der transienten Belastung wird der jeweilige Probekörper mit konstanter Verzerrungsrate belastet. Zur Bestimmung des Moduls wird im Bereich der linearen Viskoelastizität die lokale Ableitung der Spannung nach der Verzerrung gebildet. Dieser Modul entspricht dem Referenzmodul (vergleiche Gleichung (2.44)):

$$R_R = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (3.7)$$

Der Modul besitzt eine Abhängigkeit von der Verzerrungsrate.

3.2.5 Relaxationsversuche

Für die Relaxationsversuche wird eine vorgegebene Verzerrung mit konstanter Verzerrungsgeschwindigkeit angefahren. Dann wird die Verzerrung eine bestimmte Zeit gehalten und der Relaxationsmodul $R(t)$ bestimmt [23]:

$$R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad (3.8)$$

3.2.6 Zyklische Versuche

Bei zyklischen Versuchen wird eine periodische Verzerrung mit der Kreisfrequenz ω auf eine Probe vorgegeben. Die resultierende Spannung wird gemessen. Das System braucht etwa drei Zyklen zum Einschwingen, bis es sich gleichförmig verhält. Der komplexe Modul R^* , der sich aus dem Realteil, dem Speichermodul R' , und dem Imaginärteil, dem Verlustmodul R'' , zusammensetzt, ergibt sich aus dem Quotienten aus der komplex geschriebenen Spannung σ^* und der ebenfalls komplex geschriebenen Verzerrung ε^* :

$$R^* = R' + iR'' = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \quad (3.9)$$

4 Anpassung des linearen viskoelastischen Verhaltens

Im Folgenden werden die Parameteranpassungen der Relaxationsspektren des verallgemeinerten *Maxwell*modells (Abschnitt 2.1.3.1) und des fraktionalen *Maxwell*modells (Abschnitt 2.1.3.2) miteinander verglichen. Die komplexen Schubmoduln lassen sich aus den Spektren in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω entsprechend Gleichung (2.29) und Gleichung (2.31) ableiten.

Verallgemeinertes *Maxwell*modell [23]:

$$G^* = \sum_{k=1}^n \frac{R_k \lambda_k \omega i}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \quad (4.1)$$

Speicher- und Verlustmoduln:

$$G' = \sum_{k=1}^n \frac{R_k \lambda_k^2 \omega^2}{1 + \lambda_k^2 \omega^2}, \quad G'' = \sum_{k=1}^n \frac{R_k \lambda_k \omega}{1 + \lambda_k^2 \omega^2} \quad (4.2)$$

Fraktionales *Maxwell*modell [54]:

$$G^* = \frac{R_1 (\phi_1 \omega i)^{\alpha_1}}{R_1 + (\phi_1 \omega i)^{\alpha_1}} \quad (4.3)$$

Speichermodul:

$$G' = \frac{R_1^2 (\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right) + R_1 (\phi_1 \omega)^{2\alpha_1}}{\left(R_1 + (\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right)\right)^2 + \left((\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \sin\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right)\right)^2} \quad (4.4)$$

Verlustmodul:

$$G'' = \frac{R_1^2 (\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \sin\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right)}{\left(R_1 + (\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \cos\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right)\right)^2 + \left((\phi_1 \omega)^{\alpha_1} \sin\left(\frac{\pi}{2} \alpha_1\right)\right)^2} \quad (4.5)$$

Im Grenzfall $\alpha_l=1$ und $n=1$ geht mit $\lambda_k=\phi_k/R_k$ (4.3) in (4.1) über. In Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 sind der Speicher- und Verlustmodul unter Variation von α_l dargestellt. Man erkennt, dass dieser Parameter im Wesentlichen die Steigung der Flanken von Speicher- und Verlustmodul beeinflusst: Je kleiner α_l wird, desto flacher wird der Verlauf der Moduln.

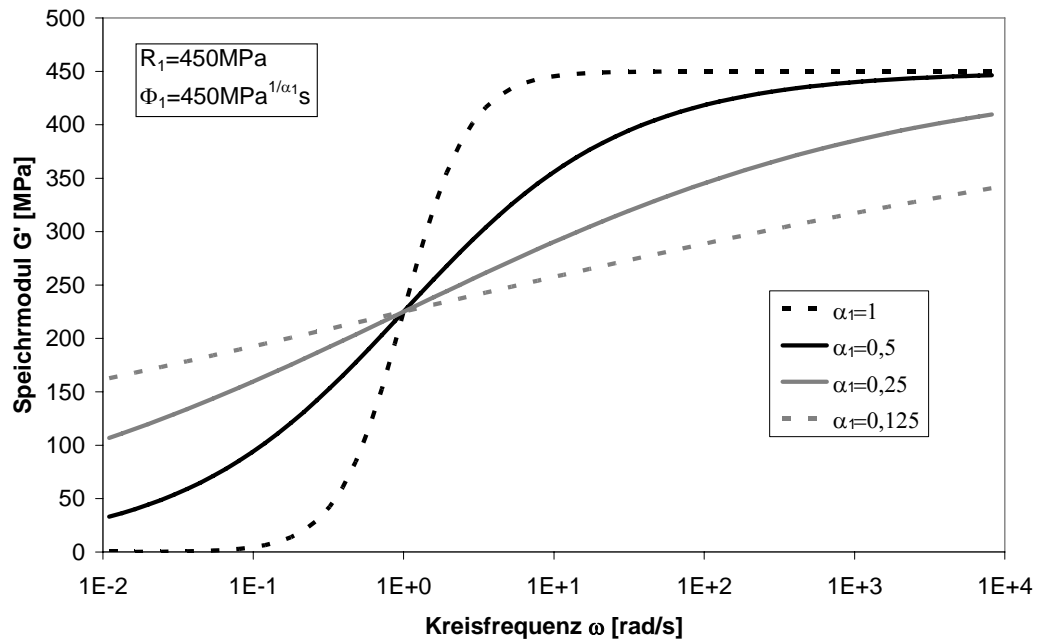


Abbildung 4.1: Speichermoduln G' bei unterschiedlichen α_l -Werten des fraktionalen *Maxwell*modells

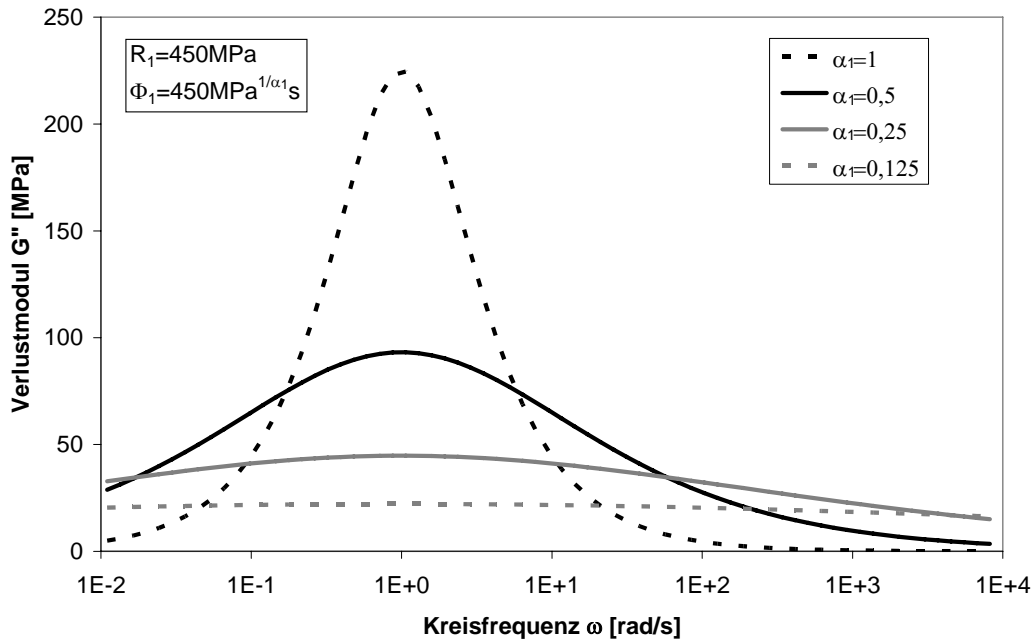


Abbildung 4.2: Verlustmoduln G'' bei unterschiedlichen α_1 -Werten des fraktionalen *Maxwell*modells

Eine Messreihe bei einer Temperatur ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) (Abbildung 4.3) zeigt einen relativ flachen Verlauf. Sie kann deshalb besser durch das fraktionale Modell (3 Parameter: R_1 , α_1 , ϕ_1) als durch zwei *Maxwellelemente* (4 Parameter: R_1 , λ_1 , R_2 , λ_2) angepasst werden (Tabelle 4.1).

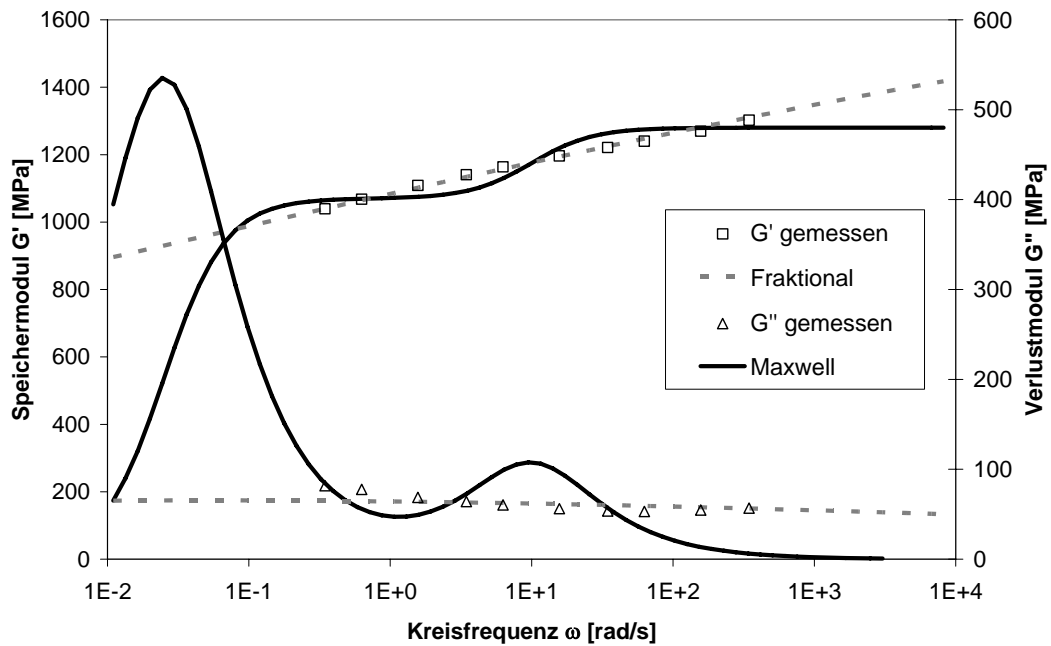


Abbildung 4.3: Anpassung der Speichermoduln G' und Verlustmoduln G'' bei 0°C

Tabelle 4.1: Anpassungsparameter für Abbildung 4.3

Modell	Verallgemeinerter <i>Maxwell</i>	Fraktionaler <i>Maxwell</i>
Parameter	$R_1 = 1070 \text{ MPa}$ $\lambda_1 = 40 \text{ s}$ $R_2 = 210 \text{ MPa}$ $\lambda_2 = 0,1 \text{ s}$	$R_1 = 1910 \text{ MPa}$ $\alpha_1 = 0,087$ $\Phi_1 = 2500 \text{ MPa}^{1/\alpha_1} \text{ s}$
Fehlerquadrat ($G' + G''$)	18170 MPa^2	1020 MPa^2

Der Nachteil des verallgemeinerten *Maxwell*modells liegt demnach in der Abbildungsgüte von Speicher- und Verlustmodul. Ein *Maxwellelement* hat nur etwa im Bereich einer Zeiteinde eine gute Vorhersagequalität [55].

Das verallgemeinerte *Maxwell*modell ist standardmäßig in viele FEM-Programme implementiert [1, 3, 4, 6]. Für das fraktionale *Maxwell*modell gilt dies nicht, da die numerische Umsetzung deutlich komplexer als die des verallgemeinerten *Maxwell*modells gestaltet werden muss [54].

Im Folgenden werden die Vorteile des verallgemeinerten Maxwellmodells und des fraktionalen Maxwellmodells zusammengeführt. Es wird ein Modell entwickelt, das einen Zwischenstatus zwischen diesen beiden Modellen besitzt. Das Relaxationsspektrum dieses Modells wird halbkontinuierlich genannt.

4.1 Erstellen eines halbkontinuierlichen Relaxationsspektrums

Für die Konstruktion eines halbkontinuierlichen Relaxationsspektrums wird zunächst ein kontinuierliches Spektrum herangezogen. Dafür wird das Spektrum des fraktionales *Maxwell*modells nach Gleichung (2.31) aufgrund der folgenden Eigenschaften vereinfacht:

$$\begin{aligned} \lambda \gg \phi_1 &\Rightarrow \left(\frac{\lambda}{\phi_1}\right)^{2\alpha_1} \gg (2\cos(\pi\alpha_1))\left(\frac{\lambda}{\phi_1}\right)^{\alpha_1} \\ \lambda \ll \phi_1 &\Rightarrow 1 \gg (2\cos(\pi\alpha_1))\left(\frac{\lambda}{\phi_1}\right)^{\alpha_1} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Für hohe und niedrige Frequenzen hat der mittlere Term also wenig Gewicht und wird deshalb zur Vereinfachung aus dem Nenner von Gleichung (2.31) gestrichen. Gleichung (2.31) wird damit zu:

$$H(\lambda) = F_1 \frac{(j_1\lambda)^{\alpha_1}}{1 + (j_1\lambda)^{2\alpha_1}} \quad (4.7)$$

$$\text{mit } F_1 = \frac{R_1}{\pi} \sin(\pi\alpha_1) \quad \text{und} \quad j_1 = \frac{1}{\phi_1} \quad (4.8)$$

Vergleicht man die Relaxationsspektren von Gleichung (2.31) und Gleichung (4.7) bei gleichen Parametern (fraktionales *Maxwell*modell und vereinfachtes fraktionales *Maxwell*modell 1 in Tabelle 4.2), weichen diese im Bereich um $\lambda = \phi_1$ voneinander ab. Diese Abweichung kann durch Anpassung der Parameter R_1 und α_1 behoben werden (vereinfachtes fraktionales *Maxwell*modell 2 in Tabelle 4.2). Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft die drei in Tabelle 4.2 dargestellten Spektren.

Tabelle 4.2: Parameteranpassung für das vereinfachte fraktionale *Maxwell*modell

	R_1 [MPa]	α_1 [-]	ϕ_1 [s]
Fraktionaler <i>Maxwell</i>	450	0,15	1
Vereinfachter fraktionaler <i>Maxwell</i> 1	450	0,15	1
Vereinfachter fraktionaler <i>Maxwell</i> 2	300	0,1	1

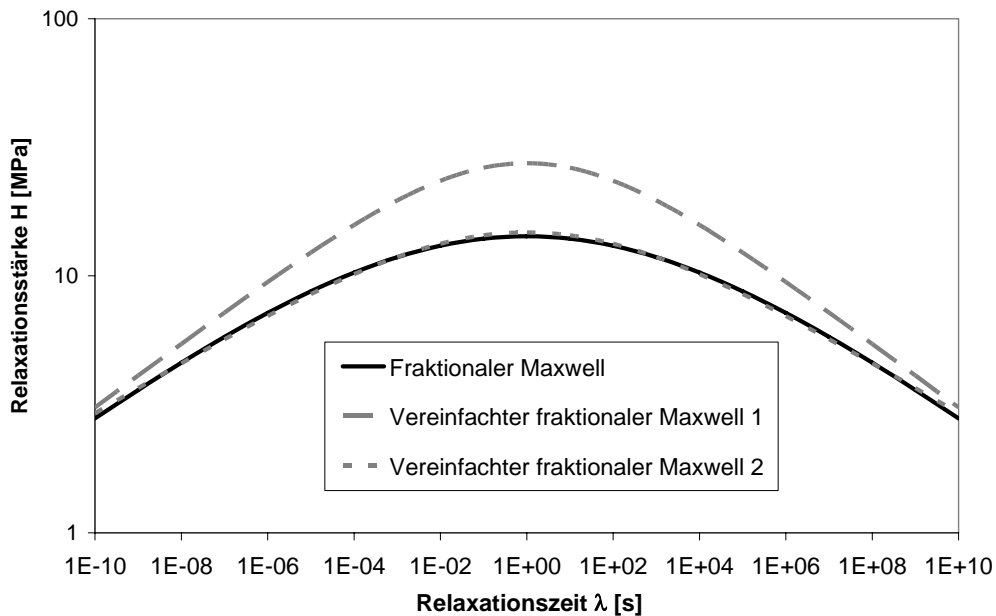


Abbildung 4.4: Vergleich verschiedener Relaxationsspektren H mit den Parametern aus Tabelle 4.2

Um das Modell in der FEM umsetzen zu können, muss das Relaxationsspektrum des fraktionalen *Maxwell*modells diskretisiert werden. Dafür wird die Methode von *Baumgärtel* und *Winter* [11] benutzt. Dafür wird zunächst das Relaxationsspektrum in seiner logarithmischen Darstellung in eine Säulendarstellung überführt (Abbildung 4.5). Jede Säule hat die Breite $\ln a$, d. h. die Relaxationsstärken ξ_k werden im äquidistanten multiplikativen Abstand von a bei den Stützrelaxationszeiten λ_k gesetzt. Dabei wird λ_0 als kleinste verwendete Relaxationszeit gesetzt:

$$R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-\frac{t}{\lambda}} d \ln \lambda \approx \sum_{k=1}^n \xi_k e^{-\frac{t}{\lambda_0 a^k}} \ln a \quad (4.9)$$

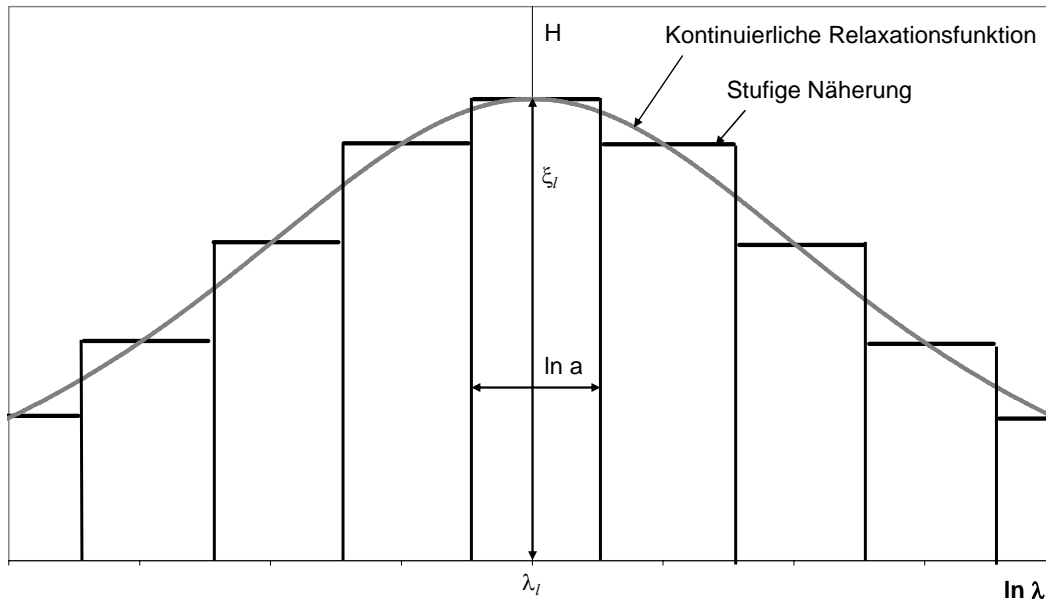


Abbildung 4.5: Konstruktion eines diskreten aus einem kontinuierlichen Spektrum

Die entsprechende Relaxationsstärke ergibt sich als Produkt aus dem Wert des Relaxationsspektrums an dieser Stelle mit $\ln a$. Für halbkontinuierliche Spektren wird (4.9) und (2.29) mit einer beliebigen kontinuierlichen Beschreibung von $H(\lambda)$, wie z. B. (4.7), verbunden:

$$\xi_1 = F_1 \frac{(j_1 \lambda)^{\alpha_1}}{1 + (j_1 \lambda)^{2\alpha_1}} \quad (4.10)$$

$$H(\lambda) = \sum_{k=1}^n F_1 \frac{(j_1 \lambda)^{\alpha_1}}{1 + (j_1 \lambda)^{2\alpha_1}} \ln a \delta\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0 a^k}\right) \quad (4.11)$$

Je nach Problemstellung kann im Anwendungsfall der multiplikative Abstand a und damit die Prognosegüte gewählt werden. Beispielhaft wird in Abbildung 4.6 der Verlustmodul G'' des fiktiven vereinfachten fraktionalen *Maxwell*modells 2 aus Tabelle 4.2 mit den Abständen $a_1=40$, $a_2=10$ und $a_3=e=2,7$ dargestellt. Mit steigendem Abstand a wird beim Verlustmodul

die beschriebene Charakteristik der einzelnen Maxwellelemente sichtbar. Allerdings steigt die Anzahl der notwendigen Stützstellen mit fallendem Abstand. Während bei $a=40$ 7 Stützstellen über den Frequenzbereich von 10 Dekaden benötigt werden, braucht man bei $a=2,7$ 26 Stützstellen über den gleichen Frequenzbereich. In allen folgenden Ausführungen wird die Eulerzahl e als Abstand für die halbkontinuierlichen Spektren gewählt.

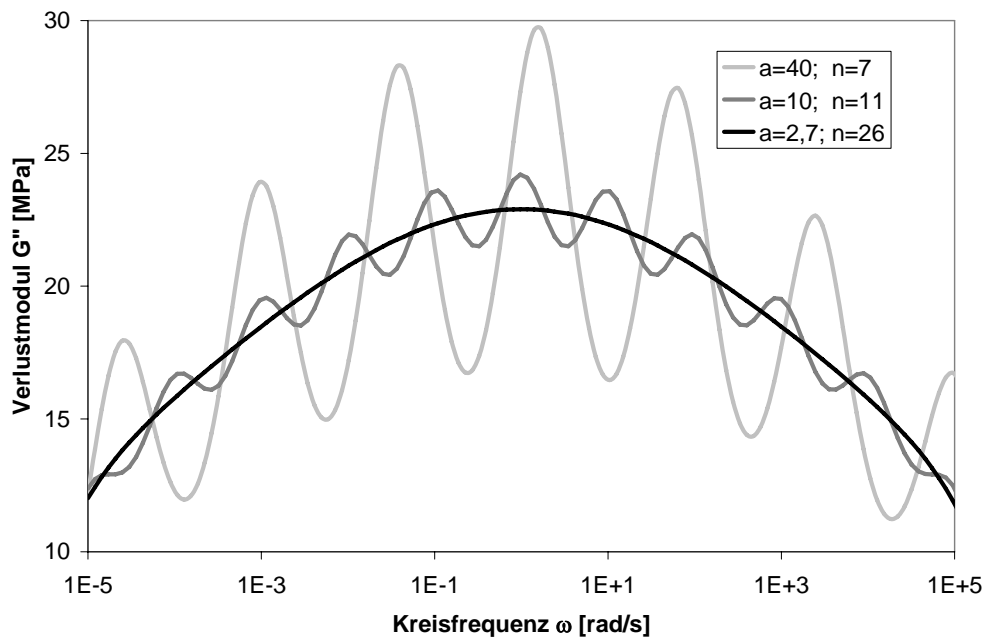


Abbildung 4.6: Verlustmodul G'' in Abhängigkeit des Abstands a und der Kreisfrequenz ω

Für das halbkontinuierliche Modell ergibt sich für die Relaxationsfunktion $R(t)$ und den komplexen Modul R^* :

$$R(t) = \sum_{k=1}^n \frac{F_1(j_1 \lambda_0 e^{-k})^{\alpha_1}}{1 + (j_1 \lambda_0 e^{-k})^{2\alpha_1}} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_0 e^k}} \quad (4.12)$$

$$R^* = \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_0 e^k \omega i}{1 + \lambda_0 e^k \omega i} \frac{F_1(j_1 \lambda_0 e^k)^{\alpha_1}}{1 + (j_1 \lambda_0 e^k)^{2\alpha_1}} \quad (4.13)$$

In Gleichung (4.11) bis (4.13) müssen sowohl die untere Zeitgrenze λ_0 als auch die Anzahl der Stützstellen n groß genug gewählt werden, um den gewünschten Zeitbereich abzubilden. Dies sind reine Hilfsparameter, deren Anzahl allein durch den Rechenaufwand begrenzt wird.

