

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 58 (1985)

Heft: 5

Vereinsnachrichten: Frühjahrstagung über Polymerphysik in Lausanne (18.-20. März 1985) veranstaltet von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Polymer-Gruppe Schweiz

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 16.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Vorgetragen an der Frühjahrstagung über Polymerphysik in Lausanne (18.-20. März 1985) veranstaltet von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Polymer-Gruppe Schweiz

BRUCHMECHANISCHE LEBENDAUERPROGNOSEN FUER EPOXIDHARZ-FORMSTOFFE

H.R.BEER und T.KAISER
Zentrallabor Ress. Kunststoffe, Brown, Boveri & Cie.AG
8050 Zürich

ZUSAMMENFASSUNG

Mineralpulvergefüllte EP-Formstoffe zeigen unterhalb der Glasumwandlungstemperatur ein sprödes Bruchverhalten und eine ausgeprägt zeitabhängige Festigkeit. Bei Keramik kann dieses Verhalten unter Annahme unterkritischen Risswachstums mit der linearelastischen Bruchmechanik beschrieben werden. Für EP-Formstoffe zeigte sich nun, dass mit Risswachstumsparametern aus Kurzzeitversuchen berechnete Lebensdauerprognosen für konstante einachsige Zugbeanspruchung gut mit gemessenen Zeitstandfestigkeiten übereinstimmen. Es liegt deshalb nahe, das Modell der materialinhärenten Fehler und des unterkritischen Risswachstums auch auf diese Werkstoffklasse zu übertragen. Ein Anwendungsbeispiel für konstruktive Zwecke sind die daraus abgeleiteten SPT-(Strength-Probability-Time)-Diagramme.

EINLEITUNG

Mineralpulvergefüllte Epoxidharzformstoffe haben im Elektroapparatebau eine grosse Bedeutung als Isolatorwerkstoffe für den Mittel- und Hochspannungsbereich erlangt. Diese Werkstoffe besitzen ein sprödes Bruchverhalten, was sich u.a. in einer grossen Streuung der mechanischen Festigkeitswerte und einer ausgeprägt zeitabhängigen Festigkeit äussert. Für die Bemessung von Bauteilen spielt daher die Kenntnis der Zeitstandfestigkeit eine wichtige Rolle.

Für Keramik sind innerhalb des letzten Jahrzehnts Verfahren entwickelt worden, die Langzeitfestigkeit bei konstanter Belastung anhand von Kurzzeitmessungen vorauszusagen. Grundlage dazu bildet das bruchmechanische Modell. Ausgehend von materialinhärenten Fehlstellen setzt unter mechanischer Belastung langsames Risswachstum ein - auch bei Spannungen, die unter der Bruchlast im Kurzzeitexperiment liegen. Dieses unterkritische Risswachstum kann sich über eine sehr lange Zeit hinziehen. Nach Erreichen einer kritischen Rissgrösse steigt die Risswachstumsgeschwindigkeit abrupt an, was zum plötzlichen Versagen der Probe führt.

Die Rissfortpflanzungsgeschwindigkeit da/dt wird üblicherweise durch eine Potenzfunktion des Spannungsintensitätsfaktors K_I beschrieben:

$$da/dt = A \cdot K_I^n . \quad (1)$$

A und n sind umgebungsabhängige Konstanten, K_I ist in der linearelastischen Bruchmechanik definiert als das Produkt aus äusserer Spannung S_a , einem Geometriefaktor f und der Wurzel der Risslänge a, $K_I = S_a \cdot f \cdot \sqrt{a}$.

Unter der Annahme, dass die Zeit bis zum Bruch im wesentlichen durch die Phase des unterkritischen Risswachstums gegeben ist, lässt sich die Lebensdauer als einfache Funktion von S_a ausdrücken {1}:

$$t_L = C \cdot S_i^{n-2} \cdot S_a^{-n} \quad (2)$$

mit S_i = intrinsische Festigkeit, $C = 2/(A \cdot f \cdot (n-2) \cdot K_{Ic}^{n-2})$, K_{Ic} = Bruchzähigkeit. Pletka und Wiederhorn zeigten in einem Uebersichtsartikel {2} drei verschiedene experimentelle Techniken auf, die Parameter von Gl.2 zu ermitteln:

- a) Zeitstandversuche (LVZ), Messung der Zeit zum Bruch als Funktion konstanter Zugspannung
- b) direkte Messung von Risswachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors (DT)
- c) Messung der Kurzzeitfestigkeit als Funktion verschiedener Belastungsraten (KZV)

Entsprechend der Verteilung der Anfangsfehlergrößen streuen die Festigkeitswerte eines gegebenen Werkstoffes. Für die statistische Behandlung dieser Streuung hat sich die Weibulltheorie als zweckmäßig erwiesen. Durch Kombination der Weibullstatistik mit den bruchmechanischen Erkenntnissen (Gl.2) gelangte Davidge {3} zu gekoppelten Beziehungen Festigkeit/Bruchwahrscheinlichkeit/Lebensdauer, grafisch dargestellt in sog. SPT-Diagrammen.

Erste Versuche zur Uebertragung dieser für Keramik entwickelten Prognose-Verfahren auf Kunststoffe wurden mit b) durchgeführt und zeigten erfolgversprechende Resultate {4,5}. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Anwendbarkeit des bruchmechanischen Konzepts auf einen hochgefüllten Epoxidharzformstoff zu überprüfen. Dazu sollten Lebensdauerprognosen auf der Basis von Kurzzeitmessungen gemäß b) und c) erstellt und anhand von gemessenen Zeitstandfestigkeiten verifiziert werden.

EXPERIMENTELLES UND RESULTATE

Der untersuchte Formstoff bestand aus einem trifunktionellen Epoxidharz (Ciba-Geigy), heissgehärtet mit HHPA und einem Füllstoffgemisch (60%Vol) von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Mehl und E-Glaskugeln. An Schulterstäben wurden Zeitstandzugversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Jeder Kreis in Abb. 1 stellt einen Zugstab mit zugehörigem t_L/S_a -Wertepaar dar, die Zeitbruchlinie ergab sich mittels Regressionsrechnung.

Messungen der Risswachstumsgeschwindigkeit erfolgten mit der Doppeltorsionstechnik {1}. Die daraus ermittelte Prognose ist in Abb. 1 als gestrichelte Gerade (DT) eingezeichnet.

Kurzzeitfestigkeiten wurden auf einer Universalprüfmaschine bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.05 und 20 mm/min gemessen. Wegen des quasi-linearelastischen Werkstoffverhaltens konnten Dehnraten direkt in Belastungsraten umgerechnet werden. Die nach diesem KZV-Verfahren berechnete Vorhersage ist in Abb. 1 als punktierte Linie dargestellt. Mit diesen Festigkeitswerten und den zugehörigen Bruchzeiten wurde das SPT-Diagramm in Abb. 2 erstellt. Die Neigung einer einzelnen Geraden entspricht der Festigkeitsverteilung im Kurzzeitzugversuch. Die Geradschar wurde durch Umrechnung von Bruchzeiten und -spannungen mittels Gl.2 erhalten. Die Kreise in Abb. 2 repräsentieren t_L/S_a -Wertepaare aus den Zeitstandversuchen, die mittels Gl.2 auf eine Bruchzeit von 1000 Sekunden normiert sind.

