

Modellierung und Simulation elektroaktiver Polymergele mittels der Theorie Poröser Medien

Von der Fakultät Maschinenwesen
der Technischen Universität Dresden
angenommene

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Péter Leichsenring

Tag der Einreichung: 4. Dezember 2017

Tag der Verteidigung: 22. Juni 2018

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Wallmersperger

Prof. Dr.-Ing. habil. Gerald Gerlach

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. Niels Modler

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Abkürzungen und Symbole	xi
Abkürzungsverzeichnis	xi
Allgemeine Symbole und Operatoren	xi
Skalare lateinische Symbole	xii
Skalare griechische Symbole	xiii
Tensoren erster Stufe und Vektoren	xiv
Tensoren höherer Stufe	xvi
Symbole der numerischen Umsetzung	xvi
Hochgestellte Indizes	xvii
Tiefgestellte Indizes	xviii
Naturkonstanten	xviii
1 Einführung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Stand der Technik	4
1.3 Zielstellung und Struktur der Arbeit	7
2 Mischungstheorie für gekoppelte Mehrfeldprobleme	11
2.1 Kinematik einphasiger Kontinua	12
2.2 Kinematik von Mischungen	15
2.3 Thermomechanische Bilanzgleichungen	21
2.3.1 Kinetik	22
2.3.2 Allgemeine Formulierung von Bilanzgleichungen	24
2.3.3 Massenbilanz	25
2.3.4 Impulsbilanz	26

2.3.5	Drehimpulsbilanz	26
2.3.6	Energiebilanz	27
2.3.7	Entropiebilanz	28
2.3.8	Bilanzgleichungen der Mischung	29
2.4	Bilanzgleichungen der Elektrodynamik	31
2.5	Zusammenfassung des Vorgehens	33
3	Kontinuumsmechanische Beschreibung elektroaktiver Polymergele	35
3.1	Umformungen der Bilanzgleichungen	39
3.1.1	Betrachtung der elektrodynamischen Bilanzgleichungen .	39
3.1.2	Betrachtung der Massenbilanz	42
3.1.3	Betrachtung der Impuls- und Drehimpulsbilanz	43
3.1.4	Betrachtung der Energie- und Entropiebilanz	44
3.1.5	Einarbeitung von Nebenbedingungen der Mischung . . .	49
3.2	Auswertung der Entropieungleichung	52
3.2.1	Wahl der Materialklasse	52
3.2.2	Formulieren der freien Energiedichten	53
3.2.3	Umformung der CLAUSIUS-DUHEM-Ungleichung	55
3.2.4	Energiedichtefunktion der Konstituierenden	56
3.2.5	Auswertung in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts	58
3.3	Formulierung der Feldgleichungen	67
3.3.1	Ionische Phase	67
3.3.2	Fluide Phase	68
3.3.3	Festkörperphase und Mischung	69
3.4	Zusammenfassung des Kapitels	70
4	Numerische Lösung	71
4.1	Feldbeschreibung	72
4.2	Gleichgewichtsbetrachtungen zur Bestimmung der Anfangs- und Randbedingungen	73
4.3	Einschränkung für infinitesimale Verzerrungen	77
4.4	Näherungsweise Lösung der Anfangsrandwertaufgabe	78
4.4.1	Einführung in die Finite Elemente Methode	79
4.4.2	Einarbeitung der Randbedingungen	81
4.4.3	Schwache Form der Feldgleichungen	84

5	Ausgewählte numerische Beispiele	87
5.1	Chemoelektrisches Verhalten elektroaktiver Polymergele . . .	87
5.1.1	Modell unter Berücksichtigung des Lösungsbads	87
5.1.2	Modell mit äquivalenten Sprungbedingungen	92
5.2	Simulation des Quellverhaltens an einem Linienmodell	94
5.2.1	Grundlegende Modellannahmen	95
5.2.2	Freie Quellung	95
5.2.3	Verschiebungsbehinderte Quellung	102
5.3	Simulation des Quellverhaltens an einem ebenen Modell . . .	105
5.3.1	Freie Quellung	106
5.3.2	Verschiebungsbehinderte Quellung	111
6	Abschließende Bemerkungen	115
6.1	Zusammenfassung	115
6.2	Ausblick	117
	Anhang	119
A.1	Umformung der Massenbilanz für die fluiden Konstituierenden	119
A.2	Umformung der Massenbilanz für die beweglichen Ionen . . .	120
A.3	Lösung der Massenbilanz für Problemstellungen in der Mo- mentankonfiguration	121
	Literaturverzeichnis	123

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau eines Chemosensors auf Basis eines polyelektrolytischen Gels	2
1.2	Volumenzunahme eines gezielt funktionalisierten Hydrogels	3
2.1	Referenz- und Momentankonfiguration eines einphasigen Kontinuums	12
2.2	Referenz- und Momentankonfiguration einer zweiphasigen Mischung	16
2.3	Freischnitt am differentiellen Volumenelement der Mischung	17
3.1	Mikrostruktur polyelektrolytischer Gele	35
3.2	Schematische Auflistung der Konstituierenden polyelektrolytischer Gele	38
4.1	Gesamtgebiet $\mathcal{B}$ und Einteilung in diskrete Teilgebiete $\mathcal{B}_i$	71
5.1	Eindimensionales Rechenmodell eines von Lösungsmittel umgebenen elektroaktiven Polymergels	88
5.2	Randbedingung auf $\partial\mathcal{B}$: Absenken der Konzentration	89
5.3	Konzentrationsverteilung von Kationen (links) und Anionen (rechts)	91
5.4	Elektrisches Potential ψ_e für ausgewählte Zeitpunkte	91
5.5	Eindimensionales Rechenmodell des Gelgebietes mit äquivalenten Sprungbedingungen auf $\partial\mathcal{B}$	92
5.6	Absolutes Fehlermaß der Kationenkonzentration c_m^+	93
5.7	Ionenkonzentrationen c_m^γ und Elektrisches Potential ψ_e in der Umgebung der Materialgrenze bei $x = 0$ für den Zeitpunkt t_∞	94
5.8	Eindimensionale Modellbildung	95

5.9	Modellkonfiguration zur Beschreibung des freien Quellverhaltens	96
5.10	Instationäre Darstellung der Ausdehnung des elektroaktiven Polymergels	98
5.11	Verschiebungsfelder der freien Quellung	99
5.12	Osmotischer Druck $\Delta\pi^{\text{osm}}$ für ausgewählte Zeitpunkte . . .	100
5.13	Hydraulischer Druck $\Delta\pi^{\text{hyd}}$ für ausgewählte Zeitpunkte . .	101
5.14	Gesamtdruck π für ausgewählte Zeitpunkte	101
5.15	Eindimensionales Rechenmodell eines Gels mit Verschiebungsbehinderung am Gebietsrand	103
5.16	Verschiebungsfelder der verschiebungsbehinderten Quellung	103
5.17	x -Komponente des Spannungsvektors bei $x = 1 \text{ mm}$	105
5.18	Zweidimensionale Modellbildung	106
5.19	Zweidimensionales Rechenmodell eines Gels ohne Verschiebungsbehinderung	107
5.20	Betrag des Fluidflusses $ \vec{j}^{\text{F}} $ für ausgewählte Zeitpunkte . .	109
5.21	Mechanische Spannung σ_{xx}^{S} für ausgewählte Zeitpunkte . .	110
5.22	Mechanische Spannung $ \tau_{xy}^{\text{S}} $ für ausgewählte Zeitpunkte . .	110
5.23	Rechenmodell eines Gels mit Verschiebungsbehinderung . .	111
5.24	Kationenkonzentration c_{m}^{+} für ausgewählte Zeitpunkte . . .	113
5.25	Gesamtdruck π für ausgewählte Zeitpunkte	113
5.26	Reaktionskraft bei verschiebungsbehinderter Quellung . . .	114

Tabellenverzeichnis

2.1	Anzahl der Bilanzgleichungen	33
3.1	Liste der abhängigen Variablen des Feldproblems	36
3.2	Übersicht der getroffenen Einschränkungen zum elektrodynamischen Verhalten	41
3.3	Formulieren von Einschränkungen anhand der Massen- und Volumenbilanzen	42
3.4	Annahmen zu Größen der Impuls- und Drehimpulsbilanz . .	43
3.5	Übersicht der Einschränkungen der Energiebilanz	46
5.1	Materialparameter für die numerische Simulation	89
5.2	Übersicht der physikalischen Zeit ausgewählter Zeitpunkte der eindimensionalen numerischen Simulation	90
5.3	Ionenkonzentration und elektrisches Potential nach dem GIBBS-DONNAN-Gleichgewicht	91
5.4	Übersicht der verwendeten Diffusivitäten der Materialparameterstudie	96
5.5	Materialparameter für alle drei Testfälle der chemoelektromechanischen Simulation am eindimensionalen Modell .	97
5.6	Materialparameter für die zweidimensionale chemoelektromechanische Simulation	107
5.7	Übersicht der physikalischen Zeit ausgewählter Zeitpunkte der zweidimensionalen numerischen Simulation	109

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungsverzeichnis

CDU CLAUSIUS-DUHEM-Ungleichung

IPMC ionische Polymerverbundwerkstoffe

PDGL partielle Differentialgleichung

Allgemeine Symbole und Operatoren

Symbol	Beschreibung
$\frac{\partial(\cdot)}{\partial t}, \frac{\partial(\cdot)^\alpha}{\partial t}$	partielle Zeitableitung einer Zustandsgröße
$(\dot{\cdot}) = \frac{d(\cdot)}{dt}, (\dot{\cdot})^\alpha = \frac{d^\alpha(\cdot)^\alpha}{dt}$	materielle Zeitableitung einer Zustandsgröße der Konstituierenden α bezogen auf ihre Bewegung
${}^{/\beta}(\dot{\cdot})^\alpha = \frac{d^\beta(\dot{\cdot})^\alpha}{dt}$	materielle Zeitableitung einer Zustandsgröße der Konstituierenden α bezogen auf die Bewegung der Konstituierenden β
$\vec{\nabla}$	Ortsgradient in der Momentankonfiguration
$\vec{\nabla}_r, \vec{\nabla}_r^\alpha$	Ortsgradient in der Referenzkonfiguration
$d(\cdot)$	Differentialoperator
$\cup$	Vereinigungsmenge
$\cap$	Schnittmenge

Symbol	Beschreibung
$(\cdot)^{-1}, ((\cdot)^\alpha)^{-1}$	Inverse einer Matrix
$(\cdot)^T, ((\cdot)^\alpha)^T$	Transponierte einer Matrix
$\text{tr}(\cdot)$	Spur
$\mathcal{B}, \mathcal{B}^\alpha$	kontinuierlicher Körper
$\partial\mathcal{B}, \partial\mathcal{B}^\alpha$	Rand eines kontinuierlichen Körpers
$\Delta(\cdot)$	Differenz einer Feldgröße zu einem Referenzpunkt in der Umgebung
α, β, γ	Kennzeichnung der Konstituierenden
$\mathcal{R}(\cdot)$	absoluter Fehler einer Primärvariable
$\mathcal{V}, \mathcal{V}^\alpha$	Menge von Konstituierenden

Skalare lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
a	Oberfläche in der Momentankonfiguration	m^2
A	Oberfläche in der Referenzkonfiguration	m^2
c^α	Konzentrationsmaß bezogen auf die Masse	—
C	Materialkonstante des Hyperelastischen Materialmodells	N/m^2
D	Materialkonstante des Hyperelastischen Materialmodells	N/m^2
D^γ	Diffusionskonstante der beweglichen Ionen	m^2/s
$\hat{e}, \hat{e}^\alpha$	totale Energieproduktionsdichte	$\text{kg}/\text{m}/\text{s}^3$
E	lineares Elastizitätsmodul	N/m^2
$\bar{f}^F$	Flussrandbedingung der fluiden Phase	m/s
$\bar{f}^I$	Flussrandbedingung der ionischen Konstituierenden	$\text{mol}/\text{m}/\text{s}$
i, I	Zähindex	—
J, J^α	Determinante des Deformationsgradienten	—
k	Zähindex	—
$\frac{k^F}{\gamma^{\text{FR}}}$	spezifische Permeabilität	$\text{m}^4/\text{N}/\text{s}$
ℓ	Abmessung	m

Symbol	Beschreibung	Einheit
m, m^α	Masse	kg
M_m, M_m^α	molare Masse	kg/mol
$\mathcal{N}$	Anzahl der Konstituierenden	—
r, r^α	Energiezufuhrdichte	m^2/s^3
R_s^β	spezifische Gaskonstante	J/kg/K
t	Zeit	s
u, u^α	innere Energiedichte	m^2/s^2
$\hat{u}, \hat{u}^\alpha$	direkte Energieproduktionsdichte	kg/m/s ³
v, v^α	Volumen in der Momentankonfiguration	m^3
V, V^α	Volumen in der Referenzkonfiguration	m^3
x_i	Koordinate des Ortsvektors $\vec{x}$ in der Momentan- konfiguration	m
x, y, z	Koordinaten	m
X_I, X_I^α	Koordinate des Ortsvektors $\vec{X}$ in der Referenz- konfiguration	m
z^γ, z^{fc}	Valenz der Ionen	—

Skalare griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	Einheit
α	Kennzeichnung der Konstituierenden	—
γ	Abmessung	m
Γ	Dissipationsfunktion	kg/s ³ /m
ε_r	relative elektrische Permeabilität	—
η, η^α	Entropiedichte	J/(kg K)
$\hat{\eta}, \hat{\eta}^\alpha$	totale Entropieproduktionsdichte	J/(m ³ s K)
θ, θ^α	Absoluttemperatur	K
λ	erste LAMÉsche Konstante	N/m ²
μ	zweite LAMÉsche Konstante	N/m ²
μ^β	chemisches Potential	J/kg
μ_0^β	chemisches Potential bei Standardbedingungen	J/kg
ν	Querkontraktionszahl	—
ξ_π	Sättigungsbedingung	—

Symbol	Beschreibung	Einheit
ξ_ψ	Elektroneutralitätsbedingung	A s/m ³
$\hat{\xi}_\eta, \hat{\xi}_\eta^\alpha$	direkte Entropieproduktionsdichte	J/(m ³ s K)
π, π^α	Druck	N/m ²
ϱ, ϱ^α	Partialdichte	kg/m ³
$\varrho^{\alpha R}$	wahre Dichte	kg/m ³
ϱ_e	elektrische Raumladungsdichte	A s/m ³
ϱ_n^α	normierte Massendichte ϱ^α	m ²
$\sigma_\eta, \sigma_\eta^\alpha$	Entropiezufuhrdichte	J/(m ³ s K)
υ^α	beliebige skalarwertige Dichteverteilung	—
φ^α	Volumenanteil der Konstituierenden	—
χ_e	elektrische Suszeptibilität	—
ψ, ψ^α	massenspezifische freie Energiedichte	m ² /s ²
ψ_e	elektrisches Potential	V
Ψ, Ψ^α	volumenspezifische freie Energiedichte	kg/m/s ²
$\bar{\omega}_e$	elektrische Feldstärke auf NEUMANN-Rand des elektrischen Feldes	V/m

Tensoren erster Stufe und Vektoren

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\vec{a}$	Flächenelement in der Momentankonfiguration	m ²
$\vec{a}^\alpha, \vec{a}$	Beschleunigung	m/s ²
$\vec{a}_e$	magnetisches Vektorpotential	V s/m
$\vec{A}$	Flächenelement in der Referenzkonfiguration	m ²
$\vec{b}_e$	magnetische Flussdichte	V s/m ²
$\vec{d}^\beta$	Diffusionsgeschwindigkeit	m/s
$\vec{d}_e$	elektrische Flussdichte	A s/m ²
$\vec{e}_e$	elektrische Feldstärke	V/m
$\vec{e}_I, \vec{e}_i$	Basisvektor in der Referenz- und Momentankonfiguration	—
$\vec{f}, \vec{f}^\alpha$	Impulsproduktionsdichte	m/s ²
$\vec{F}_a^\alpha$	äußere Körperkraft	N

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\vec{h}_e$	magnetische Feldstärke	A s ³ /m ³
$\vec{g}$	Gravitationsvektor	m/s ²
$\hat{h}, \hat{h}^\alpha$	totale Drehimpulsproduktionsdichte	N/m ²
$\vec{j}_e$	elektrische Stromdichte	A s ² /m ²
$\vec{I}, \vec{I}^\alpha$	Impuls	N/s
$\vec{L}, \vec{L}^\alpha$	Gesamtdrehimpuls	N m/s
$\vec{n}$	Normalenvektor in der Momentankonfiguration	—
$\vec{N}$	Normalenvektor in der Referenzkonfiguration	—
$\hat{m}, \hat{m}^\alpha$	effektive Drehimpulsproduktionsdichte	N/m ²
$\hat{p}, \hat{p}^\alpha$	effektive Impulsproduktionsdichte	N/m ³
$\vec{p}^\alpha$	Spannungsvektor bezogen auf die Referenzkonfiguration	N/m ²
$\vec{p}_e$	elektrische Polarisierung	A s/m ²
$\vec{q}, \vec{q}^\alpha$	Wärmestromdichte	kg/s ³
$\hat{s}, \hat{s}^\alpha$	totale Impulsproduktionsdichte	N/m ³
$\vec{s}^\alpha$	Schnittkraftvektor	N
$\vec{t}^\alpha$	Spannungsvektor bezogen auf die Momentankonfiguration	N/m ²
$\vec{t}$	natürliche Krafterandbedingung	N/m ²
$\vec{u}, \vec{u}^\alpha$	Verschiebungsvektor	m
$\vec{v}^\alpha, \vec{v}$	Geschwindigkeit	m/s
$\vec{v}$	baryzentrische Geschwindigkeit	m/s
$\vec{w}^\alpha$	Sickergeschwindigkeit	m/s
$\vec{x}$	Ortsvektor in der Momentankonfiguration	m
$\vec{x}_0$	beliebig gewählter Ursprung	m
$\vec{X}, \vec{X}^\alpha$	Ortsvektor in der Referenzkonfiguration	m
$\vec{\epsilon}, \vec{\epsilon}^\alpha$	Oberflächenwirkungsichte einer Zustandsgröße	—
$\vec{\rho}, \vec{\rho}^\alpha$	Produktionsdichte einer Zustandsgröße $\vec{\Psi}$	—
$\hat{\varrho}, \hat{\varrho}^\alpha$	Massenzufuhrdichte	kg/m ³ /s
$\vec{v}^\alpha$	beliebige vektorwertige Dichteverteilung	—
$\vec{\phi}_\eta, \vec{\phi}_\eta^\alpha$	Entropieflussdichte	J/(m ² s K)
$\vec{\chi}, \vec{\chi}^\alpha$	Bewegungsfunktion	m
$\vec{\lambda}, \vec{\lambda}^\alpha$	Zufuhrdichte einer Zustandsgröße $\vec{\Psi}$	—

Tensoren höherer Stufe

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\mathbf{A}, \mathbf{A}^\alpha$	EULER-ALMANZI-Verzerrungstensor	—
$\mathbf{C}^{\alpha\beta}$	fluider Materialtensor	N s/m ⁴
$\mathbf{D}, \mathbf{D}^\alpha$	symmetrischer Anteil des Geschwindigkeitsgradienten	1/s
$\boldsymbol{\varepsilon}^S$	linearisierter Verzerrungstensor	—
$\mathbf{F}, \mathbf{F}^\alpha$	Deformationsgradient	—
$\mathbf{G}, \mathbf{G}^\alpha$	GREEN-Verzerrungstensor	—
$\mathbf{I}$	Einheitstensor	—
$\mathbf{L}, \mathbf{L}^\alpha$	Geschwindigkeitsgradient	1/s
$\mathbf{P}^\beta$	fluider Reibtensor	N s/m ⁴
$\mathbf{P}^\alpha$	1. PIOLA-KIRCHHOFF-Spannungstensor	N/m ²
$\mathbf{R}, \mathbf{R}^\alpha$	Starrkörperrotationstensor	—
${}^3\vec{\mathbf{R}}^\beta$	Reibtensor der fluiden Konstituierenden	N s/m ³
$\boldsymbol{\sigma}^S$	linearisierter Spannungstensor der Festkörperphase	N/m ²
$\mathbf{T}, \mathbf{T}^\alpha$	CAUCHY-Spannungstensor	N/m ²
${}^4\vec{\mathbf{T}}^\beta$	fluider Viskositätstensor	N s/m ²
$\mathbf{U}, \mathbf{U}^\alpha$	links-Strecktensor	—
ϕ, ϕ^α	Flussdichte der Oberflächenwirkungsichte $\vec{f}$	—
$\mathbf{V}, \mathbf{V}^\alpha$	rechts-Strecktensor	—
$\mathbf{W}, \mathbf{W}^\alpha$	antimetrischer Anteil des Geschwindigkeitsgradienten	1/s

Symbole der numerischen Umsetzung

Symbol	Beschreibung
$\mathcal{T}$	Operatorgleichung
$\mathcal{D}$	Operatorgleichung
$(\cdot)^*$	Beiträge der Operatorgleichung
f	stetiges Feld
α_i	Koeffizienten/Freiwerte

Symbol	Beschreibung
$\mu_i(\vec{x})$	Ansatzfunktionen
$\nu_i(\vec{x})$	Wichtungsfunktionen
ν_i	Koeffizienten der Wichtungsfunktion
Π, Π^{ges}	Gesamtpotenzial
δ	Variationsoperator
$\mathcal{T}$	Operatorgleichung
κ	Strafparameter
λ	LAGRANGE-Multiplikator
g	Funktion der wesentlichen Randbedingungen
$(\bar{\cdot})$	Randbedingung auf $\partial\mathcal{B}$
$\times(\cdot)$	Zuordnung der Felder an der mit $\times$ gekennzeichneten Stelle
m, i	natürliche Zahlen

Hochgestellte Indizes

Symbol	Beschreibung
$(\cdot)^{\cdot, \text{osm}}, (\cdot)^{\text{osm}}$	osmotischer Druck
$(\cdot)^{\cdot, \text{hyd}}, (\cdot)^{\text{hyd}}$	hydraulischer Druck
$(\cdot)^{\cdot, 0}$	Anfangsbedingung zum Zeitpunkt t_0
$(\cdot)^{\cdot, 1}$	Wert zu Zeitpunkt $t > t_0$
$(\cdot)^{\cdot, \text{F}}$	auf das Volumen der Fluidphase bezogene Größe
$(\cdot)^{\cdot, \text{mech}}, (\cdot)^{\text{mech}}$	mechanischer Beitrag einer Größe
$(\cdot)^{\cdot, \text{sol}}, (\cdot)^{\cdot, \text{sol}}$	Wert in der umgebenden Lösungsgebiet
$(\cdot)^{\cdot, \text{gel}}, (\cdot)^{\cdot, \text{gel}}$	Wert im Gelgebiet
$(\cdot)^{\cdot, \text{P}}, (\cdot)^{\text{P}}$	Bezeichnung der Polymermatrix
$(\cdot)^{\cdot, \text{fc}}, (\cdot)^{\text{fc}}$	Bezeichnung der gebundenen Ladungsträger
$(\cdot)^{\cdot, \text{S}}, (\cdot)^{\text{S}}$	Bezeichnung der Festkörperphase
$(\cdot)^{\cdot, \text{L}}, (\cdot)^{\text{L}}$	Bezeichnung des Lösungsmittels
$(\cdot)^{\cdot, \text{I}}, (\cdot)^{\text{I}}$	Bezeichnung der beweglichen Ionen
$(\cdot)^{\cdot, \text{F}}, (\cdot)^{\text{F}}$	Bezeichnung der fluiden Phase
$(\cdot)^{\cdot, +}, (\cdot)^{+}$	Bezeichnung der Kationen
$(\cdot)^{\cdot, -}, (\cdot)^{-}$	Bezeichnung der Anionen

Tiefgestellte Indizes

Symbol	Beschreibung
$(\cdot)_E$	Extraspannungen
$(\cdot)_{eq.}, (\cdot)_{,eq.}$	Gleichgewichtsgrößen
$(\cdot)_m$	molare Größen
$(\cdot)_e$	elektrische Größen

Naturkonstanten

Symbol	Beschreibung	Wert
F	FARADAY-Konstante	$9,648533 \cdot 10^4 \text{ A s/mol}$
R	universelle Gaskonstante	$8,314460 \text{ kg m}^2/(\text{s}^2 \text{ mol K})$
ε_0	elektrische Permittivität von Vakuum	$8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ A s/(V m)}$
μ_0	magnetische Permeabilität von Vakuum	$1,256643 \cdot 10^{-6} \text{ N/A}^2$

1 Einführung

1.1 Einleitung

Der moderne Entwicklungsprozess von Bauteilen umfasst nicht nur Aspekte der funktionsgerechten Dimensionierung, sondern berücksichtigt auch Materialien, die auf Umgebungsbedingungen reagieren oder deren Verhalten sich von außen regeln lassen kann. Im Allgemeinen weisen diese Materialien mechanische Eigenschaften auf, die von mindestens einem weiteren physikalischen Feld, das zum Beispiel elektrischer, magnetischer oder chemischer Natur sein kann, aufgrund dem Material eigener innerer Wechselwirkungen beeinflusst werden. In der Literatur wird für diese Klasse von Materialien häufig der Begriff *smart materials* oder *intelligent materials* verwendet [Leo07]. Für die Forschung stellten diese Materialien in den letzten Jahren ein außerordentlich spannendes Aufgabenfeld dar, sodass eine Vielzahl von Materialien klassifiziert werden konnte [BC04] und auf Basis ihrer charakteristischen Eigenschaften neuartige Sensor- und Aktorsysteme entstanden sind [GA10]. Ein Beispiel ist das in Abbildung 1.1 dargestellte Modell eines Chemosensors auf Basis eines polyelektrolyten Gels, der am Institut für Festkörperelektronik der TU Dresden entwickelt wurde.