Ein halbkontinuierliches Relaxationsspektrum entspricht als mechanisches Analogiemodell einem verallgemeinerten *Maxwell*modell, bei dem die Federkennwerte in einem festen funktionalen Zusammenhang und die Relaxationszeiten in einem festen Abstand zueinander stehen. In der Analogie kann dies durch Querverbindungen zwischen den *Maxwell*federn verdeutlicht werden (Abbildung 4.7).

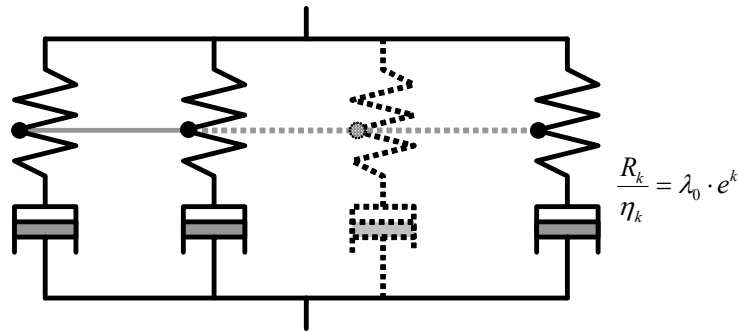


Abbildung 4.7: Schaltbild des halbkontinuierlichen Modells

4.1.1 Überprüfung der Kongruenz von verschiedenen Belastungsfällen

Um zu überprüfen, ob die Modellierung des Relaxationsverhaltens mit dem halbkontinuierlichen Relaxationsspektrum für mehrere Belastungsarten gilt, werden Experimente mit verschiedenen Belastungsarten bei 0°C und 0,1% Scherung miteinander verglichen.

4.1.1.1 Bestimmen des Relaxationsspektrums aus zyklischer Belastung

Der gemessene komplexe Modul benötigt das Verschalten von vier Relaxationsspektren nach Gleichung (4.11) für ein halbkontinuierliches Spektrum:

$$H(\lambda) = \sum_{l=1}^n \left(\sum_{k=1}^m F_k \frac{(j_k \lambda)^{\alpha_k}}{1 + (j_k \lambda)^{2\alpha_k}} \right) \delta \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0 e^l} \right) \quad (4.14)$$

Die Parameter $\lambda_0 = 4,5 \cdot 10^{-7} s$ und $n = 50$ werden so gesetzt, dass sie zu einer guten Abbildungsgüte der anzupassenden Versuche führt. Mit $m = 4$ ergeben sich zwölf Modellparameter (F_1 bis F_4 , j_1 bis j_4 , α_1 bis α_4). Mit diesen Parametern wird sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' gut abgebildet (Abbildung 4.8). Als weitere Bedingung müssen die Ergebnisse des Relaxationsversuchs ebenfalls angepasst werden. Der Zeitbereich dieses Versuchs

überschreitet den der schwingenden Versuche um etwa zwei Zehnerpotenzen. Es konnte eine gute Anpassung des halbkontinuierlichen Modells an das Relaxationsmodul (Abbildung 4.9) erzielt werden. Dieses Modell bildet ebenfalls die Grundlage für die temperaturabhängige Anpassung in Kapitel 4.2. Die Anpassung erfolgt dabei als komplexes Optimierungsproblem, welches in Kapitel 4.2 genauer erklärt wird.

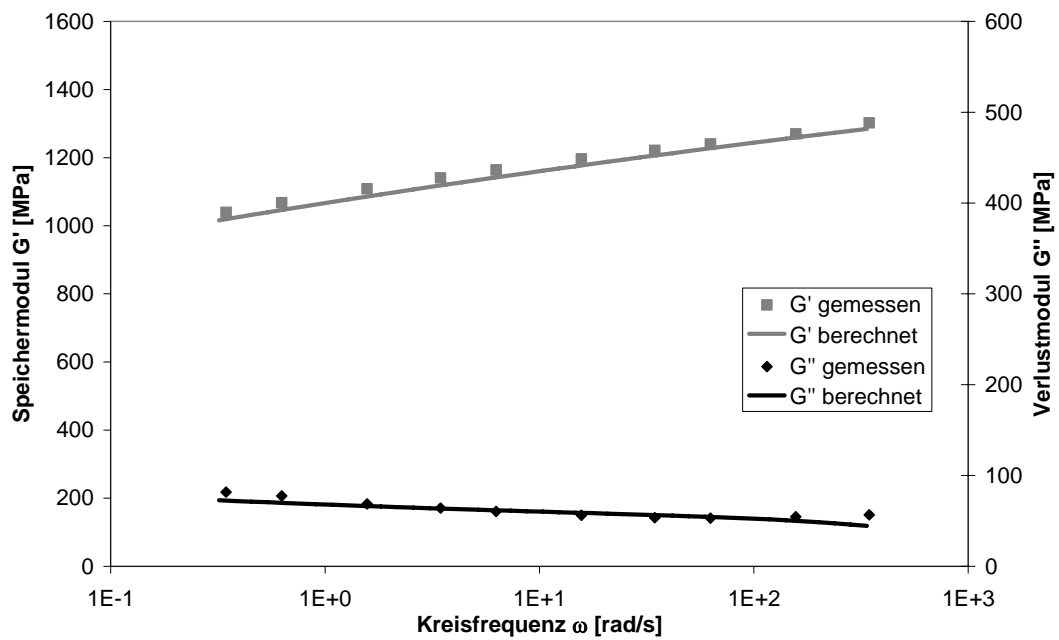


Abbildung 4.8: Vergleich der gemessenen mit den berechneten Speichermoduln G' und Verlustmoduln G''

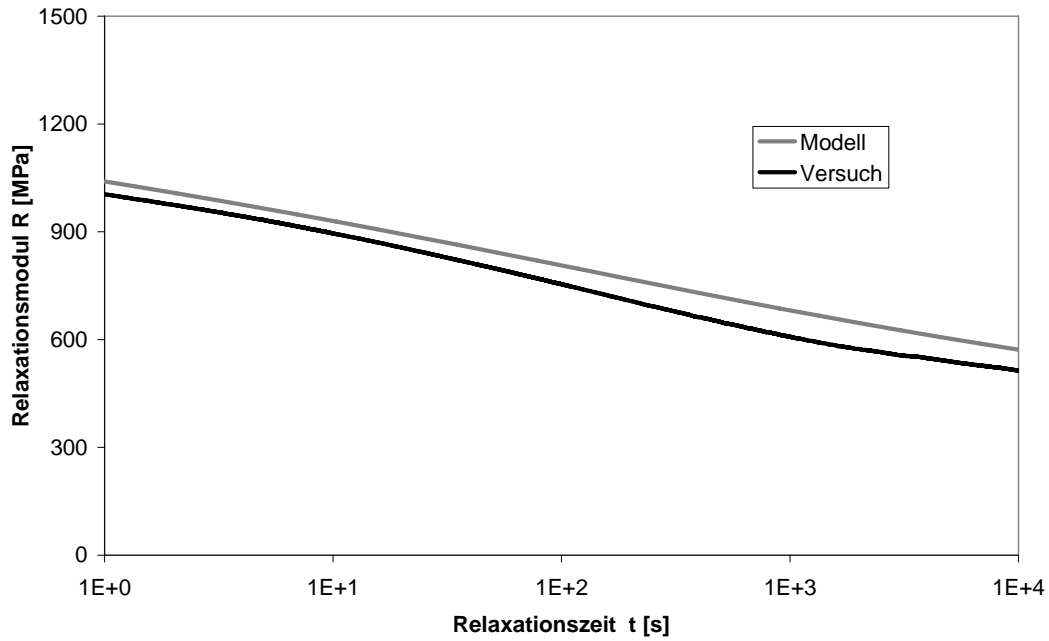


Abbildung 4.9: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Relaxationsmodul $R(t)$

Das aus der Anpassung resultierende halbkontinuierliche Relaxationsspektrum ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es sind drei Maxima sichtbar. Außerdem sind die einzelnen Teilspektren dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Relaxationsstärken zur Variablen k erfolgt vom größten j_k -Wert ($k=1$) zum kleinsten j_k -Wert ($k=4$).

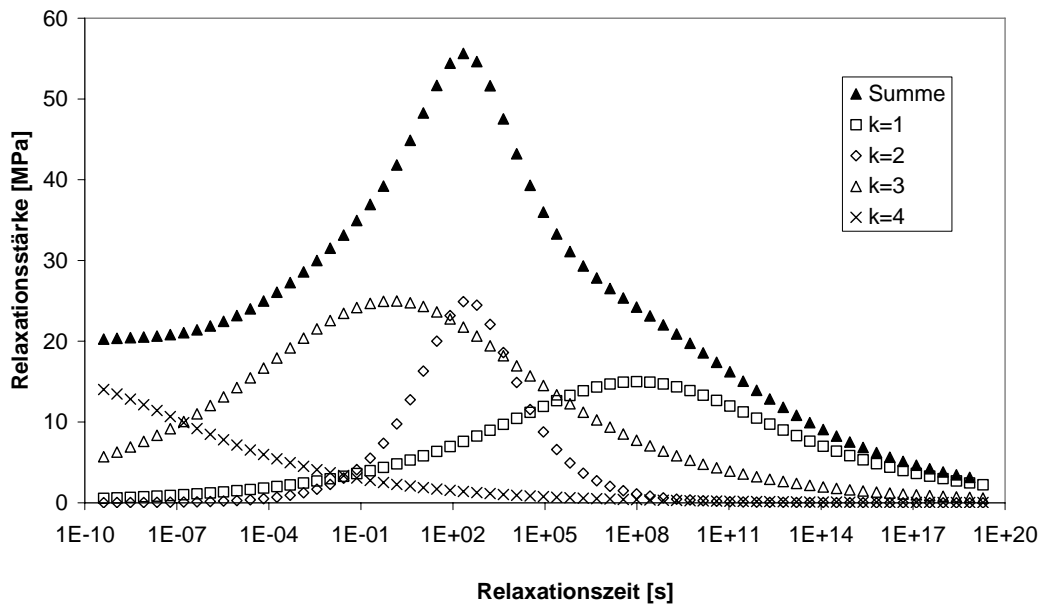


Abbildung 4.10: Angepasstes Relaxationsspektrum

4.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Jones [29] schlägt als Methode zur Identifikation des thermorheologischen Verhaltens den *wicket plot* vor. Dabei wird der Verlustmodul G'' über dem Speichermodul G' für alle Temperaturen aufgetragen. Folgen alle Datenpunkte einem eindeutigen Verlauf, kann man von einem thermorheologisch einfachen Verhalten sprechen [29]. Eine ähnliche Darstellungsweise ist die *Cole-Cole*-Abbildung [61].

In Abbildung 4.11 ist der *wicket plot* für den Werkstoff iPP dargestellt.

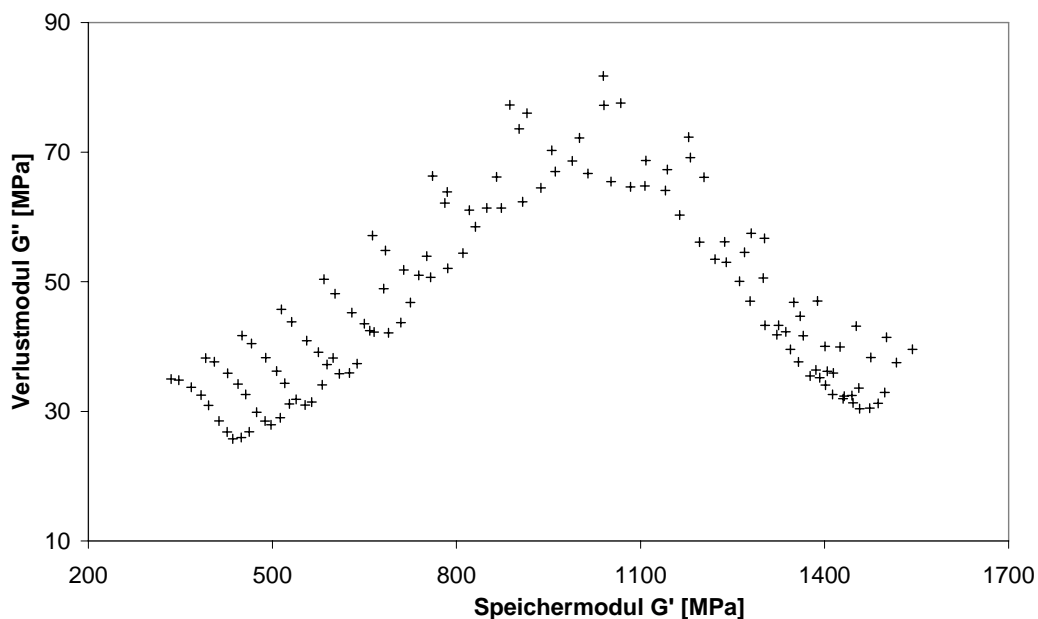


Abbildung 4.11: *Wicket plot* für iPP

Es gibt keinen eindeutigen Verlauf, allerdings bewegen sich alle Messpunkte in einem Band. Daraus lässt sich ableiten, dass man in gewissen Zeit- oder Temperaturbereichen das iPP als thermorheologisch einfach bezeichnen kann. In diesen Bereichen ist die Gleichung (2.35) anwendbar. Außerhalb ist sie nicht mehr gültig. Um die Grenze der Anwendbarkeit des thermorheologisch einfachen Verhaltens von iPP zu identifizieren, werden im Folgenden die einfache und komplexe Modellierung der Temperaturabhängigkeit miteinander verglichen.

4.2.1 Anpassung des thermorheologisch einfachen Modells

Für das vorliegende Material kann am Glasübergang weder die *Arrhenius*- noch die *WLF*-Gleichung für eine hinreichend gute Anpassung genutzt werden [37, 63]. Deshalb wurde in einem empirischen Ansatz eine andere Beschreibungsmöglichkeit erarbeitet [63]. Diese nutzt die *Van't Hoff'sche* Gleichung [59], die auch Grundlage der *Arrhenius*-Gleichung (2.37) ist:

$$\frac{d(\ln t)}{dT} = -\frac{E_H}{RT^2} \quad (4.15)$$

Gleichung (4.15) wird empirisch erweitert:

$$\frac{d(\ln t)}{dT} = \frac{B}{1 + C(T - T_m)^2} \quad (4.16)$$

C und T_m sind materialabhängige Parameter. Integriert ergibt sich [63]:

$$\ln a_T = \int_{T_0}^T \frac{B}{(1 + C(T - T_m)^2)} dT = \frac{B}{\sqrt{C}} \left[\arctan(\sqrt{C}(T - T_m)) - \arctan(\sqrt{C}(T_0 - T_m)) \right] \quad (4.17)$$

Zur Bestimmung der a_T -Faktoren aus den gemessenen Speichermoduln wird das Programm Orchestrator 6.5.7 der Firma Rheometric Scientific benutzt. Um eine Übereinstimmung der Daten zu erhalten, werden sie entlang der Zeitachse verschoben, bis die Abweichung der Fehlerquadrate zwischen den isothermen Messreihen minimiert sind. In Abbildung 4.12 sind die angepassten Verschiebefaktoren dargestellt. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung von Gleichung (4.17) mit den gemessenen Daten.

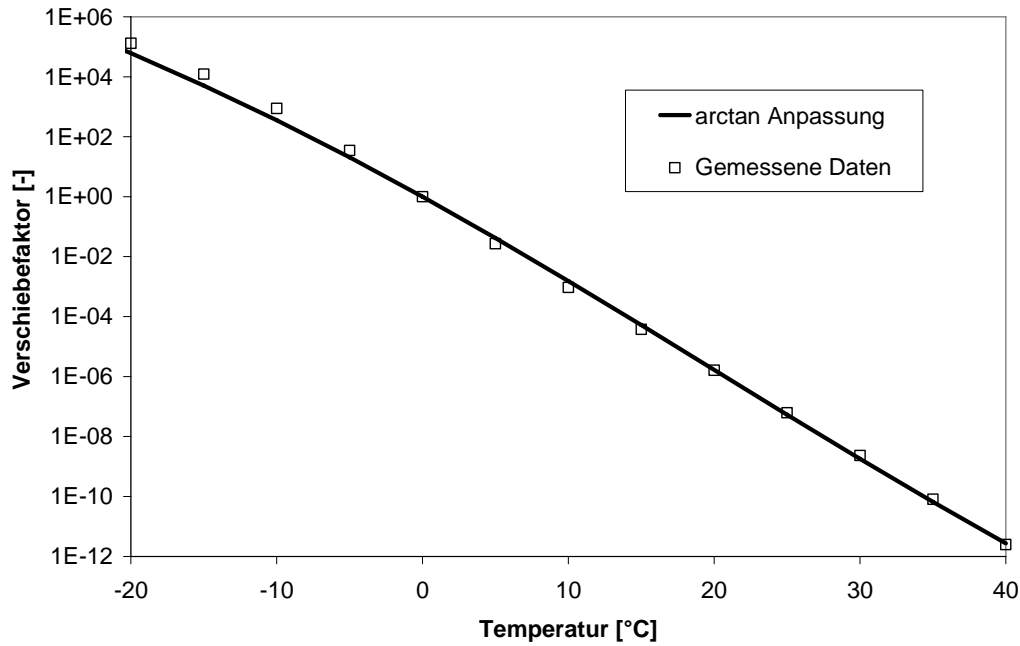


Abbildung 4.12: Anpassung der a_T -Faktoren mit Gleichung (4.17)

4.2.2 Anpassung des halbkontinuierlichen Spektrums

Nach der Anpassung der Verschiebefaktoren kann entsprechend Gleichung (2.35) das viskoelastische Verhalten formuliert werden. Das Relaxationsspektrum H wird analog zu Abschnitt 4.1 mit t_{red} statt t bestimmt. Die Parameter $n=100$ und $\lambda_0=5 \cdot 10^{26}$ wurden bei der Referenztemperatur von $T_0=0^\circ\text{C}$ festgelegt. Die Anpassung der zuvor genannten zwölf Modellparameter erfolgt, indem zunächst die temperaturverschobenen Werte von $G''/2$ über $1/\omega_{red}$ aufgetragen werden. Alle Startwerte für F_k und α_k sind gleich, j_k , α_k und F_k werden so gesetzt, dass sie ungefähr dem Verlauf von $G''/2$ über $1/\omega_{red}$ folgen (Abbildung 4.13).

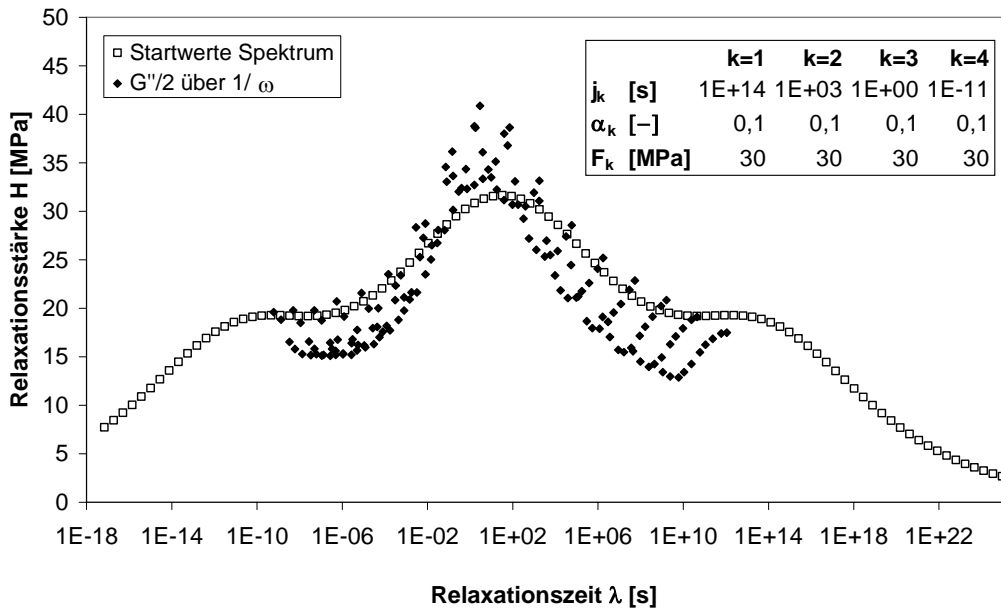


Abbildung 4.13: Startwerte für die Anpassung des Relaxationsspektrums

Durch kleine Veränderung des Spektrums bei $k=3$ ($F_3=50$ MPa, $\alpha_3=0,15$) können die gemessenen Speicher- und Verlustmoduln (Abbildung 4.14) sowie die Kurzzeitrelaxationsversuche (Abbildung 4.15) gut angepasst werden.

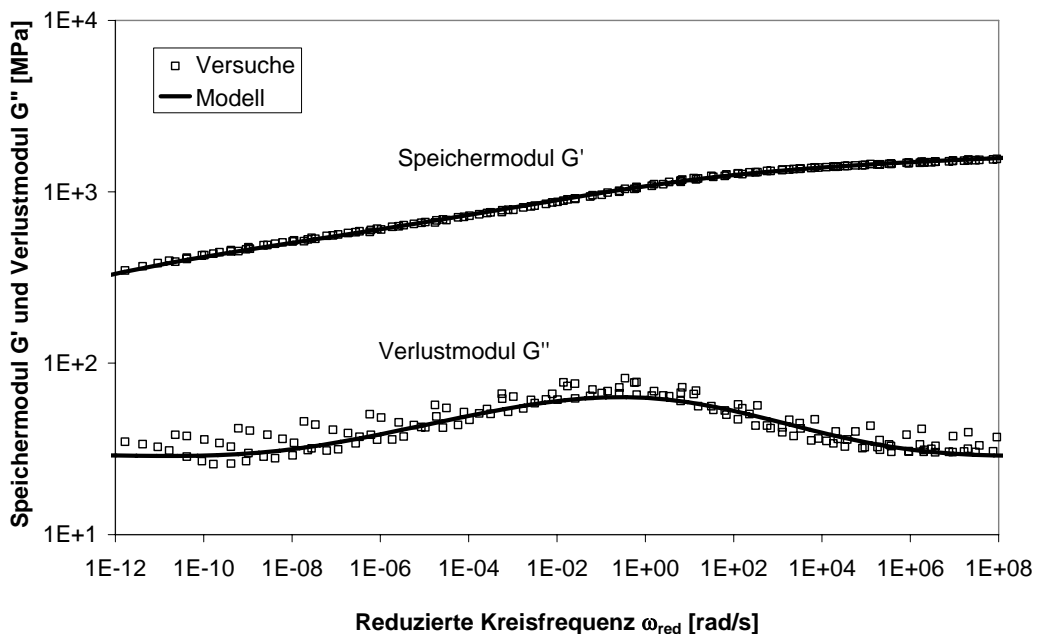


Abbildung 4.14: Beschreibung der Speicher- und Verlustmoduln

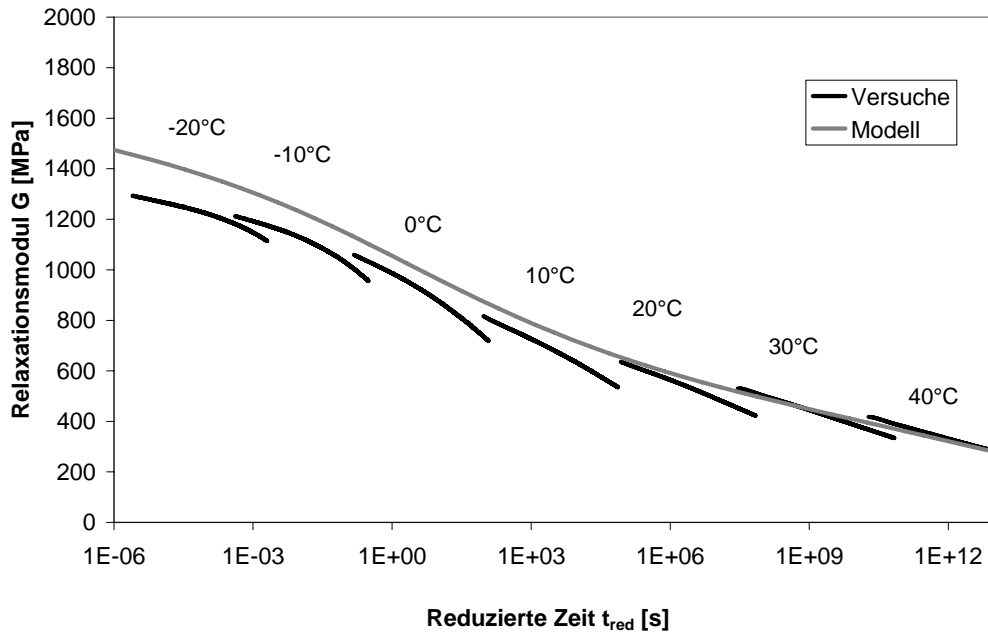


Abbildung 4.15: Beschreibung von $G(t_{red})$ für kurze Zeiten

Es werden die Vorzüge des halbkontinuierlichen Modells (Gleichung (4.14)) zur viskoelastischen Beschreibung des Werkstoffs iPP durch 12 Parameter deutlich. Bei einer Beschreibung durch das verallgemeinerte *Maxwell*modell (Gleichung (2.29)) wären demgegenüber für die *Maxwellelemente* 100 unabhängige Relaxationsstärken notwendig.