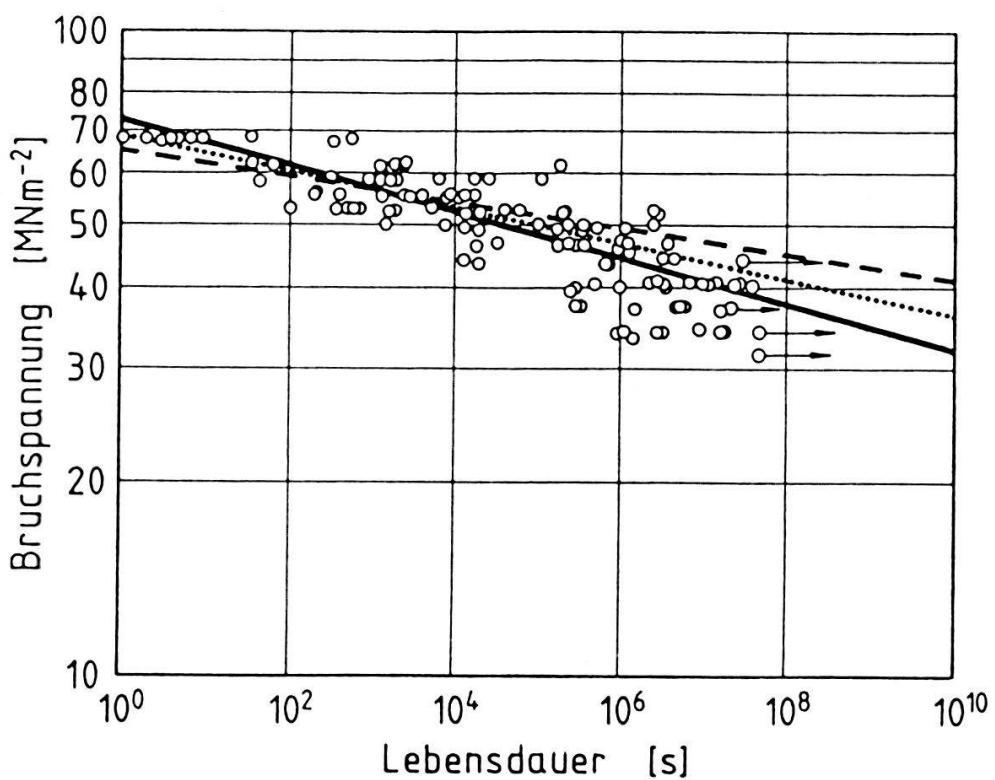


Abb.1: Zeitstandschaubild. o Bruchzeit/Bruchspannungswertpaare mit Zeitbruchlinie (—). Vorhersagen der Zeitstandfestigkeit nach DT-Technik (---) und KZV-Messungen (...).

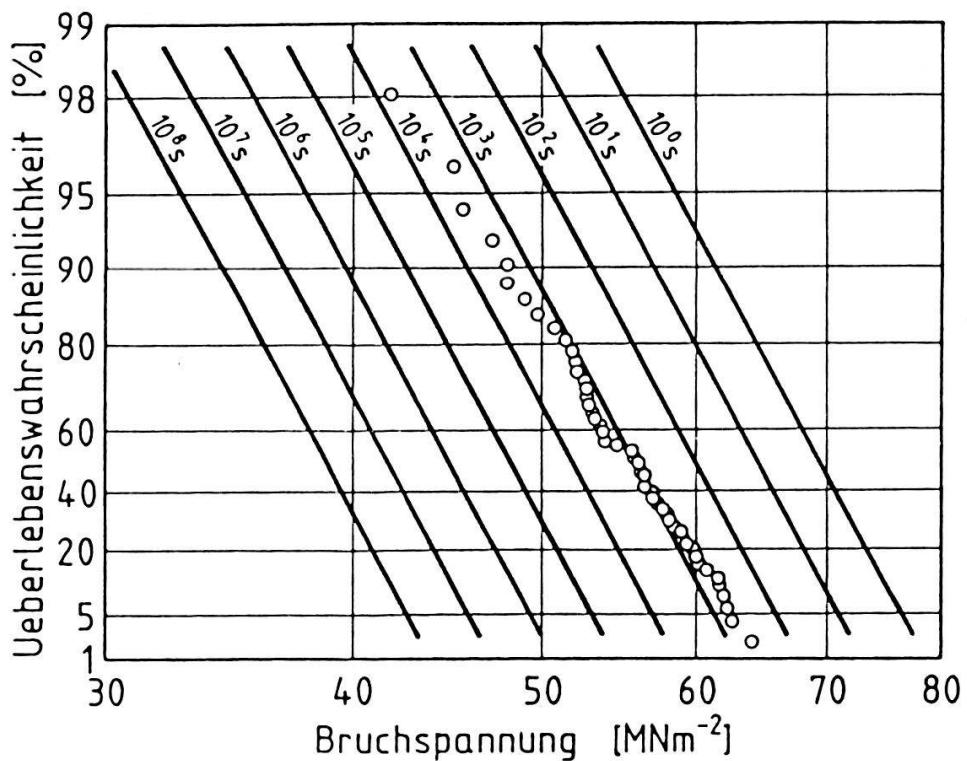


Abb.2: SPT-Diagramm (—) berechnet aus KZV-Messungen. o Bruchzeit/Bruchspannungswertpaare aus den Zeitstandzugversuchen (normiert auf eine Bruchzeit von 1000 sec).

DISKUSSION

Beide Prognosen für die Zeitstandfestigkeit sind etwas zu optimistisch. Die Zeitstandfestigkeit wird durch die bruchmechanischen Experimente ausreichend gut beschrieben, da beide Vorhersagen innerhalb des Streubereichs der während bis zu 18 Monaten durchgeföhrten Langzeitversuche liegen. Die Abweichungen, bezogen auf die Zeitbruchlinie, betragen in dem für konstruktive Anwendung interessierenden Zeitraum von 10^9 Sekunden (32 Jahren) weniger als 25%. Diese auf den ersten Blick grosse Zahl gilt es zu vergleichen mit den sonst üblichen Werkstoffabminderungsfaktoren von 200-400%. Die Anwendung solcher Abminderungsfaktoren wird in Konstruktionsrichtlinien empfohlen, wenn das Zeitstandverhalten eines Werkstoffs nicht genügend bekannt ist. Durch die bruchmechanisch abgestützte Vorhersage der Zeitstandfestigkeit kann auf solche empirische Abminderungsfaktoren verzichtet werden. Im SPT-Diagramm (Abb. 2) zeigen Langzeitdaten (normiert auf 1000 Sekunden Lebensdauer) und Prognose (Ueberlebenswahrscheinlichkeit als Funktion der Spannung, berechnet für 1000 Sekunden) gute Uebereinstimmung. Diese Korrelation ist keineswegs selbstverständlich, streuen doch die Zeitstandwerte aufgrund der Lebensdauerverteilung, während den Prognosen die Streuung der Festigkeitswerte zugrunde liegt.