Im Zuge der Weiterentwicklung dieser Sensor- und Aktorsysteme ist eine gezielte, und unter Berücksichtigung des gekoppelten Verhaltens der Gesamtstruktur optimierte Auslegung notwendig. Der Einsatz ingenieurmäßiger Methoden und Werkzeuge im Entwicklungsprozess erscheint daher vorteilhaft. Ein integraler Bestandteil dieser Entwicklungsprozesse ist die Finite Elemente Simulation, die sich unter anderem in der Dimensionierung oder der Vorhersage des Verformungsverhaltens von Bauteilen bewährt hat. Jedoch erfordert sie zum einen ein hohes Maß an Erfahrung und Wissen

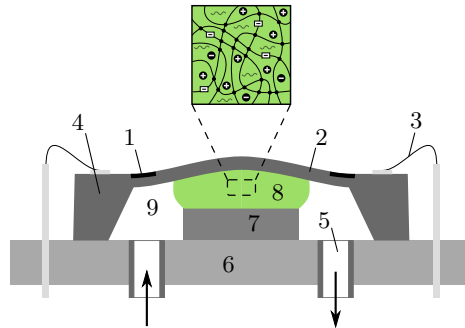


Abbildung 1.1: Aufbau eines Chemosensors auf Basis eines polyelektrolyten Gels. 1 Piezoresistor, 2 Biegeplatte, 3 elektrische Verbindung, 4 Silizium-Chip, 5 Fluidkanäle, 6 TO-Sockel, 7 Siliziumsockel, 8 Hydrogel, 9 Analytlösung

des verantwortlichen Ingenieurs und zum anderen geeignete mathematische Modelle, um die Reaktionen realer Bauteile und Werkstoffe in guter Näherung wiedergeben zu können. Trotz der in den letzten Jahrzehnten streng dem MOORESchen Gesetz [Moo98] folgenden Steigerung der Rechenleistung, besteht weiterhin der Bedarf einer effizienten Modellformulierung. So liefern Simulationsmodelle auf der Molekularebene wertvolle Informationen zur Entwicklung moderner Werkstoffe, jedoch ist eine Skalierung dieser Modelle auf die Bauteilebene bisher unmöglich. Gleichzeitig führt die gezielte Funktionalisierung der Werkstoffsynthese zu immer komplexeren inneren Materialstrukturen, deren Abbildung zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens notwendig ist.

Eine aufgrund ihrer Eigenschaften vielversprechende Materialklasse, stellen elektroaktive Polymere dar. Materialien dieser Werkstoffklasse bestehen aus vernetzten Polymerketten und können große Mengen an Lösungsmittel absorbieren ohne sich dabei aufzulösen. Die Polymerketten formen durch chemische Vernetzungspunkte ein stabiles elastisches Polymernetzwerk mit verbundenen Hohlräumen. Die Fähigkeit, in den Hohlräumen große Mengen an Lösungsmittel aufzunehmen, resultiert aus den an die Polymerketten gebundenen hydrophilen funktionellen Gruppen. Das von den vernetzten Polymerketten gebildete Makromolekül stellt eine wesentliche Eigenschaft

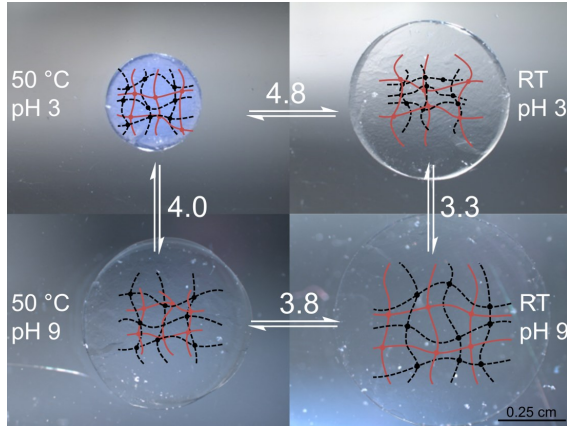


Abbildung 1.2: Volumenzunahme eines gezielt funktionalisierten Hydrogels aufgrund der Änderung der Temperatur und des pH -Wertes, Abbildung entnommen aus [Kra17]

dieser Materialien dar. Somit ist zu erwarten, dass lokal auftretende Gestaltänderungen auf der makroskopischen Skala sichtbar werden. Beispielhaft sei dazu in Abbildung 1.2 das Quellverhalten eines gezielt funktionalisierten Hydrogels unter zwei verschiedenen Stimuli, in diesem Beispiel sei dies die Temperatur und der pH -Wert des umgebenden Lösungsbades, dargestellt [Kra17]. Ausgehend von dem Zustand mit der Temperatur 50 °C und dem pH -Wert $pH = 3$, führt eine Änderung der Temperatur auf Raumtemperatur (RT) oder ein Erhöhen des pH -Wertes auf $pH = 9$ zu einer Volumenzunahme um das 4,8-fache beziehungsweise einer Volumenzunahme um das 4,0-fache. Das Aufbringen beider Stimuli führt zu einer Volumenzunahme um das 15-fache. Die Volumenänderung geht einher mit Wechselwirkungen auf der Mikrostruktur des Materials. Aufgrund eines ausgeprägten viskosen Verhaltens des Materials, bei gleichzeitigen elastischen Eigenschaften, stellt dieses Material ein Gel dar. Für eine genaue Beschreibung erscheint somit die Berücksichtigung der Festkörperphase und der fluiden Phase relevant. Eventuell wird sogar die Berücksichtigung der in diesen Phasen vorhandenen Substrukturen oder Phasenanteile notwendig. In diesem Fall wird im Rahmen dieser Arbeit der Begriff Konstituierende verwendet.

Die Beschreibung des Werkstoffverhaltens erfolgt in der Modellierung anhand der Formulierung eines Materialmodells, das den Zusammenhang zwischen der Verformung und der Beanspruchung herstellt. Die Aussagekraft der numerischen Simulation ist abhängig von der Qualität der verwendeten Materialmodelle. Zur Bestimmung relevanter Materialparameter sind neben der experimentellen Bestimmung auch numerische Mittelungsmethoden bekannt, die aus den Eigenschaften der Komponenten der Mikrostruktur effektive, auf der makroskopischen Ebene anwendbare, Materialparameter bestimmt. In der vorliegenden Arbeit ist für elektroaktive Polymergele, ein Material, das innere Wechselwirkungen des strukturellen, fluiden, chemischen und elektrischen Feldes aufweist, ein numerisches Simulationsmodell umgesetzt worden. Aufgrund der geometrisch unregelmäßigen Mikrostruktur ist die Theorie Poröser Medien als Homogenisierungsverfahren zur Ableitung des mathematischen Simulationsmodells genutzt worden. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick der bisher in der Literatur veröffentlichten Simulationsmodelle für elektroaktive Polymergele gegeben werden.

1.2 Stand der Technik

Modellierungsansätze zur Beschreibung des Quellverhaltens elektroaktiver Polymergele sind seit den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt. Ein Ansatz basierend auf einem statistischen Modell ist von FLORY und REHNER veröffentlicht worden, wo zunächst in [FR43a] die Grundlagen der Gummielastizität von Polymerwerkstoffen mittels der reversiblen Änderung der Entropie beschrieben sind und anschließend in [FR43b] die Interaktion der Polymermatrix mit einem, in Zwischenräumen des Polymers befindlichen, Fluid formuliert wird. Die in diesen Arbeiten geführte stationäre Betrachtung ist von TANAKA und FILMORE unter Berücksichtigung der kinetischen Grundgleichungen für Impuls- und Drehimpuls in [TF79] für den instationären Fall erweitert worden. Ausgehend von diesen grundlegenden Arbeiten sind im Laufe der Jahrzehnte unterschiedliche Modellierungsansätze entwickelt und umgesetzt worden, die im Folgenden überblicksweise dargestellt werden. Eine quantitative Übereinstimmung der Aussagen statistischer Modelle mit experimentellen Untersuchungen an schwach geladenen Polymergelen konnte u. a. von RIČKA und TANAKA [RT84] und OHMINE

und TANAKA [OT82] gezeigt werden. Eine Vorhersage des Quellgrades von ionischen Polymergelen in Abhängigkeit der chemischen Konzentration, ist in UMEMOTO et al. [UOS91] zu finden. Die numerische Umsetzung im Rahmen einer Finite Elemente Simulation statistischer Modelle, ist in Arbeiten des letzten Jahrzehnts von HONG et al. [HLS09] und LUCANTONIO et al. [LNT13] untersucht.

Numerische Simulationen basierend auf statistischen Modellen sind aufgrund ihrer Effizienz weit verbreitet. Jedoch ist die Parametrierung dieser Modelle mit experimentellen Methoden schwierig und aufgrund des statistischen Charakters der Materialparameter sind diese nicht zu generalisieren. Modelle basierend auf intrinsischen Materialparametern versuchen diesen Nachteil zu umgehen. Jedoch ist für eine hinreichende Abbildung des Materialverhaltens die Beschreibung unter Berücksichtigung des physikalischen Verhaltens auch auf feineren Skalen als der makroskopischen Bauteildimension notwendig. Konsequenterweise steigt der Modellierungsgrad, und die Berücksichtigung wechselwirkender physikalischer Felder unterschiedlicher Natur führt dazu, entsprechende Materialparameter und Koppeltermine zu bestimmen. Dieser Idee folgende Simulationsmodelle basieren im Allgemeinen auf den von TRUESDELL und TOUPIN axiomatisch in [TT60] formulierten Grundlagen der Kontinuumstheorie. Exemplarisch für kontinuumsmechanische Verfahren soll ein Überblick für Modelle auf Basis der Mehrfeldtheorie und für Modelle auf Basis der Mischungstheorie gegeben werden.

In den 1990er Jahren wurde von GRIMSHAW et al. [NGY90] eine Modellierung des Quellverhaltens polyelektrolyter Gele unter Berücksichtigung von chemoelektromechanischen Kopplungen mit experimentellen Daten abgeglichen. Analytische Lösungen eines Modells unter Berücksichtigung chemoelektrischer Kopplungen sind von TAMAGAWA und TAYA in [TT00] gegeben. Ein Modell zur Beschreibung des Quellverhaltens pH-sensitiver polyelektrolyter Gele, das zusätzlich mechanische Eigenschaften berücksichtigt, ist von DE und ALURU in [DA04] aufgestellt, wobei zur Lösung des gekoppelten Gleichungssystems ein sequentielles Lösungsverfahren zum Einsatz gekommen ist. In WALLMERSPERGER et al. [WKG04] und BALLHAUSE und WALLMERSPERGER [BW08] ist eine gekoppelte chemoelektromechanische Formulierung und die Lösung mittels der Finite Elemente Methode vorgestellt. Ein vollständig gekoppeltes chemoelektromechanisches Modell ist 2011

von WALLMERSPERGER [WKK⁺11] und WALLMERSPERGER et al. [WKA13] umgesetzt worden.

Modelle auf Basis der Mehrfeldtheorie haben gemein, konvektive Flussbeiträge aufgrund von Fluidströmung berücksichtigen zu können. Jedoch ist die Interaktion einer druckgetriebenen Fluidströmung mit dem strukturellen Verhalten des Materials nur durch die Erweiterung der Modellformulierung möglich. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Ansatz zur Beschreibung des instationären chemoelektromechanischen Verhaltens polyelektrolyter Gele unter Berücksichtigung des Strömungsverhaltens verfolgt werden. In der Literatur existierende Modelle basieren auf der Mischungstheorie, die als gesamtheitliches Konzept erstmalig von BOWEN et al. [BGM76] zusammengefasst wurde. Im Prinzip wird jeder Bestandteil des Materials mit ähnlichen stofflichen Eigenschaften als unabhängige Konstituierende betrachtet. Das Verhalten des makroskopischen Materials ergibt sich nach einem Mittelungsverfahren aller berücksichtigten Konstituierenden. Wird zur Mittelung, d. h. der Quantifizierung der Mischung, der von der Konstituierenden eingenommene Volumenanteil herangezogen, so wird vom Konzept der Volumenanteile gesprochen. Die Erweiterung der Mischungstheorie um das Konzept der Volumenanteile bietet die Grundlage der Theorie Poröser Medien und wurde für Mischungen inkompressibler Konstituierender von BOWEN [Bow80] formuliert. Eine Erweiterung zur Berücksichtigung kompressibler Konstituierender erfolgte von BOWEN in [Bow82]. Ein Modell zur Beschreibung menschlichen Knorpelgewebes wurde von MOW et al. unter Berücksichtigung von zwei Konstituierenden präsentiert [MKLA80]. Der deformierbare Festkörper wurde dabei dissipationsfrei und das wechselwirkende Fluid viskos beschrieben, sodass makroskopisch ein viskoses Verhalten beobachtet werden konnte. Ein Modell unter Berücksichtigung beweglicher Ladungsträger wurde von GU et al. in [GLM97] vorgeschlagen. Die erweiterte Interaktion bewirkte einen umgekehrten Lösungsmittelfluss und wurde *negative osmotic flux* bezeichnet. Ebenso wurde der in dieser Arbeit beschriebene Effekt experimentell validiert. Die Umsetzung eines Modells mit drei unabhängigen Konstituierenden mittels einer gemischten Finite Elemente Formulierung, ist von SUN et al. in [SGG⁺99] zu finden. Ein Modell, welches ebenso drei stofflich unterschiedliche Konstituierende berücksichtigt, ist von FRIJNS et al. [FHJ97] und LAI et al. [LMSA00] analysiert worden. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Berücksichtigung der durch elektrische Felder hervorgerufenen Flüsse und Diffusionsprozesse. Eine analytische Lösung

des Modells von FRIJNS et al. und LAI et al. ist von VAN MEERVELD et al. [MMHB03] für drei Konfigurationen, der unbehinderten Ausdehnung, der Beaufschlagung mit einer elektrischen Spannung und einem Eindringtest, gegeben. Für eine generelle Lösung erfolgt eine dreidimensionale Umsetzung mittels Finite Elemente Methode eines Modells mit vier stofflich unterschiedlichen Konstituierenden von VAN LOON et al. [LHWB03]. Einen wesentlichen Beitrag zur Formulierung thermodynamisch konsistenter Modelle auf Basis der Theorie Poröser Medien lieferten DE BOER und EHLERS in [BE90]. Einen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Theorie Poröser Medien ist von DE BOER in [Boe00] zu finden. Die thermodynamische Auswertung von gesättigten Mischungen erfolgte von BAUER in [Bau97]. Fundamentale Aspekte in der Formulierung von Modellen, basierend auf der Theorie Poröser Medien, aktuelle Anwendungen und experimentelle Untersuchungen, sind von EHLERS und BLUHM in [EB02] veröffentlicht. Die Einbeziehung des elektrischen Feldes in die thermodynamische Betrachtung erfolgt von BLUHM et al. [BSS16]. Ein Modell zur Berücksichtigung der Phasenumwandlung der fluiden Konstituierenden wird in GRAF [Gra08] aufgestellt.

1.3 Zielstellung und Struktur der Arbeit

Die Ausführungen in Abschnitt 1.1 verdeutlichen, dass zur Weiterentwicklung neuartiger Sensor- und Aktorsysteme auf Basis elektroaktiver Polymergele der Einsatz moderner Simulationswerkzeuge notwendig ist. Ziel dieser Arbeit ist es, ein Modell zur Beschreibung des Quellverhaltens elektroaktiver Polymergele zu entwickeln und zu implementieren. Zur Bestimmung des zeitabhängigen Quellverhaltens unter Berücksichtigung äußerer mechanischer Lasten und der Wirkung äußerer elektrischer und chemischer Stimuli, erscheint ein Modell auf Basis der Theorie Poröser Medien geeignet. Das durch die Mischungstheorie und dem Konzept der Volumenanteile ermittelte homogenisierte Modell soll eine makroskopische Beschreibung des Verhaltens des Polymergels in Abhängigkeit intrinsischer Materialparameter ermöglichen.

Aus dem Vorhaben ergibt sich die Gliederung dieser Arbeit. In Kapitel 2 werden zunächst die notwendigen mathematischen Grundlagen der Kontinuumsmechanik zusammengefasst. Auf dieser Basis erfolgt anschließend

die Betrachtung von Deformations- und Geschwindigkeitsmaßen. Die zur Quantifizierung mittels des Konzepts der Volumenanteile notwendigen Maße der Massendichte und Volumenanteile werden anschließend definiert. Darauf aufbauend erfolgt die Formulierung der Bilanzgleichungen im Rahmen der Mischungstheorie. Den Abschluss des Kapitels bildet die Formulierung der Zwangsbedingungen der Mischung, die sich aus den Einschränkungen eines klassischen einphasigen Kontinuums ergeben. Die so geschaffene Formulierung bildet die Grundlage der Beschreibung von Mischungen, jedoch fehlen jegliche Annahmen zum konstitutiven Verhalten elektroaktiver Polymergele.

Um ein geschlossenes System partieller Differentialgleichungen zu erhalten, werden in Kapitel 3 systematisch die Gleichungen zur Beschreibung des konstitutiven Verhaltens hergeleitet. Es folgt die Festlegung der in der Mischung berücksichtigten Konstituierenden. Anschließend werden einschränkende Modellannahmen formuliert, was zur Reduktion der Unbekannten des Gleichungssatzes führt. Zur Bestimmung der verbleibenden Unbekannten werden Materialgesetze unter Berücksichtigung der thermodynamischen Zulässigkeit formuliert. Zur Umsetzung dieses Vorhabens erfolgt eine Umformung der Bilanzgleichung in eine für die Mischung geeignete Struktur. Dazu werden, mittels des aus der Bodenmechanik bekannten Konzepts der Extraspannungstensenoren, Spannungsmaße der Mischung definiert. Anhand der Diskussion der unabhängigen Größen des Materials folgen die Bestimmung der freien Energiedichten und die Materialgesetze zur Quantifizierung dissipativer Effekte. Ein Zusammenführen der gewonnenen Gleichungen führt auf ein System gekoppelter partieller Differentialgleichungen.

Zur numerischen Umsetzung des in den vorhergehenden Kapiteln hergeleiteten Systems partieller Differentialgleichungen, wird in Kapitel 4 auf das im Ingenieurwesen verbreitete numerische Lösungsverfahren basierend auf der Finite Elemente Methode eingegangen. Anhand der geführten Betrachtung werden die zur Lösung der Aufgabenstellung notwendigen Randbedingungen definiert. Aus einer thermodynamischen Überlegung folgen die Gleichgewichtsbedingungen zur Quantifizierung der sogenannten wesentlichen Randbedingungen. Abschließend werden die Feldgleichungen unter Berücksichtigung des numerischen Lösungsverfahrens umgeformt und stehen so zur programmtechnischen Implementierung bereit.

Die Diskussion der numerischen Lösung ausgewählter Lastfälle erfolgt in Kapitel 5. An einem eindimensionalen und einem zweidimensionalen Modell wird das grundlegende Verhalten der Modellformulierung untersucht. Dazu wird zunächst die vereinfachende Annahme der Aufbringung der Randbedingungen an den Gebietsgrenzen des Polymergels untersucht. Anschließend wird an einem eindimensionalen Modell die, von einem chemischen Stimulus hervorgerufene, Lösungsmittelaufnahme untersucht. Dabei werden drei Testfälle mit variierenden Materialparametern betrachtet. Es zeigt sich, dass aufgrund der komplexen Koppelmechanismen der Lösungsmittelfluss stark von der Wahl der Materialparameter abhängig ist. Dies bestätigt sich bei der Untersuchung des Materialverhaltens für den Fall einer am Rand vorgeschriebenen Verschiebungsbehinderung. Die numerischen Beispielrechnungen werden in ähnlicher Weise an einem zweidimensionalen Modell durchgeführt. Dabei wird das Verhalten ohne Verformungsbehinderung analysiert und Aussagen zur mechanischen Beanspruchung des Materials getroffen. Abschließend wird eine Modellkonfiguration untersucht, in der die Randbedingungen in Analogie zu einer Sensorkonfiguration formuliert sind. Anhand der erzielten Ergebnisse ist ein Ausblick auf das Verhalten polyelektrolyter Gele in Sensorsystemen möglich.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Erkenntnisse und liefert Ideen, deren Bearbeitung in einem Ausblick vorgeschlagen wird.

2 Mischungstheorie für gekoppelte Mehrfeldprobleme

Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung des instationären chemoelektromechanischen Verhaltens elektroaktiver Polymergele. Das Verhalten dieser Materialien ist maßgeblich durch mikrostrukturelle Prozesse bestimmt. Um mit einem Kontinuumsmodell, d. h. einem Modell auf Grundlage einer makroskopischen Theorie, eine Beschreibung auf der Bauteilebene zu ermöglichen, ist ein geeignetes Homogenisierungsverfahren zu wählen.

Zur Beschreibung des gekoppelten Verhaltens des Polymergels sind die Wechselwirkungen der Konstituierenden untereinander zu berücksichtigen. Aufgrund der unregelmäßigen Struktur erscheint die Quantifizierung der Wechselwirkung der Konstituierenden unter Berücksichtigung des geometrischen Aufbaus als nicht zweckmäßig bis unmöglich. Aus diesem Grund wird die Homogenisierung basierend auf einem statistischen Verfahren durchgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, dass der betrachtete Bereich, d. h. die Bauteilgröße für die Zulässigkeit einer statistischen Aussage groß genug ist. Weiterhin muss für die Mikrostruktur gelten, dass zur Bildung eines homogenisierten Modells lokale Substrukturen fein genug sind. Das so zusammengefasste Konzept ist in der Literatur als Mischungstheorie bekannt. Zur Quantifizierung der die Mischung beschreibenden Größen in der Einheitszelle wird eine Durchschnittsbildung auf Basis der Volumenanteile durchgeführt. In der Literatur wird dieses Verfahren auch als Konzept der Volumenanteile bezeichnet.

Das so umrissene Konzept wird als Theorie Poröser Medien bezeichnet und die zugrundeliegende kontinuumsmechanische Beschreibung soll Inhalt dieses Kapitels sein. Dazu wird zunächst in Abschnitt 2.1 die Bewegung einphasiger Kontinua betrachtet. Ausgehend von den so gelegten Grundlagen werden in

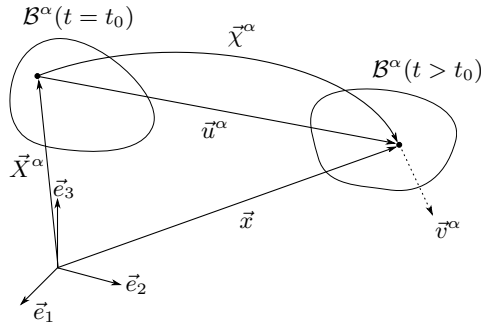


Abbildung 2.1: Referenz- und Momentankonfiguration eines einphasigen Kontinuums

Abschnitt 2.2 die kinematischen Zusammenhänge von Mischungen dargelegt. Unter Einhaltung der in Abschnitt 2.3 beschriebenen thermomechanischen Bilanzgleichungen und den in Abschnitt 2.4 formulierten elektrodynamischen Bilanzgleichungen wird ein kontinuumsmechanischer Rahmen zur Beschreibung poröser elektroaktiver Materialien gelegt.

2.1 Kinematik einphasiger Kontinua

Zunächst soll die Bewegung von materiellen Teilchen eines wie in Abbildung 2.1 dargestellten kontinuierlichen Körpers $\mathcal{B}^\alpha$ beschrieben werden. Dabei wird über die innere Struktur noch keine Aussage getroffen. Als Referenzkonfiguration des materiellen Volumens wird eine ausgezeichnete Konfiguration zur Zeit $t = t_0$ definiert. Der hochgestellte Index α kennzeichnet dabei die zu $\mathcal{B}^\alpha$ gehörenden Größen und ist über die Menge $\mathcal{V}$

$$\alpha \in \mathcal{V} = \{1, \dots, \mathcal{N}\} . \quad (2.1)$$

definiert. Die Konfiguration des materiellen Volumens zum Zeitpunkt $t \geq 0$ wird in der Momentankonfiguration dargestellt. Die Abbildung der Momentankonfiguration auf die Referenzkonfiguration erfolgt durch

$$\vec{x} = \vec{\chi}^\alpha(\vec{X}^\alpha, t) , \quad (2.2)$$

wobei $\vec{\chi}^\alpha$ die Bewegungsfunktion der Partikel des Körpers sein soll und die Umkehrung durch

$$\vec{X}^\alpha = (\vec{\chi}^\alpha)^{-1} \quad (2.3)$$

definiert ist. Für die den jeweiligen Konfigurationen zugrunde liegenden Koordinatensysteme wird ein Rechtssystem vorausgesetzt, jedoch müssen diese nicht identisch sein. Für die Referenzkonfiguration soll

$$\vec{X}^\alpha = \sum_I X_I^\alpha \vec{e}_I \quad \text{mit} \quad I = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

gelten, für den Ortsvektor der Momentankonfiguration ist

$$\vec{x} = \sum_i x_i \vec{e}_i \quad \text{mit} \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.5)$$

Dabei sind die Basisvektoren der Referenzkonfiguration durch große Indizes gekennzeichnet und die der Momentankonfiguration durch kleine.

Der Verschiebungsvektor $\vec{u}$ eines materiellen Punktes ist definiert als

$$\vec{u}^\alpha = \vec{x} - \vec{X}^\alpha. \quad (2.6)$$

Wird eine zunächst beliebige Dichteverteilung einer Feldgröße an einem Ort im Körper betrachtet, so ist dies in der materiellen (LAGRANGESchen) Darstellung oder der räumlichen (EULERSchen) Darstellung möglich. Für eine als beliebige skalarwertige Dichteverteilung angenommene Größe v^α und eine analog zu betrachtende vektorwertige Dichteverteilung $\vec{v}^\alpha$ gilt somit

$$\begin{array}{ll} \text{materielle Beschreibung} & v^\alpha = v^\alpha(\vec{X}^\alpha, t) \quad \text{und} \quad \vec{v}^\alpha = \vec{v}^\alpha(\vec{X}^\alpha, t), \\ & (2.7a) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{räumliche Beschreibung} & v^\alpha = v^\alpha(\vec{x}, t) \quad \text{und} \quad \vec{v}^\alpha = \vec{v}^\alpha(\vec{x}, t). \\ & (2.7b) \end{array}$$

Die zeitliche Änderung einer Feldgröße ist in Abhängig von der Art der Beschreibung zu formulieren. Die Notation der materiellen und partiellen

Zeitableitung ist am Beispiel einer beliebigen skalarwertigen Feldgröße wie folgt definiert:

$$\text{materielle Zeitableitung} \quad v'^{\alpha} = \frac{d^{\alpha} v^{\alpha}}{dt} = \frac{\partial v^{\alpha}(\vec{X}^{\alpha}, t)}{\partial t}, \quad (2.8a)$$

$$\text{partielle Zeitableitung} \quad \frac{\partial v^{\alpha}}{\partial t} = \frac{\partial v^{\alpha}(\vec{x}, t)}{\partial t}. \quad (2.8b)$$

Dabei definiert der hochgestellte Index des Differentialoperators $\frac{d^{\alpha}(\cdot)}{dt}$ das Bilden des Differentials im Referenzkoordinatensystem $\vec{X}^{\alpha}$ von α .