Die gemessenen Relaxationsmoduln der Langzeitrelaxationsversuche (vergleiche Tabelle 3.6) liegen bei längeren Zeiten unterhalb des thermorheologisch einfachen Modells (Abbildung 4.16) ab: Dies bedeutet, dass die thermorheologisch einfache Anpassung bei diesem Material nicht für Langzeitversuche benutzt werden kann.

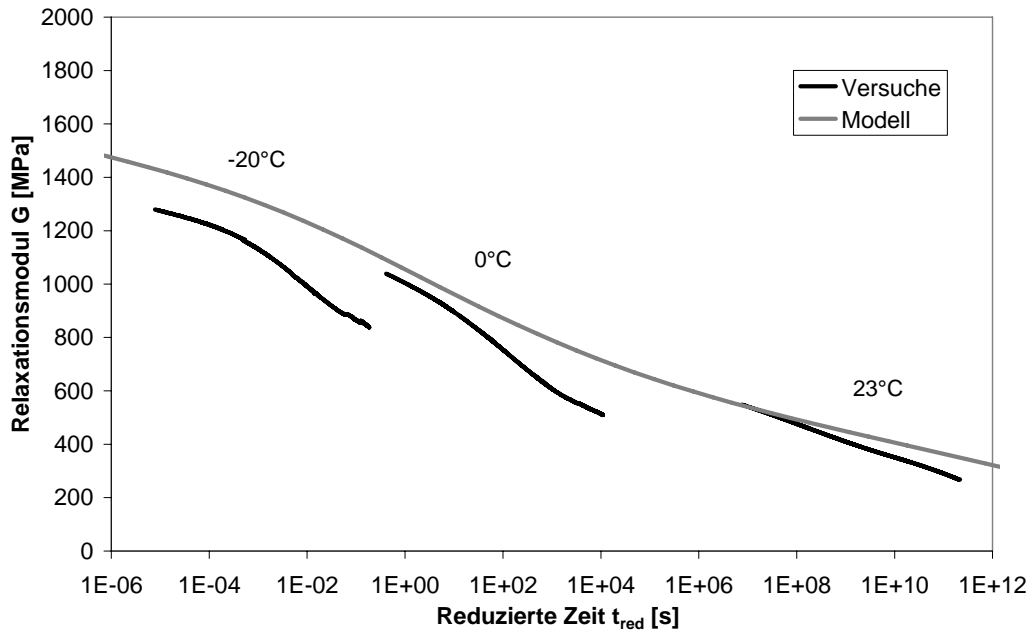


Abbildung 4.16: Beschreibung von $G(t)$ für längere Zeiten

4.2.3 Anpassung des thermorheologisch komplexen Modells

Um auch für längere Zeiten eine gute Anpassung des Modells an die Relaxationsmoduln zu erhalten, wird in dieser Arbeit eine thermorheologisch komplexe Modellierung vorgeschlagen: Jedes fraktionalisierte *Maxwellelement* wird einzeln als thermorheologisch einfach angenommen. Man kann in Anlehnung an (4.12) und (2.35) formulieren:

$$\sigma = \sum_{k=1}^n \int_{-\infty}^{t_{red}} R_k(t_{red,k} - t_{red,k}') \frac{d\varepsilon}{dt_{red,k}'} dt_{red,k}' \quad (4.18)$$

Dabei ist $t_{red,k}$ die jeweilig reduzierte Zeit:

$$t_{red,k} = \int_{-\infty}^t \frac{1}{a_{Tk}(T)} dt' \quad (4.19)$$

Die Anpassung von R_k und a_{Tk} an die Versuchsergebnisse erfolgt durch folgende Schritte:

- Die Startwerte der Spektren R_k lehnen sich an die Spektren des thermorheologisch einfachen Modells an.
- Allein durch die unterschiedlichen Faktoren a_{Tk} werden die Relaxationsmoduln bei verschiedenen Temperaturen (-20 °C, -10 °C, 0 °C, 10 °C, 23 °C und 40 °C) angepasst.

In Tabelle 4.3 ist eine in sich konsistente Lösung dargestellt, die aus dem oben geschilderten Vorgehen resultiert.

Tabelle 4.3: Parameteranpassung für das vereinfachte fraktionale *Maxwell*modell

	k=1	k=2	k=3	k=4
F_k [MPa]	30	50	50	30
α_k [-]	0,1	0,3	0,1	0,1
j_k (-20 °C) [s]	1·10 ⁺¹⁰	3·10 ⁺⁴	1·10 ⁺³	1·10 ⁻⁷
j_k (-10 °C) [s]	1·10 ⁺⁹	3·10 ⁺³	32	1·10 ⁻⁸
j_k (0 °C) [s]	1·10 ⁺⁸	3·10 ⁺²	1	1·10 ⁻⁹
j_k (10 °C) [s]	1·10 ⁺⁷	55	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻¹⁰
j_k (23 °C) [s]	1·10 ⁺⁶	10	1·10 ⁻⁷	1·10 ⁻¹¹
j_k (40 °C) [s]	5	1·10 ⁻⁰¹	1·10 ⁻⁹	1·10 ⁻¹²

In Abbildung 4.17 sind die vier unterschiedlichen a_{Tk} -Faktoren über der Temperatur dargestellt. Man erkennt, dass sie für tiefe Temperaturen fast identisch sind. Dies bedeutet, dass sich das Material fast thermorheologisch einfach verhält. Im Bereich von 0°C fällt der Faktor a_{T3} deutlich ab, während die anderen Faktoren auf dem gleichen Niveau verbleiben. Oberhalb von Raumtemperatur fällt auch a_{T1} von 10^{-2} auf 10^{-7} deutlich ab. a_{T2} und a_{T4} sind für den untersuchten Bereich nahezu identisch. Das Temperaturverhalten aller Verschiebefaktoren kann durch Gleichung (4.17) angepasst werden. Dies führt neben den zwölf Relaxationsparametern zu neun zusätzlich Temperaturparametern (B_1 bis B_3 , C_1 bis C_3 , T_{m1} bis T_{m3}).

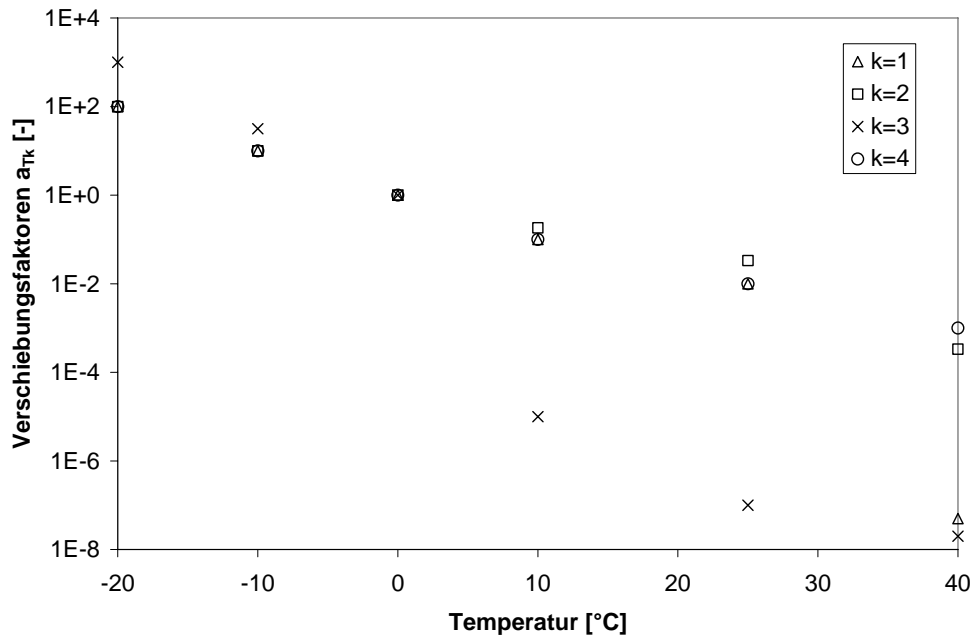


Abbildung 4.17: Übersicht über die Temperaturabhängigkeit der a_{Tk} -Faktoren

Durch die ungleichmäßige Verschiebung der einzelnen Relaxationsstärken des halbkontinuierlichen Relaxationsspektrums verändert sich dieses mit der Temperatur. In Abbildung 4.18 ist das halbkontinuierliche Relaxationsspektrum für drei ausgewählte Temperaturen dargestellt.

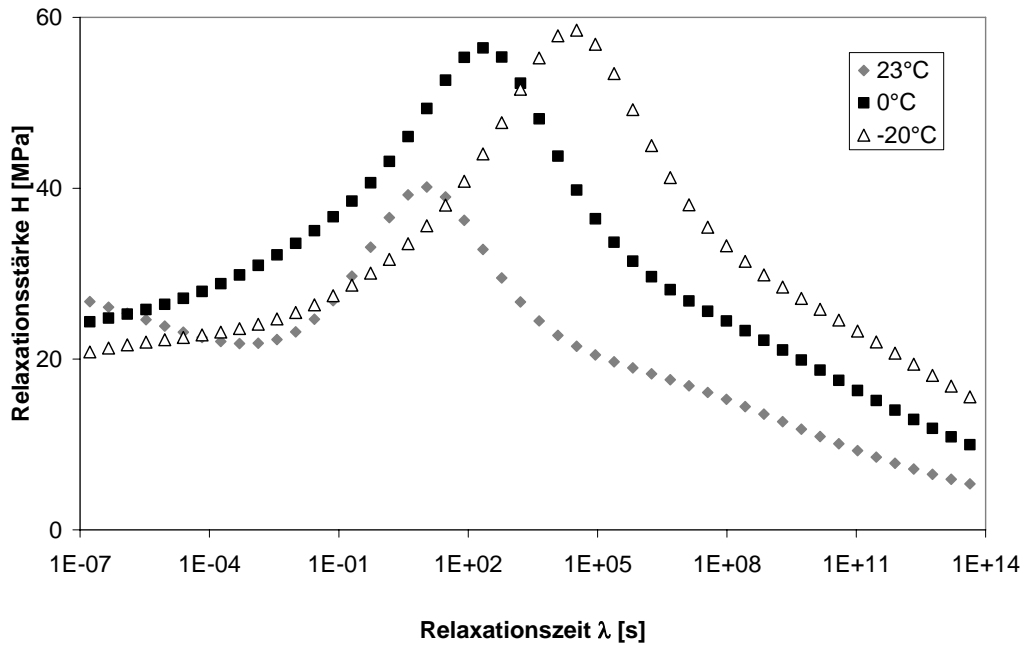


Abbildung 4.18: Entwicklung des komplexen Relaxationsspektrums mit der Temperatur

Die Relaxationsversuche werden durch das komplexe Modell besser angepasst (Abbildung 4.19).

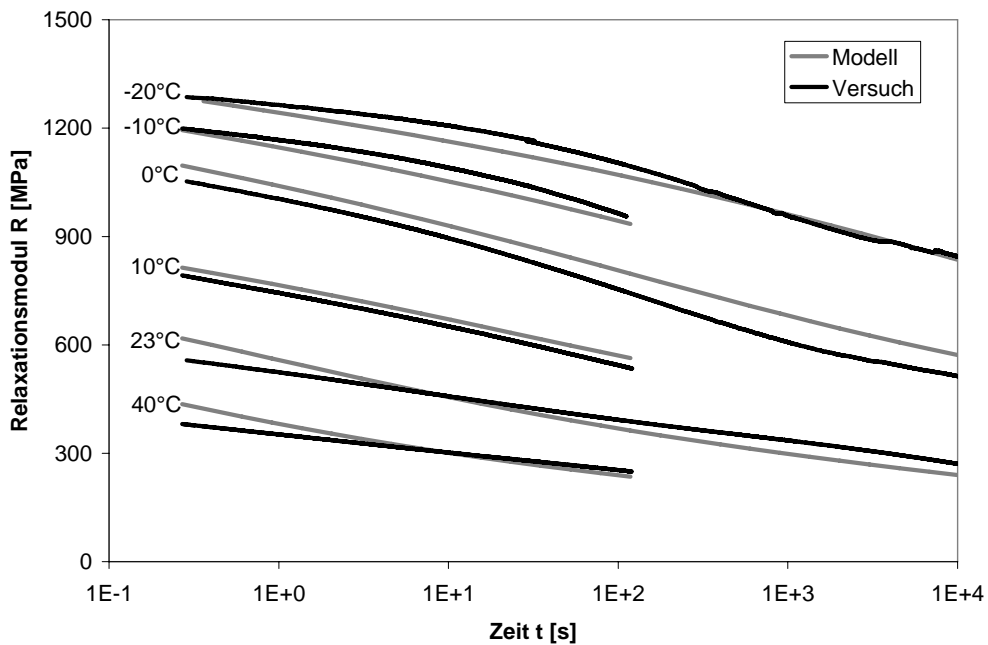


Abbildung 4.19: Relaxationsverhalten der thermorheologisch komplexen Modellierung

4.2.4 Vergleich der thermorheologischen Modelle

Für die thermorheologische Beschreibung des Materialverhaltens von iPP werden zwei verschiedene Belastungszeitbereiche identifiziert:

1. Versuche bis zu einer Zeit von etwa 100 s können gut mit der thermorheologisch einfachen Modellierung abgebildet werden. Die Parameter für dieses Modell lassen sich aus einfachen zyklischen Versuchen ableiten (12 Parameter für das Relaxationsspektrum und 3 Parameter für die Temperaturabhängigkeit). Es wird lediglich ein Relaxationsspektrum und eine Verschiebungsfunktion als Anpassung dieses Modells benötigt.
2. Bei Versuchen, die länger als 100 s dauern, ergeben sich deutliche Abweichungen zu der thermorheologisch einfachen Modellierung. Hier ergibt ein thermorheologisch komplexes Modell deutlich bessere Ergebnisse (12 Parameter für die Relaxationsspektren und 9 Parameter für die Temperaturabhängigkeit). Dieses Modell benötigt zur Anpassung der Parameter neben den zyklischen Versuchen ebenfalls Langzeitrelaxationsversuche bei verschiedenen Temperaturen. Die Parameteranpassung erfolgt am Einfachsten in Anlehnung an das thermorheologisch einfache Modell, da sonst nur schwer in sich konsistente Lösungen gefunden werden können.

5 Anpassung des nichtlinearen viskoelastischen Verhaltens

Im Folgenden wird die nichtlineare Anpassung der Materialparameter für eindimensionale Spannungsfälle in Zugrichtung durchgeführt. Zunächst werden die Materialparameter bei 0°C angepasst. Nachfolgend werden die Materialeigenschaften unterhalb des Glasübergangs und oberhalb des Glasübergangs angepasst.

5.1 Anpassung der nichtlinearen Funktionen

5.1.1 Anpassung der Dämpfungsfunktion

Die Dämpfungsfunktion h_I aus Gleichung (2.42) kann in ihren Grenzen gleich eins (vollständig linear) oder kleiner eins (nichtlinear) sein. In Abbildung 5.1 sieht man die gemessene Spannung σ sowie die Dämpfung h_I errechnet sich aus dem Quotienten aus diesen beiden Spannungen.

Man erkennt, dass sich die Probe über die ersten 0,5% Dehnung nahezu linear verhält. Durch kleine Messfehler kann es in diesem Bereich zu Werten der Dämpfungsfunktion über eins kommen. Da dies keine für die Anpassung sinnvollen Werte sind, wird in allen folgenden Diagrammen die Dämpfungsfunktion erst ab 0,5% Dehnung dargestellt.

Im Bereich oberhalb von 0,5% Dehnung fällt h_I deutlich ab. Bei 5% Dehnung beträgt die tatsächliche nichtlineare Spannung nur noch 31% der linearen Spannung.

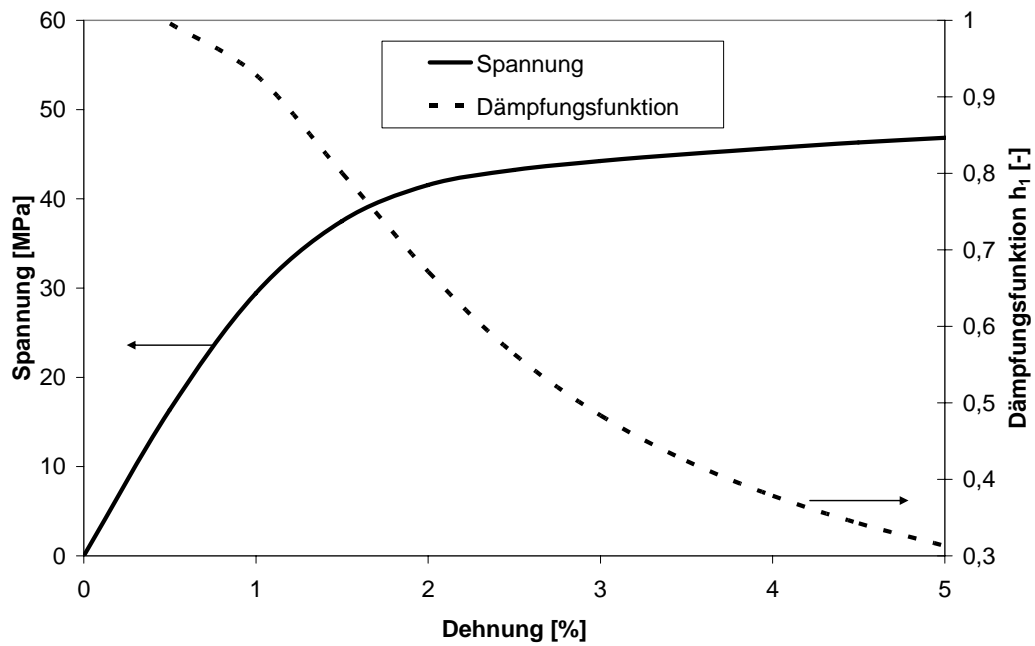


Abbildung 5.1: Nichtlineares Verhalten unter Zugbelastung bei konstanter Dehnrage

Die nichtlinearen Funktionen von *Schmachtenberg*, *Drozdov* und *Christiansen*, *Nadai* sowie *Graham* und *Walles* sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

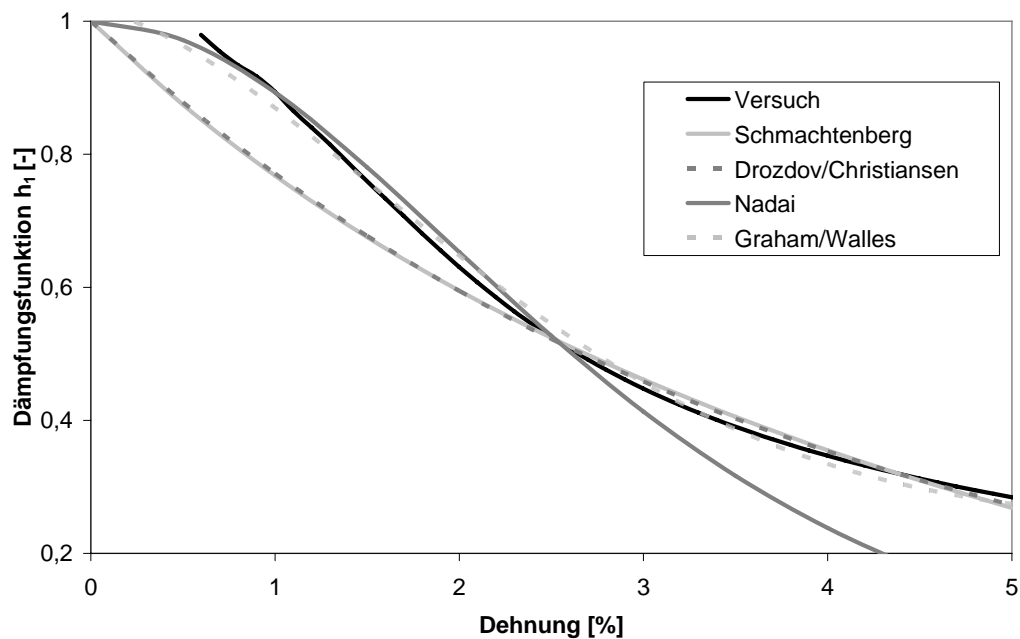


Abbildung 5.2: Verschiedene Anpassungen der Dämpfungsfunktion über der Dehnung

Die durch die Modelle von *Schmachtenberg* sowie *Drozdov* und *Christiansen* wiedergegebenen Dämpfungsverläufe sind trotz ihrer verschiedenen Ansätze ähnlich. Bei Dehnungen größer 3% bilden die Modelle die Nichtlinearität sehr gut ab. Im Bereich kleiner 3% Dehnung betonen die Modelle das nichtlineare Verhalten stärker als die Ergebnisse des Versuchs.

Demgegenüber wird die Theorie von *Nadai* gestellt. Während diese Anpassung im Bereich kleiner 3% Dehnung sehr gut passt, ist hier die Anpassung für Dehnungen größer 3% nichtlinearer als die Versuchsergebnisse.

Das Modell nach *Graham* und *Walles* mit fünf Termen

$$h_1(\varepsilon) = b_0 + b_1\varepsilon + b_2\varepsilon^2 + b_3\varepsilon^3 + b_4\varepsilon^4 + b_5\varepsilon^5 \quad (5.1)$$

ergab die beste Anpassung. Die Anpassung der Parameter b_0 bis b_5 erfolgt durch die Minimierung der Fehlerquadrate. Technisch sinnvoll ist für b_0 der Wert 1, es kann jedoch durch Messungenauigkeiten zu einer leichten Abweichung von diesem Wert kommen.