Die durchgeföhrten bruchmechanischen Experimente deuten darauf hin, dass die Lebensdauer von Zeitstandproben tatsächlich durch das Wachstum von einzelnen Rissen bestimmt wird. Das bruchmechanische Modell erlaubt es somit auch bei hochgefüllten Epoxidharzformstoffen, die Langzeitfestigkeit auf der Basis von Kurzzeitmessungen vorauszuberechnen. SPT-Diagramme sind das informativste Mittel, solche Lebensdauerprognosen dem Ingenieur als Konstruktionsunterlage zur Verfügung zu stellen.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um den Geltungsbereich solcher Vorhersagen bezüglich Temperatur, Medieneinfluss, Werkstoffvariation etc. abzugrenzen.

LITERATUR

- {1} A.G.Evans, J. Mater.Sci. 7(1972)1137.
- {2} B.J.Pletka und S.M.Wiederhorn, ibid., 17(1982)1247.
- {3} R.W.Davidge, J.R.McLaren und G.Tappin, ibid., 8(1973)1699.
- {4} W.Döll und L.Könczöl, Kunststoffe, 70(1980)563.
- {5} P.W.R.Beaumont und R.J.Young, J.Mater.Sci., 10(1975)1334/1342.

Vorgetragen an der Frühjahrstagung über Polymerphysik in Lausanne (18.-20. März 1985) veranstaltet von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und der Polymer-Gruppe Schweiz

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN VON BAKTERIELLEM POLYESTER PHB

von H.Bauer und A.J.Owen

Institut für Physik III
Universität Regensburg
Universitätsstr.31
D-8400 REGENSBURG

EINLEITUNG

Viele Arten von Bakterien in Erdreich und Wasser produzieren Poly-3-hydroxybutyrat (PHB) und Copolymeren aus PHB- und Poly-3-hydroxyvalerat (PHV) als Kohlenstoff- und Energiespeicher. Durch spezielle biotechnologische Verfahren kann eine PHB-Überproduktion von ca. 10-30 % auf bis zu 80 % des Zelltrockengewichts erreicht werden (1). Hohe Reinheit, biologische Abbaubarkeit und thermoplastischer Charakter motivierten zu Untersuchungen mit dem Ziel, die Eigenschaften mit denen konventioneller, synthetischer Thermoplaste zu vergleichen. Insbesondere sollten die optimalen Orientierungsbedingungen und die thermische Stabilität der Materialien erfasst werden.

EXPERIMENTELLES

Untersucht wurde Plattenmaterial der Fa.I.C.I.Plc, Agricultural Division, Billingham, England. Als Lösungsmittel wurde bei der Plattenherstellung Chloroform oder Methylchlorid verwendet.

ERGEBNISSE

Mechanische Eigenschaften

a) Spannungs-Dehnungs-Diagramme:

Während reines PHB duktilen Bruch bei kleiner Dehnung zeigt (siehe Abb.1a), sind die Copolymeren leicht verstrechbar (Abb.1b und 1c). Jedoch lassen sich durch Walzen die in reinem PHB vorhandenen Risse und Hohlräume ausheilen, was zu besserer Verstreckung bei höheren Temperaturen führt.

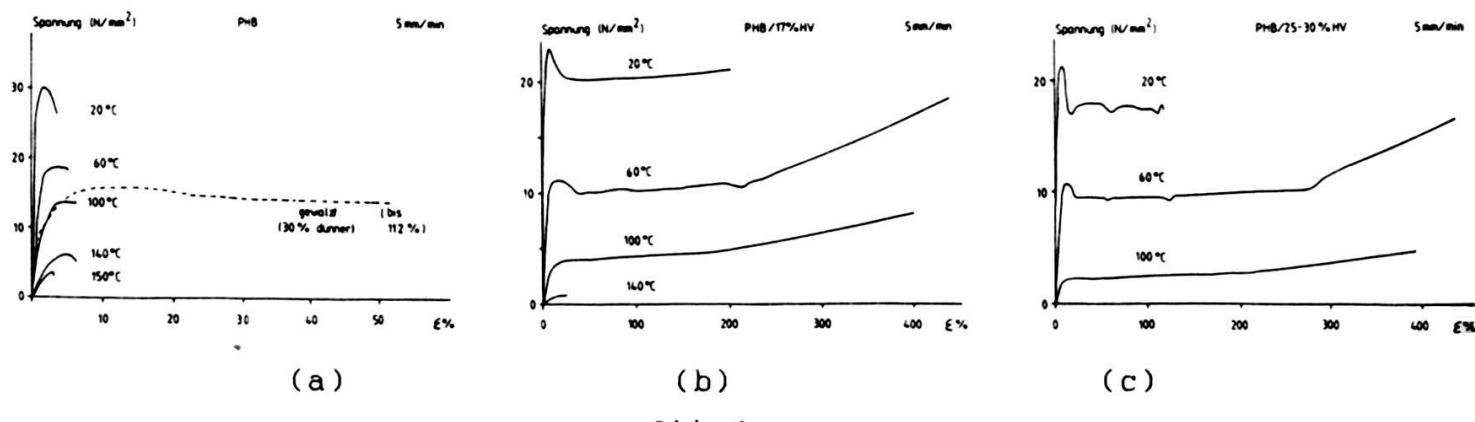


Abb. 1

b) Thermomechanische Dehnungsanalyse (TMDA):

Zunehmender HV-Anteil führt zu einer niedrigeren Erweichungstemperatur (Abb. 2).