Die Geschwindigkeitsdefinition erfolgt als materielle Zeitableitung der Bewegung $\vec{\chi}^{\alpha}$. Somit gilt

$$\vec{v}^{\alpha} = \frac{d^{\alpha} \vec{\chi}^{\alpha}}{dt} = \frac{\partial \vec{\chi}(\vec{X}^{\alpha}, t)}{\partial t} = \vec{u}'^{\alpha} \quad (2.9)$$

und analog

$$\vec{a}^{\alpha} = \frac{d^{\alpha} \vec{v}^{\alpha}}{dt} = \vec{v}'^{\alpha} = \vec{u}''^{\alpha} \quad (2.10)$$

zur Bestimmung von Geschwindigkeit $\vec{v}^{\alpha}$ und Beschleunigung $\vec{a}^{\alpha}$ aus dem Bewegungsfeld $\vec{\chi}^{\alpha}$. Mittels der Geschwindigkeitsdefinition kann der Zusammenhang zwischen materieller und partieller Zeitableitung einer physikalischen Größe formuliert werden. Wird die Änderung von v^{α} eines materiellen Teilchens, das den Ort $\vec{x}$ passiert beschrieben, gilt unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.8a) und (2.9) und bei Anwendung der Kettenregel

$$\begin{aligned} v'^{\alpha} &= \frac{dv^{\alpha}(\vec{x}(\vec{X}^{\alpha}, t), t)}{dt} \\ &= \frac{\partial v^{\alpha}(\vec{x}, t)}{\partial t} + \frac{\partial v^{\alpha}(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} \cdot \frac{d^{\alpha} \vec{x}(\vec{X}^{\alpha}, t)}{dt} \\ &= \frac{\partial v^{\alpha}}{\partial t} + \vec{\nabla} v^{\alpha} \cdot \vec{v}^{\alpha}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Dabei beschreibt die partielle Zeitableitung von v^{α} die lokale Änderung dieser Größe, der letzte Summand definiert die konvektive Änderung von

v^α . Der Nabla-Operator $\vec{\nabla}(\cdot)$ bezeichnet den Ortsgradienten in der Momentankonfiguration. In der algebraischen Notation wird er als

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right) \quad (2.12)$$

eingeführt. Der in Gleichung (2.11) genutzte Punktoperator „ $\cdot$ “ definiert das einfach verjüngende Produkt zweier tensorieller Größen.

2.2 Kinematik von Mischungen

Im Folgenden sollen zur Beschreibung der Mischung kinematische Zusammenhänge näher erläutert werden. Dabei werden die Ausführungen aus Abschnitt 2.1 erweitert. Der Darstellung in Abbildung 2.2 folgend wird zunächst zugelassen, dass an einem Ort $\vec{x}$ der Momentankonfiguration materielle Teilchen aller Körper $\mathcal{B}^\alpha$ existieren können, d. h.

$$\mathcal{B} = \bigcup_{\alpha \in \mathcal{V}} \mathcal{B}^\alpha . \quad (2.13)$$

Dabei wird auf eine genaue Ortsangabe der Konstituierenden verzichtet, stattdessen wird davon ausgegangen, dass jeder räumliche Punkt im Körper gleichzeitig durch alle Komponenten der Mischung besetzt ist [Gre03]. Das Volumen V^α der Konstituierenden kann folglich aus der Auswertung von

$$V^\alpha = \int_{\mathcal{B}^\alpha} dv = \int_{\mathcal{B}} dv^\alpha \quad (2.14)$$

ermittelt werden. Für das Volumen der Mischung folgt

$$V = \int_{\mathcal{B}} dv = \int_{\mathcal{B}} \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} dv^\alpha = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \int_{\mathcal{B}^\alpha} dv^\alpha = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} V^\alpha . \quad (2.15)$$

Zur Quantifizierung der durch Superposition definierten Mischung wird das Konzept der Volumenanteile [Bow67] eingeführt. Dazu wird, in Analogie zu Abbildung 2.3, ein auf das Volumen der Gesamtmischung bezogener dimensionsloser Phasenanteil φ^α eingeführt. Aus dieser Definition folgt

$$\varphi^\alpha = \frac{dv^\alpha}{dv} . \quad (2.16)$$

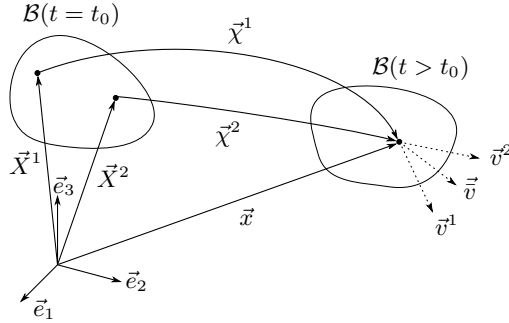


Abbildung 2.2: Referenz- und Momentankonfiguration einer zweiphasigen Mischung

Die zur Beschreibung der Mischung in Gleichung (2.15) aufgeführte Superposition von Konstituierenden kann zur Einführung von Dichtefeldern genutzt werden. Die Masse einer Konstituierenden α auf das Volumen der Mischung bezogen

$$\varrho^\alpha = \frac{dm^\alpha}{dv}, \quad (2.17)$$

dient als Maß zur Bestimmung der Partialdichte ϱ^α . Wird hingegen die Masse einer Konstituierenden α auf das von ihr eingenommene Partialvolumen bezogen

$$\varrho^{\alpha R} = \frac{dm^\alpha}{dv^\alpha}, \quad (2.18)$$

wird die wahre Dichte $\varrho^{\alpha R}$ definiert. Unter Anwendung der Gleichungen (2.15), (2.17) und (2.18) kann der Zusammenhang zwischen den Dichtemaßen

$$\varrho^\alpha = \varphi^\alpha \varrho^{\alpha R}. \quad (2.19)$$

bestimmt werden. Analog zur Superposition der Volumenanteile in Gleichung (2.15) kann die Dichte der Mischung durch die Überlagerung der

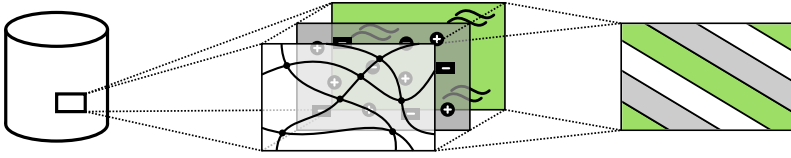


Abbildung 2.3: Freischnitt eines differentiellen Volumenelements der Makrostruktur (links) und Überlagerung der Kontinua der Mischung (mittig) zur Definition eines repräsentativen Volumenelements (rechts)

Partialdichten erfolgen. Für die gesamte Mischung gilt unter Berücksichtigung von Gleichung (2.17)

$$m = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} m^{\alpha} \quad \text{und} \quad (2.20a)$$

$$\varrho = \frac{dm}{dv} = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \varrho^{\alpha} . \quad (2.20b)$$

Zur Beschreibung gasförmiger oder ionischer Konstituierender ist ein Konzentrationsmaß geeignet. Wird dabei die Masse der Konstituierenden auf die Masse der Mischung bezogen, so ist

$$c^{\alpha} = \frac{dm^{\alpha}}{dm} . \quad (2.21)$$

Aufgrund der Unabhängigkeit der Bewegungsfunktionen $\bar{\chi}^{\alpha}$ kann jeder Konstituierenden α eine eigene Referenzkonfiguration zugeordnet werden. Für eine Mischung mit zwei Konstituierenden sind die kinematischen Zusammenhänge in Abbildung 2.2 dargestellt. Die in Abschnitt 2.1 getroffenen Annahmen sind weiterhin gültig und werden im Folgenden erweitert. Die Diskussion der in Gleichung (2.7a) eingeführten materiellen Zeitableitung einer Feldgröße v^{α} wird vertieft geführt. So ist es möglich, eine Feldgröße

v^α auch in Abhängigkeit einer anderen unabhängigen Referenzkonfiguration β zu formulieren. Damit kann Gleichung (2.8a) erweitert werden zu

$$\begin{aligned}
 v_\alpha^\beta &= \frac{d^\beta v^\alpha}{dt} \\
 &= \frac{\partial v^\alpha(\vec{x}(\vec{X}^\beta), t)}{\partial t} \\
 &= \frac{\partial v^\alpha(\vec{x}(\vec{X}^\alpha), t)}{\partial t} + \vec{\nabla} v^\alpha \cdot \frac{\partial(\vec{x}(\vec{X}^\beta - \vec{X}^\alpha), t)}{\partial t} \\
 &= v_\alpha^\alpha + \vec{\nabla} v^\alpha \cdot (\vec{v}^\beta - \vec{v}^\alpha) .
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Für die im materiellen Volumen $\vec{x}$ unabhängigen Geschwindigkeiten $\vec{v}^\alpha$ kann eine Mittelwertbildung durchgeführt werden. Die Mischungsgeschwindigkeit oder auch baryzentrische Geschwindigkeit $\vec{v}$ wird mittels einer Mittelwertbildung über die Dichte der Konstituierenden α gebildet, sodass

$$\vec{v} = \frac{1}{\varrho} \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha . \tag{2.23}$$

Zur Beschreibung des kinematischen Deformationsverhaltens soll ausgehend von der in Gleichung (2.2) definierten Bewegungsfunktion $\vec{\chi}^\alpha$ der Deformationsgradient $\mathbf{F}^\alpha$ bestimmt werden. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.6) ist die Bildungsvorschrift für die Abbildung der Referenzkonfiguration auf die Momentankonfiguration als

$$\mathbf{F}^\alpha = \frac{\partial \vec{\chi}^\alpha}{\partial \vec{X}^\alpha} = \frac{\partial \vec{x}(\vec{X}^\alpha, t)}{\partial \vec{X}^\alpha} = \mathbf{I} + \frac{\partial \vec{u}^\alpha}{\partial \vec{X}^\alpha} = \mathbf{I} + \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha \tag{2.24}$$

definiert, bei welcher der Ortsgradient bezüglich der Referenzkonfiguration gebildet wird. Zur Gewährleistung der Unterscheidbarkeit der jeweiligen Bezugskonfigurationen bei der Bildungsvorschrift der räumlichen Ableitung ist in Anlehnung an die Definition des Nabla-Operators in Gleichung (2.12) der in Gleichung (2.24) eingeführte Operator $\vec{\nabla}_r^\alpha$ als

$$\vec{\nabla}_r^\alpha = \left(\frac{\partial}{\partial X_1^\alpha}, \frac{\partial}{\partial X_2^\alpha}, \frac{\partial}{\partial X_3^\alpha} \right) \tag{2.25}$$

definiert. Offensichtlich kann auch die inverse Bildungsvorschrift für den Deformationsgradienten, also die Abbildung der Momentankonfiguration auf die Referenzkonfiguration, aufgestellt werden. Analog zu Gleichung (2.24) gilt

$$(\mathbf{F}^\alpha)^{-1} = \frac{\partial (\vec{\chi}^\alpha)^{-1}}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial \vec{X}^\alpha(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \mathbf{I} - \frac{\partial \vec{u}^\alpha}{\partial \vec{x}} = \mathbf{I} - \vec{\nabla} \vec{u}^\alpha. \quad (2.26)$$

Damit die Umkehrbarkeit der Bewegungsfunktion gewährleistet ist, muss für die Determinante von $\mathbf{F}^\alpha$

$$J^\alpha = \det \mathbf{F}^\alpha \neq 0 \quad (2.27)$$

gelten, d. h. die Undurchdringlichkeit von Materie muss erfüllt sein. Es sei angemerkt, dass für strömungsmechanische Fragestellungen die Beschreibung der Bahn von Flüssigkeitsteilchen, d. h. woher ein Teilchen kommt und wohin es letztendlich fließt von untergeordneter Bedeutung ist. Die Bestimmung des Deformationsgradienten ist somit für Problemstellungen dieser Art nicht zweckmäßig [SA10]. Wird jedoch die Kompressibilität von Festkörpern und Fluiden betrachtet, so kann mit Hilfe des Spatproduktes der Koordinatenbasis der Momentankonfiguration $\vec{x}$ das differentielle Volumenelement dv berechnet werden. Die Substitution der Abbildungsvorschrift aus Gleichung (2.24) führt auf

$$dv = J^\alpha dV, \quad (2.28)$$

d. h., dass die Volumenänderung aus der Determinante des Deformationsgradienten beschrieben werden kann. Aufgrund der materiellen Volumina dv^α kann die in Gleichung (2.27) geführte Beziehung weiter eingeschränkt werden, sodass für alle Deformationszustände

$$J^\alpha > 0 \quad (2.29)$$

gelten muss.

Aus der Definition des Deformationsgradienten können weitere Größen, die z. B. zur Definition von Stoffgesetzen geeignet sind, bestimmt werden. In Anlehnung an die Bildung des Deformationsgradienten kann der Geschwindigkeitsgradient $\mathbf{L}^\alpha$ gebildet werden. Dieser wird in Bezug zur Momentankonfiguration bestimmt

$$\mathbf{L}^\alpha = \vec{\nabla} \vec{v}^\alpha = \frac{d^\alpha \mathbf{F}^\alpha}{dt} \cdot (\mathbf{F}^\alpha)^{-1}, \quad (2.30)$$

wobei über den in Gleichung (2.24) eingeführten Deformationsgradienten die Transformation in die Referenzkonfiguration möglich ist. Diese Größe ist zur Beschreibung des Fluidverhaltens von ähnlicher Bedeutung wie der Deformationsgradient zur Beschreibung des Festkörpervershaltens. Es zeigt sich, dass eine Zerlegung des Geschwindigkeitsgradienten in einen symmetrischen Anteil und einen antimetrischen Anteil,

$$\mathbf{L}^\alpha = \mathbf{D}^\alpha + \mathbf{W}^\alpha, \quad (2.31)$$

geeignet ist. Dabei gilt für den symmetrischen Anteil $\mathbf{D}^\alpha$

$$\mathbf{D}^\alpha = \frac{1}{2} \left(\mathbf{L}^\alpha + (\mathbf{L}^\alpha)^T \right) \quad (2.32)$$

und für den antimetrischen Anteil $\mathbf{W}^\alpha$

$$\mathbf{W}^\alpha = \frac{1}{2} \left(\mathbf{L}^\alpha - (\mathbf{L}^\alpha)^T \right), \quad (2.33)$$

wobei im symmetrischen Anteil die Deformation und im antimetrischen Anteil die Starrkörperrotation eines materiellen Teilchens beschrieben wird. Weiterhin gilt, dass die Divergenz des Geschwindigkeitsfeldes die Spur des Geschwindigkeitsgradienten ist, d. h.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha = \text{tr}(\mathbf{L}^\alpha). \quad (2.34)$$

Für den Deformationsgradienten $\mathbf{F}^\alpha$ kann hingegen eine multiplikative Zerlegung in einen Tensor für die Starrkörperrotation $\mathbf{R}^\alpha$ und einen Tensor für die Deformation durchgeführt werden. Aus der polaren Zerlegung

$$\mathbf{F}^\alpha = \mathbf{R}^\alpha \cdot \mathbf{U}^\alpha = \mathbf{V}^\alpha \cdot \mathbf{R}^\alpha \quad \text{mit} \quad (\mathbf{R}^\alpha)^T = (\mathbf{R}^\alpha)^{-1} \quad (2.35)$$

können zwei Deformationsmaße, der rechts-Strecktensor $\mathbf{U}^\alpha$ und der links-Strecktensor $\mathbf{V}^\alpha$, gefunden werden, wobei beide Deformationsmaße symmetrisch und positiv definit sind. Der Zusammenhang in Gleichung (2.35) kann so interpretiert werden, dass einmal das materielle Teilchen zuerst gedreht und anschließend in der momentanen Position gestreckt wird oder umgekehrt, zuerst in der Ausgangslage gestreckt und danach starr in die Momentanlage gedreht wird. Um ein Maß für die Verzerrung zu erhalten, wird die Differenz von infinitesimal benachbarten materiellen Punkten in der

Referenz- und Momentankonfiguration betrachtet. Das quadrierte Bogenmaß kann durch Substitution von Gleichung (2.24)

$$\begin{aligned}
 (d\vec{x})^2 - \left(d\vec{X}^\alpha\right)^2 &= d\vec{X}^\alpha \cdot (\mathbf{F}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \mathbf{F}^\alpha \cdot d\vec{X}^\alpha - d\vec{X}^\alpha \cdot \mathbf{I} \cdot d\vec{X}^\alpha \\
 &= d\vec{X}^\alpha \cdot ((\mathbf{F}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \mathbf{F}^\alpha - \mathbf{I}) \cdot d\vec{X}^\alpha \\
 &= d\vec{x} \cdot (\mathbf{I} - (\mathbf{F}^\alpha)^{-\mathrm{T}} \cdot (\mathbf{F}^\alpha)^{-1}) \cdot d\vec{x} \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

berechnet werden. Das Einsetzen von Gleichung (2.35) liefert den Zusammenhang, dass die Terme frei von Starrkörperrotation sind, wenn

$$2\mathbf{G}^\alpha = (\mathbf{F}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \mathbf{F}^\alpha - \mathbf{I} = (\mathbf{U}^\alpha)^2 - \mathbf{I} \quad (2.37a)$$

$$2\mathbf{A}^\alpha = \mathbf{I} - (\mathbf{F}^\alpha)^{-\mathrm{T}} \cdot (\mathbf{F}^\alpha)^{-1} = \mathbf{I} - (\mathbf{V}^\alpha)^{-2} \quad (2.37b)$$

gilt. Die so definierten Verzerrungstensoren $\mathbf{G}^\alpha$ und $\mathbf{A}^\alpha$ sind der GREEN- und EULER-ALMANSI-Verzerrungstensor. Wird zur Ermittlung des Verzerrungs-Verschiebungszusammenhanges die Gleichung (2.24) in Gleichung (2.37a) substituiert, so ergeben sich die Verzerrungstensoren

$$\mathbf{G} = \frac{1}{2} \left((\vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha)^\mathrm{T} + \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha + (\vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha \right) \quad \text{und} \quad (2.38a)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \left((\vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha)^\mathrm{T} + \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha - (\vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha \right). \quad (2.38b)$$

2.3 Thermomechanische Bilanzgleichungen

Aufbauend auf der Theorie einphasiger Kontinua werden die thermomechanischen Bilanzgleichungen für Mischungen aufgestellt. Dazu werden die auf einen Körper angreifenden äußeren Kräfte und die inneren Kräfte beziehungsweise Verformungen des Körpers betrachtet. Ergänzend zu den Ausführungen in Abschnitt 2.2 wird daher zunächst in Abschnitt 2.3.1 eine Definition von Körperkräften und Spannungsmaßen durchgeführt. Anschließend erfolgt die Formulierung der Bilanzgleichungen. Die Darlegungen orientieren sich an den Ausführungen in der gängigen Literatur und beschränken sich auf die hier notwendigen Sachverhalte. Für detailliertere Ausführungen sei beispielsweise auf [TN04], [Bow67], [BGM76] und [BE90] verwiesen.

2.3.1 Kinetik

Ausgehend von den in Abschnitt 2.2 hergeleiteten Verzerrungs-Verschiebungsbeziehungen, sollen im Folgenden die Spannungs-Verzerrungsbeziehungen ermittelt werden. Als Ursache für Verformungen und innere Kräfte, soll zunächst die äußere Körperkraft $\vec{F}_a^\alpha$ unter Vernachlässigung von Volumenlasten

$$\begin{aligned}\vec{F}_a^\alpha &= \int_{\partial\mathcal{B}} d\vec{s}^\alpha \\ &= \int_{\partial\mathcal{B}} \vec{t}^\alpha da ,\end{aligned}\tag{2.39}$$

als Integration des differentiellen Schnittkraftvektors $\vec{s}^\alpha$ eingeführt werden. Die Betrachtung in der Momentankonfiguration führt zur Definition des Spannungsvektors $\vec{t}^\alpha$. Die Formulierung eines Zusammenhangs zwischen den inneren Kräften, deren Summe aufgrund des NEWTON'schen Wechselwirkungsgesetzes gleich Null ist und den Oberflächenkräften $\vec{s}^\alpha$ führt zur Definition von Spannungstensoren [Ulb02]:

$$d\vec{s}^\alpha = (\mathbf{T}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot d\vec{a} .\tag{2.40}$$

Damit ist $\mathbf{T}^\alpha$ ein Spannungstensor mit Bezug auf die verformte Geometrie und wird CAUCHY-Spannungstensor genannt. Das Einsetzen von Gleichung (2.40) in die Gleichung (2.39) führt auf den Zusammenhang des Spannungsvektors und Spannungstensors

$$\begin{aligned}\vec{t}^\alpha &= (\mathbf{T}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \frac{d\vec{a}}{da} \\ &= (\mathbf{T}^\alpha)^\mathrm{T} \cdot \vec{n}\end{aligned}\tag{2.41}$$

mit dem in der Momentankonfiguration definierten Flächennormalenvektor $\vec{n}$. Soll die Betrachtung des Spannungszustands in der Referenzkonfiguration

erfolgen, wird das differentielle Flächenelement $d\vec{a}$ in die Referenzkonfiguration transformiert¹ und Gleichung (2.40) führt auf

$$\begin{aligned} d\vec{s}^\alpha &= J^\alpha (\mathbf{T}^\alpha)^T \cdot (\mathbf{F}^\alpha)^{-T} \cdot d\vec{A} \\ &= \mathbf{P}^\alpha \cdot d\vec{A} . \end{aligned} \quad (2.42)$$

Es liegt nahe, ein weiteres Spannungsmaß, dessen Zusammenhang zum CAUCHY-Spannungstensor durch

$$(\mathbf{P}^\alpha)^T = J^\alpha (\mathbf{F}^\alpha)^{-T} \cdot (\mathbf{T}^\alpha)^T \quad (2.43)$$

gegeben ist und als der 1. PIOLA-KIRCHHOFF-Spannungstensor bezeichnet wird, einzuführen. Der zugehörige Spannungsvektor wird ermittelt, indem die Gleichung (2.39) in der Referenzkonfiguration formuliert wird

$$\begin{aligned} \vec{F}_a^\alpha &= \int_{\partial\mathcal{B}} d\vec{s}^\alpha \\ &= \int_{\partial\mathcal{B}} \vec{p}^\alpha dA \end{aligned} \quad (2.44)$$

und der differentielle Schnittkraftvektor, vgl. Gleichung (2.42), eingesetzt wird, sodass

$$\begin{aligned} \vec{p}^\alpha &= \mathbf{P}^\alpha \cdot \frac{d\vec{A}}{dA} \\ &= \mathbf{P}^\alpha \cdot \vec{N} \end{aligned} \quad (2.45)$$

resultiert. Der Normalenvektor auf der Oberfläche in der Referenzkonfiguration ist dabei als $\vec{N}$ notiert.

¹Zur Transformation des differentiiellen Flächenelements $d\vec{a}$ werden zwei unabhängige differentielle Linienelemente betrachtet. So gilt unter Anwendung von Gleichung (2.24):

$$\begin{aligned} d\vec{a} &= d\vec{x} \times d\vec{x} \\ &= (\mathbf{F}^\alpha \cdot d\vec{X}) \times (\mathbf{F}^\alpha \cdot d\vec{X}) \\ &= J^\alpha (\mathbf{F}^\alpha)^{-T} \cdot (d\vec{X} \times d\vec{X}) \\ &= J^\alpha (\mathbf{F}^\alpha)^{-T} \cdot d\vec{A} \end{aligned}$$

Die physikalische Interpretation der hier genannten Spannungstensoren wird durch Betrachten der Gleichungen (2.40) und (2.42) deutlich. Der CAUCHY-Spannungstensor bildet die Schnittkraft auf die Momentankonfiguration ab, weshalb dieses Spannungsmaß auch als wahre Spannung bezeichnet wird. Der 1. PIOLA-KIRCHHOFF-Spannungstensor jedoch bildet die Schnittkraft auf die Querschnittsfläche in der Ausgangskonfiguration ab. Die Transponierte Größe von $\mathbf{P}^\alpha$ wird daher auch technische Spannung genannt.