5.1.2 Anpassung des Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktors

Als weiterer Schritt wird der Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktor untersucht. Hierzu werden die Relaxationsversuche miteinander verglichen. Abbildung 5.3 zeigt die nach Gleichung (2.43) berechneten Referenzmoduln der Daten bei 0°C. Die Referenzmoduln sind für die untersuchten Dehnungen nahezu identisch. Damit ist der Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktor gleich eins, d. h. Gleichung (2.41) kann für diese Temperatur vereinfacht wie folgt geschrieben werden:

$$\sigma = h_1(\varepsilon) \int_{-\infty}^t R(t-t') \frac{d\varepsilon}{dt'} dt' \quad (5.2)$$

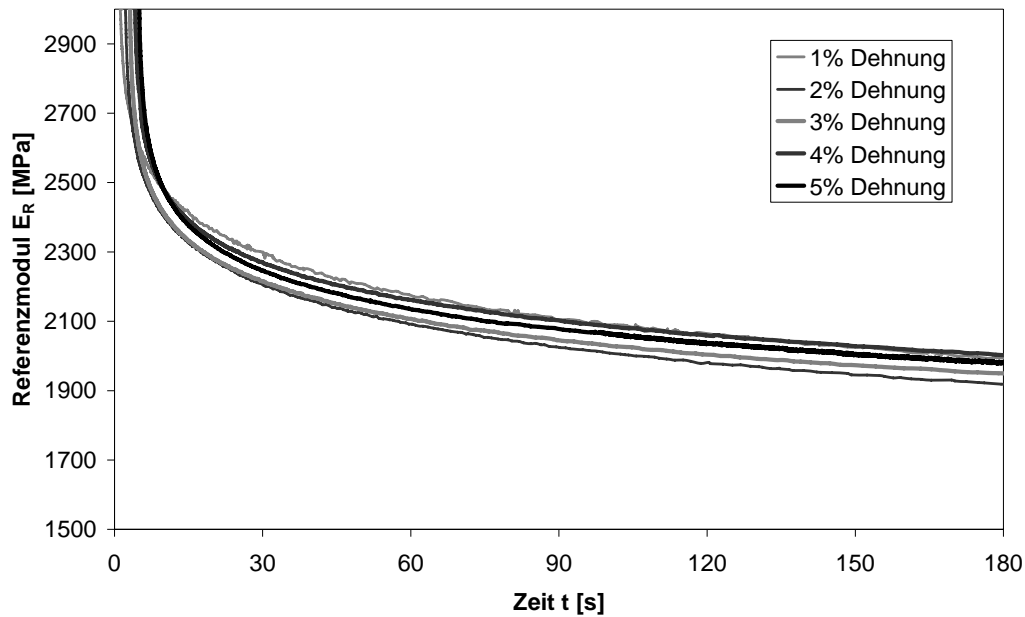


Abbildung 5.3: Zugreferenzmoduln über der Zeit bei 0°C

5.2 Anpassung der Temperaturabhängigkeit

5.2.1 Anpassung unterhalb des Glasübergangs

Als nächste Einflussgröße auf die nichtlinearen Effekte wird die Temperatur unterhalb des Glasübergangs untersucht.

5.2.1.1 Anpassung der Dämpfungsfunktion

Die Zugversuche bei Temperaturen unterhalb von 0°C wurden entsprechend Gleichung (2.43) ausgewertet. Abbildung 5.4 zeigt die Dehnungsabhängigkeit von h_I bei verschiedenen Temperaturen. Die Linearisierungsfunktion h_I unterhalb des Glasübergangs verändern sich dabei praktisch nicht.

Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass die viskoelastische Nichtlinearität im eingefrorenen, glasartigen Zustand durch die *Van-der-Waals*-Kräfte zwischen den Molekülketten dominiert wird und damit von der Temperatur unabhängig ist.

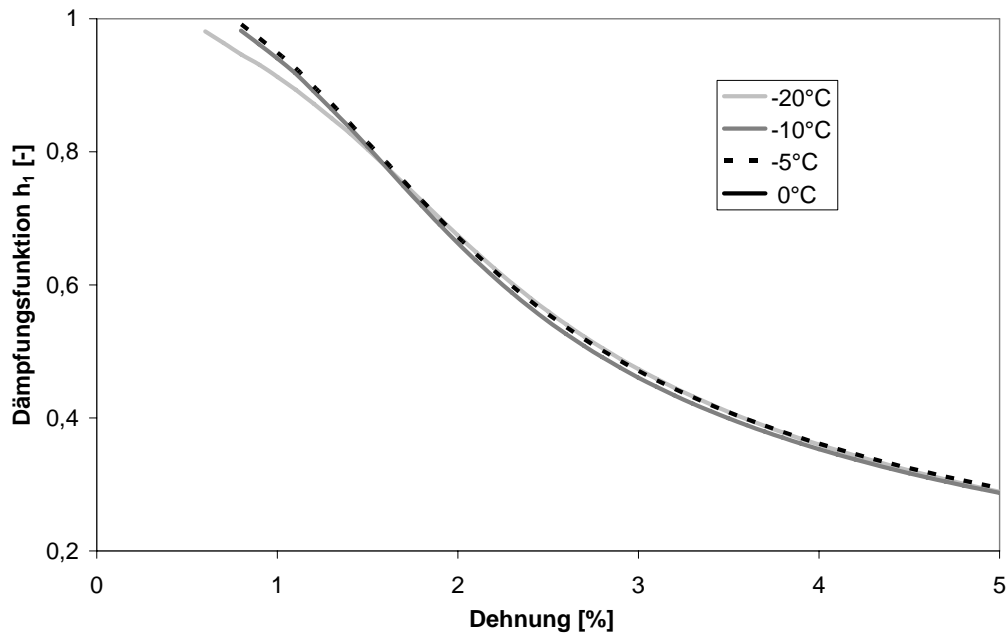


Abbildung 5.4: Dämpfungsfunktion unterhalb des Glasübergangs

Es ergibt sich damit:

$$h_1 \neq f(T) \text{ für } T \leq T_g \quad (5.3)$$

5.2.1.2 Anpassung des Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktor

Das Relaxationsverhalten des Materials bei -20°C besitzt, anders als bei 0°C , Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktoren a_ϵ (Abbildung 5.5) ungleich eins.

Um eine einheitliche Masterkurve zu erhalten, werden die Zeit-Dehnungsfaktoren a_ϵ angepasst (Tabelle 5.1). In Abbildung 5.6 sind die damit berechneten Referenzmoduln in guter Übereinstimmung über der dehnungsreduzierten Zeit gezeigt.

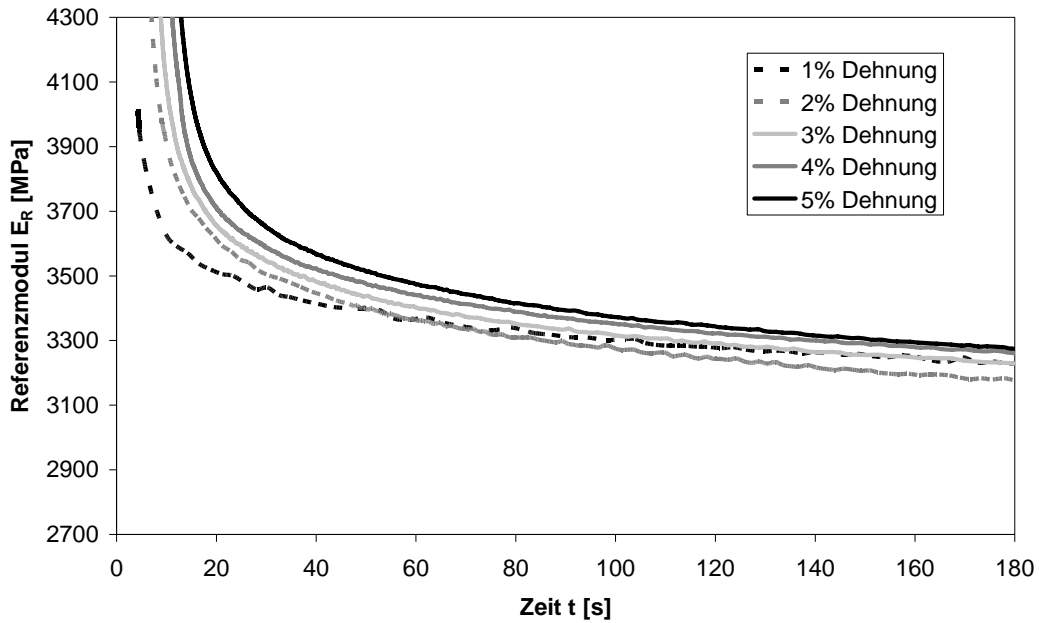


Abbildung 5.5: Zugreferenzmoduln über der Zeit bei -20°C für verschiedene Dehnungen

Tabelle 5.1: Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktoren

Dehnung	[%]	1	2	3	4	5
a_{ε}	[-]	1,25	1,67	1,92	2,27	3,13

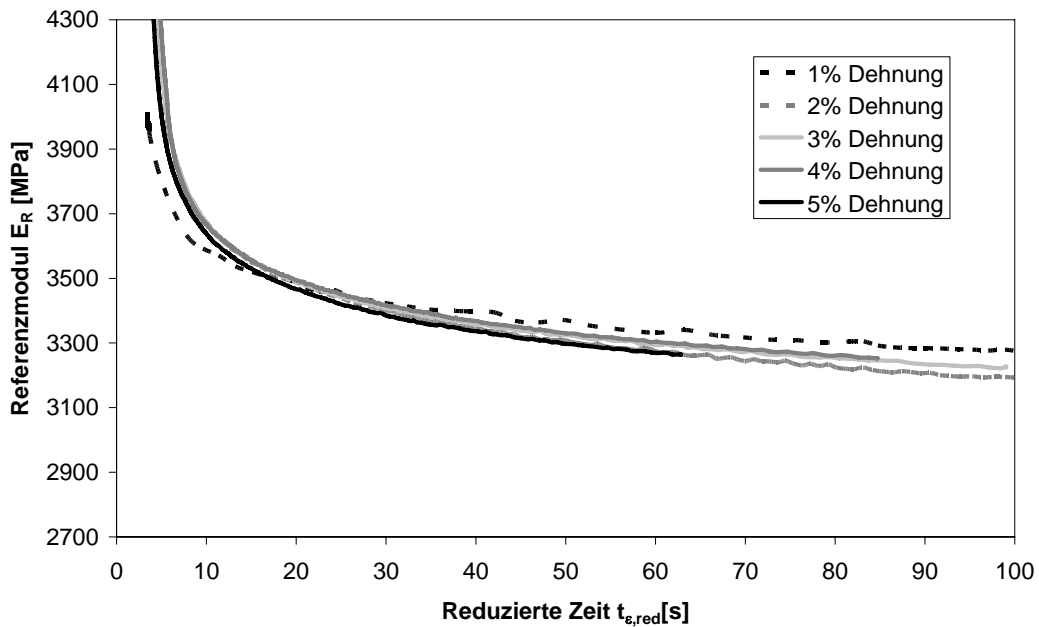


Abbildung 5.6: Zugreferenzmoduln über reduzierter Zeit bei -20°C für verschiedene Dehnungen

5.2.2 Anpassung oberhalb des Glasübergangs

Als dritter Temperaturbereich wird der nicht eingefrorene Bereich oberhalb des Glasübergangs untersucht.

5.2.2.1 Anpassung der Dämpfungsfunktion

Die Dämpfungsfunktion zur Beschreibung der Nichtlinearität ist oberhalb des Glasübergangs temperaturabhängig (Abbildung 5.7).

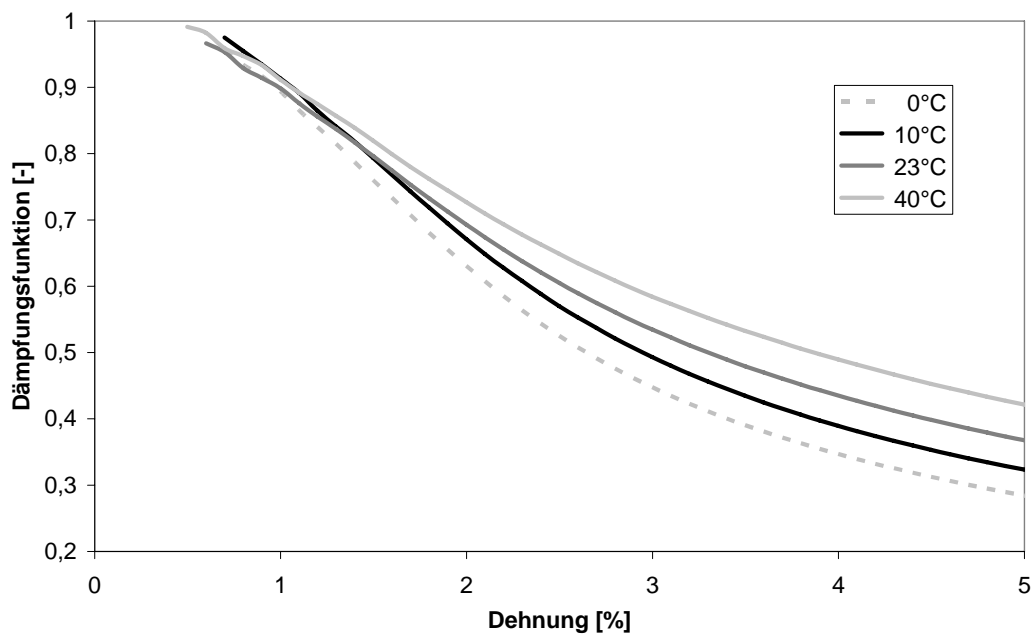


Abbildung 5.7: Dämpfungsfunktion oberhalb des Glasübergangs

Die Dämpfungsfunktion h_l wird mit steigender Temperatur weniger dehnungsabhängig. Für die Anpassung dieser Temperaturabhängigkeit wird Gleichung (5.1) leicht modifiziert:

$$h_l = b_0 + c_T (b_1 \varepsilon + b_2 \varepsilon^2 + b_3 \varepsilon^3 + b_4 \varepsilon^4 + b_5 \varepsilon^5) \quad (5.4)$$

Dabei ist c_T ein temperaturabhängiger Faktor. Die Anpassung mit dieser Modifizierung ist sehr gut möglich. Abbildung 5.8 zeigt exemplarisch die Anpassung der Dämpfungsfunktion h_l bei 10°C und 40°C. Die resultierende Temperaturabhängigkeit von c_T über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

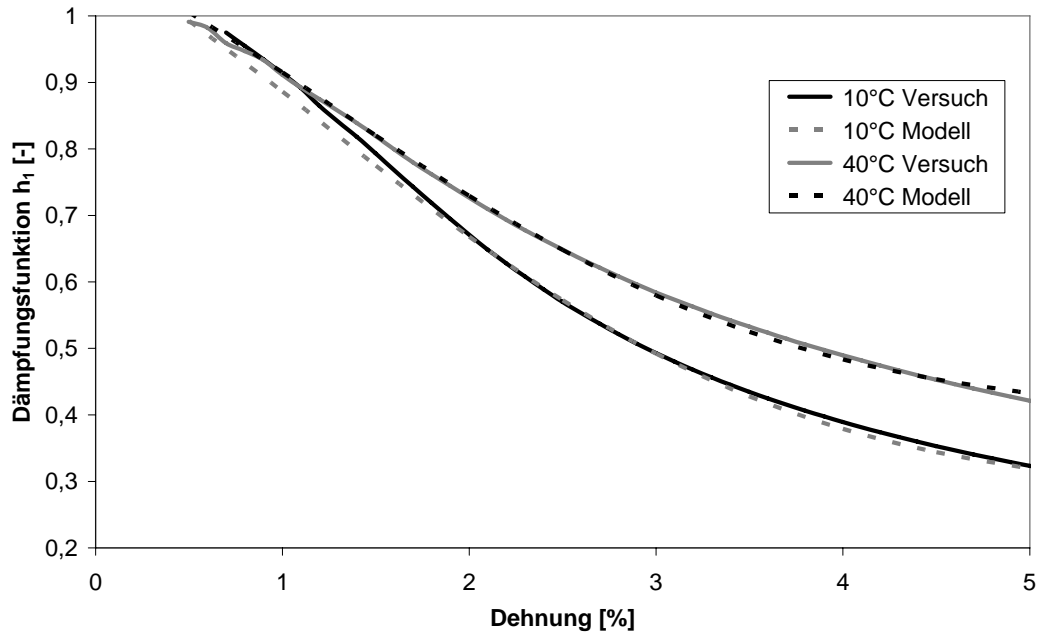


Abbildung 5.8: Anpassung der Dämpfungsfunktion mit Gleichung (5.4)

Tabelle 5.2: Temperaturabhängigkeit von c_T

Temperatur [°C]	-20	-10	-5	0	10	23	40
c_T [-]	1	1	1	1	0,94	0,87	0,8

5.2.2.2 Anpassung der Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktoren

Abbildung 5.9 zeigt die Referenzmoduln bei 23°C. Es ist eine Zeit-Dehnungs-Verschiebung der Referenzmoduln mit entsprechenden Zeit-Dehnungs-Verschiebungsfaktoren notwendig. In Abbildung 5.10 sind die angepassten Referenzmoduln dargestellt. Im Gegensatz zu der Anpassung der Referenzmoduln für -20°C nimmt hier mit größer werdender Dehnung der Verschiebungsfaktor ab.

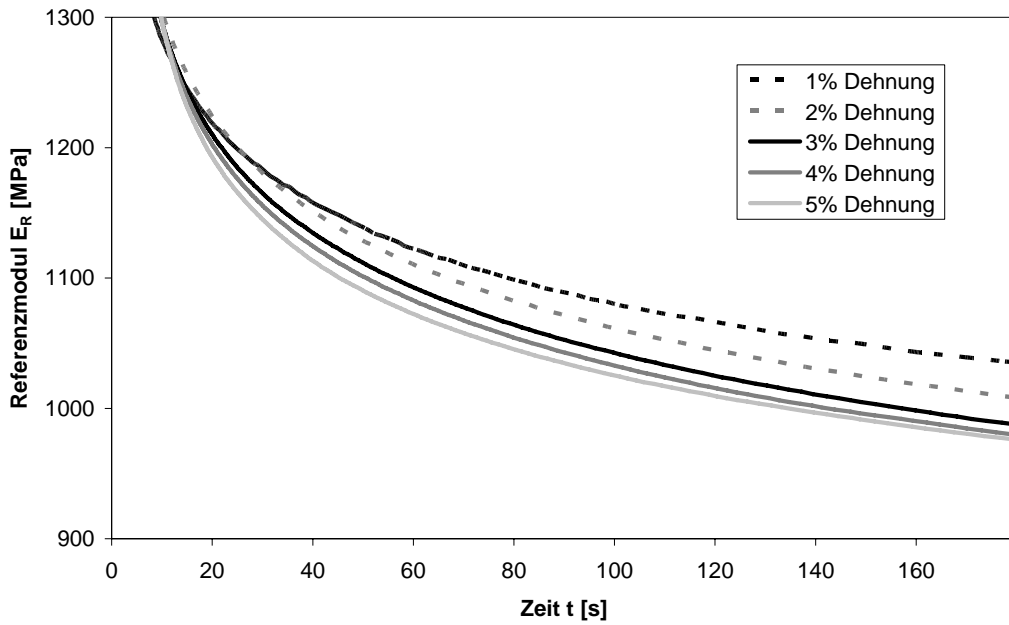


Abbildung 5.9: Zugreferenzmoduln über der Zeit bei 23°C für verschiedene Dehnungen

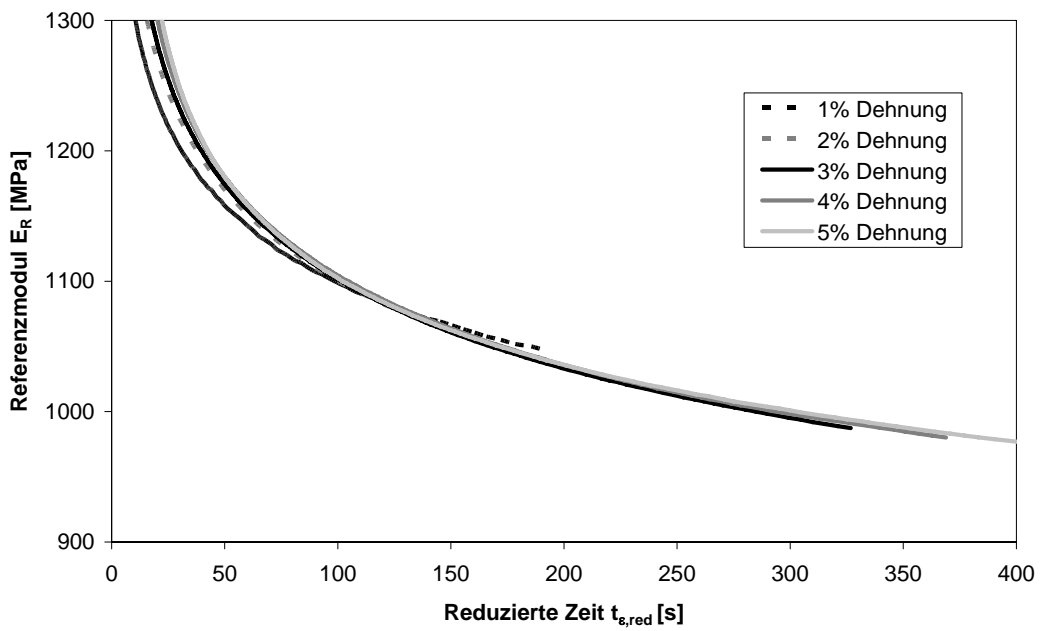


Abbildung 5.10: Zugreferenzmoduln über der reduzierten Zeit bei 23°C für verschiedene Dehnungen

5.2.3 Vergleich des Temperaturverhaltens

Der Vergleich der Ergebnisse der zwei untersuchten Temperaturbereiche ergibt, dass die Dämpfungsfunktion durch die amorphe Phase dominiert wird. Während sich die Funktionalität im eingefrorenen Temperaturbereich nicht ändert, nimmt die Dämpfung oberhalb des Glasübergangs linear mit der Temperatur ab. Als Erklärungsmodell kann die zunehmende Beweglichkeit der amorphen Kettensegmente genutzt werden. In Tabelle 5.3 ist die Temperaturabhängigkeit der Zeit-Dehnungsfaktoren dargestellt. Die Verläufe der Zeit-Dehnung-Verschiebungsfaktoren schneiden sich bei 0°C. Die Relaxation wird bei niedrigen Temperaturen die durch erhöhte Dehnung beschleunigt, bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs wird sie durch zunehmende Dehnung gebremst. Dies kann auf die unterschiedlichen Verformungsmechanismen zurückgeführt werden: Unterhalb des Glasübergangs werden die Verzerrungen vornehmlich durch die Änderung der Winkel innerhalb der Moleküle realisiert, oberhalb des Glasübergangs richten sich Kettensegmente durch die zunehmende Verzerrung aus.

Tabelle 5.3: Temperaturabhängigkeit der Zeit-Dehnungsfaktoren von iPP

Dehnung [%] \ Temperatur [°C]	1	2	3	4	5
-20	1,25	1,67	1,92	2,27	3,13
0	1	1	1	1	1
23	0,80	0,67	0,55	0,48	0,43

Unter Einbeziehung des thermorheologisch komplexen linearen Verhaltens ergibt sich für das temperaturabhängige nichtlineare Verhalten für das Material iPP:

$$\sigma = h_1(\varepsilon, T) \cdot \sum_{k=1}^4 \int_{-\infty}^{t_{red}} R_k(t_{red, \varepsilon, k} - t_{red, \varepsilon, k}') \frac{d\varepsilon}{dt_{red, \varepsilon, k}} dt_{red, k}' \quad (5.5)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass die kombinierte Zeit-Temperatur-Dehnungsverschiebung $\alpha_{\varepsilon, T_k}$ durch eine ungestörte Superposition beschrieben werden kann:

$$a_{\varepsilon, T_k} = a_{\varepsilon}(T) \cdot a_{T_k} \quad (5.6)$$

6 Anpassung der Dreidimensionalität

6.1 Anpassung der linearen Viskoelastizität

Aus Gleichung (2.57) und (2.58) lässt sich aus Zugbelastung und Scherung die Querkontraktion berechnen:

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (6.1)$$

Es wurde für den Zugversuch für das vorliegende Material nach [9] eine Standardabweichung für den Zugmodul von $\pm 1\%$ berechnet [47]. Für die Schubmoduln hat ein Ringversuch [44] an einem ähnlichen Material eine Standardabweichung von etwa 5% ergeben. Rechnet man diese Unsicherheiten in Gleichung (6.1) ein, ergibt sich ein möglicher Bereich, in dem die Querkontraktion liegen kann (Abbildung 6.1). Es ergibt sich eine Unsicherheit von etwa $\pm 21\%$ bei einer Querkontraktion von 0,4.