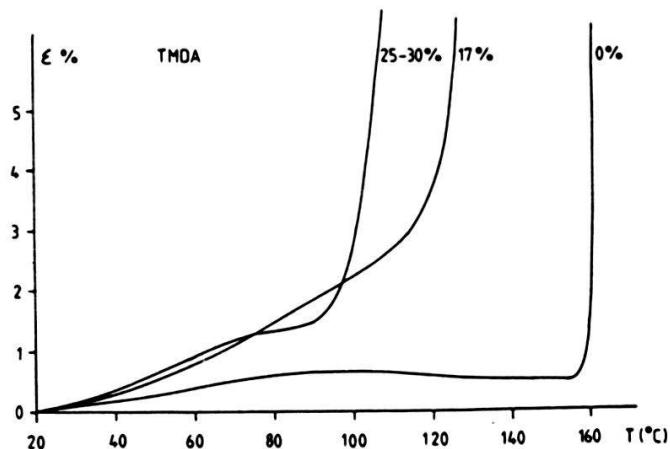
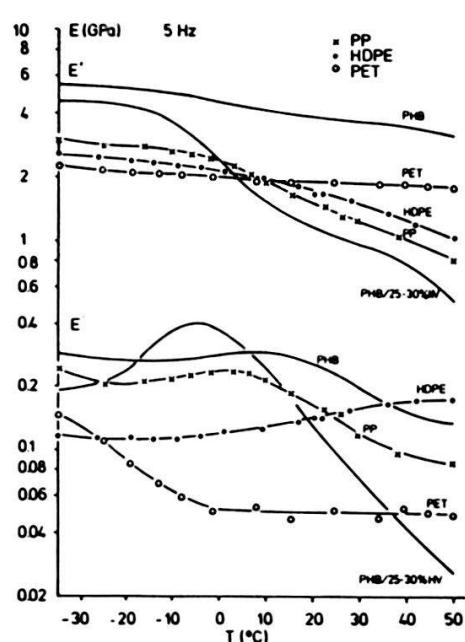


Abb. 2

c) Dynamisch-mechanische Messungen (Abb. 3)



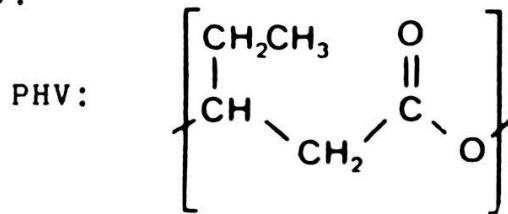
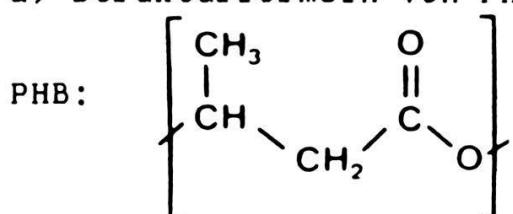
Bei einer Frequenz von 5 Hz wurde PHB/HV im Vergleich mit PE, PP und PET untersucht. Der E-Modul von PHB ist bei Raumtemperatur relativ hoch (ca. 4 GPa), die Schlagzähigkeit jedoch niedrig (1). PHB/HV-Copolymere erweisen sich als schlagzäher und weniger temperaturstabil hinsichtlich des E-Moduls (2).

Abb. 3

Strukturanalyse

Die HV-Monomeren tragen wesentlich zur Änderung der mechanischen Eigenschaften bei, was eine strukturelle Untersuchung notwendig macht.

a) Strukturformeln von PHB-PHV:



b) Röntgen-Weitwinkelbeugung (RWWB):

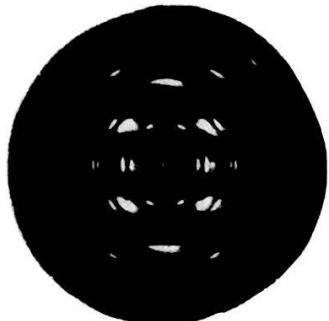


Abb. 4 zeigt eine RWWB-Aufnahme einer bei 170°C verstreckten PHB-Platte. Die Elementarzelle ist bei allen Proben einschl. den Copolymeren orthorhombisch.

Abb. 4

c) Dichte- und DSC-Messungen:

Ein atypisches Verhalten für Polymere zeigt sich bei der Überprüfung der Kristallinität mittels Dichtigradientensäule; die Dichte nimmt bei den Copolymeren mit zunehmender Tempertemperatur ab (Abb. 5). DSC-Messungen (Abb. 6) erklären dieses Verhalten in einem sehr grossen Schmelzbereich der PHB/HV-Copolymeren, ebenfalls im Einklang mit dem TMDA-Verhalten.

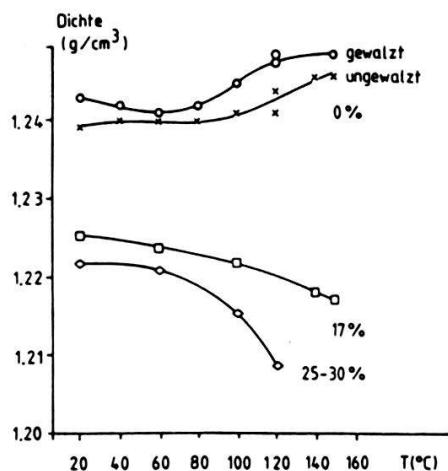


Abb. 5

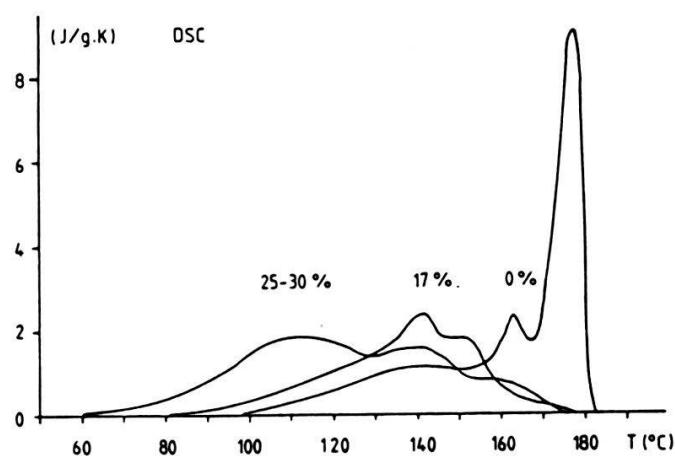
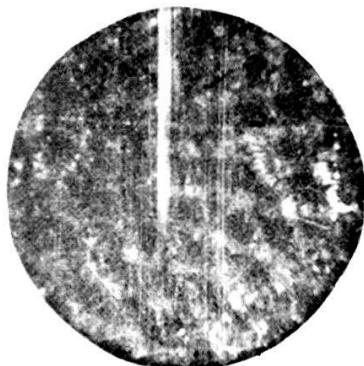


Abb. 6

d) Polarisations-Lichtmikroskopie:

Die Untersuchungen zeigen keine ausgeprägte Morphologie im Ausgangsmaterial (Abb.7a) und bei allen Proben Sphärolithwachstum erst beim Aufschmelzen über 180°C (Abb.7b); die Copolymer-Sphärolithe schmelzen jedoch bei niedrigeren Temperaturen auf und haben eine geringere Wachstumsrate (Abb.8). Die Grösse der Sphärolite und deren Struktur kann sehr unterschiedlich sein (abhängig von Schmelz- und Rekristallisationstemperatur).