2.3.2 Allgemeine Formulierung von Bilanzgleichungen

Gegeben sein soll eine den Körper $\mathcal{B}^\alpha$ beschreibende Zustandsgröße $\tilde{\Upsilon}^\alpha$ und eine zugehörige Dichteverteilung $\vec{v}^\alpha$

$$\tilde{\Upsilon}^\alpha(\mathcal{B}^\alpha, t) = \int_{\mathcal{B}^\alpha} \vec{v}^\alpha(\vec{x}, t) dv, \quad (2.46)$$

deren zeitliche Änderung untersucht – also in diesem Zusammenhang bilanziert – werden soll. Die Zustandsgröße und ihre Dichteverteilung wird dabei als tensorwertig aufgefasst, wobei hier exemplarisch ein Tensor 1. Stufe betrachtet wird. Die materielle Zeitableitung der Zustandsgröße wird mit

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\Upsilon}}^\alpha &= \frac{d^\alpha}{dt} \int_{\mathcal{B}^\alpha} \vec{v}^\alpha(\vec{x}, t) dv \\ &= - \int_{\partial \mathcal{B}^\alpha} \vec{\epsilon}^\alpha(\vec{x}, \vec{n}, t) da + \int_{\mathcal{B}^\alpha} \left(\vec{\rho}^\alpha(\vec{x}, t) + \vec{\lambda}^\alpha(\vec{x}, t) \right) dv \end{aligned} \quad (2.47)$$

beschrieben. Dabei ist $\vec{\epsilon}^\alpha$ die Oberflächenwirkung mit Zu- oder Abflüssen der entsprechenden Größe. Die Volumendichten repräsentieren eine entsprechende Produktion $\vec{\rho}^\alpha$ und Zufuhr $\vec{\lambda}^\alpha$ der Bilanzgröße innerhalb des Körpers. Die Oberflächenwirkung ist dabei eine Funktion der Orientierung der Oberfläche und kann über das CAUCHYSche Fundamentaltheorem als Flussdichte ϕ^α über den Rand

$$\vec{\epsilon}^\alpha(\vec{x}, \vec{n}, t) = \phi^\alpha(\vec{x}, t) \cdot \vec{n} \quad (2.48)$$

definiert werden, d. h. dass ein Einfluss durch die Krümmung der Oberfläche vernachlässigt wird. Das Einsetzen der Gleichung (2.48) in Gleichung (2.47)

führt unter Anwendung des GAUSSschen Integralsatzes auf die allgemeine Formulierung der Bilanzgleichung in integraler Form

$$\frac{d^\alpha}{dt} \int_{\mathcal{B}^\alpha} \vec{v}^\alpha(\vec{x}, t) dv = \int_{\mathcal{B}^\alpha} \left(-\vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\phi}^\alpha(\vec{x}, t) + \bar{\rho}^\alpha(\vec{x}, t) + \vec{\lambda}^\alpha(\vec{x}, t) \right) dv . \quad (2.49)$$

Zur Ermittlung der lokalen Formulierung der allgemeinen Bilanzgleichung wird, unter der Annahme hinreichend glatter Felder, die linke Seite von Gleichung (2.49) unter Anwendung des REYNOLDSSchen Transporttheorems umgeformt. Mit der Forderung von $dv \rightarrow 0$ kann so die lokale oder auch differentielle Form der allgemeinen Bilanzgleichung gefunden werden. Für die Formulierung bezüglich der Momentankonfiguration gilt somit

$$\dot{\vec{v}}^\alpha(\vec{x}, t) = -\vec{v}^\alpha(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha(\vec{x}, t) - \vec{\nabla} \cdot \boldsymbol{\phi}^\alpha(\vec{x}, t) + \bar{\rho}^\alpha(\vec{x}, t) + \vec{\lambda}^\alpha(\vec{x}, t) . \quad (2.50)$$

Zur Beschreibung der konkreten physikalischen Problemstellung sollen die Größen Masse, Impuls, Drehimpuls, Energie und Entropie bilanziert werden.

2.3.3 Massenbilanz

Die zu bilanzierende Größe eines materiellen Volumens soll die skalarwertige Masse

$$m^\alpha = \int_{\mathcal{B}^\alpha} \varrho^\alpha dv \quad (2.51)$$

in der Momentankonfiguration sein. Somit ist die in Abschnitt 2.3.2 eingeführte integrale Größe Υ^α gerade m^α . Offensichtlich ist die in der lokalen Form zu bilanzierende Volumendichte gerade ϱ^α . Der Definition des materiellen Volumens folgend ist die Flussdichte über den Rand $\vec{\phi}$ sowie die Zufuhrdichte p^α für die Dichte ϱ^α gerade Null. Somit gilt

$$\dot{\varrho}^\alpha = -\varrho^\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha + \hat{\varrho}^\alpha , \quad (2.52)$$

wobei zunächst eine Massenproduktionsdichte $\hat{\varrho}^\alpha$ zugelassen wird.

2.3.4 Impulsbilanz

Die zu bilanzierende Größe soll der Impuls

$$\vec{I}^\alpha = \int_{B^\alpha} \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha dv \quad (2.53)$$

sein. Entsprechend der Formulierung der lokalen Bilanzgleichung in Gleichung (2.50) ist $\vec{v}^\alpha = \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha$. Die Flussdichte ist mit der Definition des CAUCHY-Spannungstensors in Gleichung (2.41) definiert als $\phi^\alpha = -\mathbf{T}^\alpha$ und die Zufuhrdichte soll $\varrho^\alpha \vec{f}^\alpha$ sein. Somit gilt

$$(\varrho^\alpha \vec{v}^\alpha)' = -\varrho^\alpha \vec{v}^\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{T}^\alpha + \varrho^\alpha \vec{f}^\alpha + \hat{s}^\alpha \quad (2.54)$$

und nach Bilden der materiellen Zeitableitung und Einsetzen von Gleichung (2.52) folgt

$$\varrho^\alpha \vec{a}^\alpha = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{T}^\alpha + \varrho^\alpha \vec{f}^\alpha + \hat{p}^\alpha. \quad (2.55)$$

Die Impulsproduktionsdichte quantifiziert den Impulsaustausch der einzelnen Konstituierenden und beschreibt somit die Wechselwirkung der Konstituierenden. Dabei ist die eingeführte Größe $\hat{s}^\alpha$ der totale Anteil der Impulsproduktionsdichte. Da der in Gleichung (2.55) auftretende Summand

$$\hat{p}^\alpha = \hat{s}^\alpha - \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha \quad (2.56)$$

aufgrund des Substituierens mit Gleichung (2.52) auch den Beitrag der Massenproduktionsdichte enthält, wird der effektive Beitrag $\hat{p}^\alpha$ auch als direkte Impulsproduktionsdichte bezeichnet und enthält im Allgemeinen Produktionsdichten aus niederen Bilanzgleichungen.

2.3.5 Drehimpulsbilanz

Der Drehimpuls $\vec{L}^\alpha$ der Konstituierenden in Bezug auf einen gewählten Ursprung $\vec{x}_0$ ist gleich dem Gesamtmoment aller von außen wirkenden Oberflächen- und Volumenkräfte. Somit eignet sich

$$\vec{L}^\alpha = \vec{x}_0 \times \vec{I}^\alpha = \int_{B^\alpha} (\vec{x}_0 \times \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha) dv \quad (2.57)$$

als Bilanzgröße und es gilt für die Flussdichte $\phi^\alpha = -\vec{x}_0 \times \mathbf{T}^\alpha$, die Zufuhrdichte $\vec{\lambda}^\alpha = \vec{x}_0 \times (\varrho^\alpha \vec{f})$ und die Produktionsdichte $\vec{\rho}^\alpha = \hat{\vec{h}}^\alpha$. Somit kann die allgemeine Bilanzgleichung (2.50) für den Drehimpuls aufgestellt werden und

$$(\vec{x}_0 \times \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha)' = -(\vec{x}_0 \times \varrho^\alpha \vec{v}^\alpha) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha + \vec{\nabla} \cdot (\vec{x}_0 \times \mathbf{T}^\alpha) + \vec{x}_0 \times \varrho^\alpha \vec{f}^\alpha + \hat{\vec{h}}^\alpha \quad (2.58)$$

folgt. Nach dem Einsetzen der lokalen Massenbilanz, Gleichung (2.52), und der lokalen Impulsbilanz, Gleichung (2.55), kann die lokale Formulierung der Drehimpulsbilanz ermittelt werden. Es folgt

$$\vec{0} = \mathbf{I} \times \mathbf{T}^\alpha + \hat{\vec{m}}^\alpha \quad (2.59)$$

wobei die direkte Drehimpulsproduktionsdichte

$$\hat{\vec{m}}^\alpha = \hat{\vec{h}}^\alpha - \vec{x}_0 \times \hat{\vec{s}}^\alpha = \hat{\vec{h}}^\alpha - \vec{x}_0 \times (\hat{\vec{p}}^\alpha + \hat{\varrho}^\alpha \vec{v}^\alpha) \quad (2.60)$$

Beiträge aus Bilanzgleichungen niedriger Ordnung enthält.

2.3.6 Energiebilanz

Für ein abgeschlossenes Kontinuum besagt der Energieerhaltungssatz, dass die Änderung der inneren und kinetischen Energie durch die mechanische Leistung der äußeren Kräfte sowie durch zu- oder abgeführte Wärme pro Zeiteinheit hervorgerufen wird. Somit ist die zu bilanzierende Größe $v^\alpha = \varrho^\alpha (u^\alpha + \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2)$, die zugehörige Flussdichte $\vec{\phi}^\alpha = \vec{q}^\alpha - \mathbf{T}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha$, die Zufuhrdichte $\lambda^\alpha = \varrho^\alpha (r^\alpha + \vec{f}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha)$ und die Produktionsdichte $\rho^\alpha = \hat{e}^\alpha$. Aus der allgemeinen Bilanzgleichung (2.50) folgt somit

$$\begin{aligned} \left(\varrho^\alpha \left(u^\alpha + \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2 \right) \right)' &= -\varrho^\alpha \left(u^\alpha + \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2 \right) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha \dots \\ &+ \vec{\nabla} \cdot (\mathbf{T}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha - \vec{q}^\alpha) + \varrho^\alpha (r^\alpha + \vec{f}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha) + \hat{e}^\alpha, \end{aligned} \quad (2.61)$$

wobei u^α die innere Energie, $\vec{q}^\alpha$ den Wärmestrom und r^α die Energiezufuhrdichte bezeichnet. Werden die Bilanzgleichungen (2.52), (2.55) und (2.59)

sowie der Geschwindigkeitsgradient, vgl. Gleichung (2.30), eingesetzt, so folgt

$$\varrho^\alpha u'^\alpha = \text{tr} (\mathbf{T}^\alpha \cdot \mathbf{L}^\alpha) - \vec{\nabla} \cdot \vec{q}^\alpha + \varrho^\alpha r^\alpha + \hat{u}^\alpha . \quad (2.62)$$

Diese Umformung führt zur Definition der direkten Energieproduktionsdichte $\hat{u}^\alpha$,

$$\begin{aligned} \hat{u}^\alpha &= \hat{e}^\alpha - \hat{s}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha - \hat{\varrho}^\alpha \left(u^\alpha - \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2 \right) \\ &= \hat{e}^\alpha - \hat{p}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha - \hat{\varrho}^\alpha \left(u^\alpha + \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2 \right) , \end{aligned} \quad (2.63)$$

mit Beiträgen aus Bilanzgleichungen niederer Ordnung.

2.3.7 Entropiebilanz

Zur Untersuchung thermodynamischer Prozesse wird eine Zustandsgröße zur Kontrolle des Wärmeaustauschs zwischen Systemen und deren Umwelt eingeführt. Dadurch wird ermöglicht, irreversible thermodynamische Prozesse, beispielsweise den Wärmestrom vom wärmeren zum kälteren Medium, mit einer makroskopischen Beschreibung zu erfassen. Als Zustandsgröße wird die Entropie eingeführt, von der axiomatisch angenommen wird, eine extensive Größe zu sein. Somit kann im Sinne der allgemeinen Formulierung der lokalen Bilanzgleichung die zeitliche Änderung der Entropiedichte η^α durch eine Entropieflussdichte $\vec{\phi}_\eta^\alpha$ über eine Oberfläche, die Entropiezufuhrdichte σ_η^α im Inneren des materiellen Körpers und eine Entropieproduktionsdichte $\hat{\eta}^\alpha$ formuliert werden. Aus der allgemeinen Bilanzgleichung (2.50) folgt somit

$$(\varrho^\alpha \eta^\alpha)' = -\varrho^\alpha \eta^\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha - \vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_\eta^\alpha + \sigma_\eta^\alpha + \hat{\eta}^\alpha . \quad (2.64)$$

Das Einsetzen der lokalen Form der Massenbilanz, vgl. Gleichung (2.52), führt auf

$$\varrho^\alpha \eta'^\alpha = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\phi}_\eta^\alpha + \sigma_\eta^\alpha + \hat{\xi}_\eta^\alpha , \quad (2.65)$$

wobei analog zur Vorgehensweise der zuvor betrachteten Bilanzgleichungen eine Trennung der Produktionsdichte in einen direkten und indirekten Anteil, d. h.

$$\hat{\xi}_\eta^\alpha = \hat{\eta}^\alpha - \hat{\varrho}^\alpha \eta^\alpha, \quad (2.66)$$

erfolgt.

2.3.8 Bilanzgleichungen der Mischung

Die Ausführungen in Abschnitt 2.3.3 bis 2.3.7 sind unter Berücksichtigung einer einzelnen Konstituierenden der Mischung geführt. Für die gesamte Mischung, d. h. für das materielle Volumen, müssen Einschränkungen getroffen werden. Dem Superpositionsprinzip der Mischungstheorie folgend, muss die Superposition der Bilanzgröße aller Konstituierenden die Mischung selbst beschreiben, d. h.

$$\vec{v} = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \vec{v}^\alpha. \quad (2.67)$$

Für die Betrachtung der aufsummierten Änderung der zu bilanzierenden Größe wird die materielle Zeitableitung bezüglich der Bewegung der Mischung gebildet. Unter Berücksichtigung der Mischungsgeschwindigkeit, Gleichung (2.23) und der Transformationsvorschrift in Gleichung (2.22) ist

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \dot{\vec{v}}^\alpha &= \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \left(\dot{\vec{v}} - \vec{\nabla} \vec{v}^\alpha \cdot (\vec{v} - \vec{v}^\alpha) \right) \\ &= \dot{\vec{v}} - \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \left(\vec{\nabla} \vec{v}^\alpha \cdot (\vec{v} - \vec{v}^\alpha) \right). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Wird dieser Zusammenhang in die lokale Formulierung der allgemeinen Bilanzgleichung (2.50) eingesetzt, kann die Bilanz der Mischung ermittelt werden. Unter Anwendung von Gleichung (2.68) gilt für eine allgemeine vektorwertige Dichteverteilung

$$\begin{aligned} \dot{\vec{v}} &= \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \left(\vec{\nabla} \cdot \phi^\alpha(\vec{x}, t) + \vec{\rho}^\alpha(\vec{x}, t) + \vec{\lambda}^\alpha(\vec{x}, t) \right) + \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \left(\vec{\nabla} \vec{v}^\alpha \cdot (\vec{v} - \vec{v}^\alpha) \right) \\ &= \vec{\nabla} \cdot \phi(\vec{x}, t) + \vec{\rho}(\vec{x}, t) + \vec{\lambda}(\vec{x}, t), \end{aligned} \quad (2.69)$$

wobei die Größen ohne hochgestelltem Index analog zu Gleichung (2.67)

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \phi &= \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \left(\vec{\nabla} \cdot \phi^\alpha + \vec{\nabla} \vec{v}^\alpha \cdot (\vec{v} - \vec{v}^\alpha) \right), \\ \vec{\rho} &= \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \vec{\rho}^\alpha \quad \text{und} \quad \vec{\lambda} = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \vec{\lambda}^\alpha\end{aligned}\tag{2.70}$$

die aufsummierten Beiträge beschreiben. Es ist nun zu erkennen, dass die in Gleichung (2.69) gefundene Form der lokalen Bilanzgleichung der Mischung der bekannten Form für einphasige Kontinua entspricht.

Für die Erhaltungsgrößen, das sind Masse, Impuls und Drehimpuls gilt, dass in einem materiellen Volumen die Produktionsgrößen entfallen. Aus dieser Forderung folgt für Gleichung (2.70)₂

$$\vec{\rho} = \sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \vec{\rho}^\alpha = \vec{0}.\tag{2.71}$$

Aus dieser Bedingung können Einschränkungen für die Mischung abgeleitet werden. Ein Koeffizientenvergleich von Gleichung (2.69) mit den Gleichungen (2.52), (2.54), (2.58) und (2.61) führt auf

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \hat{q}^\alpha = 0,\tag{2.72a}$$

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \hat{s}^\alpha = \vec{0},\tag{2.72b}$$

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \hat{h}^\alpha = \vec{0} \quad \text{und}\tag{2.72c}$$

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \hat{e}^\alpha = 0.\tag{2.72d}$$

Die innere Energie ist keine Erhaltungsgröße. Jedoch entspricht die spezifische Produktion der spezifischen Dissipationsleistung, d. h. einer Größe, die aus der Umwandlung von kinetischer Energie in innere Energie – also der Umwandlung von Bewegung in Wärme aufgrund innerer Reibung – resultiert. Als Konsequenz kann die Zwangsbedingung der Mischung in der Form von Gleichung (2.72d) formuliert werden. Die Entropie ist per Definition keine

Erhaltungsgröße. Im Sinne der Irreversibilität thermodynamischer Prozesse gilt, dass

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{V}} \hat{\eta}^\alpha \geq 0 \quad (2.73)$$

erfüllt sein muss. Somit ist die Entropieproduktionsdichte für die gesamte Mischung eingeschränkt, jedoch ist eine negative Entropieproduktion einer einzelnen Phase nicht ausgeschlossen.

2.4 Bilanzgleichungen der Elektrodynamik

Zur Erfassung des physikalischen Verhaltens von Ladungsträgern werden zusätzlich zum thermomechanischen Feldproblem weitere Feldgleichungen eingeführt. Die erstmals von MAXWELL in ihrer Gesamtheit formulierten Grundgleichungen zur Beschreibung elektromagnetischer Phänomene lauten

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{d}_e = \varrho_e, \quad (2.74a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{e}_e + \frac{\partial \vec{b}_e}{\partial t} = \vec{0}, \quad (2.74b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{b}_e = 0 \quad \text{und} \quad (2.74c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{h}_e - \frac{\partial \vec{d}_e}{\partial t} = \vec{j}_e, \quad (2.74d)$$

wobei dies die makroskopische Form der MAXWELL-Gleichungen ist [Jac99]. Die Variablen $\vec{d}_e$, $\vec{e}_e$, $\vec{b}_e$ und $\vec{h}_e$ sind, in der genannten Reihenfolge, die elektrische Flussdichte, die elektrische Feldstärke, die magnetische Flussdichte und die magnetische Feldstärke; ϱ_e bezeichnet die elektrische Raumladungsdichte und $\vec{j}_e$ die elektrische Stromdichte. Die Lösung der MAXWELL-Gleichungen liefert die Lösung für das elektrische Feld $\vec{e}_e$ und die magnetische Flussdichte $\vec{b}_e$. Die abhängigen Feldgrößen

$$\vec{d}_e = \varepsilon_0 \vec{e}_e + \vec{p}_e \quad \text{und} \quad (2.75a)$$

$$\vec{h}_e = \frac{1}{\mu_0} \vec{b}_e - \vec{m}_e \quad (2.75b)$$

lassen sich über die Polarisierung $\vec{p}_e$ und Magnetisierung $\vec{m}_e$ ermitteln. Die physikalischen Konstanten ε_0 und μ_0 bezeichnen die elektrische Permittivität von Vakuum respektive die magnetische Permeabilität von Vakuum.

Die makroskopische Form der MAXWELL-Gleichungen lässt sich mikroskopisch motiviert aus den Feldern und Wechselwirkungen von Partikeln, die als stabile Gruppen von Atomen oder Molekülen aufzufassen sind, durch statistische Mittelung herleiten. In der mikroskopischen Beschreibung, also der Betrachtung auf atomarer Ebene, kann die Polarisierung, die Magnetisierung, der elektrische Strom und die Raumladungsdichte analytisch bestimmt werden [Lor16]. Für die makroskopische Betrachtung, d. h. nach einem statistischen Volumen-Mittlungsprozess, ist die Ermittlung dieser Größen aufgrund der Skalenunterschiede und dem damit verbundenen experimentellen und rechnerischen Aufwand derzeit unmöglich [EM90]. Somit müssen konstitutive Annahmen getroffen werden, um eine geschlossene Form der Gleichungen (2.74) und (2.75) zu erhalten. Eine diesbezüglich umfassende Darstellung mit Bezug zur klassischen sowie quantenmechanischen Elektrodynamik und auch unter der Berücksichtigung relativistischer Effekte ist durch [GS72] gegeben.

Im Gegensatz zur Betrachtung der Bilanzgleichungen des thermomechanischen Feldproblems in Kapitel 2.3 ist hier zunächst nicht ausgehend von der allgemeinen Form der integralen zeitlichen Änderung einer Zustandsgröße, vgl. Gleichung (2.47), verfahren. Wie in [EM90] gezeigt, ist dieses Vorgehen auch für geladene, magnetisierte und elektrisch polarisierte Kontinua durchführbar. Darauf wird hier aber verzichtet, stattdessen soll nur darauf hingewiesen werden, dass die Gleichungen (2.74a) und (2.74d) auf

$$\frac{\partial \varrho_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_e = 0, \quad (2.76)$$

die Bilanz der Raumladungsdichte ϱ_e , führt. Zudem ist bei der Formulierung der elektrodynamischen Bilanzgleichungen auf die Angabe in Bezug auf eine Konstituierende verzichtet worden, d. h. die Formulierung der elektrodynamischen Bilanzgleichungen erfolgt an dieser Stelle für die gesamte Mischung. In der Literatur finden sich auch Ansätze mit, im Sinne der Mischungstheorie, unabhängigen elektrischen Flussdichten $\vec{d}_e^\alpha$ und magnetischen Feldstärken $\vec{h}_e^\alpha$, z. B. in [BC02a]. Zwar sind unabhängige $\vec{d}_e^\alpha$ und $\vec{h}_e^\alpha$ vorstellbar, aller-

dings ist zur Bestimmung der elektrischen und magnetischen Felder die Mischungstheorie durch weitere Konzepte zu erweitern.

2.5 Zusammenfassung des Vorgehens

Die in diesem Kapitel dargelegten Erläuterungen bilden die Grundlage zur kontinuumsmechanischen Beschreibung von Mischungen. Dabei sind zunächst notwendige Größen zur Quantifizierung von Mischungen definiert und die Notation zur Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Änderung dieser Größen kurz zusammengefasst worden. Mit Hilfe von kinematischen Zusammenhängen sind geeignete Deformations- und Geschwindigkeitsmaße formuliert. Diese werden genutzt, um aus kinetischen Betrachtungen Bilanzgleichungen zur Beschreibung der im materiellen Volumen auftretenden Prozesse zu gewinnen. Dabei sind die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls, Energie und Entropie zunächst allgemein, d. h. für eine beliebige Konstituierende der Mischung aufgestellt. Abschließend wurden, motiviert aus der kontinuumsmechanischen Betrachtung einphasiger Kontinua, kinetische Zwangsbedingungen der Mischung formuliert. Das Vorgehen führt für die in Tabelle 2.1 zusammengefassten $8(\alpha + 1)$ Bilanzgleichungen zur Beschreibung gekoppelter Mehrfeldprobleme im Rahmen der Mischungstheorie.

Tabelle 2.1: Anzahl der Bilanzgleichungen

Bilanz	Gleichungsnummer	Anzahl
Massenbilanz	(2.52)	α
Impulsbilanz	(2.55)	3α
Drehimpulsbilanz	(2.59)	3α
Energiebilanz	(2.63)	α
elektrodynamische Bilanzgleichungen	(2.74)	8

3 Kontinuumsmechanische Beschreibung elektroaktiver Polymergele

Die in Kapitel 2 beschriebenen Zusammenhänge zur Kinematik und Bilanzgleichungen von Mischungen sind unabhängig von den konkreten stofflichen Eigenschaften. Jedoch ist anschaulich erkennbar, dass das Verhalten von Polymergelelen anders als von Flüssigkeiten oder Festkörpern, z. B. isotroper metallischer Werkstoffe oder anisotroper Faserverbundwerkstoffe ist. Mathematisch zeigt sich dies in einer zu geringeren Anzahl an Gleichungen (siehe Tabelle 2.1) um die in Tabelle 3.1 aufgelisteten unbekannten Feldgrößen zu bestimmen. Konkret stehen $8(\alpha + 1)$ Bilanzgleichungen zur Verfügung um $34\alpha + 4$ abhängige Variablen zu bestimmen, d. h. dass $26\alpha - 4$ Zusammenhänge über Stoffgesetze bereitgestellt werden müssen. Den Grundzügen der Materialtheorie folgend sollen für die zusätzlich zu entwickelnden Gleichungen zur Beschreibung des Materialverhaltens des Körpers die Prinzipien der lokalen Wirkung, der materiellen Objektivität, der Äquipräsens und das Prinzip des Determinismus (vgl. [EM90, Hau02, TN04]) beachtet werden.