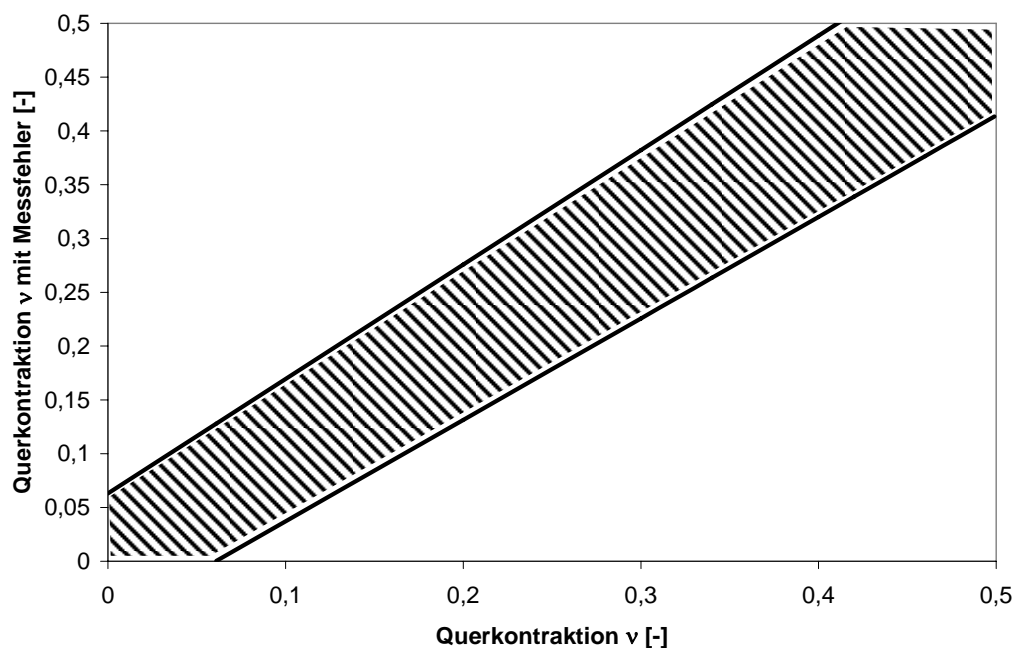


Abbildung 6.1: Querkontraktion mit Messfehlerabschätzung

Damit ist nur eine Abschätzung der Querkontraktion aus den gemessenen Daten möglich. Diese Abschätzung erfolgt durch den Vergleich von Zug- und Scherrelaxationsversuchen

entsprechend Gleichung (6.1). Die Nichtlinearität der Zugrelaxationsversuche wird dabei berücksichtigt.

6.1.1 Untersuchung der Zeitabhängigkeit

Abbildung 6.2 zeigt das zeitabhängige Verhalten der Querkontraktionszahl bei 0°C. Man erkennt ein leichtes Ansteigen der Querkontraktion mit der Zeit. Sie bleibt allerdings innerhalb der Grenzen einer konstanten Querkontraktionszahl von 0,41 bei dem oben umrissenen Messfehler. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich die Querkontraktion im untersuchten Zeitbereich nahezu konstant verhält.

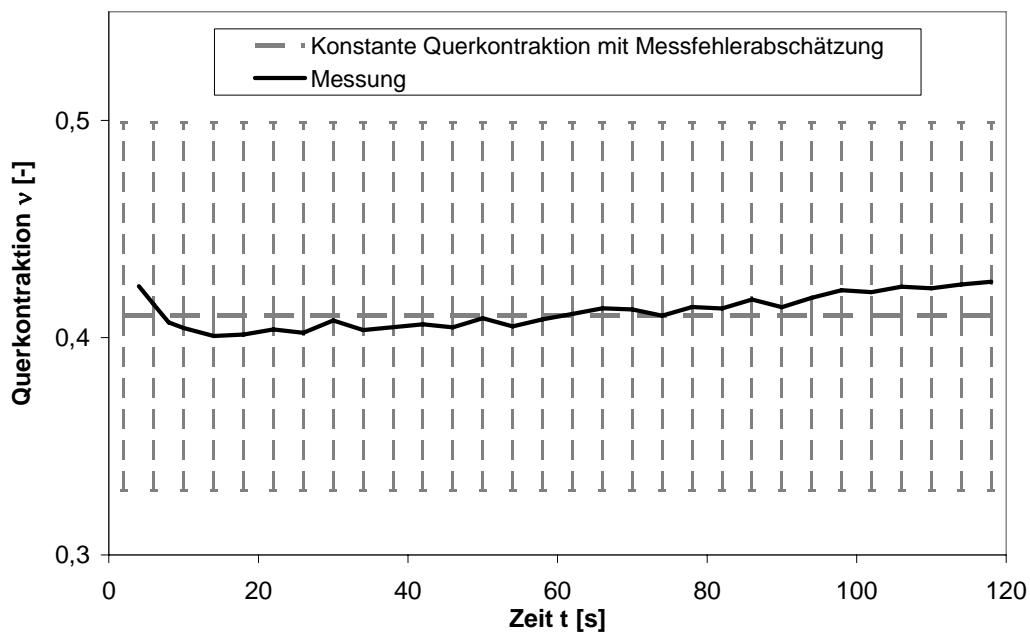


Abbildung 6.2: Verhalten der Querkontraktion bei 0°C

6.1.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Parallel zu den bei 0°C durchgeführten Versuchen wurde aus den Experimenten bei -20°C und bei 23°C wie in 6.1.1 jeweils eine konstante Querkontraktion bestimmt. In Abbildung 6.3 sind diese dargestellt.

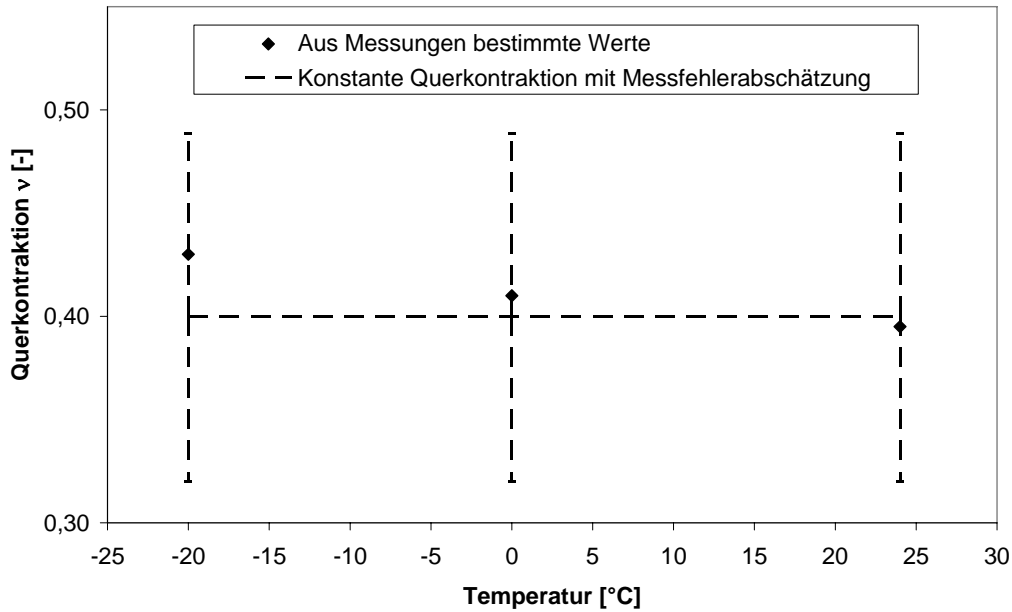


Abbildung 6.3: Temperaturabhängigkeit der Querkontraktion

Unter Berücksichtigung der Messfehlerabschätzung kann eine konstante Querkontraktion von 0,4 angenommen werden. Diese Querkontraktion korreliert sehr gut mit den direkt gemessenen Werten (vergleiche Abbildung A.2).

Damit ergibt sich aus Gleichung (2.58) für die lineare dreidimensionale Viskoelastizität:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^4 E_k(t_{k,red} - t_{k,red}') \begin{bmatrix} \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\varepsilon_1}{dt_{k,red}'} \\ \frac{d\varepsilon_2}{dt_{k,red}'} \\ \frac{d\varepsilon_3}{dt_{k,red}'} \end{bmatrix} dt_{k,red}' \quad (6.2)$$

6.2 Anpassung der nichtlinearen Viskoelastizität

6.2.1 Untersuchung der Zug-Druck-Asymmetrie

Um die Zug-Druck-Asymmetrie von iPP zu untersuchen, wurden neben den transienten Zugversuchen auch Druckversuche durchgeführt. In Abbildung 6.4 sind beide Versuche bei 0°C eingezeichnet. Der Druckversuch wurde dabei über der Stauchung, d. h. über der negativen Dehnung aufgetragen. Bei kleinen Stauchungen erkennt man den bereits unter 3.2.2 diskutierten Einlaufbereich des Druckversuchs. Im Bereich zwischen 0,5% und 1% ist der Steigungsverlauf der beiden Kurven nahezu linear, oberhalb von 1% verhält sich der Druckversuch deutlich steifer und damit weniger nichtlinear als der Zugversuch.

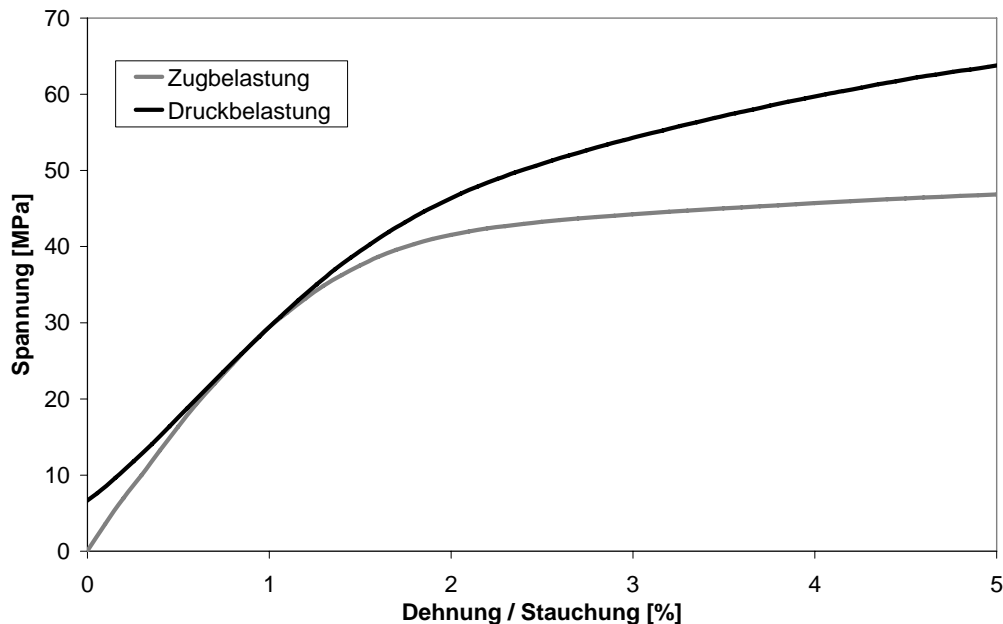


Abbildung 6.4: Vergleich von Zug- und Druckverhalten bei 0°C

6.2.1.1 Anpassung der Dämpfungsfunktion

Bei einem symmetrischen System könnte Gleichung (5.1) folgendermaßen für die Druckbelastung erweitert werden:

$$h_1(\varepsilon) = b_0 + b_1|\varepsilon| + b_2|\varepsilon|^2 + b_3|\varepsilon|^3 + b_4|\varepsilon|^4 + b_5|\varepsilon|^5 \quad (6.3)$$

Das Ergebnis der Anpassung nach Gleichung (6.3) ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Dämpfungsfunktion h_I im Druckbereich wird mit diesem symmetrischen Ansatz nicht ausreichend angepasst. Die Asymmetrie lässt sich nicht allein auf die Querkontraktion entsprechend [56] zurückführen. Um die Asymmetrie ausreichend gut abbilden zu können, wird Gleichung (6.3) entsprechend der Temperaturabhängigkeit mit dem Parameter c_ε erweitert:

$$h_1(\varepsilon) = b_0 + c_\varepsilon (b_1|\varepsilon| + b_2|\varepsilon|^2 + b_3|\varepsilon|^3 + b_4|\varepsilon|^4 + b_5|\varepsilon|^5) \quad (6.4)$$

$$\text{mit } \begin{cases} c_\varepsilon = 1 & \text{für } \varepsilon \geq 0 \\ c_\varepsilon = 0,85 & \text{für } \varepsilon < 0 \end{cases} \quad (6.5)$$

Mit Gleichung (6.4) kann die Asymmetrie von Zug- und Druckbelastung gut angepasst werden (Abbildung 6.5).

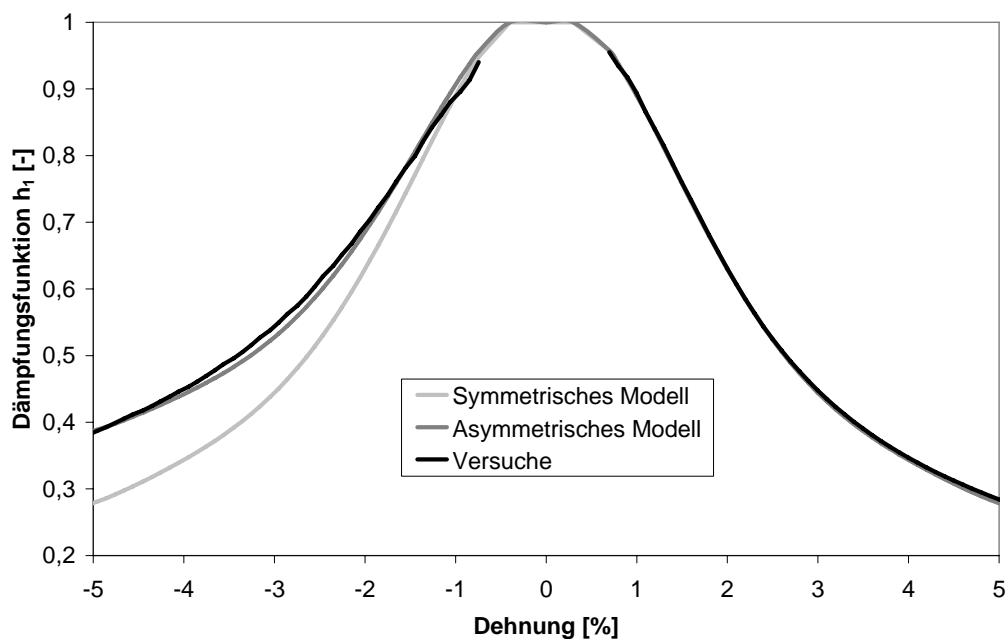


Abbildung 6.5: Anpassung der Dämpfungsfunktion mit Asymmetrie

6.2.1.2 Untersuchung des Zeit-Verzerrungs-Verschiebungsfaktors

Entsprechend der Vorgehensweise unter Zugbelastung werden auch für die Relaxationsversuche unter Druckbelastung die Referenzmoduln verglichen (Abbildung 6.6). Man er-

kennt, dass auch hier analog zur Zugbelastung bei 0°C kein Zeit-Verzerrungs-Verschiebungsfaktor für das iPP notwendig ist.

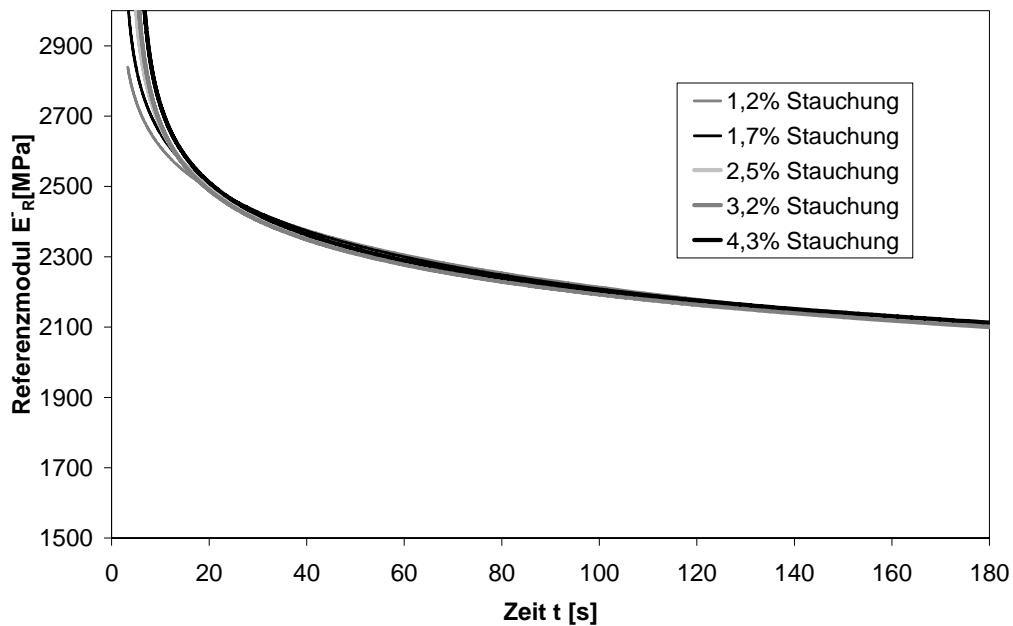


Abbildung 6.6: Druckreferenzmoduln über der Zeit bei 0°C

6.2.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Der Einfluss der Temperatur auf die Dämpfungsfunktion unter Druckbelastung ist ähnlich dem unter Zugbelastung. Während unterhalb des Glasübergangs die Dämpfungsfunktion keine Temperaturabhängigkeit aufweist, tritt diese oberhalb des Glasübergangs deutlich auf (Abbildung 6.7). Die Dämpfungsfunktion kann aber nicht unabhängig zu Gleichung (5.4) angepasst werden, da die Asymmetrie bei höheren Temperaturen zunimmt (Abbildung 6.8). Damit muss das Temperaturverhalten allgemeiner als in Gleichung (5.4) in Kombination mit Gleichung (6.4) definiert werden (siehe Anpassung Abbildung 6.8):

$$h_1(\varepsilon) = b_0 + c_T c_\varepsilon (b_1 |\varepsilon + \varepsilon_{a\varepsilon}| + b_2 |\varepsilon + \varepsilon_{a\varepsilon}|^2 + b_3 |\varepsilon + \varepsilon_{a\varepsilon}|^3 + b_4 |\varepsilon + \varepsilon_{a\varepsilon}|^4 + b_5 |\varepsilon + \varepsilon_{a\varepsilon}|^5) \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{a\varepsilon} &= \varepsilon_a(T) & \text{für} & \quad \varepsilon < \varepsilon_a(T) \\ \varepsilon_{a\varepsilon} &= -\varepsilon & \text{für} & \quad \varepsilon_a(T) < \varepsilon < 0 \\ \varepsilon_{a\varepsilon} &= 0 & \text{für} & \quad 0 \leq \varepsilon \end{aligned} \quad (6.7)$$

$\varepsilon_a(T)$ ist dabei die temperaturabhängige Verschiebung.

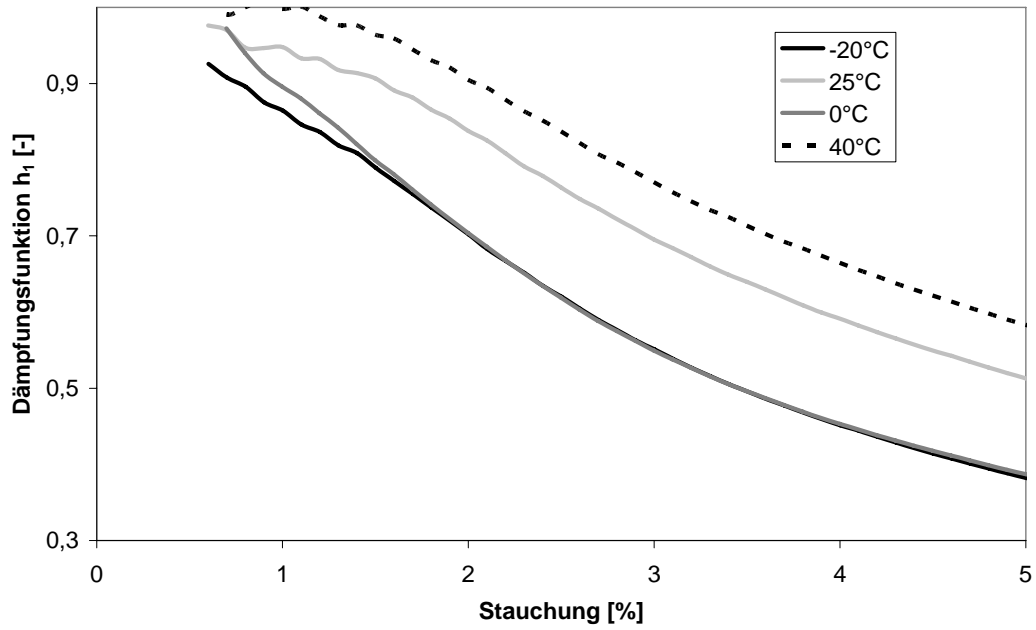


Abbildung 6.7: Einfluss der Temperatur auf die Dämpfungsfunktion

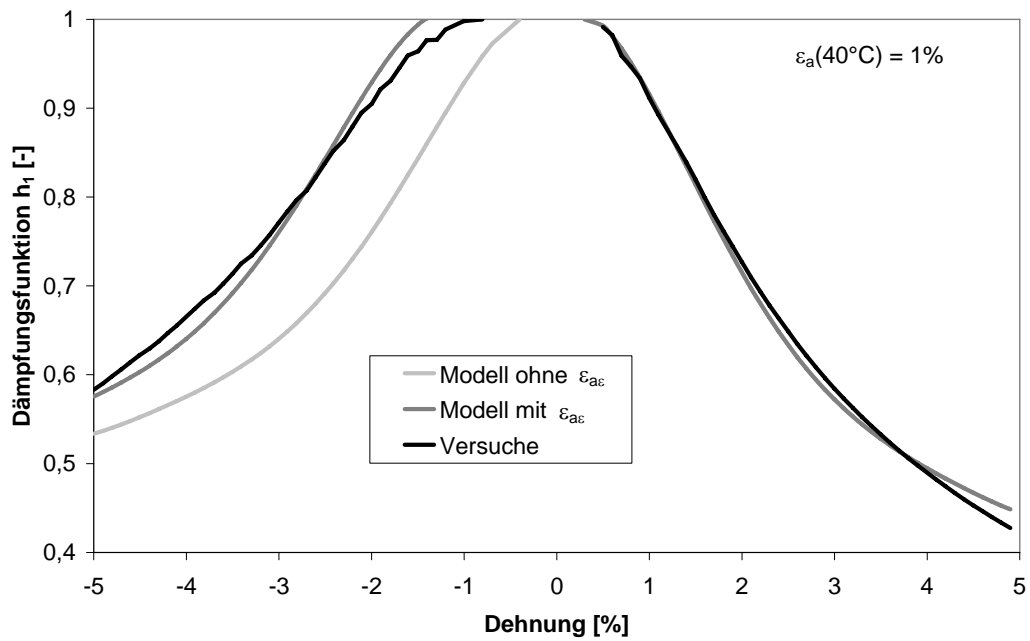


Abbildung 6.8: Dämpfungsfunktion und Modell bei 40°C

6.2.2.1 Untersuchung des Zeit-Verzerrungs-Verschiebungsfaktors

Parallel zur Zugrelaxation (Abschnitt 5.2.1.2 und 5.2.2.2) wird bei der Druckrelaxation die Zeit-Verzerrungs-Verschiebung des iPP bei Temperaturen abweichend von 0°C angepasst. Das Relaxationsverhalten bei 0,9% Stauchung (-20°C) kann nicht ganz befriedigend angepasst werden (Abbildung 6.9), was vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden kann.