(a)



(b)

Abb. 7

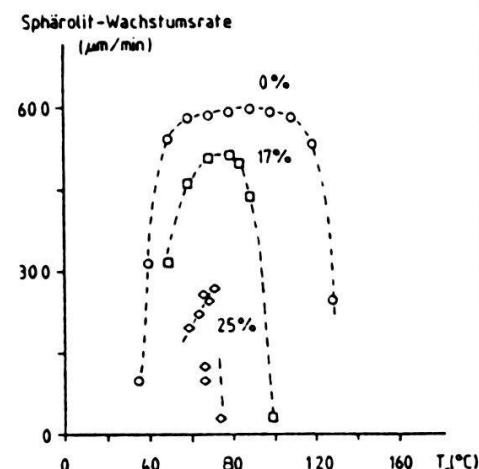


Abb. 8

SCHLUSSFOLGERUNG

Für technische Zwecke, als typischer Thermoplast, scheint vor allem ein Copolymer mit geringem HV-Anteil geeignet (hoher E-Modul, ausreichende Duktilität, gute thermische Stabilität und Verarbeitbarkeit). Vorteilhaft gegenüber synthetischen Kunststoffen ist PHB wegen seiner Unabhängigkeit vom Mineralöl (die Rohstoffquelle für PHB ist Glucose) und seine biologische Abbaubarkeit. Nachteilig sind die zur Zeit relativ hohen Produktionskosten, die durch evtl. Massenproduktion absinken würden. Weiterhin ist PHB wegen seiner hohen Reinheit interessant für die Grundlagenforschung zum Kristallisationsverhalten von Polymeren (3). Ferner werden sein Streck- und Spinnverhalten unter verschiedenen thermischen Bedingungen untersucht.

LITERATUR

- (1) P.A.Holmes in "Developments in Crystalline Polymers-2" Applied Science Publishers 1985
- (2) A.J.Owen Colloid & Polymer Sci. 1985 In Press
- (3) P.J.Barham, A.Keller, E.L.Otun, P.A.Holmes J.Mater.Sci. 1985 In Press

Energy Storage and Dissipation in Elastomers in Moderately Large Deformations

K.Jud, CIBA-GEIGY AG, 1701 Fribourg

Presented at the Spring-Meeting on Polymer Physics
in Lausanne (March 18-20, 1985) organized by the
German Physical Society and the Swiss Polymer Group

INTRODUCTION

Elastomers are viscoelastic materials capable of large reversible deformations. When inertial effects can be neglected, the energy, $W(t)$, absorbed by a viscoelastic material up to time t in a given deformation is the sum of the energy stored elastically as potential energy, $W_s(t)$, and the energy dissipated as heat through viscous losses, $W_d(t)$. We thus have
 $W(t) = W_s(t) + W_d(t)$. (1)

Knowledge of the relative amounts of energy stored and dissipated as function of the nature of the material on the one hand, and, on the other hand, of the experimental variables such as the magnitude of the deformation, its rate of application, the temperature, etc., are of great interest in designing, and in assessing the performance of a large number of use articles such as car tires, shock mounts, rubbery adhesives, and many more.

In small deformations (DMA-testing) the stress-strain behavior is linear and the partitioning of the total deformational energy into stored $W_s(t)$ and dissipated energy $W_d(t)$ is straightforward.^{1, 2} From $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ and the shear amplitude in a torsional pendulum, $W_s(t)$ and $W_d(t)$ can be calculated directly. In large deformations a general solution is not possible at the present time. In this paper a solution is given which is applicable in moderately large non-linear deformations of a viscoelastic material. Such a deformation is defined^{3, 4} as one in which the magnitude of the deformation has no perceptible effect on the relaxation spectrum so that time shift invariance is preserved. In this case the Boltzmann superposition principle remains valid when a nonlinear measure of strain is substituted for the infinitesimal Cauchy strain of the linear viscoelastic theory.

The resultant finite theory is describing the time-dependent behavior of rubberlike materials in deformations, that are large enough for most design purposes which has been demonstrated.^{4, 5, 6} It depends essentially on the availability of an appropriate constitutive * nonlinear strain measure.

Infinitesimal theory

In linear viscoelastic behavior the mechanical energy absorbed per unit volume of material in the deformation up to time t becomes⁷

$$W(t) = \int_0^t \sigma(u) \dot{\epsilon}(u) du \quad (2)$$

the energy stored results as

$$W_s(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t G(2t-u-v) \dot{\epsilon}(u) \dot{\epsilon}(v) du dv \quad (3)$$

and the energy dissipated as

$$W_d(t) = - \int_0^t \int_0^t \int_0^w G(2t-u-v) \dot{\epsilon}(u) \dot{\epsilon}(v) du dv dw \quad (4)$$

A detailed derivation of these relations is available elsewhere.⁷

Finite theory

In finite elastic deformations we ought to have an explicit form of the stress tensor, in order to being able to work out the energy terms. For an incompressible rubberlike material a general expression for the stress tensor is given by Rivlin⁸:

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\frac{\partial W}{\partial I_1} B_{ij} - 2\frac{\partial W}{\partial I_2} (B^{-1})_{ij} \quad (5)$$

* We take the term constitutive to refer to a stress-strain relation, which can describe the observed behavior in all modes of deformation with the same material descriptors.

where σ_{ij} is the true stress tensor, p is an arbitrary hydrostatic pressure, δ_{ij} is the Kronecker delta, $W = W(I_1, I_2)$ is the elastic potential or strain energy density function (elastic deformational energy per unit volume), B_{ij} is Finger's deformation tensor (\equiv left Cauchy-Green tensor) and I_1 and I_2 are its first and second invariants as a function of the three principal stretch ratios. The statistical theory of rubber elasticity⁹ furnishes the explicit form of W as a function of I_1 and I_2 and is also called neoHookean potential. This theory is constitutive, but unfortunately it is valid only for relatively small finite deformations. Tschoegl et al^{3,4} have chosen an elastic potential of the form:

$$W = (2G/n^2) (\lambda^n + \mu^n + \lambda^{-n}\mu^{-n}-3) \quad (6)$$

G = shear modulus λ, μ = princ. stretch ratios

which reduces to the potential of the statistical theory for $n = 2$. W in eqn. (6) is called the BST-potential and describes the nonlinear stress-strain behavior of elastomers constitutively to considerably larger deformations. The approximate range of validity of the two potentials is indicated in Figure 1 for the case of simple tension in natural rubber.