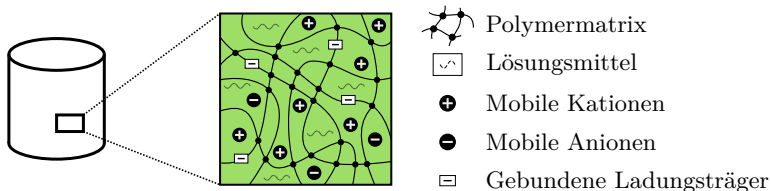


Abbildung 3.1: Mikrostruktur polyelektrolytischer Gele

Tabelle 3.1: Liste der abhängigen Variablen des Feldproblems

Variable	Symbol	Anzahl
Partialdichte	ϱ^α	α
Verschiebung	$\vec{u}^\alpha$	3α
Spannung	$\mathbf{T}^\alpha$	9α
Impulsproduktionsdichte	$\hat{\vec{p}}^\alpha$	$3(\alpha - 1)$
Drehimpulsproduktionsdichte	$\hat{\vec{m}}^\alpha$	$3(\alpha - 1)$
Dichte	ϱ^α	α
Massenproduktionsdichte	$\hat{\varrho}^\alpha$	$\alpha - 1$
Temperatur	θ^α	α
Wärmestrom	$\vec{q}^\alpha$	3α
spezifische innere Energie	u^α	α
Energiezufuhrdichte	r^α	α
Energieproduktionsdichte	$\hat{e}^\alpha$	$\alpha - 1$
spezifische Entropie	η^α	α
Entropieflussdichte	$\vec{\phi}_\eta^\alpha$	3α
Entropiezufuhrdichte	σ_η^α	α
Entropieproduktionsdichte	$\hat{\eta}^\alpha$	α
Elektrisches Feld	$\vec{e}_e$	3
Elektrische Flussdichte	$\vec{d}_e$	3
Magnetische Flussdichte	$\vec{b}_e$	3
Magnetische Feldstärke	$\vec{h}_e$	3

Zunächst soll die Mikrostruktur von elektroaktiven Polymergelen, wie schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt, untersucht werden. Es zeigen sich zwei ausgeprägte Phasen, eine Festkörperphase und eine fluide Phase. Die Festkörperphase enthält eine Polymermatrix und Ladungsträger, die an die Polymermatrix gebunden sind. Die fluide Phase besteht aus einem Lösungsmittel und Ladungsträgern, die positiv und negativ geladen sind. Es sei angemerkt, dass der in dieser Arbeit verwendete Begriff der Phase die Zuordnung von Konstituierenden beschreibt, die im Falle der Festkörperphase in der LAGRANGE Darstellung und im Falle der fluiden Phase in der EULERSchen Darstellung beschrieben werden. Im Sinne der Thermodynamik ist jedoch ein räumlicher Bereich, der von homogenen physikalischen Parametern bestimmt wird, eine Phase. Auch wird in unterschiedlichen Disziplinen der Phasenbegriff abweichend genutzt. In der Strömungsmechanik von Mehrphasensystemen wird beispielsweise eine weitere Unterscheidung in

strukturierte und unstrukturierte Gas-, Fluid- und Partikelströmungen vorgenommen [Kol15]. Somit besteht die gesamte Mischung $\mathcal{V}$ aus der Vereinigung der fluiden Phase $\mathcal{V}^F$ und der Festkörperphase $\mathcal{V}^S$ sowie den entsprechenden Untermengen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 3.2 eine Übersicht der berücksichtigten Konstituierenden dargestellt. Die fluide Phase $\mathcal{V}^F$ besteht wiederum aus Untermengen: dem Lösungsmittel $\mathcal{V}^L$ und den beweglichen Ionen $\mathcal{V}^I$. Die Menge der beweglichen Ionen setzt sich zusammen aus den beweglichen positiven und den beweglichen negativen Ladungsträgern $\mathcal{V}^+$ bzw. $\mathcal{V}^-$.

Die im Sinne der Mischungstheorie auftretende Superposition ist charakterisiert über Summationsindizes α für die gesamte Mischung, β für die fluide Phase und γ für die beweglichen Ionen. Eine Übersicht der Teilmengen der Mischung und der zugehörigen Indizierung findet sich in nachfolgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Mischung} \quad \mathcal{V} &= \mathcal{V}^S \bigcup \mathcal{V}^F = \bigcup_{\alpha} \mathcal{V}^{\alpha} , \\ \alpha \in \mathcal{V} &= \{S, F\} = \{P, fc, L, +, -\} , \end{aligned} \quad (3.1a)$$

$$\begin{aligned} \text{Fluide Phase} \quad \mathcal{V}^F &= \mathcal{V}^I \bigcup \mathcal{V}^L = \bigcup_{\beta} \mathcal{V}^{\beta} , \quad \beta \in \mathcal{V}^F = \{L, +, -\} , \end{aligned} \quad (3.1b)$$

$$\begin{aligned} \text{Bewegliche Ionen} \quad \mathcal{V}^I &= \mathcal{V}^- \bigcup \mathcal{V}^+ = \bigcup_{\gamma} \mathcal{V}^{\gamma} , \quad \gamma \in \mathcal{V}^I = \{+, -\} . \end{aligned} \quad (3.1c)$$

Aufgrund der Aufteilung des Materials in eine Festkörper- und eine fluide Phase wird es sich als geeignet erweisen, weitere Dichte und Geschwindigkeitsmaße zu definieren. Für die Dichte der fluiden Phase gilt unter Berücksichtigung von Gleichung (2.19)

$$\varrho^F = \sum_{\beta} \varrho^{\beta} . \quad (3.2)$$

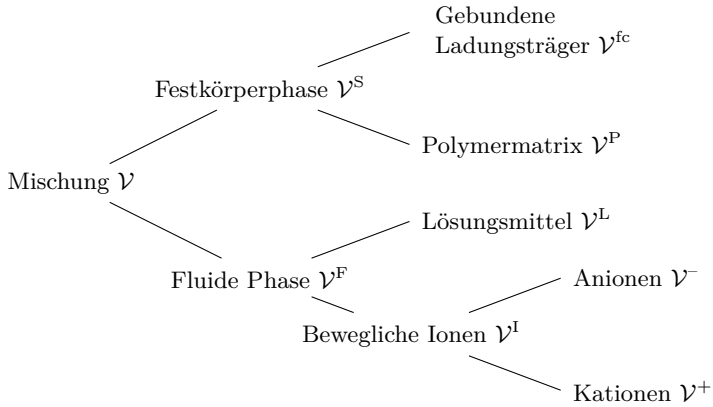


Abbildung 3.2: Schematische Auflistung der Konstituierenden polyelektrolytischer Gele

Für die Partialdichte der fluiden Konstituierenden und der gesamten fluiden Phase gilt, in der genannten Reihenfolge

$$\begin{aligned} \varrho^{\beta F} &= \frac{dm^\beta}{dv^F} \\ &= \frac{1}{\varphi^F} \varrho^\beta \quad \text{und} \end{aligned} \quad (3.3a)$$

$$\varrho^{FR} = \sum_{\beta} \varrho^{\beta F} . \quad (3.3b)$$

Die Relativgeschwindigkeit der Konstituierenden der fluiden Phase relativ zur Festkörperphase wird als Sickergeschwindigkeit bezeichnet. Für die Sickergeschwindigkeit der Konstituierenden sowie der Sickergeschwindigkeit einer über die Dichte gemittelten Fluidgeschwindigkeit gilt

$$\vec{w}^\beta = \vec{v}^\beta - \vec{v}^S \quad \text{und} \quad (3.4a)$$

$$\vec{w}^F = \vec{v}^F - \vec{v}^S \quad \text{mit} \quad \vec{v}^F = \frac{1}{\varrho^{FR}} \sum_{\beta} \varrho^{\beta F} \vec{v}^\beta . \quad (3.4b)$$

Die Relativgeschwindigkeit ist die Diffusionsgeschwindigkeit $\vec{d}^\beta$. Sie ist definiert als

$$\vec{d}^\beta = \vec{v}^\beta - \vec{v}^F, \quad (3.5)$$

d. h. der Differenz der Geschwindigkeit der Konstituierenden der fluiden Phase zur mittleren Geschwindigkeit der fluiden Phase.

3.1 Umformungen der Bilanzgleichungen

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Bilanzgleichungen der Elektrodynamik, der Masse, des Impulses, des Drehimpulses und der inneren Energie für polyelektrolytische Gele angewendet. Anschließend erfolgt eine Auswertung der Entropiebilanz. Dabei wird auf kinematische, kinetische und konstitutive Einschränkungen eingegangen.

3.1.1 Betrachtung der elektrodynamischen Bilanzgleichungen

Die MAXWELL-Gleichungen stellen ein System gekoppelter Differentialgleichungen dar. Physikalisch beschreiben die Koppelterme neben einer elektrischen und magnetischen Wechselwirkung auch eine elektromagnetische Wechselwirkung. Werden die Raumladungsdichte ρ_e und Stromdichte $\vec{j}_e$ als bekannt angenommen, so stehen für die drei Komponenten des zu bestimmenden $\vec{e}_e$ - und $\vec{b}_e$ -Feldes acht Gleichungen gegenüber. Mit der Einführung von Potentialfunktionen kann dieser Zusammenhang verdeutlicht und die Überbestimmtheit des Systems von Differentialgleichungen aufgelöst werden. Offensichtlich kann, aufgrund der Quellenfreiheit des $\vec{b}_e$ -Feldes, vgl. Gleichung (2.74c), ein Vektorpotential $\vec{a}_e$ derart eingeführt werden, dass

$$\vec{b}_e = \vec{\nabla} \times \vec{a}_e \quad (3.6)$$

gilt. Wird dieser Ansatz in das Induktionsgesetz (2.74b) eingesetzt, so folgt nach dem Vertauschen der Zeit- und Ortsableitung die homogene Gleichung

$$\vec{\nabla} \times \left(\vec{e}_e + \frac{\partial \vec{a}_e}{\partial t} \right) = \vec{0} \quad (3.7)$$

für deren Lösung ein Skalarpotential ψ_e existiert, das durch

$$-\vec{\nabla} \psi_e = \vec{e}_e + \frac{\partial \vec{a}_e}{\partial t} \quad (3.8)$$

definiert ist. Werden nun diese beiden Potentialfunktionen in das Gesetz von GAUSS (2.74a) und das Durchflutungsgesetz (2.74d) eingesetzt, können unter Berücksichtigung der Gleichung (2.75) zwei Bestimmungsgleichungen

$$\varepsilon_0 \vec{\nabla}^2 \psi_e + \frac{\partial (\vec{\nabla} \cdot \vec{a}_e)}{\partial t} = -\varrho_e + \vec{\nabla} \cdot \vec{p}_e \quad \text{und} \quad (3.9a)$$

$$\left(\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla}^2 \vec{a}_e - \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{a}_e}{\partial t^2} \right) - \vec{\nabla} \left(\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \cdot \vec{a}_e + \varepsilon_0 \frac{\partial \psi_e}{\partial t} \right) = -\vec{j}_e - \vec{\nabla} \times \vec{m}_e - \frac{\partial \vec{p}_e}{\partial t}, \quad (3.9b)$$

die das skalarwertige elektrische Potential ψ_e und das vektorwertige magnetische Potential $\vec{a}_e$ enthalten, ermittelt werden. Es sei angemerkt, dass bei gegebenem ϱ_e und $\vec{j}_e$ das $\vec{e}_e$ - und $\vec{b}_e$ -Feld eindeutig bestimmt sind. Dies gilt aber nicht für die zugehörigen Potentialfunktionen und kann zügig aus der Natur dieser oder anhand der Überlegung, dass zwar die Rotation nicht aber die Divergenz von Potentialfunktionen entfällt, begründet werden. Für die daher notwendige Eichung der elektromagnetischen Potentialfunktionen existieren unterschiedliche Ansätze, für weitere Ausführungen soll auf [Jac99] verwiesen sein. Um abschließend die Feldgleichungen des elektromagnetischen Problems zu bestimmen, wird hier die LORENZ-Eichung [Lor67]

$$\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \psi_e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{a}_e = 0 \quad (3.10)$$

Tabelle 3.2: Übersicht der getroffenen Einschränkungen zum elektrodynamischen Verhalten

Einschränkung	Gleichung	Anzahl
Überbestimmtheit der MAXWELL-Gleichungen		−2
Unbestimmtheit der magnetischen Feldstärke $\vec{h}_e$	(2.75b)	3
Stoffgesetz für elektrische Polarisation	(3.13)	3

Anwendung finden. Daraus folgt für Gleichung (3.9)

$$\varepsilon_0 \vec{\nabla}^2 \psi_e - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial t^2} = -\varrho_e + \vec{\nabla} \cdot \vec{p}_e \quad \text{und} \quad (3.11a)$$

$$\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla}^2 \vec{a}_e - \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{a}_e}{\partial t^2} = -\vec{j}_e - \vec{\nabla} \times \vec{m}_e - \frac{\partial \vec{p}_e}{\partial t} . \quad (3.11b)$$

Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind in Tabelle 3.2 die sich ergebenden Änderungen zur Zahl der vorhandenen Bilanzgleichungen und Primärvariablen zusammengefasst. Ausgehend von Gleichung (3.11) sind nun Anwendungen verschiedenster Art und Komplexität umzusetzen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit sei für die Betrachtung von ionischen Polymergelen mit magnetisierbaren Partikeln auf [Att17] verwiesen. In [Lux16] erfolgt die Beschreibung des effektiven Verhaltens magnetorheologischer Elastomere anhand der Betrachtung des magnetomechanischen Verhaltens eines repräsentativen Volumens.

Für die in elektroaktiven Polymergelen auftretenden elektrodynamischen Prozesse soll angenommen werden, dass die Änderung des elektrischen Feldes aufgrund von Ladungsverschiebung unmittelbar erfolgt. Weiterhin wird angenommen, dass das Material nicht magnetisiert ist und der Einfluss äußerer Magnetfelder nicht berücksichtigt wird. Als Konsequenz werden das $\vec{e}_e$ - und $\vec{b}_e$ -Feld entkoppelt und, im Kontext dieser Arbeit, verbleibt aus Gleichung (3.11) die Betrachtung des elektrostatischen Feldes

$$\varepsilon_0 \vec{\nabla}^2 \psi_e = -\varrho_e + \vec{\nabla} \cdot \vec{p}_e . \quad (3.12)$$

Für die elektrische Polarisation $\vec{p}_e$ wird der lineare Ansatz

$$\vec{p}_e = \varepsilon_0 \chi_e \vec{e}_e \quad (3.13)$$

gewählt, wobei χ_e die elektrische Suszeptibilität der Mischung beschreibt. Nach Einsetzen von Gleichung (3.8) und Berücksichtigen des quasistationären Verhaltens führt die Umformung von Gleichung (3.12) auf

$$\vec{\nabla}^2 \psi_e = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \varrho_e . \quad (3.14)$$

In der hier genutzten Nomenklatur ist die relative elektrische Permittivität $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$ verwendet worden. Die Bestimmung der Raumladungsdichte erfolgt analog zu Gleichung (2.20b) über die Superposition der geladenen Konstituierenden $\mathcal{V}^{\text{fc}}$ und $\mathcal{V}^{\text{l}}$. Somit gilt

$$\varrho_e = \varrho_e^{\text{fc}} + \sum_{\gamma} \varrho_e^{\gamma} . \quad (3.15)$$

3.1.2 Betrachtung der Massenbilanz

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Massenproduktionsdichte $\hat{\varrho}^{\alpha}$ für alle Konstituierenden vernachlässigt. Somit können Stoffumwandlungsprozesse, beispielsweise bedingt durch chemische Reaktionen, nicht berücksichtigt werden. Weiterhin wird die wahre Dichte aller Konstituierenden als konstant angenommen und unter Berücksichtigung der Forderung $\hat{\varrho}^{\alpha} = 0$ ist somit

$$\varrho^{\alpha\text{R}} = \text{konst.} \quad (3.16)$$

Mittels dieser beiden Einschränkungen ist die Massenbilanz in eine Volumenbilanz überführbar. Einsetzen von Gleichung (2.18) in Gleichung (2.52) führt auf

$$\dot{\varphi}^{\alpha} + \varphi^{\alpha} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\alpha} = 0 . \quad (3.17)$$

Tabelle 3.3: Formulieren von Einschränkungen anhand der Massen- und Volumenbilanzen

Einschränkung	Gleichung	Anzahl
Entfall der Massenproduktionsdichte	$\hat{\varrho}^{\alpha} = 0$	$\alpha - 1$
Inkompressibilität der Konstituierenden	$\varrho^{\alpha\text{R}} = \text{konst.}$	$\alpha - 1$
Sättigungsbedingung	$\sum_{\alpha} \varphi^{\alpha} = 1$	1

Weiterhin wird die Annahme getroffen, dass das Material unabhängig von der Deformation zu jedem Zeitpunkt gesättigt ist. Somit gilt

$$\sum_{\alpha} \varphi^{\alpha} = \varphi^S + \varphi^F = 1 , \quad (3.18)$$

woraus eine weitere Einschränkung für das Materialverhalten abgeleitet werden kann. Eine Zusammenfassung der aus Größen der Massenbilanz formulierten einschränkenden Annahmen ist in Tabelle 3.3 gegeben.

3.1.3 Betrachtung der Impuls- und Drehimpulsbilanz

Der Quellvorgang von elektroaktiven Polymergelen ist gesteuert durch den Diffusionsprozess von Ionen im Lösungsmittel. Mit der Einschränkung, dass die von außen aufgetragenen Lasten ebenso langsam erfolgen, werden die Trägheitsterme vernachlässigt, sodass in dieser Arbeit $\varrho^{\alpha} \vec{a}^{\alpha} \approx \vec{0}$ angenommen wird. Weiterhin wird vereinfachend angenommen, dass die Volumenlast aller Konstituierenden identisch ist. Für die Berücksichtigung, beispielsweise des Schwerfeldes, soll dies hinreichend sein. Eine Zusammenfassung der Vereinfachungen, die im Rahmen der Diskussion der allgemeinen Impulsbilanz getroffen sind, ist in Tabelle 3.4 aufgeführt. Somit kann die vereinfachte Impulsbilanz für die Konstituierenden der Mischung formuliert werden als

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \mathbf{T}^{\alpha} + \varrho^{\alpha} \vec{g} + \hat{p}^{\alpha} . \quad (3.19)$$

Hierbei soll angemerkt werden, dass aufgrund der Vernachlässigung der Stoffumwandlung $\hat{\varrho}^{\alpha}$ die effektive und totale Impulsproduktionsdichte $\hat{p}^{\alpha} = \hat{s}^{\alpha}$ identisch sind.

Tabelle 3.4: Annahmen zu Größen der Impuls- und Drehimpulsbilanz

Einschränkung	Gleichung	Anzahl
Entfall der Trägheitsterme	$\varrho^{\alpha} \vec{a}^{\alpha} = \vec{0}$	0
Identische Volumenlast der Konstituierenden	$\vec{f}^{\alpha} = \vec{g}$	0
Vereinfachung nicht-polarer Medien	$\hat{m} = \vec{0}$	$3(\alpha - 1)$
Symmetrie des Spannungstensors	$\mathbf{T}^{\alpha} = (\mathbf{T}^{\alpha})^T$	3α

Weiterhin wird das Materialverhalten insofern eingeschränkt, dass nur nicht-polare Medien betrachtet werden. Somit wird für die totale Drehimpulsproduktionsdichte

$$\hat{m}^\alpha = \vec{0} \quad (3.20)$$

gefordert und der effektive Anteil der Drehimpulsproduktionsdichte $\hat{h}$ kann aus dem Anteil der Produktionsdichten aus Impuls- und Massenbilanz ermittelt werden. Somit reduziert sich die Zahl der Unbekannten, wie in Tabelle 3.4 aufgeführt, um $3(\alpha - 1)$. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung führt die Auswertung der Drehimpulsbilanz auf

$$\mathbf{T}^\alpha = (\mathbf{T}^\alpha)^T, \quad (3.21)$$

die Symmetrie des Spannungstensors $\mathbf{T}^\alpha$ aller Konstituierenden und konsequenterweise zu einer Reduzierung der Unbekannten um 3α . Für Theorien, die aufgrund der Berücksichtigung spezifischer Momente einen im Allgemeinen unsymmetrischen Spannungstensor aufweisen, sei auf [Die00, Bra12] verwiesen.

3.1.4 Betrachtung der Energie- und Entropiebilanz

Die in Abschnitt 2.3.7 ausgeführte Motivation, Materialgesetze unter Berücksichtigung thermodynamischer Zulässigkeit zu formulieren, soll erweitert werden. Dazu ist die Zustandsgröße Entropie definiert und eine entsprechende Bilanzgleichung (2.65) eingeführt worden. Weiterhin ist über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Nebenbedingung einer nicht-negativen Entropieproduktionsdichte der Mischung in Gleichung (2.73) berücksichtigt worden. Es sei angemerkt, dass diese Nebenbedingung allerdings negative Entropieproduktionsdichten der jeweiligen Konstituierenden zulässt [Bow67, GN67].

Für die weitere Auswertung sind Annahmen zu treffen, die in der Literatur kontrovers diskutiert werden [CN63, Liu72, EM90, Gre03]. In dieser Arbeit wird das Vorgehen über die Aufstellung der CLAUSIUS-DUHEM-Ungleichung (CDU) und der anschließenden Auswertung nach COLEMAN-

NOLL praktiziert [CN63]. Zunächst wird die Existenz einer stets positivwertigen, skalaren Absoluttemperatur θ^α postuliert, welche in diesem Abschnitt als Primärvariable angesprochen wurde. Weiterhin werden die folgenden Annahmen zur Entropiezufuhr σ_η^α und zum Entropiefluss $\vec{\phi}_\eta^\alpha$

$$\sigma_\eta^\alpha = \frac{\varrho^\alpha}{\theta^\alpha} r^\alpha \quad \text{und} \quad (3.22a)$$

$$\vec{\phi}_\eta^\alpha = \frac{1}{\theta^\alpha} \vec{q}^\alpha \quad (3.22b)$$

getroffen. Demnach sei die Entropiezufuhr proportional zur Energiezufuhrdichte in Folge von Strahlung (Fernwirkung) und der Entropiefluss sei proportional zur Wärmeflussdichte (Nahwirkung). Die Gültigkeit der derartigen Definition dieser Größen, der allgemeine Beweis ist ausstehend, wird an den resultierenden Aussagen aus dem weiteren Vorgehen festgemacht.

Die in Gleichung (3.22) getroffenen Annahmen werden in die Entropiebilanz, vgl. Gleichung (2.65), eingesetzt und mittels der Energiebilanz (2.62) wird die Energiezufuhrdichte r^α substituiert. Dabei werden alle Produktionsdichten als effektive Größen, d. h. als Größen für die konstitutive Annahmen gefunden werden müssen, formuliert. Die Umformung von Gleichung (2.65) ergibt

$$\begin{aligned} \varrho^\alpha (\theta^\alpha \dot{\eta}^\alpha - \dot{u}^\alpha) &= \frac{1}{\theta^\alpha} \vec{q}^\alpha \cdot \vec{\nabla} \theta^\alpha - \text{tr}(\mathbf{T}^\alpha \cdot \mathbf{L}^\alpha) - \hat{u}^\alpha + \theta^\alpha \hat{\xi}_\eta^\alpha \\ &= \frac{1}{\theta^\alpha} \vec{q}^\alpha \cdot \vec{\nabla} \theta^\alpha - \text{tr}(\mathbf{T}^\alpha \cdot \mathbf{L}^\alpha) - \hat{e}^\alpha + \hat{p}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha \dots \\ &\quad + \hat{\varrho}^\alpha \left(u^\alpha - \theta^\alpha \eta^\alpha + \frac{1}{2} (\vec{v}^\alpha)^2 \right) + \theta^\alpha \hat{\eta}^\alpha, \end{aligned} \quad (3.23)$$

d. h. einer Form, für die neben den aus konstitutiven Annahmen zu bestimmenden Größen nur abhängige Variablen des thermomechanischen Feldproblems enthält. Diese Darstellung verspricht daher für die weitere Auswertung geeignet zu sein und soll im Folgenden weiter diskutiert werden.

Für die hier betrachtete Materialklasse der elektroaktiven Polymere soll die Einschränkung getroffen werden, dass die Temperatur θ^α aller Konstituierenden als identisch angenommen wird, d. h. $\theta^\alpha = \theta$. Weiterhin soll gelten, dass die in dem Gebiet auftretenden Prozesse zu keiner Temperaturänderung führen und somit θ in Ort als auch Zeit als konstant angenommen werden

Tabelle 3.5: Übersicht der Einschränkungen der Energiebilanz

Einschränkung	Gleichung	Anzahl
Konstante Temperatur aller Konstituierenden	$\theta^\alpha(\vec{x}, t) = \theta$	α
Wärmestrom $\vec{q}^\alpha$ entfällt		3α
direkte Energieproduktionsdichte $\hat{e}^\alpha$ unbestimmt		$\alpha - 1$
Annahmen zu Entropiezufuhr- und fluss	(3.22)	4α
bekannte freie Energiedichten	(3.25)	α

kann. Aufgrund der Forderung der gleichen Temperatur der Konstituierenden müssen die Austauschterm $\hat{u}^\alpha$ nicht bestimmt werden, da das Ergebnis eines solchen Austausches – lokale Temperaturgleichheit der Konstituierenden – vorweggenommen wird. Weiterhin entfällt wegen des isothermen Prozesses der Wärmestrom $\vec{q}^\alpha$. Ein Überblick der getroffenen Annahmen ist in Tabelle 3.5 gegeben. Werden diese Annahmen unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 getroffenen Einschränkungen in die Entropiebilanz eingearbeitet, kann unter Anwendung von Gleichung (2.73) die CDU der Mischung als

$$\sum_{\alpha} \left(\varrho^\alpha (\theta \eta^\alpha - u^\alpha)' + \text{tr}(\mathbf{T}^\alpha \cdot \mathbf{L}^\alpha) - \hat{\vec{p}}^\alpha \cdot \vec{v}^\alpha \right) \geq 0 \quad (3.24)$$

formuliert werden.

Offensichtlich entspricht der Term in der Klammer des ersten Summanden im Argument der Summenvorschrift der spezifischen HELMHOLTZ-Energie, die nachfolgend als freie Energiedichte bezeichnet wird. Sie kann über eine LEGENDRE-Transformation

$$\psi^\alpha = u^\alpha - \theta \eta^\alpha \quad (3.25)$$

aus der inneren Energie gewonnen werden. Für die weiteren Ausführungen zeigt sich, dass eine Normierung der freien Energiedichte der Konstituierenden der fluiden Phase auf das Volumen

$$\Psi^\alpha = \varrho^\alpha \psi^\alpha \quad (3.26)$$

geeignet ist. Der bisherigen Notation folgend ist somit eine Umrechnung über den Volumenanteil der fluiden Phase mit

$$\begin{aligned}\Psi^{\alpha\text{F}} &= \frac{1}{\varphi^{\text{F}}} \Psi^{\alpha} \\ &= \varrho^{\alpha\text{F}} \psi^{\alpha}\end{aligned}\tag{3.27}$$

definiert und für die gesamte fluide Phase gilt

$$\Psi^{\text{F}} = \sum_{\beta} \Psi^{\beta} \quad \text{und} \tag{3.28a}$$

$$\Psi^{\text{FF}} = \sum_{\beta} \Psi^{\beta\text{F}} = \sum_{\beta} \varrho^{\beta\text{F}} \psi^{\beta} = \frac{1}{\varphi^{\text{F}}} \Psi^{\text{F}}. \tag{3.28b}$$

Im Rahmen der Bestimmung der Stoffgesetze werden die freien Energiedichten ψ^{α} per Definition als bekannt angenommen und somit in Tabelle 3.5 berücksichtigt. Werden nun die in den Tabellen 3.2 bis 3.5 aufgeführten Annahmen zusammenaddiert, so führen die beschriebenen Einschränkungen auf insgesamt $17\alpha - 1$ Einschränkungen. Aus der Differenz der in Tabelle 2.1 aufgeführten Anzahl der Bilanzgleichungen und den in Tabelle 3.1 zusammengefassten unbekannten Feldgrößen ist offensichtlich, dass $9\alpha - 3$ Gleichungen für ein geschlossenes Gleichungssystem fehlen. In den nachfolgenden Ausführungen soll die Entropieungleichung in der Art ausgewertet werden, diese verbleibenden Stoffgesetze zu ermitteln. Um das Leseverständnis zu erhöhen sei das Ergebnis an dieser Stelle schon soweit vorgegriffen, dass 6α Bedingungen zur Bestimmung des Spannungstensors $\mathbf{T}^{\alpha}$ und $3(\alpha - 1)$ Bedingungen zur Bestimmung der Impulsproduktionsdichten $\hat{p}$ erarbeitet werden.