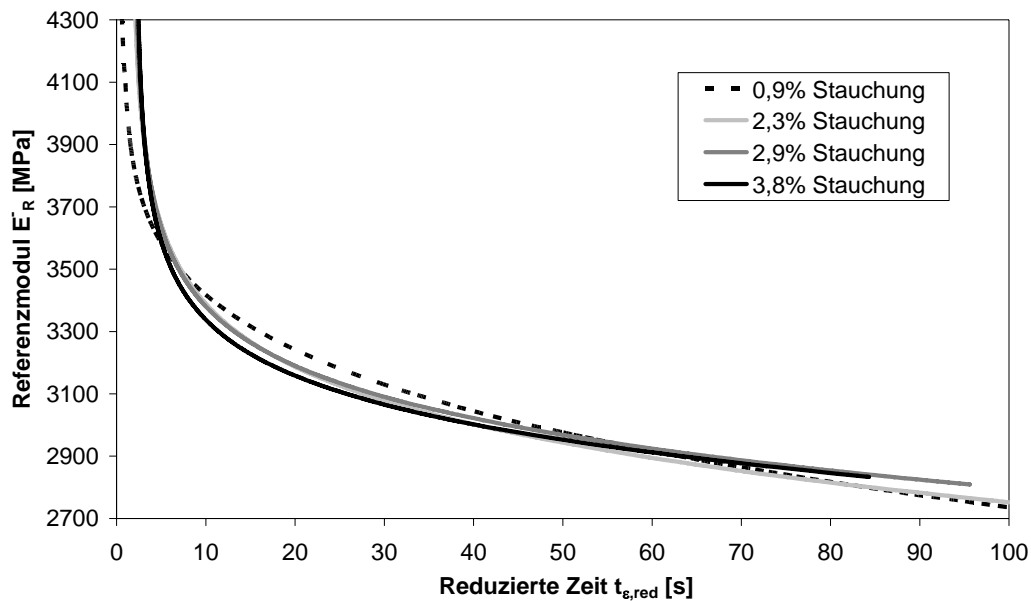


Abbildung 6.9: Druckreferenzmoduln über reduzierter Zeit bei -20°C

In Abbildung 6.10 sind die Zeit-Verzerrungs-Verschiebungsfaktoren für -20°C und 23°C bei Zug- und Druckbelastung über der Dehnung bzw. Stauchung dargestellt. Der Verschiebungsfaktor für die kleinste Dehnung und Stauchung wird so gewählt, dass ein kontinuierliches Verhalten angenommen werden kann. Die Faktoren liegen im gleichen Bereich, so dass man von einer Richtungsunabhängigkeit ausgehen kann. Hier wird deshalb eine Abhängigkeit vom Betrag der größten Hauptdehnung $|\varepsilon|_{max}$ angenommen:

$$a_{\varepsilon}(T) = e^{g(T)|\varepsilon|_{max}} \quad (6.8)$$

In Tabelle 6.1 sind die angepassten Werte für den temperaturabhängigen Wert $g(T)$ dargestellt.

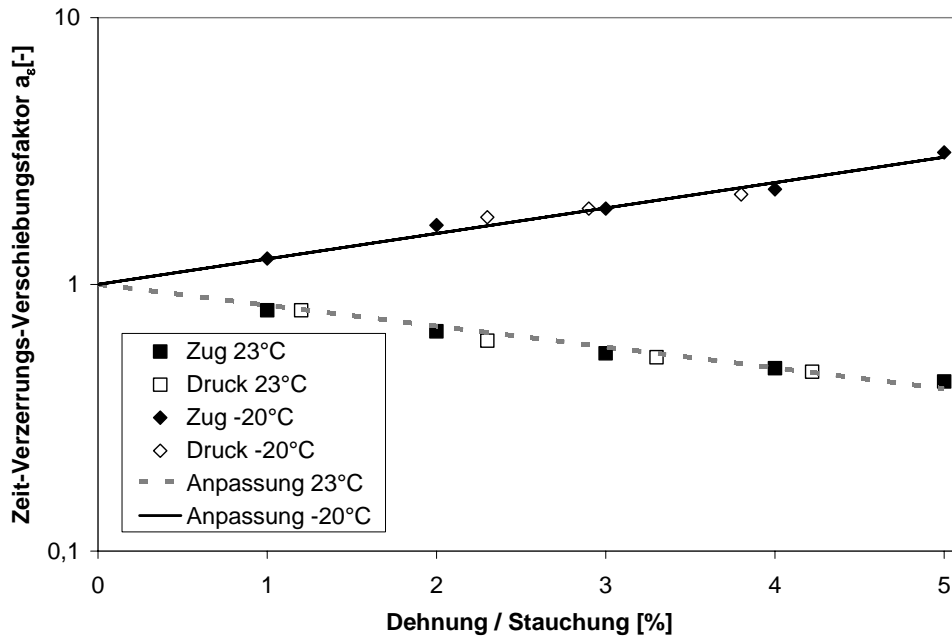


Abbildung 6.10: Zeit-Verzerrungs-Verschiebung für Zug- und Druckbelastung

Tabelle 6.1: Temperaturabhängigkeit von $g(T)$

	-20°C	0°C	23°C
$g(T)$ [-]	-18,01	0	21,96

6.2.3 Anpassung weiterer Belastungsrichtungen

6.2.3.1 Untersuchung der Scherung

Die Kraft-Scherungsverläufe für die Scherversuche sind in Abbildung A.13 dargestellt. Vergleicht man die Ergebnisse aus Zug-, Druck- und Scherbelastung bei 23°C über den nichtlinearen viskoelastischen Bereich hinaus (Abbildung 6.11), so erkennt man, dass bei der Zugbelastung die Streckgrenze (Spannungsplateau in der Spannungs-Dehnungskurve) bei der geringsten Verformung (etwa 10% Dehnung) erreicht. Da sich der Kunststoff iPP unter Druckbelastung weniger nichtlinear verhält, liegt die Druckstreckgrenze bei etwa 14% Stauchung. Unter Scherbelastung stellt sich auf Grund der geringen Nichtlinearität die Streckgrenze erst bei einer Scherung größer 30% ein. Man kann also bei der Scherbelastung im hier untersuchten Bereich von linearem Verhalten ausgehen.

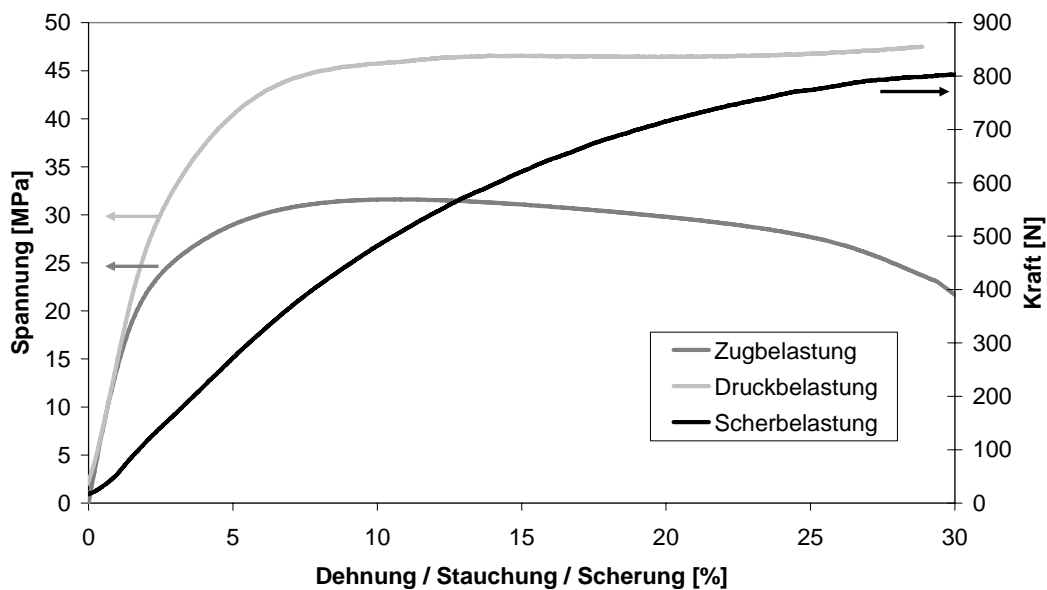


Abbildung 6.11: Vergleich von Zug-, Druck- und Scherbelastung bei 23°C

6.2.3.2 Untersuchung des allseitigen Drucks

Die Anpassung des allseitigen Drucks erfolgt mit Daten des spezifischen Volumens v in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (p v T). Sie sind für die Temperaturen oberhalb des Glasübergangs verfügbar und werden mit der *Tait*-Gleichung angepasst [5]:

$$v = (b_{1T} + b_{2T}(T - T_M)) \left(1 - c \ln \left(1 + \frac{p}{b_{3T} e^{-b_{4T}(T - T_M)}} \right) \right) \quad (6.9)$$

Dabei sind b_{1T} bis b_{4T} materialspezifische Parameter, T_M ist die Schmelztemperatur und c hat den konstanten Wert $0,0894$ [58]. Die Korrektur für teilkristalline Werkstoffe [5] ist für das vorliegende Material bei Raumtemperatur so gering, dass sie vernachlässigt wird. Es werden die für iPP angegebenen Konstanten [5] (Tabelle 6.2) in Gleichung (6.9) eingesetzt.

Tabelle 6.2: Parameter der Tait-Gleichung für iPP

b_{1T}	b_{2T}	b_{3T}	b_{4T}	T_M
$1,2 \text{ lkg}^{-1}$	$6,24 \cdot 10^{-4} \text{ lkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	102,4 MPa	$8,34 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	179 °C

Für 23°C ergibt so sich aus Gleichung (6.9):

$$v(23^{\circ}\text{C}) = 1,1 \frac{l}{\text{kg}} \left(1 - 0,0894 \ln \left(1 + \frac{p}{381 \text{ MPa}} \right) \right) \quad (6.10)$$

Mit einer Reihenentwicklung des natürlichen Logarithmus' ergibt sich aus Gleichung (6.10):

$$v(23^{\circ}\text{C}) \approx 1,1 \frac{l}{\text{kg}} \left(1 - 0,0894 \left(\frac{p}{381 \text{ MPa}} - \frac{p^2}{72581 \text{ MPa}} \right) \right) \quad (6.11)$$

Die Änderung des spezifischen Volumens verhält sich damit bei 23°C fast linear zum zunehmenden Druck. Bei einem allseitigen Druck von 43 MPa ergibt sich nach Gleichung (6.11) eine Volumenänderung von 1% bei einer Nichtlinearität von -0,2%. Das bedeutet, dass die Steigung der Spannungs-Verzerrungs-Beziehung sogar leicht zunimmt, so dass eine resultierende Dämpfungsfunktion für diesen Bereich größer 1 wäre. Ohne ein solches Ansteigen könnte das Material beliebig stark komprimiert werden [49]. Für die relevanten Drücke bis 14 MPa (1/3 der maximalen Druckspannung bei 23°C) kann aber von nahezu linearem Verhalten ausgegangen werden (Nichtlinearität von -0,02%). Da sich das Verhalten unter Druck nur wenig mit der Temperatur ändert [49], lässt sich die hier bei 23°C hergeleitete Gleichung (6.11) in ähnlicher Weise auf andere Temperaturen übertragen.

6.2.3.3 Anpassung von allgemeinen Belastungsrichtungen

Die Nichtlinearität der Viskoelastizität besteht damit vornehmlich in Zug- und Druckrichtung. In Analogie zu bestehenden Modellen (siehe Kapitel 2.3.3) wird die Dämpfungsfunktion in Abhängigkeit der Spannung umformuliert:

$$h_1 = h_1(\sigma_{VL}) \quad (6.12)$$

$$\sigma_{VL} = f(\sigma_{kL}) \text{ mit } k = 1, 2, 3$$

Die lineare Vergleichspannung σ_{VL} wird mit den (theoretischen) linear viskoelastischen Hauptspannungen σ_{kL} berechnet. Dies wird aus zwei Gründen festgesetzt:

1. Die tatsächliche Spannung nimmt mit zunehmender Dehnung ab. Im Grenzfall wird die Ableitung der Spannung nach der Dehnung null. Damit ist die Dämpfung als Funktion der Spannung nicht mehr eindeutig.
2. Die direkte Berechnung der nichtlinearen Spannung ist nicht möglich, wenn die Dämpfungsfunktion von dieser abhängig ist. Für diesen Fall wären nur iterative Verfahren geeignet, um die nichtlineare Spannung zu bestimmen.

Die Vergleichsspannung σ_{VL} wird so in Anlehnung an die Schubspannungshypothese von *Tresca* gewählt, dass sie gleichzeitig dem nichtlinearen Verhalten unter Zug bzw. Druck und dem linearen Verhalten unter allseitiger Druck- und Schubbelastung Rechnung tragen kann:

$$\sigma_{VL} = |\sigma_{1L}| - |\sigma_{3L}| \quad \text{mit } \sigma_{1L} \geq \sigma_{2L} \geq \sigma_{3L} \quad (6.13)$$

$$\sigma_k = h_1 \cdot \sigma_{kL} \quad \text{mit } k = 1, 2, 3 \quad (6.14)$$

$\sigma_{VL} = 0$	für Scherung
$\sigma_{VL} = 0$	für allseitige Kompression/allseitige Zugbelastung
$\sigma_{VL} = \sigma_{1L}$	für reine Zugbelastung
$\sigma_{VL} = \sigma_{3L}$	für reine Druckbelastung

In Abbildung 6.12 ist die Anpassung der Dämpfungsfunktion dargestellt. Sie erfolgt analog zu Gleichung (6.4) in Reihenform:

$$h_1(\sigma_{VL}) = b_{0\sigma} + c_\sigma (b_{1\sigma} \sigma_{VL} + b_{2\sigma} \sigma_{VL}^2 + b_{3\sigma} \sigma_{VL}^3 + b_{4\sigma} \sigma_{VL}^4 + b_{5\sigma} \sigma_{VL}^5) \quad (6.15)$$

Damit ergibt sich für die dreidimensionale nichtlineare Berechnung der Spannung:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = h_1(\sigma_{VL}) \begin{bmatrix} \sigma_{1L} \\ \sigma_{2L} \\ \sigma_{3L} \end{bmatrix} \quad (6.16)$$

Der lineare Spannungsvektor auf der rechten Seite in Gleichung (6.16) wird durch Gleichung (2.57) oder (2.58) beschrieben.

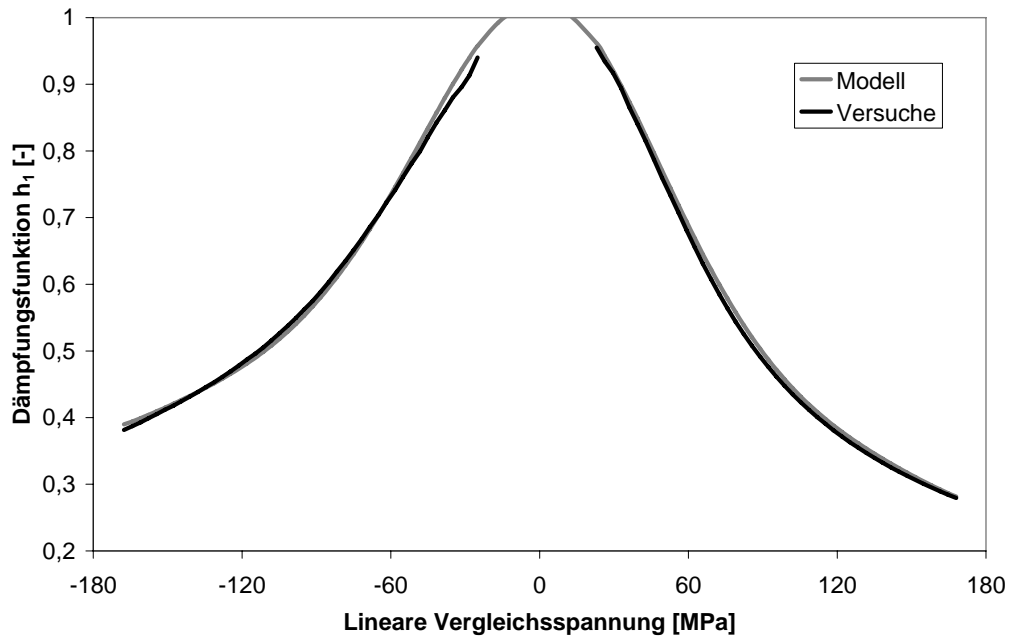


Abbildung 6.12: Dämpfungsfunktion in Abhängigkeit der linearen Vergleichsspannung

6.2.3.4 Integration der Temperaturabhängigkeit

Die Scherversuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Abbildung A.13). Bei allen drei untersuchten Temperaturen (-20°C, 0°C und 23°C) verhalten sich die Kurven ähnlich linear.

Für das Volumenverhalten sind keine Daten für iPP unterhalb des Glasübergangs vorhanden. Andere Kunststoffe, deren Glasübergänge bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur liegen, haben aber auch unterhalb ihres Glasübergangs ein nahezu lineares Druck-Volumen-Verhalten für kleinere Drücke (vergleiche *Zoller und Walsh [64]*). Daher kann die in Gleichung (6.11) hergeleitete geringe Druckabhängigkeit der Linearität des Volumenverhaltens bei Raumtemperatur auch auf niedrigere Temperaturen übertragen werden. Es kann damit davon ausgegangen werden, dass die Gleichung für die Vergleichsspannung keine Funktion der Temperatur ist:

$$\sigma_{VL}(T) = |\sigma_{1L}(T)| - |\sigma_{3L}(T)| \quad (6.17)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Dämpfungsfunktion h_1 und die Zeit-Verzerrungs-Verschiebung wird vom Zug-Druck-Verhalten der in Gleichung (6.6) und (6.8) dargestellten Zusammenhänge übernommen.

6.2.4 Zusammenführung der einzelnen Gleichungsmodule

In Abbildung 6.13 ist die Übersicht über alle wichtigen Teilergebnisse der einzelnen Gleichungsmodule der Kapitel 4 bis 6 dieser Arbeit dargestellt.

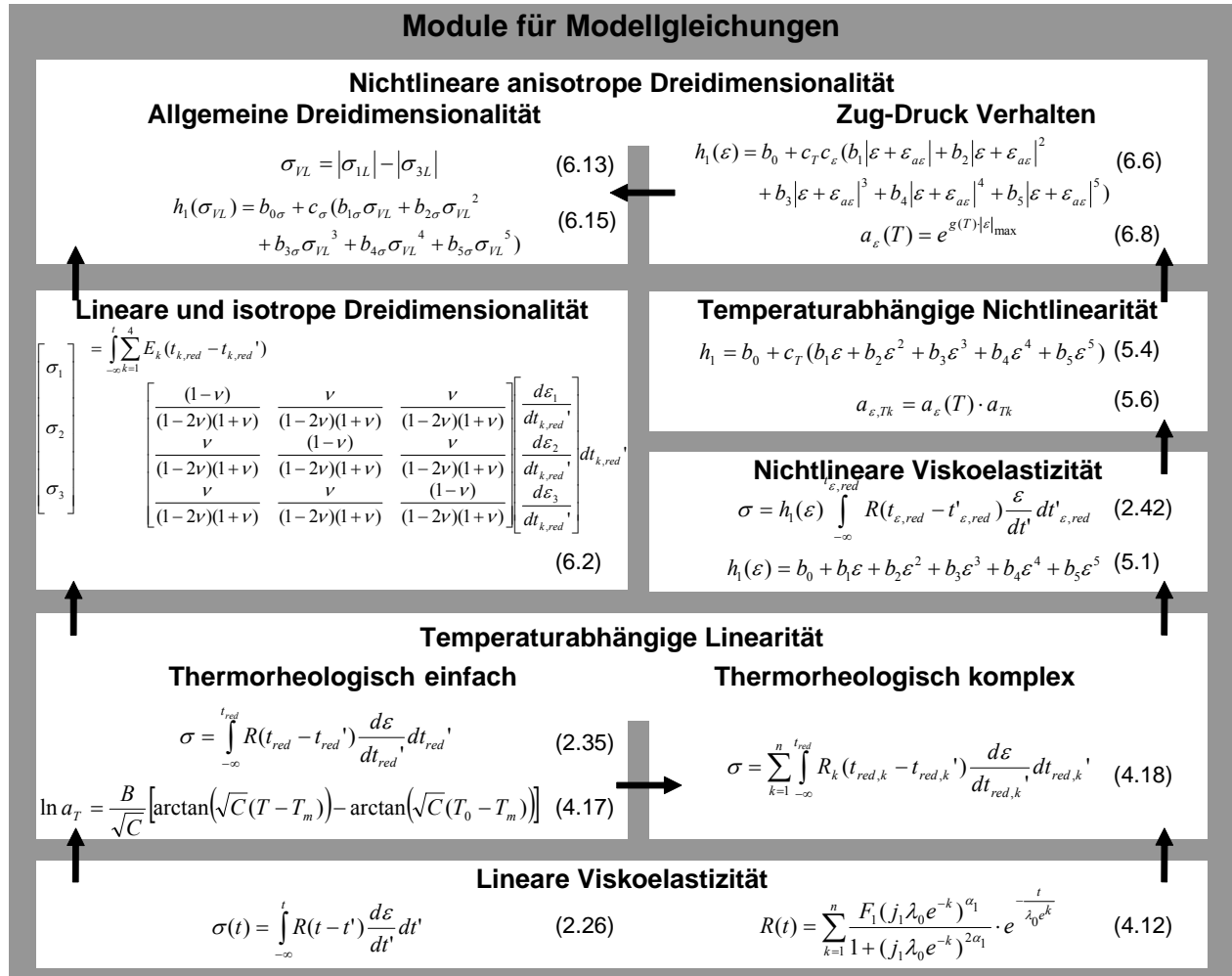


Abbildung 6.13: Übersicht über die wichtigsten Gleichungen zur Beschreibung von iPP

Es ergibt sich für die dreidimensional anisotropen und nichtlinear thermorheologischen Eigenschaften des Materials iPP im Bereich seines Glasübergangs folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} = h_1 \begin{bmatrix} \sigma_{1L} \\ \sigma_{2L} \\ \sigma_{3L} \end{bmatrix} \quad (6.18)$$

$$h_1 = 1 + c_T c_\sigma \sum_{k=1}^5 b_{k\sigma} (\sigma_{VL} - \sigma_{a\sigma})^k \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} c_\sigma &= 1 & \text{für } \varepsilon &\geq 0 \\ c_\sigma &= 0,85 & \text{für } \varepsilon &< 0 \end{aligned} \quad (6.20)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{a\sigma} &= \sigma_a(T) & \text{für } \sigma_{VL} < \sigma_a(T) \\ \sigma_{a\sigma} &= -\sigma_{VL} & \text{für } \sigma_a(T) < \sigma_{VL} < 0 \\ \sigma_{a\sigma} &= 0 & \text{für } 0 \leq \sigma_{VL} \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$\sigma_{VL} = |\sigma_{1L}| - |\sigma_{3L}| \quad (6.22)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{1L} \\ \sigma_{2L} \\ \sigma_{3L} \end{bmatrix} = \int_{-\infty}^t \sum_{k=1}^4 E_k(t_{k,red} - t_{k,red}') \begin{bmatrix} \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} & \frac{(1-\nu)}{(1-2\nu)(1+\nu)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\varepsilon_1}{dt_{k,red}'} \\ \frac{d\varepsilon_2}{dt_{k,red}'} \\ \frac{d\varepsilon_3}{dt_{k,red}'} \end{bmatrix} dt_{k,red}' \quad (6.23)$$

$$\nu = 0,4 \quad (6.24)$$

$$E_k(t) = \sum_{l=1}^n \frac{F_k (j_k \lambda_0 e^l)^{\alpha_k}}{1 + (j_k \lambda_0 e^l)^{2\alpha_k}} \cdot e^{-\frac{t}{\lambda_0 e^l}} \quad (6.25)$$

$$t_{k,red} = \int_0^t \frac{1}{a_{T,k}(T) \cdot e^{g(T) \cdot |\varepsilon|_{\max}}} dt' \quad (6.26)$$

$$\ln a_{T,k}(T) = \frac{B_k}{\sqrt{C_k}} \left[\arctan(\sqrt{C_k}(T - T_{mk})) - \arctan(\sqrt{C_k}(T_0 - T_{mk})) \right] \quad (6.27)$$

Mit den Gleichungen (6.18) bis (6.27) lässt sich die aktuelle Spannung direkt aus der Dehnungshistorie berechnen. Die benötigten Materialparameter sind in Anhang A.2 dargestellt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das viskoelastische Verhalten von isotaktischem Polypropylen am Beispiel des Moplens HP501L im Bereich des Glasübergangs untersucht. Grundlage für die Modellbildung waren dabei transiente, zyklische und Relaxationsversuche unter Zug-, Druck- und Scherbelastung.