Fig. 1
General stress-strain curve for elastomers

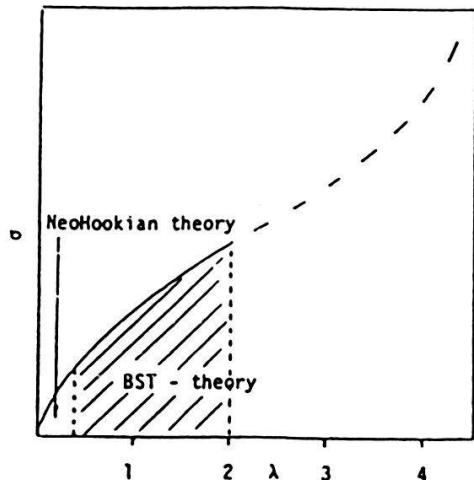
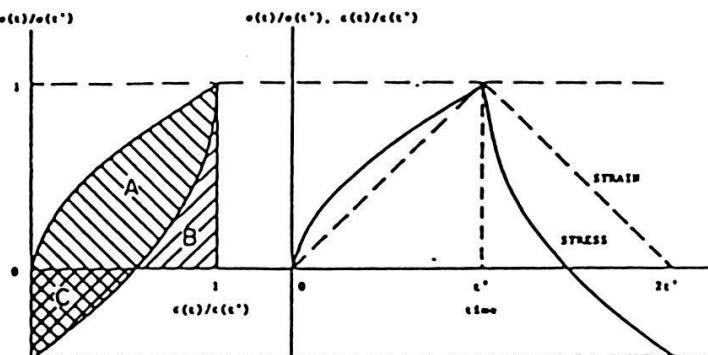


Fig. 2



Hysteresis loop of a viscoelastic material

The strain parameter n is a material constant, which is most conveniently determined from a set of stress relaxation measurements in simple tension at different values of λ . In addition for simplicity, the stretch ratio μ may be related to λ by $\mu = \lambda^a$, and the matrices of the deformation tensors become¹⁰

$$B_{ij} = \begin{vmatrix} \lambda^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{2a} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-2a-2} \end{vmatrix}, \quad (B^{-1})_{ij} = \begin{vmatrix} \lambda^{-2} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda^{-2a} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{2a+2} \end{vmatrix} \quad (7)$$

The three orthogonal (angle preserving) deformations are simple tension ($a = -1/2$), pure shear ($a=0$) and equibiaxial tension ($a=1$). In simple tension $\bar{\sigma}_2=0$. In pure shear $\bar{\sigma}_2=\bar{\sigma}_1 / (\lambda^n + 1)$ and in equibiaxial tension $\bar{\sigma}_2 = \bar{\sigma}_1$.

Another common deformation field is simple shear. From an experimental point of view it is more convenient, here, to express the deformation in terms of shear stress, $\bar{\sigma}_{12}$, and the amount of shear, $\lambda-\lambda^{-1}$. There is no difference between true and nominal shear stress because the area on which the stress acts remains unchanged in simple shear. Here, as in pure shear, $a = 0$, $B_{12} = \lambda-\lambda^{-1}$, $(B^{-1})_{12} = \lambda^{-1}-\lambda$, and, of course, $\delta_{12} = 0$. Eqn. 5 and 6 then furnish the stress-strain relation in simple shear. This can be combined in the single expression

$$\sigma = G\Lambda \quad (8)$$

where

$$\Lambda_{12} = \frac{2(\lambda^n - \lambda^{-n})}{n(\lambda + \lambda^{-1})} \quad (9)$$

is the strain measure in moderately large deformations in simple shear.

Extension to time-dependent behavior in moderately large deformations is straight forward. Since we assumed that time shift invariance is preserved in such deformations, the time dependent analog of eq. (8) becomes

$$\sigma(t) = \int_0^t G(t-u) \dot{\Lambda}(u) du \quad (10)$$

Eqn. 10 is fundamental to our approach to energy storage and dissipation in moderately large deformations. Its validity has been verified experimentally.^{4, 5, 6}

The choice of excitation history is the deformation at constant rate. The time-dependent stretch ratio becomes

$$\lambda(t) = 1 + \dot{\varepsilon}_0 t \quad (11)$$

In simple shear it is the time-dependent amount of shear, $\lambda(t) - \lambda^{-1}(t)$, which increases at a constant rate and therefore $\dot{\varepsilon}_0 t = \lambda(t) - \lambda^{-1}(t)$. Solving for $\lambda(t)$, differentiating and introducing into $\Lambda_{12}(t)$ leads to

$$\Lambda_{12}(t) = 2 \dot{\varepsilon}_0 \frac{(n-1)[\lambda^{n+1}(t) + \lambda^{-n-1}(t)] + (n-1)[\lambda^{n-1}(t) + \lambda^{-n+1}(t)]}{n[\lambda(t) + \lambda^{-1}(t)]^3} \quad (12)$$

Substitution of eqn. 12 into eqn. 10 yields the time-dependent stress in moderately large deformations at constant rate of deformation.

Energy Relations in Moderately Large Deformations

In simple shear nothing but shear stress does perform work. Hence, we have

$$W(t) = \int_0^t \sigma_{12}(u) \dot{\Lambda}_{12}(u) du \quad (13)$$

which we recognize as the analog of eq. 2 in a moderately large simple shear. Combining eqs. 10 and 13 gives

$$W(t) = \int_0^t \int_0^t G(u-v) \dot{\Lambda}(v) \dot{\Lambda}(u) dv du \quad (14)$$

To calculate the energy stored and the energy dissipated we need the large deformation forms of eqs. 3 and 4. We obtain them simply by replacing $\dot{\varepsilon}(u)$ in eqs. 3 and 4 by $\Lambda(u)$. That is easily shown by a little algebra.

We thus have

$$W_s(t) = \frac{1}{2} \int_0^t \int_0^t G(2t-u-v) \dot{\Lambda}(u) \dot{\Lambda}(v) du dv \quad (15)$$

for the energy stored and

$$W_d(t) = - \int_0^t \int_0^t \int_0^t G(2u-v-w) \dot{\Lambda}(v) \dot{\Lambda}(w) dv dw du \quad (16)$$

for the energy dissipated up to time t in simple shear in a moderately large deformation.

Experimental Approach

In large deformations $G'(\omega)$ and $G''(\omega)$ loose their meaning, because sinusoidal excitation then does not produce a sinusoidal response. Besides, viscous heating in cyclic experiments at large amplitude can pose serious difficulties. The best experimental approach for the verification of eqs. 14, 15 and 16 appears to be the so-called hysteresis experiment in which a specimen is deformed at a constant rate up to time t' at which the direction of the deformation is reversed until the specimen is restored to its undeformed dimensions. In figure 2 a schematic presentation of such a regular triangular strain pulse is shown. The total energy absorbed up to time t' is represented by the areas under the curves:

$$W(t') = A(t') + B(t') \quad (17)$$

It has been shown⁷ that the energy stored and dissipated up to time t' can be determined by

$$W_s(t') = 1/2 A(t') - 1/2 C(t') + B(t') \quad (18)$$

$$\text{and } W_d(t') = 1/2 A(t') + 1/2 C(t') \quad (19)$$

$$\text{with } A(t') = \int_0^t \sigma_{\text{def}}(t) dt - \int_{t'}^{t_0} \sigma_{\text{rec}}(t) dt \quad (20)$$

$$B(t') = \int_{t'}^{t_0} \sigma_{\text{rec}}(t) dt \quad (21)$$

$$\text{and } C(t') = \int_{t'}^{2t'} \sigma_{\text{rec}}(t) dt. \quad (22)$$

$$\sigma_{\text{def}}(t) = \int_0^t G(t-u) \dot{\Lambda}(u) du \quad (23)$$

and stands for the deformation half-cycle.

$$\sigma_{\text{rec}}(t) = \int_0^{t'} G(t-u) \dot{\Lambda}(u) du - \int_{t'}^{2t'} G(t-u) \dot{\Lambda}(2t'-u) du \quad (24)$$

and is representative for the recovery half-cycle.