Für die weitere Betrachtung ist eine Aufteilung der CDU auf die Festkörper- und fluide Phase geeignet. Ausgehend von dieser Formulierung kann die CDU für viele zweiphasige Materialien, z. B. ionische Polymerverbundwerkstoffe (IPMC) oder durchströmte fluidgesättigte Membranen weiter untersucht werden. Aufgrund der ausgeprägten Festkörperphase dieser Materialien erscheint es zielführend, die Konstituierenden der Festkörperphase in der Referenzkonfiguration zu beschreiben (LAGRANGESche Beschreibung). Daraus resultiert die Möglichkeit, die auftretenden Zeitableitungen der Konstituierenden der fluiden Phase in Bezug zur Festkörperphase zu bilden und

für die fluide Phase die geeignete Beschreibung im mitbewegten Bezugssystem (EULERSche Beschreibung) zu wählen. Bei diesem Vorgehen werden die Geschwindigkeiten der Konstituierenden der fluiden Phase relativ zur Geschwindigkeit der Festkörperphase formuliert.

Im ersten Schritt wird unter Berücksichtigung von Gleichung (3.25) eine Aufteilung der Gleichung (3.24) in Fluidphase und Festkörperphase

$$-\varrho^S \dot{\psi}^S + \text{tr}(\mathbf{T}^S \cdot \mathbf{L}^S) - \hat{p}^S \cdot \vec{v}^S + \sum_{\beta} \left(-\varrho^{\beta} \dot{\psi}^{\beta} + \text{tr}(\mathbf{T}^{\beta} \cdot \mathbf{L}^{\beta}) - \hat{p}^{\beta} \cdot \vec{v}^{\beta} \right) \geq 0 \quad (3.29)$$

geführt. Anschließend wird die Impulsproduktionsdichte der Mischung (2.72b) über die Einführung der Sickergeschwindigkeit, vgl. Gleichung (3.4a), eingearbeitet, sodass die CDU die Form

$$-\varrho^S \dot{\psi}^S + \text{tr}(\mathbf{T}^S \cdot \mathbf{L}^S) + \sum_{\beta} \left(-\varrho^{\beta} \dot{\psi}^{\beta} + \text{tr}(\mathbf{T}^{\beta} \cdot \mathbf{L}^{\beta}) - \hat{p}^{\beta} \cdot \vec{w}^{\beta} \right) \geq 0 \quad (3.30)$$

annimmt. In der weiteren Betrachtung wird der Term $\varrho^{\beta} \dot{\psi}^{\beta}$ wie folgt umgeformt

$$\begin{aligned} \varrho^{\beta} \dot{\psi}^{\beta} &= \varphi^F \left[(\varrho^{\beta F} \psi^{\beta})' - \dot{\varrho}^{\beta F} \psi^{\beta} \right] \\ &= \varphi^F \dot{\Psi}^{\beta F} - \varphi^F \psi^{\beta} \dot{\varrho}^{\beta F} \\ &= \varphi^F \left(\overset{F}{\Psi}^{\beta F} + \vec{\nabla} \Psi^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} \right) - \varphi^F \psi^{\beta} \dot{\varrho}^{\beta F}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

wobei die Zeitableitung von $\Psi^{\beta F}$ in Bezug auf die Fluidphase transformiert ist. Für die weitere Betrachtung der Gleichung (3.31) wird die Zeitableitung der auf die fluide Phase bezogenen Dichte betrachtet. Dazu wird die Massenbilanz (2.52) unter der Berücksichtigung entfallender $\hat{\varrho}^{\alpha}$ eingesetzt und eine weitere Umformung unter Berücksichtigung der Sättigungsbedingung (3.18) und der materiellen Inkompressibilität (3.16) durchgeführt. Die in Anhang A.1 detailliert ausgeführte Umformung führt auf

$$\varphi^F \psi^{\beta} \dot{\varrho}^{\beta F} = -\Psi^{\beta F} \left(\varphi^S \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S + \vec{\nabla} \varphi^F \cdot \vec{w}^{\beta} + \varphi^F \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\beta} \right). \quad (3.32)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.34) kann die CDU für materiell inkompressible, gesättigte Mischungen aufgestellt werden. Nach dem Einsetzen der Gleichungen (3.31) und (3.32) in Ungleichung (3.30) lautet die CLAUSIUS-DUHEM-Ungleichung

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\beta} \text{tr} \left((\mathbf{T}^{\beta} - \varphi^{\text{F}} \Psi^{\beta\text{F}} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^{\beta} \right) \dots \\
 & + \text{tr} \left((\mathbf{T}^{\text{S}} - \varphi^{\text{S}} \Psi^{\text{FF}} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^{\text{S}} \right) \dots \\
 & + \varphi^{\text{F}} \sum_{\beta} -\vec{\nabla} \Psi^{\beta\text{F}} \cdot \vec{d}^{\beta} \dots \\
 & + \sum_{\beta} \left(-\hat{p}^{\beta} - \Psi^{\beta\text{F}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} \right) \cdot \vec{w}^{\beta} \dots \\
 & + (-\varrho^{\text{S}} \dot{\psi}^{\text{S}} - \varphi^{\text{F}} \dot{\Psi}^{\text{FF}}) \geq 0 .
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

3.1.5 Einarbeitung von Nebenbedingungen der Mischung

Dem Prinzip von [Liu72] folgend können weitere Einschränkungen des konstitutiven Materialverhaltens bei der Formulierung der CDU durch die Erweiterung dieser mit LAGRANGE-Multiplikatoren eingearbeitet werden. Für inkompressible Modelle mit einer fluiden und einer Festkörperphase sind in der Literatur Beschreibungsmethoden zu finden, beispielsweise seien [Bow80] und [Ehl89] genannt.

Damit die Massenbilanz kompatibel mit der Sättigungsbedingung ist, ist die Erweiterung der CDU mit einem LAGRANGE-Parameter unumgänglich. Dem Vorgehen in [Die00] folgend wird die Sättigungsbedingung

$$\xi_{\pi} = - \sum_{\alpha} \varphi^{\alpha} \tag{3.34}$$

in einer Ratenform und einem zugehörigen LAGRANGE-Parameter π^{hyd} zur CDU addiert. Dabei kann der eingeführte LAGRANGE-Parameter π^{hyd} als Druck in der inkompressiblen Flüssigkeit interpretiert werden [BMC00, Die00]. Dieser Druck ist vergleichbar zu dem aus konstitutiven Annahmen zu gewinnenden Porendrucks eines kompressiblen Fluids.

Ein ähnliches Vorgehen folgt für die Raumladungsdichte. Das Bestreben der Ladungsträger, einen Zustand mit minimalem elektrischen Potential einzunehmen, wird mittels der Raumladungsdichte als Nebenbedingung der Form

$$\begin{aligned}\xi_\psi &= -\varrho_e \\ &= -\varrho_e^{\text{fc}} - \sum_{\gamma} \varrho_e^{\gamma}\end{aligned}\quad (3.35)$$

in Ratenform eingearbeitet. Der zugehörige LAGRANGE-Multiplikator wird dabei als elektrisches Potential ψ_e interpretiert, also als Größe, die in abgeleiteter Form der auf die beweglichen Ladungsträger wirkenden Kraft entspricht. Das Vorgehen entspricht weitgehend den Ausführungen in [Aca09]. Eine Interpretation des LAGRANGE-Multiplikators als elektrisches Potentials ist z. B. in [HJ97, HJ99] und [BC02b] geführt.

Die in Gleichung (3.34) und Gleichung (3.35) aufgeführten Nebenbedingungen werden mit den zugehörigen LAGRANGE-Multiplikatoren in Ungleichung (3.24) eingesetzt, sodass

$$\sum_{\alpha} \hat{\eta}^{\alpha} + \pi^{\text{hyd}} \xi_{\pi}^{\prime S} + \psi_e \xi_{\psi}^{\prime S} \geq 0 \quad (3.36)$$

resultiert. Die Zeitableitungen werden in Abhängigkeit von der Bewegung der Festkörperphase durchgeführt und so umgeformt, dass die Zuordnung der Summanden in Ungleichung (3.33) durchgeführt werden kann. Unter Beachtung der Gleichung (3.17) ist

$$\begin{aligned}\xi_{\pi}^{\prime S} &= -\varphi^{\prime S} - \sum_{\beta} \left(\varphi^{\beta} - \vec{\nabla} \phi^{\beta} \cdot \vec{w}^{\beta} \right) \\ &= \varphi^S \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S + \sum_{\beta} \left(\varphi^{\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\beta} + \vec{\nabla} \varphi^{\beta} \cdot \vec{w}^{\beta} \right) \quad \text{und}\end{aligned}\quad (3.37a)$$

$$\begin{aligned}\xi_{\psi}^{\prime S} &= -\varrho_e^{\prime S} - \sum_{\gamma} \left(\varrho_e^{\gamma} - \vec{\nabla} \varrho_e^{\gamma} \cdot \vec{w}^{\gamma} \right) \\ &= \varrho_e^{\text{fc}} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S + \sum_{\beta} \left(\varrho_e^{\gamma} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\gamma} + \vec{\nabla} \varrho_e^{\gamma} \cdot \vec{w}^{\gamma} \right) .\end{aligned}\quad (3.37b)$$

Diese so aufbereiteten Terme werden in die Ungleichung (3.33) eingesetzt, wobei zu beachten ist, dass die Summation der elektrischen Größen über

die Konstituierenden von $\mathcal{V}^F$ auf die Betrachtung der Konstituierenden der ionischen Phase $\mathcal{V}^I$ beschränkt ist. Es folgt

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\gamma} \text{tr} \left((\mathbf{T}^{\gamma} - \varphi^F \Psi^{\gamma F} \mathbf{I} + \pi^{\text{hyd}} \varphi^{\gamma} \mathbf{I} + \psi_e \varrho_e^{\gamma} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^{\gamma} \right) \dots \\
 & \quad + \text{tr} \left((\mathbf{T}^L - \varphi^L \Psi^{LF} \mathbf{I} + \pi^{\text{hyd}} \varphi^L \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^L \right) \dots \\
 & \quad + \text{tr} \left((\mathbf{T}^S - \varphi^S \Psi^{SF} \mathbf{I} + \pi^{\text{hyd}} \varphi^S \mathbf{I} + \psi_e \varrho_e^{\text{fc}} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^S \right) \dots \\
 & \quad + \varphi^F \sum_{\beta} -\vec{\nabla} \Psi^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} \dots \\
 & + \sum_{\gamma} \left(-\hat{p}^{\gamma} - \Psi^{\gamma F} \vec{\nabla} \varphi^F + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^{\gamma} + \psi_e \vec{\nabla} \varrho_e^{\gamma} \right) \cdot \vec{w}^{\gamma} \dots \\
 & \quad + \left(-\hat{p}^L - \Psi^{LF} \vec{\nabla} \varphi^F + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^L \right) \cdot \vec{w}^L \dots \\
 & \quad + \left(-\varrho^S \psi'^S - \varphi^F \Psi'^{FF} \right) \geq 0. \quad (3.38)
 \end{aligned}$$

Zur weiteren Auswertung wird das Konzept der effektiven Spannungen angewendet. Dabei werden die Größen

$$\mathbf{T}_E^S = \mathbf{T}^S + \pi^{\text{hyd}} \varphi^S \mathbf{I} + \psi_e \varrho_e^{\text{fc}} \mathbf{I}, \quad (3.39a)$$

$$\mathbf{T}_E^L = \mathbf{T}^L + \pi^{\text{hyd}} \varphi^L \mathbf{I}, \quad (3.39b)$$

$$\mathbf{T}_E^{\gamma} = \mathbf{T}^{\gamma} + \pi^{\text{hyd}} \varphi^{\gamma} \mathbf{I} + \psi_e \varrho_e^{\gamma} \mathbf{I}, \quad (3.39c)$$

$$\hat{p}_E^L = -\hat{p}^L + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^L \quad \text{und} \quad (3.39d)$$

$$\hat{p}_E^{\gamma} = -\hat{p}^{\gamma} + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^{\gamma} + \psi_e \vec{\nabla} \varrho_e^{\gamma} \quad (3.39e)$$

eingeführt [BW69] und somit die Möglichkeit eröffnet, die CDU wesentlich kompakter zu formulieren. Somit kann unter Berücksichtigung der in Gleichung (3.39) formulierten Zusammenhänge die Ungleichung (3.38) zu

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\beta} \text{tr} \left((\mathbf{T}_E^{\beta} - \varphi^F \Psi^{\beta F} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^{\beta} \right) + \text{tr} \left((\mathbf{T}_E^S - \varphi^S \Psi^{SF} \mathbf{I}) \cdot \mathbf{L}^S \right) - \varrho^S \psi'^S \dots \\
 & + \sum_{\beta} \left(\hat{p}_E^{\beta} - \Psi^{\beta F} \vec{\nabla} \varphi^F \right) \cdot \vec{w}^{\beta} - \varphi^F \sum_{\beta} \vec{\nabla} \Psi^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} - \varphi^F \Psi'^{FF} \geq 0. \quad (3.40)
 \end{aligned}$$

umgeformt werden. Ausgehend von der so ermittelten Form soll im folgenden Abschnitt weiter verfahren werden.

3.2 Auswertung der Entropieungleichung

Die in Abschnitt 3.1.4 hergeleitete CDU (3.33) soll nachfolgend ausgewertet werden und Einschränkungen des konstitutiven Verhaltens elektroaktiver Polymere gewonnen werden. Dazu wird die CDU um zu erfüllende Nebenbedingungen erweitert. Anschließend folgt eine Diskussion der Prozessvariablen.

3.2.1 Wahl der Materialklasse

Zur weiteren Auswertung der CDU muss diese zur Verdeutlichung der funktionalen Abhängigkeiten weiter umgeformt werden. Neben Größen, die unmittelbar aus der Lösung der Differentialgleichungen ermittelt werden, das sind z. B. das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}^\alpha$ oder das Verschiebungsfeld $\vec{u}^\alpha$ existieren weitere Variablen (z. B. $\mathbf{T}^\alpha$), die mittelbar von denen des ersten Typs abhängen. Für diese Variablen werden Annahmen getroffen, in welcher Form sie von den eigentlichen freien Feldern abhängen sollen. Ohne Einschränkungen zu treffen, kann davon ausgegangen werden, dass der Wert einer abhängigen Variable an einer Stelle im Gebiet zu einem bestimmten Zeitpunkt von den Werten aller freien Felder an allen Stellen im Raum zu allen vorangegangenen Zeiten abhängig ist. Dieser, physikalisch in dieser Allgemeinheit nicht motivierbare, Extremtyp eines Materials soll nicht betrachtet werden. Wird das freie Feld an einer Stelle im Raum als Potenzreihe entwickelt, so wird vereinfacht die Annahme getroffen, dass die abhängigen Variablen nur von der nahen Umgebung beeinflusst werden und somit nur wenige Reihenglieder der Potenzreihe berücksichtigt werden müssen. Für die Materialklasse wärmeleitender, viskoser, materiell inkompressibler Mischungen ohne Gedächtnis und ohne Massenproduktion gilt somit [Gra08]

$$\mathcal{X} = \left\{ \theta^\alpha, \vec{\nabla}_r \theta^\alpha, \varphi^\alpha, \vec{\nabla}_r \varphi^\alpha, \mathbf{F}^\alpha, \vec{\nabla}_r \mathbf{F}^\alpha, \vec{v}^\alpha, \vec{\nabla}_r \vec{v}^\alpha \right\}. \quad (3.41)$$

Aufgrund der Betrachtung isothermer Prozesse entfällt θ^α aus der Liste unabhängiger Variablen. Aufgrund der Sättigungsbedingung, vgl. Gleichung (3.18), kann φ^S aus der Volumenbilanz der Mischung ermittelt werden

und es verbleibt φ^β als unabhängige Variable. Unter Berücksichtigung der materiellen Inkompressibilität der einzelnen Konstituierenden, vgl. Gleichung (3.16), und der in Gleichung (3.3a) definierten Partialdichte, kann φ^β durch die Partialdichte $\varrho^{\beta F}$ ersetzt werden. Unter der Voraussetzung einer homogenen Referenzkonfiguration entfällt $\vec{\nabla}_r \varphi^\alpha$ aus der Menge unabhängiger Variablen. Gleiches trifft auf $\vec{\nabla}_r \mathbf{F}^\alpha$ zu, da dieser Gradient nur Einfluss auf die, in dieser Arbeit unberücksichtigte Massenproduktionsdichte hat. Die Festkörperphase wird als rein elastisch betrachtet, weshalb $\vec{v}^S$ und $\vec{\nabla}_r \vec{v}^S$ aus der Liste der unabhängigen Variablen entfallen. Zur Gewährleistung der Unabhängigkeit der Variablen wird die Geschwindigkeit der fluiden Konstituierenden $\vec{v}^\beta$ durch die Sickergeschwindigkeit $\vec{w}^\beta$, vgl. Gleichung (3.4a), ersetzt. Hingegen wird zur Berücksichtigung der viskosen Eigenschaften der fluiden Konstituierenden der Gradient $\vec{\nabla}_r \vec{v}^\beta$ durch den in Gleichung (2.30) definierten Geschwindigkeitsgradienten ersetzt. Aufgrund der Symmetrie der Spannungstensoren muss dabei allerdings nur der symmetrische Teil des Geschwindigkeitsgradienten berücksichtigt werden. Dadurch wird $\vec{\nabla}_r \vec{v}^\beta$ schließlich durch $\mathbf{D}^\beta$ ersetzt. Zur Beschreibung der Strömung der fluiden Konstituierenden ist nur der volumetrische Anteil des Deformationsgradienten $\mathbf{F}^\beta$ notwendig [Atk67]. Dieser wiederum kann durch die Partialdichte $\varrho^{\beta F}$ beschrieben werden und $\mathbf{F}^\beta$ entfällt aus der Liste der unabhängigen Variablen. Unter diesen Voraussetzungen findet sich eine reduzierte Menge von Variablen

$$\mathcal{X}^{\text{red}} = \{\mathbf{F}^S, \varrho^{\beta F}, \vec{w}^\beta, \mathbf{D}^\beta\} \quad (3.42)$$

in Abhängigkeit derer die Stoffgesetze formuliert werden.

3.2.2 Formulieren der freien Energiedichten

Für die freie Energiedichte der Festkörperphase wird ein rein elastischer Ansatz gewählt. Daher entfällt die Abhängigkeit von $\vec{w}^\beta$ und $\mathbf{D}^\beta$. Auch

die Abhängigkeit von $\varrho^{\beta F}$ wird a priori vernachlässigt. Somit bleibt für $\psi^S = \psi^S(\mathbf{F}^S)$ nur die Abhängigkeit von $\mathbf{F}^S$ woraus für die Zeitableitung

$$\begin{aligned}
 \dot{\psi}^S &= \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} : \dot{\mathbf{F}}^S \\
 &= \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} : (\mathbf{L}^S \cdot \mathbf{F}^S) \\
 &= \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T : \mathbf{L}^S \\
 &= \text{tr} \left(\frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T \cdot \mathbf{L}^S \right)
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

folgt.

Die freie Energiedichte der Konstituierenden der Fluidphase wird in Abhängigkeit von $\varrho^{\beta F}$ beschrieben. Eine Abhängigkeit der freien Energiedichte von $\vec{w}^\beta$ und $\mathbf{D}^\beta$ wird entsprechend den Ausführungen in [Die00] und [Ehl89] nicht berücksichtigt. Aufgrund des Prinzips der Separierung der Konstituierenden, wonach die freie Energiedichte nur von Größen, die eindeutig einer Konstituierenden zugeordnet werden können, abhängig sein darf, entfällt bei der Formulierung der freien Energiedichte $\Psi^{\beta F}$ die Abhängigkeit von $\mathbf{F}^S$. Somit ist $\Psi^{\beta F} = \Psi^{\beta F}(\varrho^{\beta F})$ nur abhängig von der Dichte der fluiden Konstituierenden [BGM76]. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die freie Energiedichte einer Konstituierenden $\mathcal{V}^\beta$ nur von Prozessvariablen eben dieser abhängig ist. Diese, das Prinzip der Äquipräsenz verletzende Einschränkung, ist in der Literatur kritisch diskutiert. So wird beispielsweise von [Bow67] postuliert, dass ein genereller Ansatz für $\Psi^{\beta F}$ Beiträge aller Konstituierender enthalten muss.

Für die Zeitableitung folgt unter Berücksichtigung der Sättigungsbedingung, Entfall der Massenproduktionsdichten und der Annahme materieller Inkompressibilität

$$\begin{aligned}
 \varphi^F \dot{\Psi}^{FF} &= \varphi^F \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} \dot{\varrho}^{\beta F} \\
 &= \varphi^F \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} (\dot{\varrho}^{\beta F} - \vec{\nabla} \varrho^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta}) \\
 &= \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} \left(\dot{\varrho}^{\beta} - \varrho^{\beta F} \dot{\varphi}^{\beta F} - \varphi^F \vec{\nabla} \varrho^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} \right) \\
 &= \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} \left(-\varrho^{\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\beta} - \varrho^{\beta F} (\dot{\varphi}^{\beta F} + \vec{\nabla} \varphi^F \cdot \vec{w}^{\beta}) - \varphi^F \vec{\nabla} \varrho^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} \right) \\
 &= \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} \left(-\varrho^{\beta F} (\varphi^F \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^{\beta} + \varphi^S \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S + \vec{\nabla} \varphi^F \cdot \vec{w}^{\beta}) \dots \right. \\
 &\quad \left. - \varphi^F \vec{\nabla} \varrho^{\beta F} \cdot \vec{d}^{\beta} \right). \tag{3.44}
 \end{aligned}$$

3.2.3 Umformung der CLAUSIUS-DUHEM-Ungleichung

Im Folgenden werden die materiellen Zeitableitungen der freien Energiedichtefunktionen (3.43) und (3.44) in die CDU (3.40) eingesetzt. Für die weitere Auswertung wird dabei eine weitere Aufteilung mit einer Restungleichung Γ durchgeführt, sodass

$$\text{tr} \left(\left[\mathbf{T}_E^S - \varrho^S \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T + \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{FF}}{\partial \varrho^{\beta F}} \varrho^{\beta F} \varphi^S \mathbf{I} - \varphi^S \Psi^{FF} \mathbf{I} \right] \cdot \mathbf{D}^S \right) + \Gamma \geq 0 \tag{3.45}$$

resultiert. Dabei ist die Aufteilung so gewählt, dass im ersten Teilausdruck von Ungleichung (3.45) nur ein linearer Ausdruck der Prozessvariablen (3.42)

in abgeleiteter Form existiert. Für die Restungleichung Γ in (3.45) folgt aus Gleichungen (3.40), (3.43) und (3.44)

$$\begin{aligned} \Gamma = \sum_{\beta} \text{tr} \left(\left[\mathbf{T}_E^{\beta} + \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \varrho^{\beta\text{F}} \varphi^{\text{F}} \mathbf{I} - \varphi^{\text{F}} \Psi^{\beta\text{F}} \mathbf{I} \right] \cdot \mathbf{D}^{\beta} \right) \dots \\ - \varphi^{\text{F}} \sum_{\beta} \left(\vec{\nabla} \Psi^{\beta\text{F}} - \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \vec{\nabla} \varrho^{\beta\text{F}} \right) \cdot \vec{d}^{\beta} \dots \\ + \sum_{\beta} \left(\hat{p}_E^{\beta} + \varrho^{\beta\text{F}} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} - \Psi^{\beta\text{F}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} \right) \cdot \vec{w}^{\beta}, \end{aligned} \quad (3.46)$$

wobei für Γ ein funktionaler Zusammenhang der Prozessvariablen $\mathbf{D}^{\beta}$ und $\vec{w}^{\beta}$ besteht. Dabei ist der Term proportional zu $\vec{d}^{\beta}$ ebenso der Restungleichung Γ zugeordnet, da er durch $\vec{w}^{\beta}$ und die in Gleichung (2.23) definierte baryzentrische Geschwindigkeit $\vec{v}$ ausgedrückt werden kann.