In Kapitel 3 wurden die Belastungsgrenzen des Materials identifiziert, um mechanische (plastische Effekte) und thermisch induzierte irreversible Veränderungen der teilkristallinen Struktur bei den experimentellen Untersuchungen nahezu auszuschließen. Solche Veränderungen würden nicht mit einem rein viskoelastischen Modell harmonisieren. Die Nutzung von Proben mit gleicher Ausgangsmorphologie bei allen Versuchen gewährleistet außerdem eine gute Vergleichbarkeit aller experimentellen Ergebnisse.

Für die Beschreibung der linearen Viskoelastizität wurden spezielle Relaxationsspektren abgeleitet. Diese Spektren beruhen auf einem verallgemeinerten *Maxwell*modell, bei dem die Relaxationszeiten λ_j der Elemente in einem festen multiplikativen Abstand zueinander stehen. Die Besonderheit der neuen Spektren besteht darin, dass die Steifigkeit R_j der Federelemente eine Funktion ihrer jeweiligen Relaxationszeit ist. Die gewählte Funktion baut auf der Idee der fraktionalen Elemente auf, die zu einem kontinuierlichen Relaxationsspektrum führt. Die fraktionalen Elemente ersetzen die Dämpfer im verallgemeinerten *Maxwell*modell.

In einem weiteren Schritt wurde das thermorheologische Verhalten geprüft. Das Material verhält sich nur bei Versuchen bis etwa 100 s thermorheologisch einfach. Die Anpassung der Zeit-Temperatur-Verschiebung erfolgte mit einer modifizierten *Van't Hoff'schen* Gleichung. Darüber hinaus wurde ein thermorheologisch komplexes Modell entwickelt werden. Dieses geht davon aus, dass sich jedes einzelne fraktionalisierte *Maxwellelement* unterschiedlich thermorheologisch einfach verhält. Mit diesem Ansatz kann das Materialverhalten von iPP auch für längere Zeitbereiche gut modelliert werden.

Die Spannung σ zur Dehnung ε der nichtlinearen Viskoelastizität wird als Erweiterung des linearen Bereichs durch das Modell von *Schaperly* beschrieben. Dieses hat den Vorteil, dass es

in die FEM implementiert werden kann und besitzt damit eine technische Relevanz gegenüber Multi-Integralansätzen. Die in diesem Modell enthaltene Dämpfungsfunktion wurde durch das Modell von *Graham* und *Wallis* angepasst. Die dehnungsabhängige Dämpfungsfunktion ist nur oberhalb des Glasübergangs temperaturabhängig. Zusätzlich wurde ähnlich dem thermorheologisch einfachen Verhaltens eine Zeit-Verzerrungs-Verschiebung identifiziert, um die Relaxationsversuche gut anpassen zu können.

Die Querkontraktionszahl zeigte im Rahmen der Messungenauigkeit und der durchgeführten Experimente kaum eine Abhängigkeit von der Zeit oder Temperatur. Sie wurde deshalb als konstant angenommen. Die Dreidimensionalität der linearen Viskoelastizität wurde isotrop modelliert.

Beim Vergleich des Zug-Druck-Verhaltens zeigte sich, dass das Dämpfungsverhalten unter Druckbelastung weniger nichtlinear ist als unter Zugbelastung. Dieser Effekt verstärkte sich oberhalb des Glasübergangs mit steigender Temperatur. Die unter Zugbelastung identifizierte Zeit-Verzerrungs-Verschiebung hingegen verhielt sich bei Druckbelastung nahezu identisch, so dass man von einem symmetrischen Verhalten der Zeit-Verzerrungs-Verschiebung bezüglich des Zug-Druck-Verhaltens ausgehen kann.

Um weitere Aussagen über die dreidimensionale Nichtlinearität treffen zu können, wurde eine neue Vorrichtung konzipiert, um einfache Scherbelastungen aufzubringen und damit die Bewertung der nichtlinearen Eigenschaften unter Scherung ermöglicht. Die Ergebnisse zeigten nur ein geringes nichtlineares Verhalten im relevanten Scherbereich. Ähnliches ergab die Auswertung des allseitigen Druckverhaltens auf Grund von p_vT -Daten.

Durch die Annahme einer vergleichsspannungsabhängigen Dämpfung ist die dreidimensionale Spannung aus der Verzerrungshistorie direkt berechenbar. Dafür wurde als Ansatz eine modifizierte Gleichung nach *Tresca* in Kombination mit linearisierten und damit idealisierten Hauptspannungen gewählt.

Durch das schrittweise Vorgehen konnten alle untersuchten Phänomene in einer einzigen Modellgleichung integriert werden. Der Vergleich mit Versuchen an dem isotaktischen Polypropylen Moplen 501L konnte sowohl die Anwendbarkeit dieser Gleichung für diesen Werkstoff, als auch die notwendige Parameteridentifikation gezeigt werden.

7.2 Ausblick

Für die breitere Anwendung der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse sollte in weiteren Arbeiten das in dieser Arbeit vorgestellte Modell zur Beschreibung der dreidimensionalen Spannung bei bekannter Verzerrungshistorie in die FEM implementiert werden. Auf diese Art und Weise können beliebige Belastungsarten des hier untersuchten Werkstoffs simuliert und insbesondere die Dreidimensionalität des Modells umfassend validiert werden. Ist diese Validierung erfolgreich, können mit der FEM ganze Bauteile aus Moplen 501L präzise in Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften ausgelegt werden. Ansonsten müssten alternative Ansätze für die Bestimmung der Vergleichsspannung gesucht werden, die das universelle dreidimensionale Verhalten von teilkristallinem Polypropylen abbilden können.

Für die Bauteilauslegung anderer Polypropylene ließen sich die in dieser Arbeit identifizierten Modellparameter in Anlehnung an die bereits durchgeführten Versuche in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Belastungsrichtung bestimmen.

In einem weiteren Schritt könnte der Einfluss der Ausprägung und Form der kristallinen Phase im Material auf die mechanischen Eigenschaften von Polypropylen untersucht werden. Könnten diese Parameter mit in das mechanische Modell implementiert werden, wäre es zur Beschreibung des Werkstoffs sehr universell einsetzbar, da auch das Gefüge mit in die strukturelle Simulation einbezogen werden könnte.

Wenn in einem weiteren Schritt die Zusammenhänge zwischen dem Herstellungsprozess der Bauteile und ihrer inneren Struktur geklärt ist, ließen sich mit Wissen über die Herstellung das dreidimensionale viskoelastische Verhalten des teilkristallinen Werkstoffs vorhersagen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] *ABAQUS/Standard*, Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc. (2002)
- [2] *Foliensammlung Kunststoffe*, VKE Verband Kunststoffherzeugende Industrie e. V. (2003)
- [3] *LS-DYNA Keyword user's manual version 970*, Livermore Software Technology Corporation (2003)
- [4] *MARC, Version K7*, MARC Analysis Research Corporation (1997)
- [5] *Moldflow Plastics Insight 4.1*, Moldflow Corporation (2003)
- [6] *PAM-CRASH*, ESI Software (2001)
- [7] *PAMFORM*, ESI Software (2002)
- [8] *Shear test*, www.ttc.bayermaterialscience.com/bpo/bpo_ttc.nsf/id/shear_test (2005)
- [9] *UNCERT*, European Commission's Standards, Measurement and Testing programme (SMT 4-CT97-2165)
- [10] M. Bau, *Untersuchung zum nichtlinear viskoelastischen Verhalten von Kunststoffen unter variabler Last*, Dissertation, Technische Universität München (2000)
- [11] M. Baumgaertel, H. H. Winter, Interrelation between continuous and discrete relaxation time spectra, *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics* **44**, 15 - 36 (1992)
- [12] T. Blumenstock, *Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen*, Dissertation, Universität Stuttgart (2002)
- [13] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt Aufl. (1999)
- [14] O. Brüller, B. Reichelt, H. G. Moslé, Beschreibung des nichtlinearen Verhaltens von Kunststoffen unter Spannungsrelaxationsbelastung, *Kunststoffe* **72**, 796 - 798 (1982)
- [15] O. Bullinger, G. Busse, K.-W. Harbich, X-Ray refraction topography of impact damage of CFRP laminates in *Nondestructive Characterisation of Materials XI*, Hrsgb. R. E. J. Green, B. B. Djordjevic, M. P. Hentschel, Springer-Verlag, Berlin 177 - 184 (2003)
- [16] W. Burchard, M. Fischer, U. T. Kreibich, R. Schmidt, G. Wegner, Zustände, Übergänge und Umwandlungen in *Polymere Werkstoffe, Band 1, Chemie und Physik*, Hrsgb. H. Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1985)

- [17] K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 - 351 (1941)
- [18] H. Domininghaus, P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin, 7. Aufl. (2004)
- [19] A. K. Doolittle, Studies in Newtonian Flow II: Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space, *Journal of applied Physics* **22**, 1471 - 1475 (1951)
- [20] A. D. Drozdov, J. Christiansen, Nonlinear time-dependent response of isotactic polypropylen, *Journal of Rheology* **47**, 595 - 618 (2003)
- [21] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe: Struktur - Eigenschaften - Anwendung*, Carl Hanser Verlag, München, 2. Aufl. (1999)
- [22] H. Eyring, Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates, *Journal of Chemical Physics* **4**, 283 - 291 (1936)
- [23] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 3. Aufl. (1980)
- [24] W. Glenz, Polyethylen hoher Dichte, Polyethylen niedriger Dichte, Polypropylen, *Kunststoffe* **94**, 58 - 71 (2004)
- [25] A. Graham, K. F. A. Wallis, Relationship between long and short time creep and tensile properties of a commercial alloy, *Journal of the Iron and Steel Institute* **179**, 105 - 120 (1955)
- [26] A. E. Green, R. S. Rivlin, The mechanics of non-linear materials with memory, *Archive for rational mechanics and analysis* **1** (1957)
- [27] J. W. S. Hearle, *Polymers and their properties, Volume 1: Fundamentals of structure and mechanics*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1. Aufl. (1982)
- [28] N. Iosipescu, New accurate Procedure for single shear testing of metals, *Journal of materials* **2**, 537 - 566 (1967)
- [29] D. I. G. Jones, *Handbook of Viscoelastic Vibration Damping*, John Wiley & Sons, Inc, Chichester, 1. Aufl. (2001)
- [30] M. Junginger, *Charakterisierung und Modellierung unverstärkter thermoplastischer Kunststoffe zur numerischen Simulation von Crashvorgängen*, Bericht 15/02, Fraunhofer Ernst-Mach-Institut (2002)
- [31] E. T. J. Klompen, *Deformation behaviour of glassy polymers; consequences of thermorheological complex behaviour*, Eindhoven (1996)

- [32] K. Kloth, H. Wessels, *Finite Elemente: eine Einführung für Ingenieure*, Springer Verlag, Berlin, 3. Aufl. (1999)
- [33] U. T. Kreibich, F. Lohse, R. Schmidt, G. Wegner, Einfluss struktureller Merkmale in *Polymere Werkstoffe, Band 1, Chemie und Physik*, Hrsgb. H. Batzer, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1985)
- [34] J. Lackmann, Festigkeitslehre in *Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau*, Hrsgb. W. Beitz, K.-H. Grote, Springer Verlag, Berlin (2001)
- [35] H. Leaderman, Large Longitudinal Retarded Elastic Deformation of Rubberlike Network Polymers, *Transactions of the society of Rheology* **6**, 361 - 382 (1962)
- [36] J. Lemaitre, J.-L. Chaboche, *Mechanics of solid materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1. Aufl. (1990)
- [37] B. Lewen, *Das nichtlineare viskoelastische Verhalten von Kunststoffen am Beispiel der Zeit-Temperatur-Verschiebung und der Querkontraktion*, Dissertation, RWTH Aachen (1991)
- [38] A. Malmeisters, V. Tamuzs, G. Teters, *Mechanik der Polymerwerkstoffe*, Akademie Verlag, Berlin, 1. Aufl. (1977)
- [39] L. Mascia, *Thermoplastics: materials engineering*, Elsevier science publishers Ltd., New York, 2. Aufl. (1989)
- [40] Y. Men, G. Strobl, Critical Strains Determining the Yield Behaviour of s-PP, *Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics* **3**, 1 - 25 (1978)
- [41] M. A. Meyers, K. K. Krishan, *Mechanical Behavior of Materials*, Prentice-Hall Inc., Upper Saddle River, 1. Aufl. (1998)
- [42] H. Nakayasu, H. Markovitz, D. J. Plazek, The frequency and temperature dependence of the dynamic mechanical properties of high density polyethylene, *Transactions of the society of Rheology* **5**, 261 - 283 (1961)
- [43] K. Oberbach, E. Baur, S. Brinkmann, E. Schmachtenberg, *Saechtling Kunststoff-Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag, München, 29. Aufl. (2004)
- [44] ofi, *Ringversuch "Dynamic mechanical properties of plastics in torsion"*, Internes QM-Dokument, IKP, Universität Stuttgart (2005)
- [45] M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 4. Aufl. (1995)

- [46] S. W. Park, Y. R. Kim, R. A. Schapery, A viscoelastic continuum damage model and its application to uniaxial behavior of asphalt concrete, *Mechanics of materials* **24**, 241 - 255 (1996)
- [47] S. R. Raisch, *Ermitteln einer Standardunsicherheit für den Zugversuch/E-Modulbestimmung*, Internes QM-Dokument, IKP, Universität Stuttgart (2005)
- [48] S. R. Raisch, P. Eyerer, *Modifizierter Drei-Punkt-Biegeversuch als erweiterter Lastfall für die Bauteilprüfung und Simulation*, 13. Fachmesse für Prüftechnik, Ulm (2004)
- [49] M. Reiner, *Rheologie in elementarer Darstellung*, Carl Hanser Verlag, München, 2. Aufl. (1968)
- [50] W. Retting, H.-M. Laun, *Kunststoff-Physik*, Hanser Verlag, München, 1. Aufl. (1991)
- [51] G. Rüb, N. Woicke, B. Hegemann, P. Eyerer, *Messverfahren zur Bestimmung der Querkontraktion*, 19. Stuttgarter Kunststoffkolloquium, Stuttgart (2005)
- [52] R. A. Schapery, On the characterization of nonlinear viscoelastic materials, *Polymer Engineering and Science* **9**, 295 - 310 (1969)
- [53] E. Schmachtenberg, *Die mechanischen Eigenschaften nichtlinear viskoelastischer Werkstoffe*, Dissertation, RWTH Aachen (1985)
- [54] A. Schmidt, *Finite-Elemente-Formulierungen viskoelastischer Werkstoffe mit fraktionalen Zeitableitungen*, Dissertation, Universität Stuttgart (2003)
- [55] A. Schmidt, L. Gaul, *Parameter Identification and FE Implementation of a viscoelastic Constitutive Equation using Fractional Derivatives*, PAMM (2002)
- [56] W. Schneider, Versagenskriterien für Kunststoffe unter mehrachsiger Kurzzeitbeanspruchung in *Belastungsgrenzen von Kunststoff-Bauteilen*, Hrsgb. VDI, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1975)
- [57] K. V. Schulz, *Analyse des viskoelastischen Verhaltens von Polypropylenfilamenten im Glasübergangsbereich*, RWTH Aachen (1990)
- [58] F. R. Schwarzl, *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*, Springer Verlag, Berlin, 1. Aufl. (1990)
- [59] K. Schwister, *Taschenbuch der Chemie*, Carl Hanser Verlag, Leipzig, 2. Aufl. (1996)
- [60] R. L. Thorkildsen, Chapter 5: Mechanical Behavior in *Engineering design for plastics*, Hrsgb. E. Baer, Reinhold Publishing Corporation, New York (1964)
- [61] M. Wenzel, *Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (2005)

- [62] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of the American Chemical Society* **77**, 3701 - 3707 (1955)
- [63] N. Woicke, M. Keuerleber, B. Hegemann, P. Eyerer, Three-dimensional thermorheological behaviour of isotactic-Polypropylene across glass transition temperature, *Journal of applied Polymer Science* **94**, 877 - 880 (2004)
- [64] P. Zoller, D. J. Walsh, *Standard pressure volume data for polymers*, Technomic Publisher, Lanchester, 1. Aufl. (1995)

A Anhang

A.1 Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel sind alle experimentellen Ergebnisse der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Versuche dargestellt. Sie sind nach ihrer Belastungsrichtung und Belastungsart gegliedert. Die dazugehörigen Versuchsparameter sind in Tabellen Tabelle 3.4 bis Tabelle 3.6 aufgelistet. In den Ergebnisabbildungen ist, wenn nicht anders angegeben, die gemessene Spannung in Abhängigkeit der variierten Versuchsparameter dargestellt.

A.1.1 Zugbelastung

A.1.1.1 Transiente Versuche

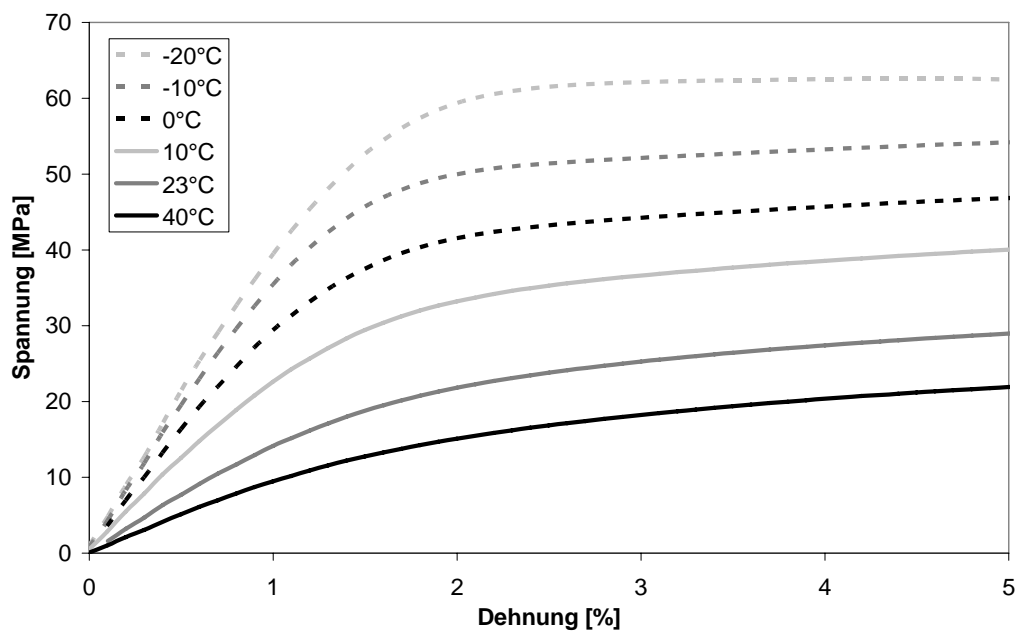


Abbildung A.1: Zugversuche mit einer Dehnrage von 0,01 1/s

In Abbildung A.2 ist die Querkontraktion bei Raumtemperatur über der Dehnung dargestellt.

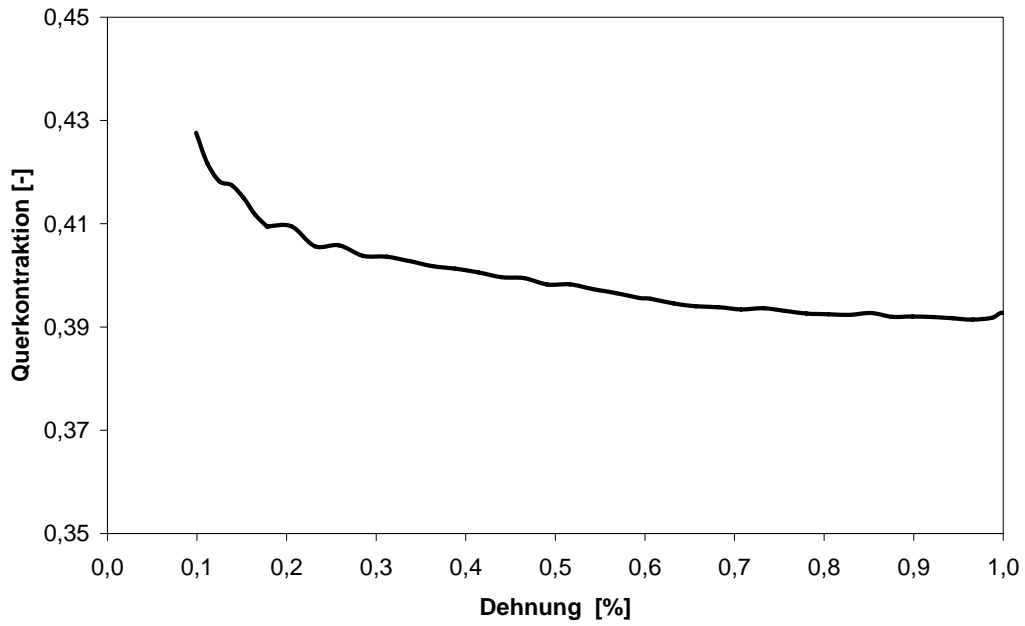


Abbildung A.2: Querkontraktionszahl bei 23°C [51]