Model Experiments

If $G(t)$ is known as function of time, all energy terms and hysteresis loops in every deformation field can be calculated. Furthermore the directly determined energies may be checked by the analysis of the hysteresis loop.

$$G(t) = G_g + \frac{G_e - G_g}{1 + (t/t_0)^m} \quad (25)$$

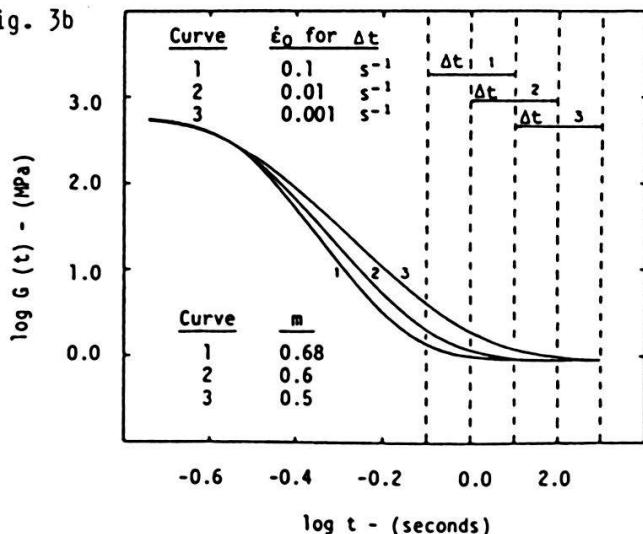
is a quite satisfactory representation of the observed behavior. G_g and G_e are glassy and equilibrium shear moduli. Of the parameters t_0 and m , the former determines the location of $G(t)$ on the logarithmic time axis, and the latter governs the steepness of the relaxation and thus models a distribution of relaxation times. To obtain a realistic representation, we fitted eqn. 25 to data by Tobolsky and coworkers 12 on styrene butadiene rubber.

The fit gave $G_g = 585$ MPa, $G_e = 0.881$ MPa, $t_0 = 3 \cdot 10^{-6}$ s, and $m = 0.68$. We used eqn. 25 in eqs. 14, 17, 18 and 19 for the kernel function $G(t-u)$. It is not suitable for the kernel $G(2t-u-v)$ which must be separable into a product of functions, $f(u) \cdot f(v)$, to enable one to carry out the indicated double convolution integral. Such a separable kernel is provided by

$$G(t) = G_e + \sum_k G_k \exp - t/t_k \quad (26)$$

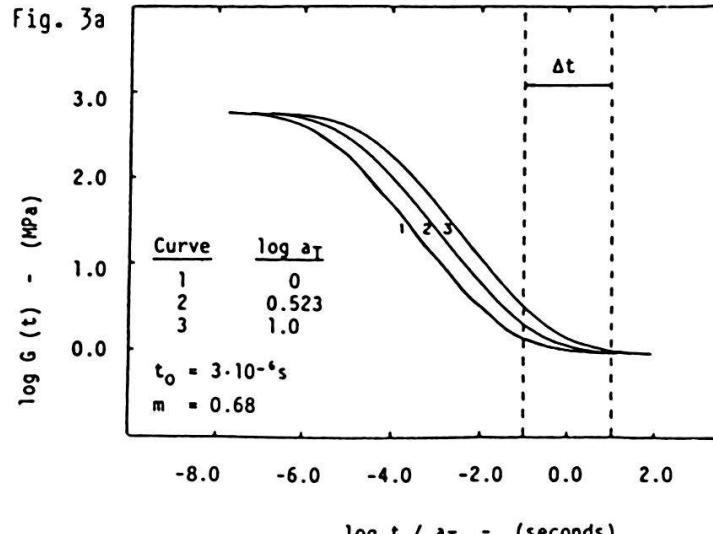
We fitted eq. 26 through collocation 7 to data generated by eq. 25. In figure 3a the shear relaxation modulus is presented by eq. 25, in figure 3b, curve 1 by eq. 26.

Fig. 3b



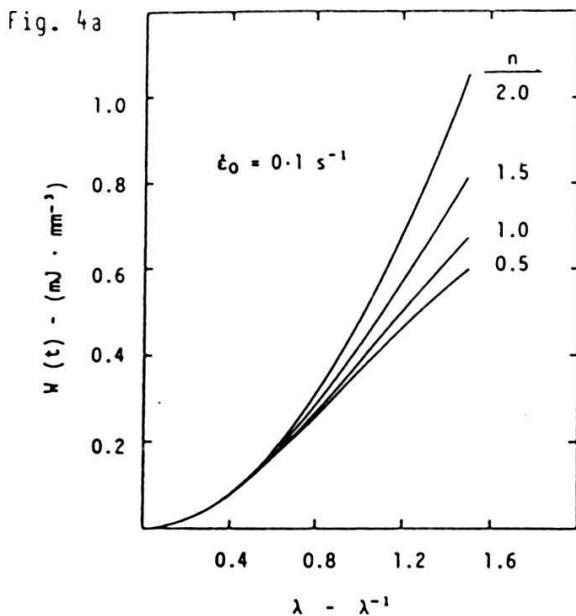
Shear relaxation modulus with different distribution of relaxation times