3.2.4 Energiedichtefunktion der Konstituierenden

Fluide, deren Energiedichtefunktion nur von der Massendichte $\varrho^{\beta\text{F}}$ abhängt, werden barotrop genannt. Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Annahme materiell inkompressibler fluider Konstituierender, wird daher für die freie Energiedichtefunktion von $\mathcal{V}^{\text{L}}$

$$\Psi^{\text{LF}} = \text{konst.} \quad (3.47)$$

angenommen. Für die ionischen Konstituierenden $\mathcal{V}^{\text{I}}$ wird die freie Energie als

$$\Psi^{\gamma\text{F}} = \varrho^{\gamma\text{F}} \left(\mu_0^{\gamma} + R_s^{\gamma} \theta (\ln(\varrho_n^{\gamma\text{F}}) - 1) \right) \quad (3.48)$$

definiert, wobei $\varrho_n^{\gamma\text{F}}$ eine auf eine Dichteeinheit normierte Dichte der Art

$$\varrho_n^{\gamma\text{F}} = \frac{\varrho^{\gamma\text{F}}}{1 \text{ kg/m}^3} \quad (3.49)$$

ist. Das chemische Potential bei Standardbedingungen ist μ_0^{γ} und R_s^{γ} ist die spezifische Gaskonstante $R_s^{\gamma} = \frac{R}{M_m^{\gamma}}$, die über die molare Masse M_m^{γ}

der ionischen Konstituierenden berechnet werden kann. Wie in [Aca09] oder [BGM76] ausgeführt, ist der Gradient der freien Energiedichten das chemische Potential μ^β der fluiden Konstituierenden. Somit gilt

$$\mu^\beta = \frac{\partial \Psi^{\beta F}}{\partial \varrho^{\beta F}} , \quad (3.50)$$

und eine Auswertung von Gleichung (3.50) führt auf

$$\mu^L = 0 \quad \text{und} \quad (3.51a)$$

$$\mu^\gamma = \mu_0^\gamma + R_s^\gamma \theta \ln(\varrho_n) . \quad (3.51b)$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die freie Energiedichte der fluiden Phase über die Summation der Konstituierenden erfolgt. Somit gilt für $\mathcal{V}^F$

$$\Psi^{FF} = \sum_{\beta} \Psi^{\beta F} . \quad (3.52)$$

Für die Polymermatrix $\mathcal{V}^P$ wird entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.2.2 hyperelastisches Materialverhalten angenommen. Zur Bestimmung der Energiedichtefunktion wird ein für Gummimaterialien geeignetes Materialmodell gewählt, welches Materialisotropie annimmt und ein nichtlineares elastisches Verhalten aufweist. Im Gegensatz zu Materialmodellen, die für Polymere inkompressibles Verhalten annehmen, soll zur Berücksichtigung des Volumenanteils der fluiden Phase $\mathcal{V}^F$ jedoch Kompressibilität zugelassen werden. Für die Formulierung der freien Energiedichte von $\mathcal{V}^P$ wird ein kompressibles Neo-HOOKE-Modell der Art

$$\psi^P = \frac{1}{\varrho^{P,0}} (C(I - 3 - 2 \ln(J^S)) + D \ln^2(J^S)) \quad (3.53)$$

definiert [Ogd84], wobei I mittels

$$I = \text{tr} \left(\mathbf{F}^S \cdot (\mathbf{F}^S)^T \right) , \quad (3.54)$$

d. h. der ersten Invarianten der Verzerrung berechnet werden kann. Die Konstanten C und D sind Materialparameter und $\varrho^{P,0}$ ist die Massendichte des Polymers zum Zeitpunkt $t = t_0$. Für die an die Polymermatrix gebundenen

Ionen $\mathcal{V}^{\text{fc}}$ wird angenommen, fest an die Polymermatrix gebunden zu sein. Aufgrund deren so veränderter unabhängiger Bewegung soll somit für die ionischen Konstituierenden $\mathcal{V}^{\text{fc}}$

$$\psi^{\text{fc}} = \text{konst.} \quad (3.55)$$

gelten. Die freie Energiedichte der Festkörperphase lautet, in Analogie zur fluiden Phase,

$$\psi^{\text{S}} = \psi^{\text{P}} + \psi^{\text{fc}}. \quad (3.56)$$

3.2.5 Auswertung in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts

Die Ungleichung (3.45) muss für alle Felder der Prozessvariablen erfüllt sein. Der Methode nach COLEMAN-NOLL folgend wird die Auswertung der Ungleichung im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt und die Annahme uniform, d. h. räumlich konstanter, und stationärer, also zeitlich konstanter Felder getroffen. Angemerkt sein soll, dass die im Gleichgewicht betrachteten Felder problemabhängig sind und so beispielsweise bei thermischen Problemstellungen zusätzlich das Temperaturfeld berücksichtigt wird. Demnach müssen Terme, die in Ableitungen der Prozessvariablen auftreten, jeweils für sich entfallen. Wäre das nicht der Fall, könnte die CDU durch geeignete Wahl der Orts- und Zeitableitungen der Prozessvariablen verletzt werden. Dieser Argumentation folgend muss der erste Ausdruck der Ungleichung (3.45) entfallen und für die Restungleichung muss

$$\Gamma \geq 0 \quad (3.57)$$

gelten. Der erste Teilausdruck von Ungleichung (3.45) führt auf

$$\text{tr} \left(\mathbf{T}_{\text{E}}^{\text{S}} - \varrho^{\text{S}} \frac{\partial \psi^{\text{S}}}{\partial \mathbf{F}^{\text{S}}} \cdot (\mathbf{F}^{\text{S}})^{\text{T}} + \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta \text{F}}} \varrho^{\beta \text{F}} \varphi^{\text{S}} \mathbf{I} - \varphi^{\text{S}} \Psi^{\text{FF}} \mathbf{I} \right) = 0, \quad (3.58)$$

woraus ein Ausdruck zur Bestimmung des Extraspannungstensors

$$\mathbf{T}_{\text{E}}^{\text{S}} = \varrho^{\text{S}} \frac{\partial \psi^{\text{S}}}{\partial \mathbf{F}^{\text{S}}} \cdot (\mathbf{F}^{\text{S}})^{\text{T}} + \varphi^{\text{S}} \left(\Psi^{\text{FF}} - \sum_{\beta} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta \text{F}}} \varrho^{\beta \text{F}} \right) \mathbf{I} \quad (3.59)$$

folgt.

Als nächstes soll die thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtung folgen. Ein thermodynamisches Gleichgewicht ist dadurch bestimmt, dass in der Restungleichung Γ das Gleichheitszeichen gilt. Die Dissipation ist dann minimal. Dies kann erfüllt werden, indem für die Prozessvariablen im thermodynamischen Gleichgewicht

$$\mathbf{D}^\beta = \mathbf{0} , \quad (3.60a)$$

$$\vec{d}^\beta = \vec{0} \quad \text{und} \quad (3.60b)$$

$$\vec{w}^\beta = \vec{0} \quad (3.60c)$$

gefordert wird. Eine Auswertung der mit diesen Annahmen versehenen CDU führt auf Einschränkungen der freien Energiedichtefunktionen der Konstituierenden [EAK10], was an dieser Stelle jedoch nicht weiter verfolgt wird. Wird nun ein (gestörter) Zustand ganz in der Nähe des Gleichgewichtszustands (3.60) betrachtet, wird die Auswertung der CDU in eine Extremwertaufgabe überführt. Somit muss

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right|_{\text{eq.}} = \mathbf{0} , \quad (3.61a)$$

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \vec{d}^\beta} \right|_{\text{eq.}} = \vec{0} \quad \text{und} \quad (3.61b)$$

$$\left. \frac{\partial \Gamma}{\partial \vec{w}^\beta} \right|_{\text{eq.}} = \vec{0} \quad (3.61c)$$

mit der Nebenbedingung

$$\mathbf{\Gamma} = \gamma_{ij} = \left. \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \mathcal{S}_i \partial \mathcal{S}_j} \right|_{\text{eq.}} \quad \curvearrowright \quad \text{positiv semidefinit} \quad (3.62a)$$

und dem Satz von Zustandsgrößen $\mathcal{S} = \mathcal{S}_i = \{\mathbf{D}^\beta, \vec{d}^\beta, \vec{w}^\beta\}$ zur Erfüllung der Gleichungen (3.61) gelten. Dabei bedeutet die Notation $(\cdot)_{\text{eq.}}$ eine Auswertung im durch Gleichung (3.60) definierten thermodynamischen Gleichgewicht. Aufgrund der Linearität von Γ in den Variablen $\mathbf{D}^\beta$, $\vec{d}^\beta$ und $\vec{w}^\beta$ kann die Minimumaufgabe (3.61) durch die unabhängige Betrachtung der einzelnen Terme in Ungleichung (3.45) gelöst werden.

Das Berücksichtigen der Bedingungen in Gleichung (3.61a) führt mit Gleichung (3.46) zur Bestimmungsgleichung des Extraspannungstensors der Konstituierenden der fluiden Phase

$$\left(\mathbf{T}_E^\beta + \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \varrho^{\beta\text{F}} \varphi^{\text{F}} \mathbf{I} - \varphi^{\text{F}} \Psi^{\beta\text{F}} \mathbf{I} \right)_{\text{eq.}} = \mathbf{0} , \quad (3.63)$$

woraus nach einfacher Umformung

$$\mathbf{T}_{E,\text{eq.}}^\beta = \varphi^{\text{F}} \left(\Psi^{\beta\text{F}} - \varrho^{\beta\text{F}} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \right) \mathbf{I} \quad (3.64)$$

die Bestimmung der Extraspannungstensoren im thermodynamischen Gleichgewicht folgt. Berücksichtigen der Bedingung in Gleichung (3.61b) führt mit Γ aus Gleichung (3.46) auf

$$\left(\vec{\nabla} \Psi^{\beta\text{F}} - \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \vec{\nabla} \varrho^{\beta\text{F}} \right)_{\text{eq.}} = \vec{0} . \quad (3.65)$$

Werden die Ansätze der freien Energiedichten (3.47) und (3.48) eingesetzt, so wird die Gleichung (3.65) aufgrund der Wahl der freien Energiedichtefunktionen im gesamten Feld erfüllt. Mit analogem Vorgehen folgt durch das Einsetzen der Gleichung (3.46) in die verbleibende Minimumforderung (3.61b)

$$\left(\hat{p}_E^\beta + \varrho^{\beta\text{F}} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} - \Psi^{\beta\text{F}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} \right)_{\text{eq.}} = 0 , \quad (3.66)$$

woraus die Gleichgewichtsextraimpulsproduktion der Konstituierenden $\mathcal{V}^\beta$ durch einfaches Umstellen zu

$$\hat{p}_{E,\text{eq.}}^\beta = \left(\Psi^{\beta\text{F}} - \varrho^{\beta\text{F}} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} \right) \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} \quad (3.67)$$

bestimmt werden kann.

Für die bisher getätigten Aussagen erfüllt die Restungleichung Γ die (globale) Minimumbedingung der CDU, d. h., für die bisher gewonnenen Einschränkungen der Materialfunktionen ist das System dissipationsfrei. Für die

weiterführende Betrachtung soll die Restungleichung in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts betrachtet werden und eine TAYLORreihenentwicklung in den Nichtgleichgewichtsvariablen $\mathcal{S}$ durchgeführt werden. Für den Extrapansungstensor von $\mathcal{V}^\beta$ führt dieses Vorgehen auf

$$\mathbf{T}_E^\beta = \mathbf{T}_{E,\text{eq.}}^\beta + \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}} : \mathbf{D}^\beta + \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{d}^\beta + \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{w}^\beta . \quad (3.68)$$

Analog kann die Reihenentwicklung der Impulsproduktion zu

$$\hat{p}_E^\beta = \hat{p}_{E,\text{eq.}}^\beta + \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}} : \mathbf{D}^\beta + \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{d}^\beta + \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{w}^\beta \quad (3.69)$$

bestimmt werden, wobei die Reihenentwicklungen nach den linearen Gliedern abgebrochen wurden. Werden diese Ansätze unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsgrößen in die Restungleichung Γ eingesetzt, so folgt

$$\begin{aligned} & \sum_{\beta} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}} : \mathbf{D}^\beta + \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{d}^\beta + \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{w}^\beta : \mathbf{D}^\beta \dots \right. \\ & \left. + \sum_{\beta} \left[\left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}} : \mathbf{D}^\beta + \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{d}^\beta + \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \cdot \vec{w}^\beta \right] \cdot \vec{w}^\beta \geq 0 , \end{aligned} \quad (3.70)$$

wobei die nachfolgende Diskussion der tensorwertigen Faktoren der Ungleichung (3.70) analog zum Vorgehen in [Die00] geführt wird. Zur Erfüllung der Ungleichung (3.70) wird für jeden Summanden gefordert, größer oder gleich Null zu sein. Somit wird die Restungleichung erfüllt, wenn die Tensoren

$${}^4\vec{T}^\beta = \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \quad \text{und} \quad (3.71a)$$

$$\mathbf{P}^\beta = \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} \quad (3.71b)$$

positiv semidefinit sind. Die Koppelterme müssen die Symmetriebedingung

$${}^3\vec{R}^\beta = \left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{w}^\beta} \right)_{\text{eq.}} = - \left(\left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \mathbf{D}^\beta} \right)_{\text{eq.}}^{\text{12}} \right)^{\text{23}}_{\text{T}} \quad (3.72)$$

gewährleisten, wobei die Indizierung der Transponierung die Reihenfolge des Vertauschens der Tensorbasis definiert. Die Auswirkungsfunktionen proportional zur Sickergeschwindigkeit müssen entfallen, da für diese aufgrund fehlender Koppelterme keine Symmetriebedingungen gefunden werden können. Daher ist mit

$$\left(\frac{\partial \mathbf{T}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} = \left(\frac{\partial \hat{p}_E^\beta}{\partial \vec{d}^\beta} \right)_{\text{eq.}} = {}^3\vec{0} \quad (3.73)$$

die Restungleichung außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erfüllt und es verbleibt nur die konstitutive Bestimmung der Tensoren ${}^4\vec{T}^\beta$, $\mathbf{P}^\beta$ und ${}^3\vec{R}^\beta$.

Die in diesem Unterkapitel hergeleiteten Zusammenhänge sollen nun so zusammengefasst werden, dass zunächst die aus der Auswertung der Entropiebilanz gewonnene Bestimmung der Extraspannungstensoren genutzt wird, um unter Anwendung des Konzepts der Extraspannungen auf die Spannungstensoren der Konstituierenden $\mathcal{V}^\beta$ zu schließen. Dabei werden die postulierten freien Energiedichtefunktionen $\Psi^{\beta\text{F}}$ berücksichtigt und konstitutive Annahmen zu den Materialtensoren außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts getroffen.

Spannungstensor der fluiden Konstituierenden

Der Extraspannungstensor der Konstituierenden der Fluidphase im thermodynamischen Gleichgewicht ist nach Auswertung der CDU in Gleichung (3.64) definiert. Werden nun die in Gleichungen (3.47) und (3.48) postulierten freien Energiedichtefunktionen eingesetzt, so ist

$$\mathbf{T}_{\text{E,eq.}}^\beta = -R_s^\beta \theta \varphi^{\text{F}} \varrho^{\beta\text{F}} \mathbf{I} , \quad (3.74)$$

wobei aufgrund der Wahl einer skalarwertigen freien Energiedichtefunktion ein hydrostatischer Druck resultiert. Dieser Druck wird als osmotischer Druck

$$\begin{aligned}\pi^{\beta,\text{osm}} &= \varrho^{\beta\text{F}} \frac{\partial \Psi^{\text{FF}}}{\partial \varrho^{\beta\text{F}}} - \Psi^{\beta\text{F}} \\ &= R_s^\beta \theta \varrho^{\beta\text{F}}\end{aligned}\quad (3.75)$$

identifiziert [BC02b]. Somit kann die Gleichung (3.74) durch

$$\mathbf{T}_{\text{E},\text{eq.}}^\beta = -\varphi^{\text{F}} \pi^{\beta,\text{osm}} \mathbf{I} \quad (3.76)$$

dargestellt werden. Zur Erfassung dissipativer Eigenschaften der Konstituierenden der Fluidphase ist die Betrachtung der Extraspannungstensenoren (3.68) in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts notwendig. Den Ausführungen in [Die00] und [Bau97] folgend wird, wie beispielsweise für linear-viskose Fluide üblich, Gleichung (3.68) vereinfacht und mit der Gleichung (3.71a) und den Gleichungen (3.72), (3.73) wird

$$\mathbf{T}_{\text{E}}^\beta = \mathbf{T}_{\text{E},\text{eq.}}^\beta + {}^4\vec{T}^\beta : \mathbf{D}^\beta \quad (3.77)$$

zur Bestimmung des Fluidextraspannungstensors gefordert. Dabei ist ${}^4\vec{T}$ ein Tensor vierter Stufe, welcher Viskositätsparameter der Konstituierenden der Fluidphase enthält und so die viskosen Fluidspannungen aufgrund des symmetrischen Teils des Geschwindigkeitsgradienten beschreibt. Für die Durchströmung eines porösen Festkörpers lässt sich aus einer Größenordnungsbetrachtung die Vernachlässigung dieses Beitrags motivieren. Etabliert hat sich dieses Vorgehen beispielsweise bei der Betrachtung von Aufgabenstellungen auf dem Gebiet der Grundwasserhydraulik, weshalb

$${}^4\vec{T}^\beta \approx {}^4\vec{0} \quad (3.78)$$

angenommen wird. Auf die Ermittlung des Extraspannungstensors $\mathbf{T}_{\text{E}}^\beta$ folgend kann nun unter Anwendung des Konzepts der Extraspannungen (3.39b) und der Gleichung (3.39c) der Spannungstensor $\mathbf{T}^\beta$ der Konstituierenden der Fluidphase $\mathcal{V}^{\text{F}}$ bestimmt werden. Für die Konstituierende $\mathcal{V}^{\text{L}}$ gilt

$$\begin{aligned}\mathbf{T}^{\text{L}} &= \mathbf{T}_{\text{E}}^{\text{L}} - \pi^{\text{hyd}} \varphi^{\text{L}} \mathbf{I} \\ &= -\varphi^{\text{F}} \pi^{\text{L},\text{osm}} \mathbf{I} - \pi^{\text{hyd}} \varphi^{\text{L}} \mathbf{I}\end{aligned}\quad (3.79)$$

und analoges Vorgehen führt auf die Spannungstensoren der Konstituierenden der ionischen Phase $\mathcal{V}^I$

$$\begin{aligned}\mathbf{T}^\gamma &= \mathbf{T}_E^\gamma - \pi^{\text{hyd}} \varphi^\gamma \mathbf{I} - \psi_e \varrho_e^\gamma \mathbf{I} \\ &= -\varphi^F \pi^{\gamma, \text{osm}} \mathbf{I} - \pi^{\text{hyd}} \varphi^\gamma \mathbf{I} - \psi_e \varrho_e^\gamma \mathbf{I} .\end{aligned}\quad (3.80)$$

Die Überlagerung der Spannungstensoren der Konstituierenden der Fluidphase führt auf die Bestimmung des Spannungstensors der Fluidphase. Dabei wird die Superposition des in Gleichung (3.75) identifizierten osmotischen Drucks

$$\pi^{\text{osm}} = \sum_{\beta} \pi^{\beta, \text{osm}} \quad (3.81)$$

als osmotischer Gesamtdruck π^{osm} verstanden. Für den Spannungstensor der Fluidphase gilt somit

$$\begin{aligned}\mathbf{T}^F &= \sum_{\beta} \mathbf{T}^\beta \\ &= -\varphi^F \pi^{\text{osm}} \mathbf{I} - \pi^{\text{hyd}} \varphi^F \mathbf{I} - \psi_e \varrho_e^I \mathbf{I} .\end{aligned}\quad (3.82)$$

Impulsproduktionsdichte der fluiden Konstituierenden

Ganz analog zum Vorgehen zur Bestimmung des Spannungstensors folgt die Ermittlung der Impulsproduktionsdichte der Konstituierenden der Fluidphase. Zunächst werden aus der Betrachtung der CDU Einschränkungen der konstitutiven Zusammenhänge der Extraimpulsproduktion im und in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts zusammengefasst. Anschließend folgt eine Bestimmung der Materialparameter. Dem Konzept der Extraspannungstensoren folgend, werden abschließend die Impulsproduktionsdichten definiert.

Die Extraimpulsproduktion im thermodynamischen Gleichgewicht ist in der Gleichung (3.67) gegeben. Durch das Einsetzen der freien Energiedichtefunktionen (3.47), (3.48) und der Definition des osmotischen Drucks (3.75) ist somit

$$\hat{p}_{E, \text{eq.}}^{\beta} = -\pi^{\beta, \text{osm}} \vec{\nabla} \varphi^F \quad (3.83)$$

definiert. Mittels der in Gleichung (3.69) ausgeführten TAYLORreihenentwicklung ist die Extraimpulsproduktionsdichte um Beiträge zur Quantifizierung dissipativer Effekte erweitert. Der für die Gleichung (3.69) gewählte Ansatz berücksichtigt nur Anteile, deren Beiträge zur Entropieproduktion quadratisch in die Geschwindigkeit $\vec{w}^\beta$ eingehen. Den Ausführungen in [Bau97, Aca09] folgend wird aus Gleichung (3.69) und unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.71b), (3.72) und (3.73)

$$\begin{aligned}\hat{p}_E^\beta &= \hat{p}_{E,\text{eq.}}^\beta + \mathbf{P}^\beta \cdot \vec{w}^\beta \\ &\approx \hat{p}_{E,\text{eq.}}^\beta + \sum_{\alpha \neq \beta} \mathbf{C}^{\alpha\beta} (\vec{v}^\alpha - \vec{v}^\beta),\end{aligned}\quad (3.84)$$

wobei mittels der Materialtensoren zweiter Stufe $\mathbf{C}^{\alpha\beta}$ eine Zerlegung des Beitrags $\mathbf{P}^\beta \cdot \vec{w}^\beta$, vgl. Gleichung (3.71b), erfolgt. Die so erhaltene Gleichung (3.84) ist vom DARCYschen Typ und beschreibt die lineare Abhängigkeit der Impulsinteraktion der Konstituierenden $\mathcal{V}^\alpha$ und $\mathcal{V}^\beta$. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Reibtensoren gegenseitige Symmetrie vorausgesetzt, d. h. $\mathbf{C}^{\alpha\beta} = \mathbf{C}^{\beta\alpha}$. Weiterhin wird die Interaktion der Konstituierenden der ionischen Phase mit sich selber vernachlässigt, d. h. $\mathbf{C}^{+-} = \mathbf{0}$. Die hier geführte Bestimmung der verbleibenden Materialtensoren folgt den Ausführungen von [Aca09] und stellt keine vollständige Betrachtung dar. Vielmehr wird die Eignung der gewählten Ansätze anhand der später erzielten Ergebnisse gerechtfertigt.

Zur Beschreibung der Durchströmung der Fluidphase wird die Impulsinteraktion zwischen Fluidphase und Festkörperphase formuliert, wobei dem Tensor $\mathbf{C}^{\text{FS}}$ die Bedeutung eines inversen Permeabilitätstensors zugewiesen werden kann. Dem Superpositionsprinzip folgend wird die Extraimpulsproduktion der Fluidphase entsprechend der in der Literatur üblichen Ansätze, vgl. [Whi86, Die00], bestimmt. Den Ausführungen in [Mar07] folgend gilt unter Berücksichtigung der Gleichung (3.84)

$$\begin{aligned}\hat{p}_E^{\text{F}} &= \sum_{\beta} \hat{p}_E^{\beta} \\ &= -\pi^{\text{osm}} \vec{\nabla} \varphi^{\text{F}} + \mathbf{C}^{\text{FS}} \cdot \vec{w}^{\text{F}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{C}^{\text{FS}} = (\varphi^{\text{F}})^2 \frac{\gamma^{\text{FR}}}{k^{\text{F}}} \mathbf{I},\end{aligned}\quad (3.85)$$

wobei γ^{FR} die effektive Fluideichte und k^{F} der DARCY-Koeffizient ist.

Die verbleibende Interaktion der Konstituierenden $\mathcal{V}^\gamma$ wird relativ zur Bewegung der Fluidphase beschrieben. Somit ist

$$\hat{p}_E^\gamma = -\pi^{\gamma, \text{osm}} \vec{\nabla} \varphi^F + \mathbf{C}^{\gamma F} \cdot (\vec{v}^\gamma - \vec{v}^F) \quad \text{mit} \quad \mathbf{C}^{\gamma F} = (\varphi^F)^2 \frac{\varrho^{\gamma F} R_s^\gamma \theta}{D^\gamma} \mathbf{I}, \quad (3.86)$$

wobei die Bestimmung des Diffusionstensors $\mathbf{C}^{\gamma F}$ nach [Aca09] erfolgt und D^γ der Diffusivität von $\mathcal{V}^\gamma$ im Lösungsmittel entspricht. Die Bestimmung der Impulsproduktionsdichte kann nun unter Berücksichtigung des Konzepts der Extraspannungen erfolgen. Einsetzen der Gleichung (3.86) in Gleichung (3.39e) liefert

$$\begin{aligned} \hat{p}^\gamma &= -\hat{p}_E^\gamma + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^\gamma + \psi_e \vec{\nabla} \varrho_e^\gamma \\ &= \pi^{\gamma, \text{osm}} \vec{\nabla} \varphi^F + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^\gamma + \psi_e \vec{\nabla} \varrho_e^\gamma - \mathbf{C}^{\gamma F} \cdot \vec{d}^\gamma. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Analoges Vorgehen führt unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.39d) auf die Impulsproduktion der Fluidphase $\mathcal{V}^F$

$$\begin{aligned} \hat{p}^F &= \sum_{\beta} \hat{p}^\beta \\ &= \pi^{\text{osm}} \vec{\nabla} \varphi^F + \pi^{\text{hyd}} \vec{\nabla} \varphi^F + \psi_e \vec{\nabla} \varrho_e^I - \mathbf{C}^{FS} \cdot \vec{w}^F. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Spannungstensor der Festkörperphase

Analog zum Vorgehen zur Bestimmung des Spannungstensors der fluiden Konstituierenden $\mathcal{V}^F$ folgt die Ermittlung des Spannungstensors der Festkörperphase. Aus der Betrachtung der CDU ist in Gleichung (3.59) ein Ausdruck zur Bestimmung des Extraspannungstensors der Festkörperphase ermittelt worden. Werden die in den Gleichungen (3.47) und (3.48) definierten freien Energiedichten und der in Gleichung (3.81) gefundene Zusammenhang zur Bestimmung des osmotischen Drucks in Gleichung (3.59) eingesetzt, so ist

$$\mathbf{T}_E^S = \varrho^S \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T - \varphi^S \pi^{\text{osm}} \mathbf{I}. \quad (3.89)$$

Die Bestimmung des Extraspannungstensors der Festkörperphase ermöglicht nun, durch das Anwenden des Konzepts der Extraspannungen, die

Bestimmung des Spannungstensors der Festkörperphase. Das Einsetzen der Gleichung (3.89) in die Gleichung (3.39a) führt auf

$$\mathbf{T}^S = \varrho^S \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T - \pi \varphi^S \mathbf{I} - \psi_e \varrho_e^{\text{fc}} \mathbf{I} . \quad (3.90)$$

3.3 Formulierung der Feldgleichungen

In den vorherigen Abschnitten sind die Bilanzgleichungen hergeleitet und konstitutive Annahmen getroffen worden. Diese sollen nun zusammengefasst werden, um die Feldgleichungen aufzustellen.