A.1.1.2 Relaxation

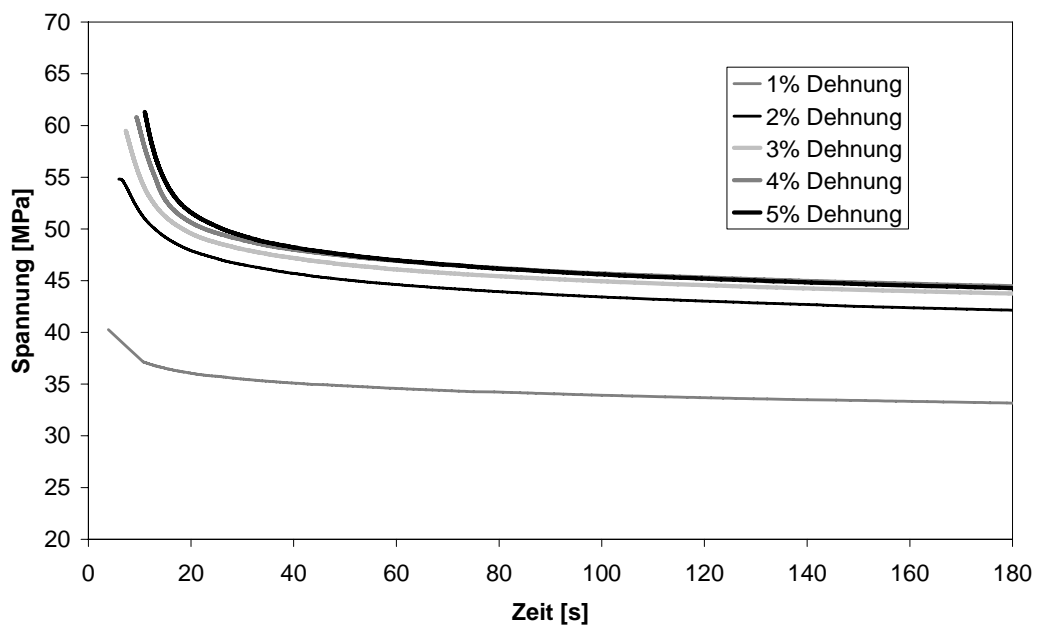


Abbildung A.3: Zugrelaxationsversuche bei -20°C

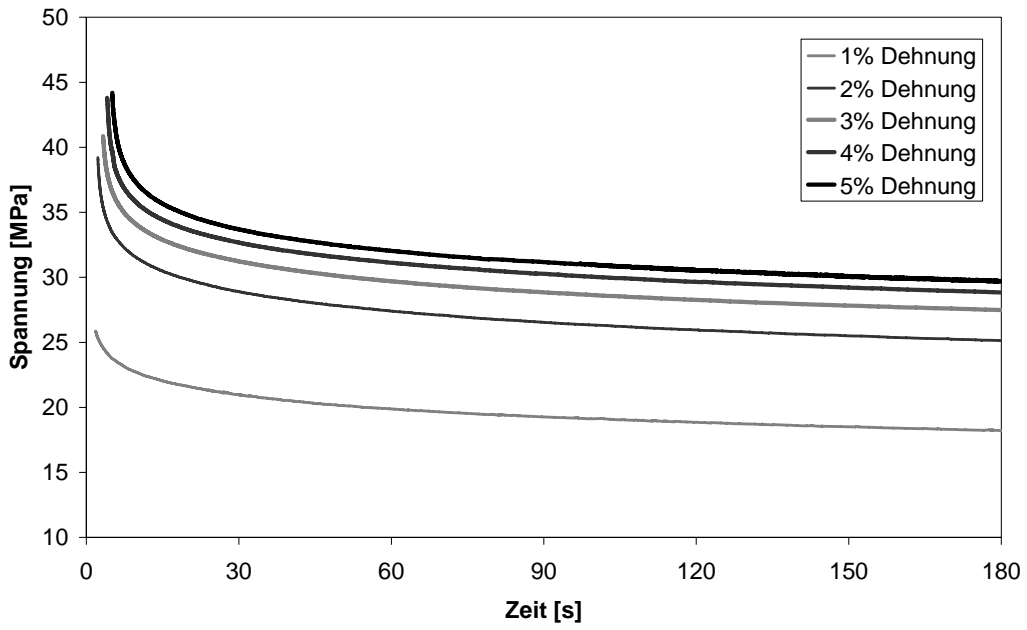


Abbildung A.4: Zugrelaxationsversuche bei 0°C

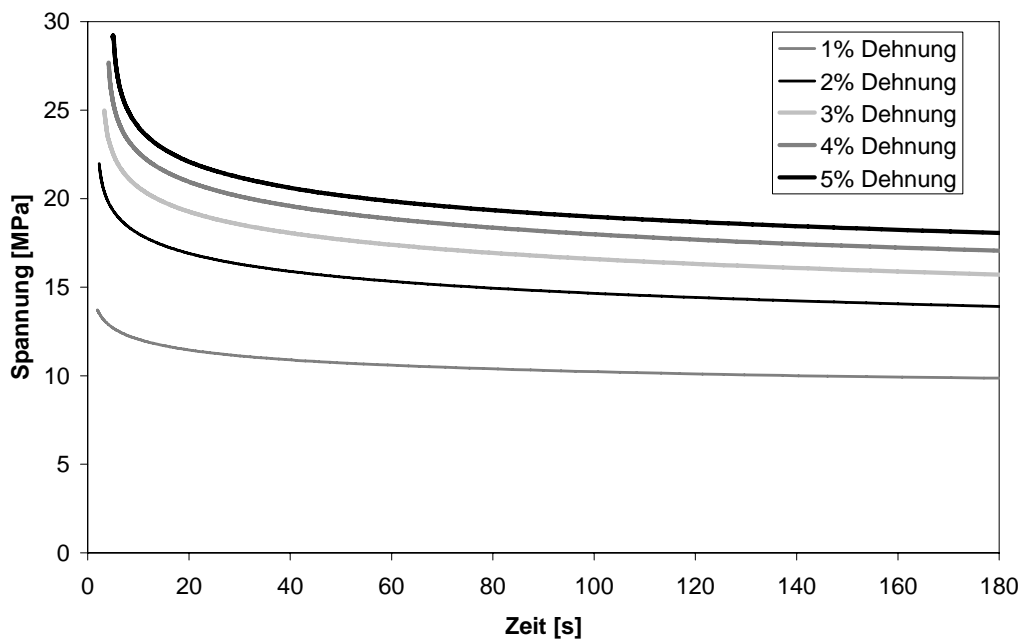


Abbildung A.5: Zugrelaxationsversuche bei 23°C

A.1.2 Druckbelastung

A.1.2.1 Transiente Versuche

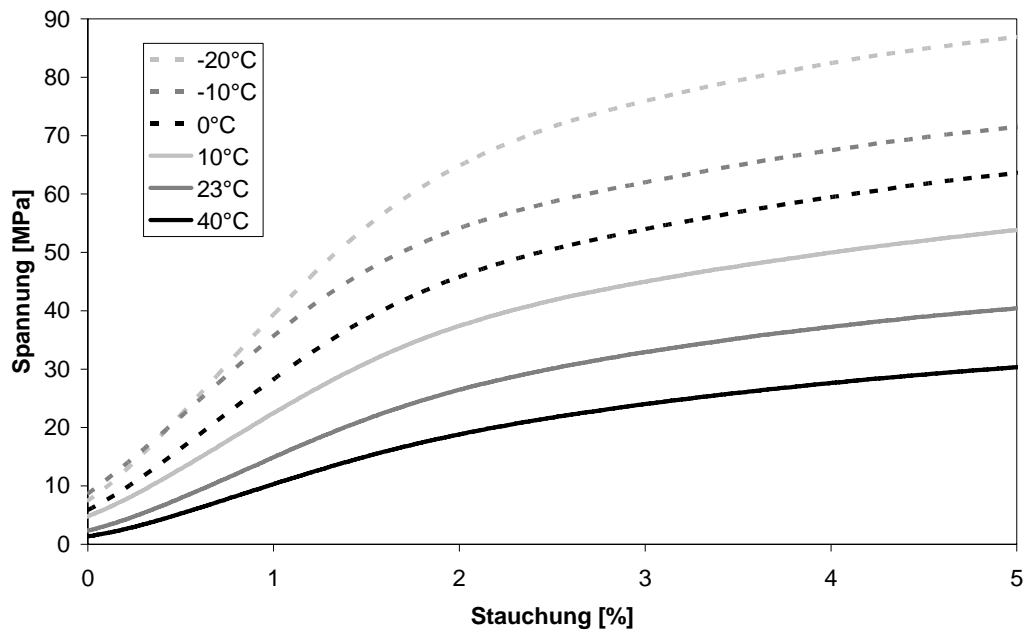


Abbildung A.6: Druckversuche mit einer Stauchungsrate von 0,01 1/s

A.1.2.2 Relaxation

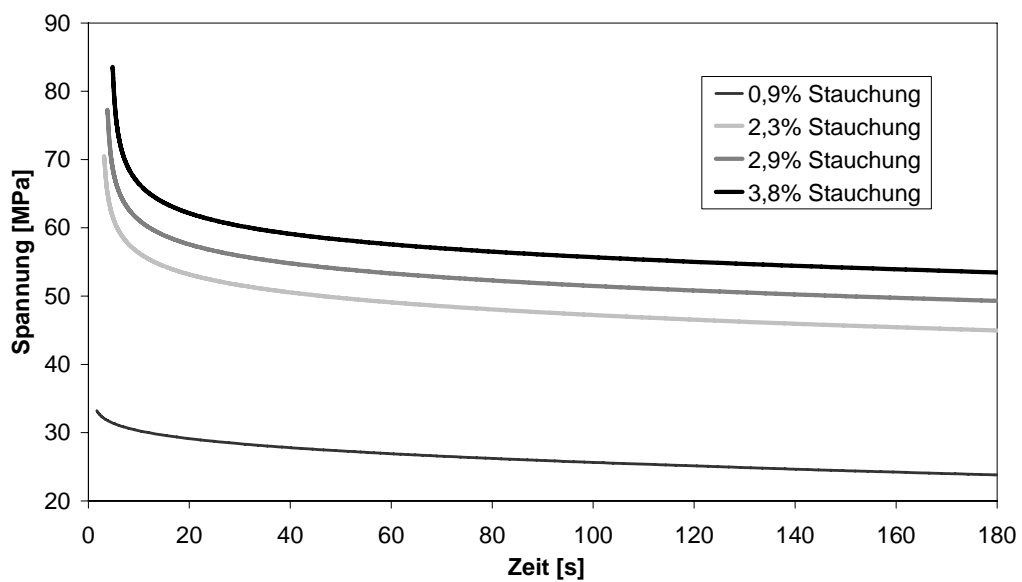


Abbildung A.7: Druckrelaxationsversuche bei -20°C

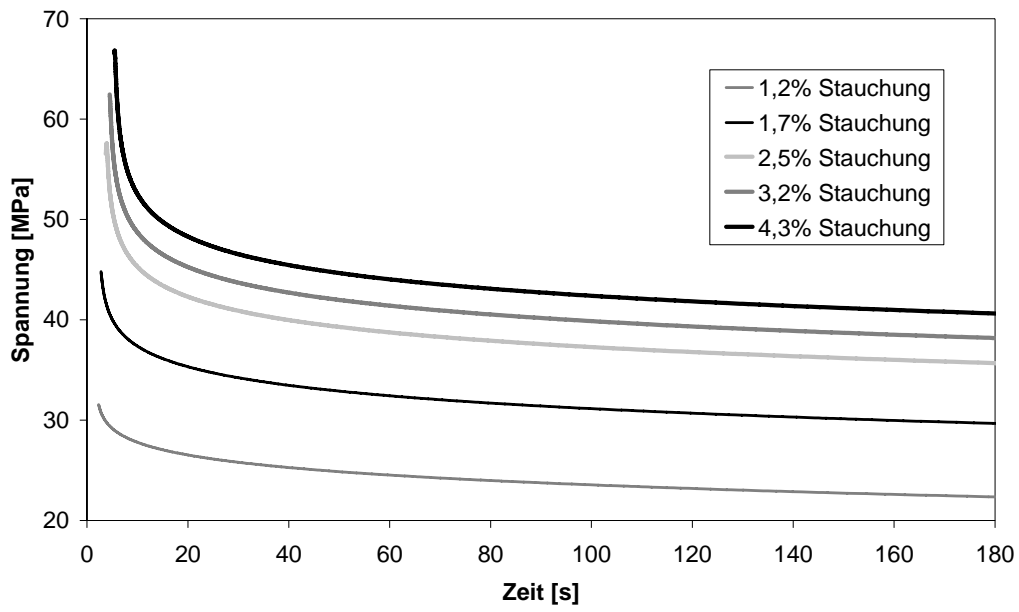


Abbildung A.8: Druckrelaxationsversuche bei 0°C

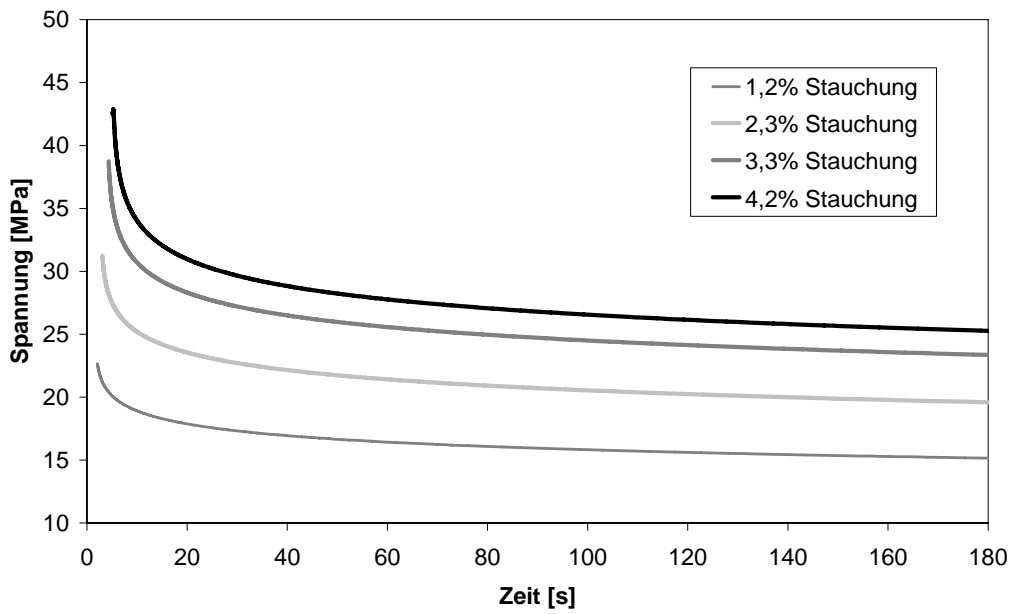


Abbildung A.9: Druckrelaxationsversuche bei 23°C

A.1.3 Scherbelastung

Bei den kleinen Scherungen wird der Relaxationsmodul $G(t)$ über der Zeit sowie der Speichermodul G' und Verlustmodul G'' über der Kreisfrequenz angegeben. Bei den größeren Scherungen ist, wie in Abschnitt 3.2.3.2 beschrieben, die Kraft über der Scherung angegeben.

A.1.3.1 Relaxation bei kleinen Scherungen

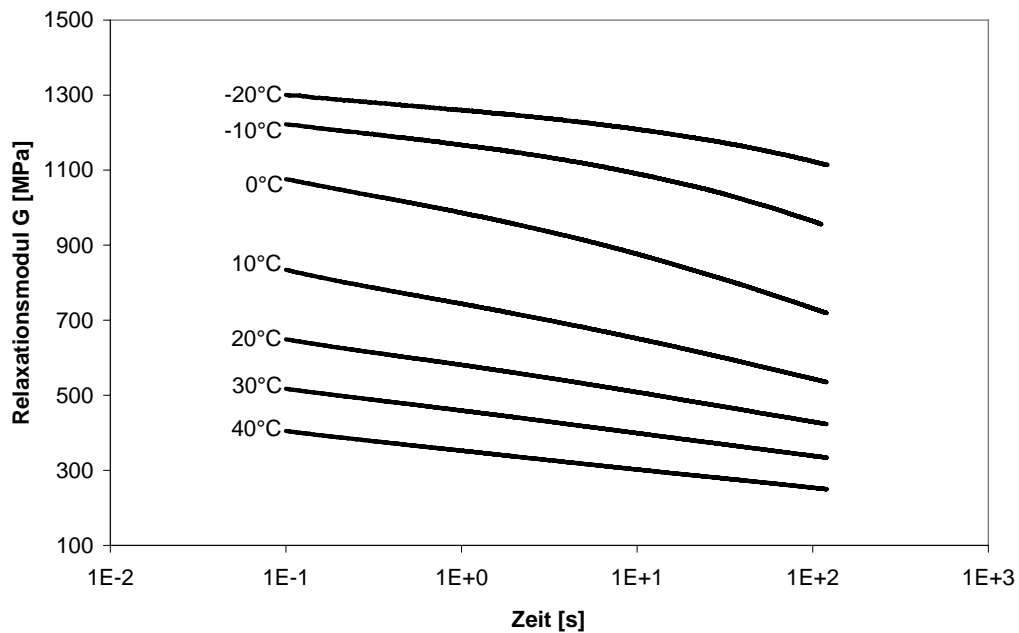


Abbildung A.10: Relaxationsversuche (2 Minuten) bei 0,1% Scherung

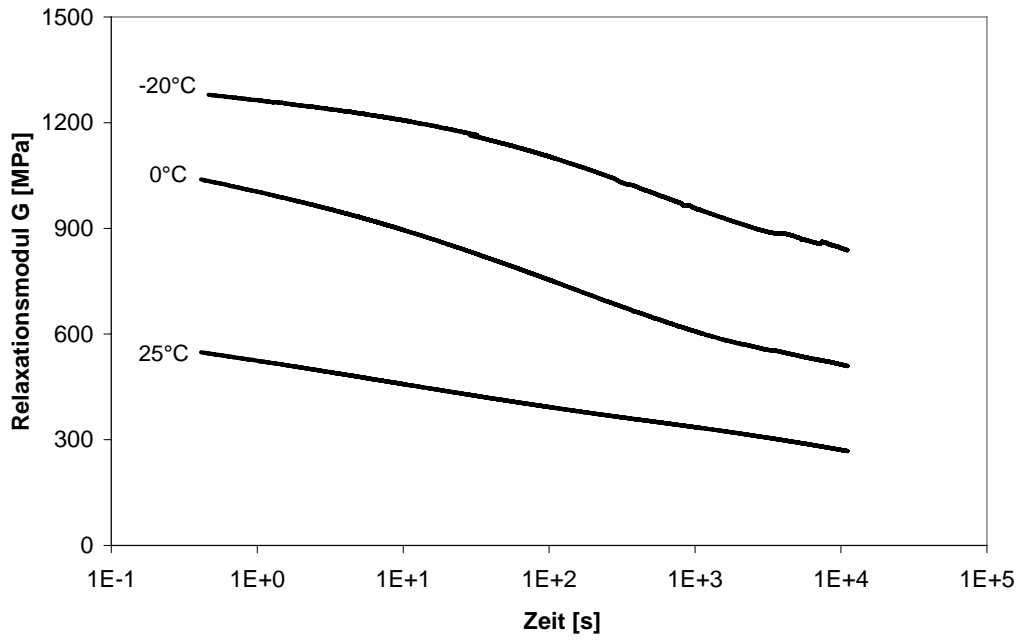


Abbildung A.11: Relaxationsversuche (3 Stunden) bei 0,1% Scherung

A.1.3.2 Zyklische Versuche bei kleinen Scherungen

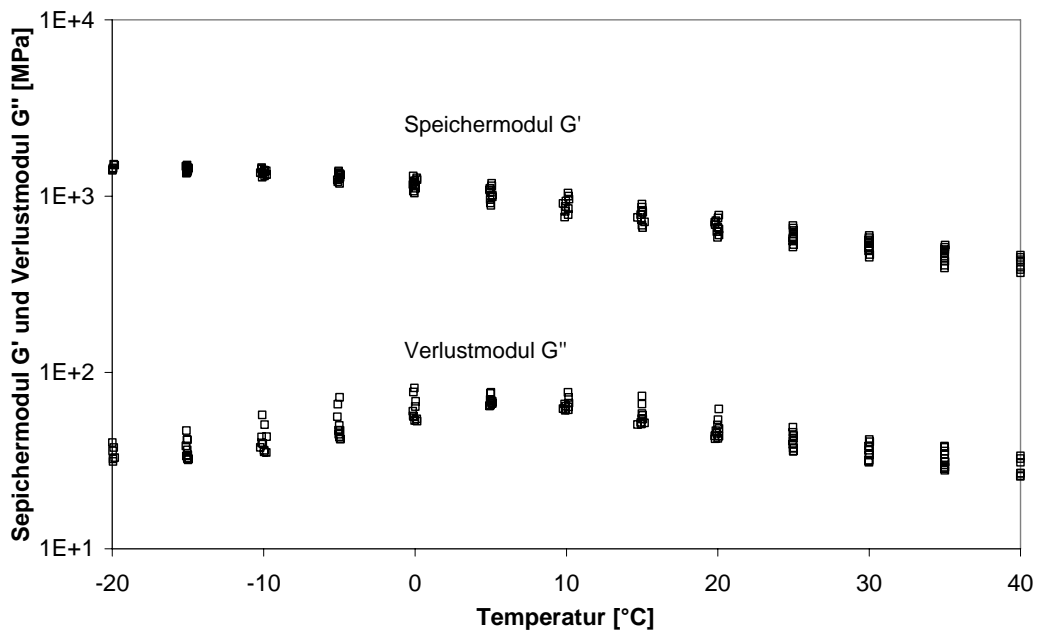


Abbildung A.12: Speicher- und Verlustmodul bei 0,1% Scherung

A.1.3.3 Transiente Versuche bei größeren Scherungen

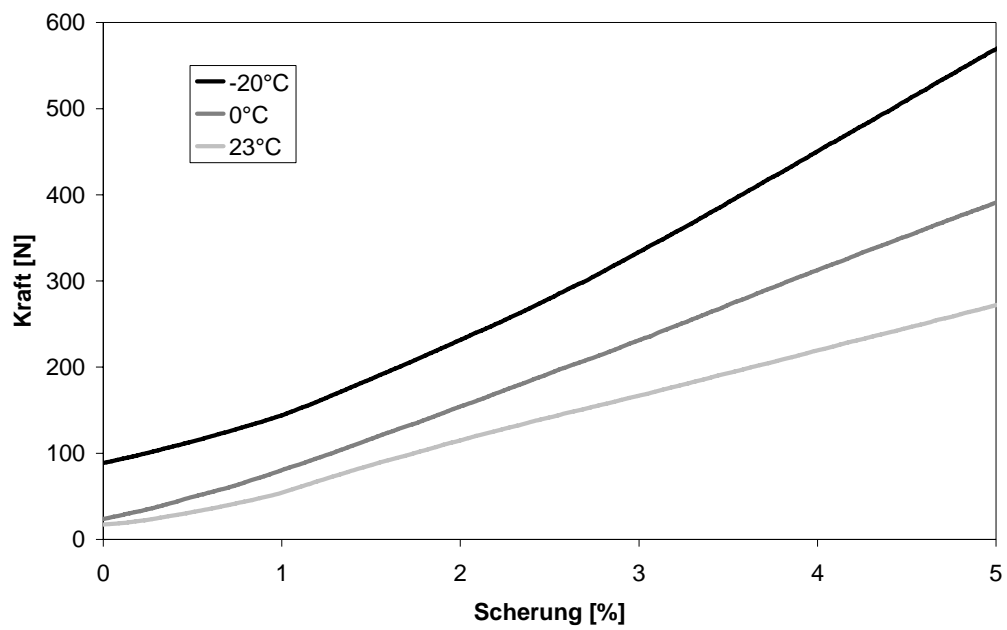


Abbildung A.13: Scherversuche bei einer Scherrate von 0,01 1/s

A.2 Übersicht über die notwendigen Modellparameter

In Tabelle A.1 sind die linear viskoelastischen Parameter für iPP aufgelistet, in Tabelle A.2 die allgemeinen nichtlinearen Parameter und in Tabelle A.3 die temperaturabhängigen nichtlinearen und anisotropen Modellparameter.

Tabelle A.1: Linear viskoelastische Parameter

k	1	2	3	4
F_k [MPa]	84	140	140	84
j_k [1/s] (bei 0°C)	$1 \cdot 10^{+8}$	$3 \cdot 10^{+2}$	1	$1 \cdot 10^{-9}$
α_k [-]	0,1	0,3	0,1	0,1
B_k [°C]	0,74	0,22	1,26	0,22
C_k [1/°C²]	$3,5 \cdot 10^{-03}$	$1,1 \cdot 10^{-05}$	$2 \cdot 10^{-02}$	$1,1 \cdot 10^{-05}$
T_{Mk} [°C]	35	100	4,5	100

Tabelle A.2: Allgemeine nichtlineare Parameter

k	1	2	3	4	5
b_{kσ} [MPa^{-k}]	$3,647 \cdot 10^{-03}$	$-3,022 \cdot 10^{-04}$	$3,455 \cdot 10^{-06}$	$-1,628 \cdot 10^{-08}$	$2,826 \cdot 10^{-11}$

Tabelle A.3: Temperaturabhängige nichtlineare und anisotrope Parameter

Temperatur [°C]	-20	-10	0	10	23	40
c_T [-]	1	1	1	0,94	0,87	0,78
σ_a [MPa]	0	0	0	10	10	10
g [-][*]	-18,01	(-9)	0	(9,5)	21,96	(38,2)

^{*})Werte in Klammern sind interpoliert bzw. extrapoliert.