Fig. 3a

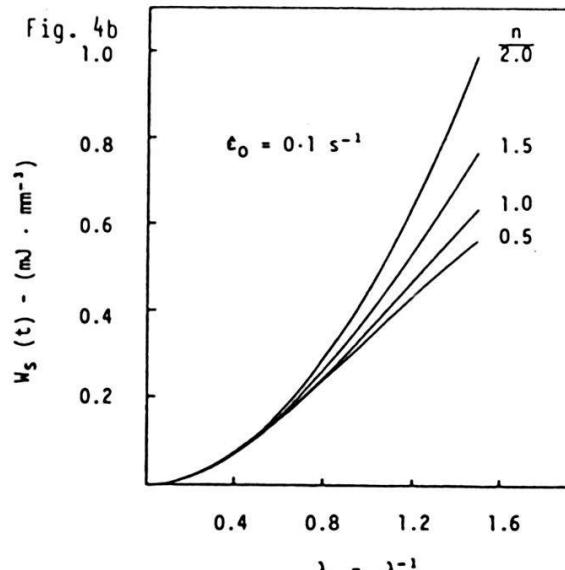


Shear relaxation modulus with different time shifts

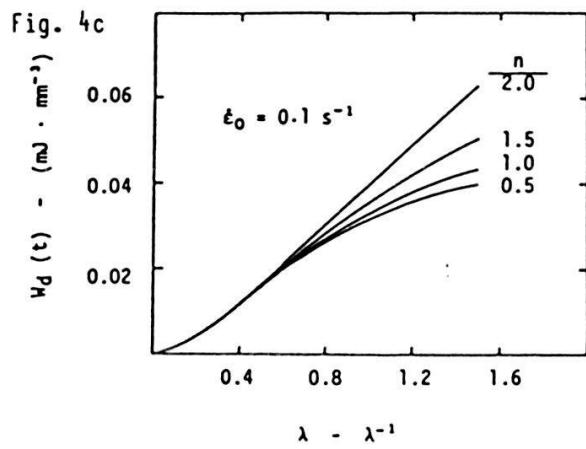
The energy calculations needed numerical integrations, nevertheless $W(t)$ and $W_s(t) + W_d(t)$ agreed within less than 1 %, and this demonstrates the internal consistency of the calculations. This is shown in figure 4 and as an internal check the hysteresis loops are plotted in figure 5 and all values are compared in table 1.



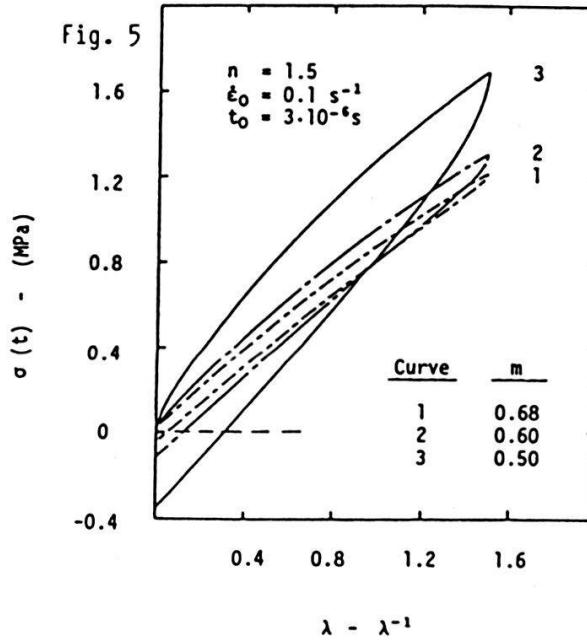
Absorbed energy per unit volume for different strain parameters



Stored energy per unit volume for different strain parameters



Dissipated energy per unit volume for various strain parameters



Hysteresis loop for various distributions

Table 1: Comparison of calculated values

Calculation	$W(t')[\text{mJ} \cdot \text{mm}^{-3}]$	$W_s(t')[\text{mJ} \cdot \text{mm}^{-3}]$	$W_d(t')[\text{mJ} \cdot \text{mm}^{-3}]$
From Loop	0,833	0,785	0,0475
Direct	0,820	0,770	0,0504

The agreement is within a few percent and must be judged satisfactory in view of the rather involved nature of the calculations.

The Effect of the Strain Parameter n

This parameter is used to describe the stress strain characteristics of a given elastomer in moderately large deformations. We believe that the magnitude of n reflects differences in the contribution to the stress in a given deformation which result from various topological constraints (entanglements) in different elastomers chemically crosslinked to the same degree. In the statistical theory of rubber elasticity, which does not take account of topological constraints, n becomes 2. We may, therefore, consider n to be a measure of the departure of the behavior of an elastomer from the behavior predicted by the statistical theory. For natural rubber n is about 1,6. For SBR it is about 1,2.

Uncrosslinked polymers have been successfully modelled with n being approximately 0,5. We therefore selected values of n out of the whole range of possible n for our calculations. Interestingly enough, the relative energy storage $W_S(t) / W(t)$ and the relative energy dissipation $W_d(t) / W(t)$ are not influenced by the magnitude of n. The relative energies depend only on G(t) as the sole material characteristic. This is shown again in figures 4 and 5. By contrast, the absolute values of the energies clearly depend on the magnitude of n at relatively large deformations as shown by the same figures.

The different parameters influencing the relative energies are indicated in figure 3. Figure 3a demonstrates a time-shift or a temperature change and figure 3b points out the strain rates and the relaxation times. The effect of the latter on the energies is shown in figure 5, because the sampling range Δt falls more and more into the transition region the flatter the relaxation or the higher the test speed is.

In conclusion we refer to two well-known facts about energy dissipation: (1) Butyl rubber, compared to natural rubber, is a "dead" rubber. It shows very little elasticity when deformed because virtually all of the deformational energy is dissipated. Both materials have closely similar Tg's but different monomeric friction factors. This implies a relative shift of t_0 . (2) Natural rubber dissipates less heat than SBR. Here, there is also a shift in t_0 but there is also a change in m. SBR shows a flatter response, hence should dissipate more, as it really does. Neither explanation has anything to do with n.

Last but not least the most stunning fact of the whole investigation is, that you may determine all energy terms by one single deformation half cycle and knowing the relaxation modulus G(t). The energy absorbed (area under the stress-strain curve) can then be partitioned into energy stored and dissipated through the linear viscoelastic theory.

Literature

1. A.J.Staverman, Chem.Weekblad, 50 (1954) 321-3
2. N.W.Tschoegl, Polymer 20 (1979) 1365-1370
3. P.J.Blatz, S.C.Sharda, N.W.Tschoegl, Trans.Soc.Rheol. 18 (1974) 145 - 161
4. R.Bloch, W.V.Chang, N.W.Tschoegl, J.of Rheol. 22 (1978) 1-32
5. J.L.Sullivan, K.N.Morman, R.A.Pett, Rubb.Chem.Tech. 53 (1980) 805-822
6. J.L.Sullivan, V.C.Demery, J.Pol.Sci., Pol.Phys.Ed. 20 (1982) 2083-2102
7. N.W.Tschoegl, The Theory of Linear Viscoelastic Behavior, Academic Press 1985, Chap. 9
8. R.S.Rivlin, Large Elastic Deformations in Rheology, Vol.1, F.R.Eirich Ed., Academic Press, New York, 1956, p 351 ff
9. L.R.G.Treloar, The Physics of Rubb.Elasticity, Oxford Univ.Press, 1958
10. C.Gürer, Ph.D.Thesis, California Institute of Technology, 1984
11. K.Jud. N.W.Tschoegl, Final Report of Postdoctoral Fellowship, to be published in Macromolecules
12. A.V.Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, Wiley, N.Y. 1960

Acknowledgement

This work has been accomplished at the "California Institute of Technology" in Pasadena, USA, under the direction of Prof. N.W. Tschoegl. I have to thank him for his valuable contributions to this paper.