3.3.1 Ionische Phase

Die in Abschnitt 3.1.3 bearbeitete Impulsbilanz (3.19) soll für die Konstituierenden der ionischen Phase aufgestellt werden. Dazu wird der in Gleichung (3.80) formulierte Spannungstensor von $\mathcal{V}^\gamma$ und die in Gleichung (3.87) formulierte Impulsproduktionsdichte eingesetzt. Nach einer Umformung unter Berücksichtigung der Produktregel ist

$$\vec{0} = \varrho^\gamma \vec{g} - \varphi^F \vec{\nabla} \pi^{\gamma, \text{osm}} - \varphi^\gamma \vec{\nabla} \pi^{\text{hyd}} - \varrho_e^\gamma \vec{\nabla} \psi_e - \mathbf{C}^{\gamma F} \cdot \vec{d}^\gamma . \quad (3.91)$$

Wird die Diffusionsgeschwindigkeit $\vec{d}^\gamma$ durch die Differenz der Sickergeschwindigkeiten

$$\vec{d}^\gamma = \vec{w}^\gamma - \vec{w}^F \quad (3.92)$$

ausgedrückt und der in Gleichung (3.86) definierte Materialtensor eingesetzt, so kann

$$\varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{w}^\gamma = - \frac{D^\gamma}{R_s^\gamma \theta} \left(\vec{\nabla} \pi^{\gamma, \text{osm}} + \varrho_e^{\gamma F} \vec{\nabla} \psi_e - \varrho^{\gamma F} \vec{g} \right) + \varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{w}^F \quad (3.93)$$

gefunden werden, wobei vereinfachend ein vernachlässigbar kleiner Volumenanteil $\frac{\varphi^\gamma}{\varphi^F} \rightarrow 0$ angenommen wird. Mit der in der Gleichung (3.93)

gewonnenen Flussdefinition der Ionen $\mathcal{V}^\gamma$ kann die Massenbilanz der ionischen Konstituierenden aufgestellt werden. Anlehnend an die Vorgehensweise in [Aca09] ist unter Berücksichtigung der Sättigungsbedingung eine Umformung

$$\varphi^F \varrho^{\text{S}\gamma\text{F}} + \varrho^{\gamma\text{F}} \vec{\nabla} \cdot \vec{w}^{\text{S}} = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^F \varrho^{\gamma\text{F}} \vec{w}^\gamma) \quad (3.94)$$

in eine Teilchenbilanz für die Konstituierenden der ionischen Phase möglich. Die ausführliche Umformung kann dem Anhang A.2 entnommen werden. Zusammen mit der Flussdefinition (3.93) bildet die Gleichung (3.94) eine modifizierte NERNST-PLANCK-Gleichung.

3.3.2 Fluide Phase

Der in der Gleichung (3.93) noch unbestimmte konvektive Anteil soll in diesem Abschnitt bestimmt werden, um der Formulierung eines geschlossenen Gleichungssystems einen Schritt näher zu kommen. Ausgehend von der in Abschnitt 3.1.3 bearbeiteten Impulsbilanz (3.19) wird der in der Gleichung (3.82) formulierte Spannungstensor von $\mathcal{V}^{\text{F}}$ und der in der Gleichung (3.88) formulierte Vektor der Impulsproduktionsdichte eingesetzt. Das Vorgehen liefert den Ausdruck

$$\vec{0} = \varrho^{\text{F}} \vec{g} - \varphi^{\text{F}} \vec{\nabla} \pi^{\text{osm}} - \varphi^{\text{F}} \vec{\nabla} \pi^{\text{hyd}} - \varrho_{\text{e}}^{\text{I}} \vec{\nabla} \psi_{\text{e}} - \mathbf{C}^{\text{FS}} \cdot \vec{w}^{\text{F}}, \quad (3.95)$$

der unter Berücksichtigung des Materialtensors (3.85) umgeformt werden kann und der Term

$$\varphi^{\text{F}} \vec{w}^{\text{F}} = -\frac{k^{\text{F}}}{\gamma^{\text{FR}}} \left(\vec{\nabla} \pi^{\text{osm}} + \vec{\nabla} \pi^{\text{hyd}} + \varrho_{\text{e}}^{\text{IF}} \vec{\nabla} \psi_{\text{e}} - \varrho^{\text{FF}} \vec{g} \right) \quad (3.96)$$

zur Bestimmung des konvektiven Anteils der Gleichung (3.93) gefunden wird. Nach der Betrachtung der Massenbilanz der Fluidphase

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{w}^{\text{S}} = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^{\text{F}} \vec{w}^{\text{F}}) \quad (3.97)$$

ist offensichtlich, dass die Gleichung (3.96) gerade der zugehörigen Flussdefinition entspricht.

3.3.3 Festkörperphase und Mischung

Die in eine Volumenbilanz umgeformte Massenbilanz kann analytisch integriert werden. Unter Berücksichtigung der materiellen Inkompressibilität kann aus dem Verschiebungsfeld mittels

$$\varphi^S = \frac{1}{J^S} \varphi^{S,0} \quad (3.98)$$

auf die Volumenanteile der Festkörper- und Fluidphase geschlossen werden. Die Herleitung der Gleichung (3.98) ist in Anhang A.3 gezeigt. Für die an die Polymermatrix gebundenen Ladungsträger gilt analoges Verhalten. Die Massenbilanz für $\mathcal{V}^{\text{fc}}$ kann in Abhängigkeit des Verschiebungsfeldes der Festkörpermatrix aufgestellt werden. Analog zu Gleichung (3.98) gilt

$$\varrho^{\text{fc}} = \frac{1}{J^S} \varrho^{\text{fc},0}, \quad (3.99)$$

wobei die Größen $\varphi^{S,0}$ und $\varrho^{\text{fc},0}$ den Phasenanteil der Festkörperphase und die Dichte der gebundenen Ladungsträger zum Anfangszeitpunkt $t = t_0$ darstellen.

Die Impulsbilanz für die gesamte Mischung folgt aus der Superposition der einzelnen Konstituierenden, vgl. Gleichung (2.68). Nach Anwenden der in der Gleichung (3.19) vereinfachten Impulsbilanz der Konstituierenden und Berücksichtigen der Gleichung (2.72b) folgt

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{T} + \varrho \vec{g} = \vec{0}, \quad (3.100)$$

wobei sich der Spannungstensor wie folgt zusammensetzt:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^S + \mathbf{T}^F. \quad (3.101)$$

Für die weitere Zusammenfassung soll der aus der freien Energiedichte der Festkörperphase gewonnene Beitrag des Extraspannungstensors als mechanischer Spannungstensor $\mathbf{T}^{S,\text{mech}}$ aufgefasst werden, sodass

$$\mathbf{T}^{S,\text{mech}} = \varrho^S \frac{\partial \psi^S}{\partial \mathbf{F}^S} \cdot (\mathbf{F}^S)^T \quad (3.102)$$

gilt und für die in Gleichung (3.90) und Gleichung (3.82) gefundenen Zusammenhänge somit

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I} - \psi_e \left(\sum_{\gamma} \varrho_e^{\gamma} + \varrho_e^{\text{fc}} \right) \mathbf{I} \quad (3.103)$$

folgt. Es sei angemerkt, dass in der numerischen Umsetzung der Beitrag der elektrischen Ladungsträger aufgrund der hinreichenden Erfüllung der Elektroneutralität vernachlässigt wird, d. h.

$$\sum_{\gamma} \varrho_e^{\gamma} + \varrho_e^{\text{fc}} \approx 0. \quad (3.104)$$

Damit kann die Gleichung (3.100) in der Form

$$\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I}) + \varrho \vec{g} = \vec{0} \quad (3.105)$$

formuliert werden. Das zugehörige Stoffgesetz ist in der Gleichung (3.102) gegeben.

3.4 Zusammenfassung des Kapitels

Zunächst erfolgt in diesem Kapitel die Festlegung der berücksichtigten Konstituierenden und deren Zuordnung zu der Festkörperphase und der fluiden Phase. Von der Definition der Mischung beginnend, erfolgt eine Umformung der in Kapitel 2 hergeleiteten thermomechanischen Bilanzgleichungen vor dem Hintergrund, das kinetische Verhalten der Mischung in Abhängigkeit der fluiden Phase, der ionischen Konstituierenden und der gesamten Mischung geeignet zu beschreiben. Um zu einem geschlossenen Gleichungssystem zu gelangen, werden anschließend die konstitutiven Beziehungen unter der Berücksichtigung der thermodynamischen Zulässigkeit hergeleitet. Dieses Vorgehen führt auf ein System partieller Differentialgleichungen, welches getrennt für die Mischung, die fluide Phase, die beweglichen ionischen Konstituierenden und das elektrische Feld angegeben wurde. Die zur Lösung dieses Gleichungssystems notwendige Definition von Anfangs-, Rand- und Übergangsbedingungen wird, ebenso wie Überlegungen zur numerischen Umsetzung, Gegenstand des nächsten Kapitels sein.

4 Numerische Lösung

Ausgehend von den in Kapitel 3 formulierten Feldgleichungen wird in diesem Kapitel die numerische Umsetzung mittels der Methode der finiten Elemente näher betrachtet. Dabei werden zunächst die Feldgleichungen in Abhängigkeit der Primärvariablen formuliert. Anschließend erfolgt über die Einführung der Methode der gewichteten Residuen die Formulierung der schwachen Form des Feldproblems. An dieser Form werden die wesentlichen und natürlichen Randbedingungen herausgearbeitet. Es wird gezeigt, dass die Formulierung der Randbedingungen in Abhängigkeit der Lösungsgrößen des Feldproblems erfolgt und somit mit einer geeigneten numerischen Lösungsstrategie implementiert werden muss. Abschließend erfolgt die Formulierung des numerisch zu lösenden Anfangsrandwertproblems. Das mit der Finite Elemente Methode zur Raumdiskretisierung und dem impliziten EULER-Verfahren zur Zeitintegration aufgestellte algebraische Gleichungssystem wird auf einem, schematisch in Abbildung 4.1 dargestellten, Gebiet gelöst.

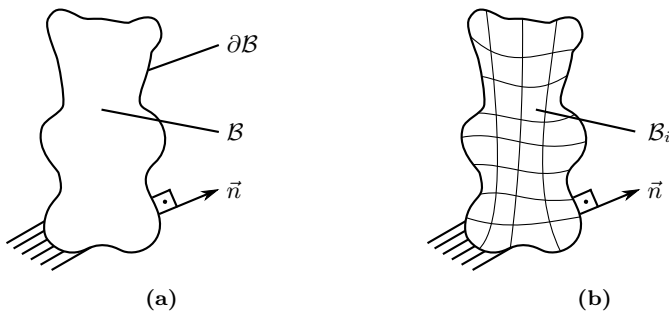


Abbildung 4.1: (a) Gesamtgebiet B mit dem Gebietsrand ∂B und dem senkrecht orientierten Normaleneinheitsvektor $\vec{n}$. In (b) ist das in diskrete Teilgebiete B_i eingeteilte Gebiet dargestellt

Aufgrund des gewählten numerischen Verfahrens bietet sich die Einteilung und Lösung des Gleichungssystems in diskrete Teilgebiete $\mathcal{B}_i$ an.

4.1 Feldbeschreibung

Die weitere Betrachtung der Feldgleichungen erfolgt in Abhängigkeit der gewählten Primärvariablen. Ausgehend von den in Abschnitt 3.2.1 bestimmten unabhängigen Variablen (3.42) zur Formulierung der Stoffgesetze werden nun die daraus folgenden Feldgleichungen betrachtet, um die numerische Umsetzung vorzubereiten.

Ausgehend von dem in Gleichung (3.98) formulierten Zusammenhang kann aus dem Verschiebungsfeld der Festkörperphase $\vec{u}^S$ auf den Volumenanteil der Festkörper- und, unter Berücksichtigung der Sättigungsbedingung, Fluidphase geschlossen werden. Die Impulsbilanz der Mischung, Gleichung (3.105), kann zur Bestimmung des Verschiebungsfeldes $\vec{u}^S$ aufgrund der Flächenlasten $\pi^{\text{osm}} + \pi^{\text{hyd}}$ herangezogen werden. Die Volumenbilanz der Fluidphase (3.97) führt, unter Berücksichtigung der modifizierten Darcy-Gleichung (3.96), auf eine Bestimmungsgleichung für den hydraulischen Druck π^{hyd} . Die unbekannten Partialdichten ρ^I der ionischen Phase werden unter Berücksichtigung der Teilchenbilanz (3.94) und der erweiterten NERNST-PLANCK-Gleichung (3.93) bestimmt. Abschließend erfolgt über die Einarbeitung der POISSON-Gleichung (3.14) die Bestimmung des elektrischen Potentials ψ_e .

Die Wahl der Primärvariablen zur numerische Umsetzung berücksichtigt die numerische Stabilität und die Wahl der Anfangs- und Randbedingungen. Ein Vergleich unterschiedlicher Kombinationen von Primärvariablen ist unter anderem in [Aca09] zu finden. Es erweist sich als geeignet, die folgende Menge an Primärvariablen

$$\mathcal{X}^{\text{prim}} = \mathcal{X}_i^{\text{prim}} = \{\vec{u}^S, \pi, c_m^\gamma, \psi_e\} \quad (4.1)$$

zu wählen. Dabei wird die Partialdichte der ionischen Konstituierenden durch die molare Konzentration c_m^γ ersetzt. Unter der Annahme einer konstanten

molaren Masse M_m^γ ist die molare Konzentration über die Stoffmenge $n_m^\gamma = \frac{m^\gamma}{M_m^\gamma}$ im Fluidvolumen definiert. Somit folgt in Analogie zu Gleichung (2.21)

$$\begin{aligned} c_m^\gamma &= \frac{dn_m^\gamma}{dv^F} \\ &= \frac{\varrho^{\gamma F}}{M_m^\gamma} . \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die Berechnung der elektrischen Raumladungsdichte ϱ_e^γ kann über die Dichte der ionischen Konstituierenden $\mathcal{V}^\gamma$, deren Valenz z^γ und der FARADAY-Konstanten berechnet werden. Somit ist

$$\begin{aligned} \varrho_e^\gamma &= F z^\gamma \frac{dn_m^\gamma}{dv} \\ &= F z^\gamma \varphi^F c_m^\gamma . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Der hydraulische Druck wird als Beitrag im Druck π berücksichtigt. Eine Zusammenfassung der Feldgleichungen in Abhängigkeit der Primärvariablen ist in Box 4.1 gegeben.

4.2 Gleichgewichtsbetrachtungen zur Bestimmung der Anfangs- und Randbedingungen

Elektroaktive Polymergele befinden sich üblicherweise in einer feuchten oder wässrigen Umgebung. Befindet sich dieses Material an der Luft, treten Austrocknungsprozesse ein, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sein sollen. Die weiteren Betrachtungen gehen somit von elektroaktiven Polymergelen, umgeben von einer wässrigen Lösung, aus. Konsequenterweise definieren sich die Gleichgewichtszustände des Materials über die Umgebungsbedingungen, d. h. die chemische Zusammensetzung der umgebenden Lösung und den hydrostatischen Fluiddruck der umgebenden Lösung. Wird ein äußeres elektrisches Feld angelegt, so führt dies aufgrund der im Polymergel vorhandenen gebundenen Ladungsträger und den somit auftretenden hohen Gradienten der Raumladungsdichte an der Materialgrenze zu einer Differenz des elektrischen Potentials zwischen Polymergel und umgebender Lösung,

Mischung	Bilanzgleichung	$\vec{\nabla} \cdot (\mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I}) + \varrho \vec{g} = \vec{0}$
	Stoffgesetz	$\mathbf{T}^{\text{S,mech}} = \varrho^{\text{S}} \frac{\partial \psi^{\text{S}}}{\partial \mathbf{F}^{\text{S}}} \cdot (\mathbf{F}^{\text{S}})^{\text{T}}$
Strömungsfeld	Bilanzgleichung	$\vec{\nabla} \cdot \overset{!}{\vec{u}}^{\text{S}} = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^{\text{F}} \vec{w}^{\text{F}})$
	Flussdefinition	$\varphi^{\text{F}} \vec{w}^{\text{F}} = -\frac{k^{\text{F}}}{\gamma^{\text{FR}}} \left(\vec{\nabla} \pi + F \sum_{\gamma} z^{\gamma} c_{\text{m}}^{\gamma} \vec{\nabla} \psi_{\text{e}} - \varrho^{\text{FR}} \vec{g} \right)$
Konzentrationsfeld	Bilanzgleichung	$\varphi^{\text{F}} (c_{\text{m}}^{\gamma})^{\text{S}} + c_{\text{m}}^{\gamma} \vec{\nabla} \cdot \overset{!}{\vec{u}}^{\text{S}} = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^{\text{F}} c_{\text{m}}^{\gamma} \vec{w}^{\gamma})$
	Flussdefinition	$\varphi^{\text{F}} c_{\text{m}}^{\gamma} \vec{w}^{\gamma} = -D^{\gamma} \left(\vec{\nabla} c_{\text{m}}^{\gamma} + \frac{F z^{\gamma} c_{\text{m}}^{\gamma}}{R\theta} \vec{\nabla} \psi_{\text{e}} - \frac{c_{\text{m}}^{\gamma} M_{\text{m}}^{\gamma}}{R\theta} \vec{g} \right) + \varphi^{\text{F}} c_{\text{m}}^{\gamma} \vec{w}^{\text{F}}$
Elektrisches Feld	Feldgleichung	$\vec{\nabla}^2 \psi_{\text{e}} = -\frac{F \varphi^{\text{F}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{r}}} \left(\sum_{\gamma} z^{\gamma} c_{\text{m}}^{\gamma} + z^{\text{fc}} \frac{f_{\text{c}}}{c_{\text{m}}} \right)$

Box 4.1: Feldgleichungen und Stoffgesetze des vollständig gekoppelten chemo-elektromechanischen Systems partieller Differentialgleichungen

siehe [WKG04]. Der Vollständigkeit halber seien auch die Umgebungsbedingungen des mechanischen Feldes erwähnt, die zu Einschränkungen des Verformungsfeldes führen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die numerische Betrachtung auf das Polymergel beschränkt. Somit entfällt die numerische Beschreibung des umgebenden Lösungsgebietes, d. h. es wird weder nach einem Strömungsfeld, noch nach einem chemoelektrischen Feld im Lösungsgebiet gelöst. Als Konsequenz kann die elektrochemische Doppelschicht an der Materialgrenze des Polymergels nicht aufgelöst werden. Mittels der hier gewählten Lösungsstrategie werden die Umgebungsbedingungen in der Lösung über Randbedingungen vorgegeben. Ein Vorteil dieses Vorgehens ist, dass die notwendige Diskretisierung am Gebietsrand des Polymergels gröber gewählt werden kann.

Elektroaktive Polymergele in einem Lösungsbad können als osmotisches System betrachtet werden. Somit kann als Gleichgewichtsforderung die Gleichheit des chemischen Potentials und eine entfallende elektrische Raumladungsdichte gefordert werden. Somit gilt in der nahen Umgebung des Polymerrands

$$\sum_{\beta} \mu^{\beta} = \sum_{\beta} \bar{\mu}^{\beta} \quad \text{und} \quad (4.4a)$$

$$\sum_{\gamma} \varrho_e^{\gamma} + \varrho_e^{\text{fc}} = \sum_{\gamma} \bar{\varrho}_e^{\gamma} = 0, \quad (4.4b)$$

wobei die Primärvariablen des umgebenden Lösungsgebiets mit einem Querstrich gekennzeichnet sind. Das Einsetzen dieser Forderungen in die Feldgleichungen liefert die osmotische Druckdifferenz $\Delta\pi^{\text{osm}}$ und die Differenz des

elektrischen Potentials $\Delta\psi_e$. Eine Auswertung von Gleichungen (4.4) unter Berücksichtigung von Gleichungen (3.51) und (3.81) führt auf

$$\begin{aligned}\Delta\pi^{\text{osm}} &= \pi^{\text{osm}} - \bar{\pi}^{\text{osm}} \\ &= R_s\theta \sum_{\gamma} (\varrho^{\gamma\text{F}} - \bar{\varrho}^{\gamma\text{F}}) \\ &= R\theta \sum_{\gamma} (c_m^{\gamma} - \bar{c}_m^{\gamma}) ,\end{aligned}\tag{4.5a}$$

$$\begin{aligned}\Delta\psi_e &= \psi_e - \bar{\psi}_e \\ &= \frac{R\theta}{z^{\gamma}F} \ln \left(\frac{\bar{c}_m^{\gamma}}{c_m^{\gamma}} \right) \quad \text{und}\end{aligned}\tag{4.5b}$$

$$c_m^{\gamma} = -\frac{z^{\text{fc}}c_m^{\text{fc}}}{2z^{\gamma}} + \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{z^{\text{fc}}c_m^{\text{fc}}}{z^{\gamma}}\right)^2 - 4\bar{c}_m^+c_m^+ \frac{z^+z^-}{(z^{\gamma})^2}} .\tag{4.5c}$$

Die osmotische Druckdifferenz zwischen dem elektroaktiven Polymergel und der umgebenden Lösung ist eine typische Eigenschaft von ionisch geladenen permeablen Materialien wie elektroaktiven Polymergelen oder Knorpelgewebe. Die gefundenen Gleichgewichtsbedingungen des chemischen und elektrischen Feldes (4.4) und (4.5) führen somit auf eine Vorspannung der Polymermatrix, d. h. ein Zustand außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Unter Berücksichtigung des mechanischen Feldes ist der Gleichgewichtszustand von elektroaktiven Polymergelen somit in einer deformierten Konfiguration zu finden. Aufgrund der Verzerrungsabhängigkeit der in den Gleichungen (4.4) und (4.5) auftretenden Größen ist der tatsächliche Gleichgewichtszustand über die Berücksichtigung des Verformungsverhaltens der Festkörperphase $\mathcal{V}^{\text{S}}$ zu bestimmen. Im Allgemeinen führt diese Eigenschaft aufgrund des Charakters der Differentialgleichungen auf einen iterativen Prozess.

4.3 Einschränkung für infinitesimale Verzerrungen

Der in dieser Arbeit ausgeführten numerischen Untersuchung des Quellverhaltens elektroaktiver Polymergele liegt die Annahme infinitesimaler Verzerrungen zugrunde. Demzufolge ist

$$\mathcal{B} \approx \mathcal{B}^0 \quad (4.6)$$

und die Unterscheidung zwischen Referenzzustand und deformierter Geometrie muss nicht strikt erfolgen. Für die in den Gleichungen (2.12) und (2.25) eingeführten Nabla-Operatoren gilt somit

$$\vec{\nabla} \approx \vec{\nabla}_r . \quad (4.7)$$

Aufgrund der Annahme infinitesimaler Verzerrungen ist $|\vec{\nabla} \vec{u}^\alpha| \ll 1$. Somit ist der quadratische Beitrag der GREEN- und EULER-ALMANZI-Verzerrungstensoren vernachlässigbar

$$(\vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha)^T \cdot \vec{\nabla}_r^\alpha \vec{u}^\alpha \approx (\vec{\nabla} \vec{u}^\alpha)^T \cdot \vec{\nabla} \vec{u}^\alpha = \mathbf{0} , \quad (4.8)$$

woraus

$$\mathbf{G}^\alpha \approx \mathbf{A}^\alpha \quad (4.9)$$

folgt. Das linearisierte Deformationsmaß lautet somit

$$\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha = \frac{1}{2} \left((\vec{\nabla} \vec{u}^\alpha)^T + \vec{\nabla} \vec{u}^\alpha \right) . \quad (4.10)$$

Für die Determinante des Deformationsgradienten und dessen Inverse folgt nach der Linearisierung

$$\begin{aligned} \frac{dv^\alpha}{dv^{\alpha,0}} &= J^\alpha \\ &\approx 1 + \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha) \quad \text{und} \end{aligned} \quad (4.11a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dv^{\alpha,0}}{dv^\alpha} &= (J^\alpha)^{-1} \\ &\approx 1 - \text{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^\alpha) . \end{aligned} \quad (4.11b)$$

Werden die vereinfachenden kinematischen Annahmen auch zur Bestimmung des in Gleichung (3.102) definierten mechanischen Spannungstensors genutzt, so führt dies auf den linearisierten Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}^S$. Eine Substitution der Ableitung nach dem Deformationsgradienten durch den linearen Verzerrungstensor $\boldsymbol{\varepsilon}^S$ und eine Berücksichtigung der Zusammenhänge (4.11) führt für Gleichung (3.102) auf

$$\boldsymbol{T}^{S,\text{mech}} \approx \boldsymbol{\sigma}^S = 4C\boldsymbol{\varepsilon}^S + 2D \operatorname{tr}(\boldsymbol{\varepsilon}^S) \boldsymbol{I} . \quad (4.12)$$

Die linearisierte Form des hyperelastischen Materialverhaltens entspricht dem HOOKEschen Gesetz. Dabei entsprechen die Materialkonstanten $\lambda = 2D$ und $\mu = 2C$ der ersten und zweiten LAMÉschen Konstante λ und μ . Eine Umrechnung auf die in dieser Arbeit genutzten elastischen Materialparameter E -Modul und Querkontraktion ν liefert

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} \quad \text{und} \quad (4.13a)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} . \quad (4.13b)$$

4.4 Näherungsweise Lösung der Anfangsrandwertaufgabe

Basierend auf kontinuumsmechanischen Prinzipien ist in den Kapiteln 2 und 3 ein mathematisches Modell zur Beschreibung des Quellverhaltens polyelektrolytischer Gele hergeleitet worden. Unter bestimmten Annahmen zum kinematischen Verformungsverhalten, zum Materialverhalten und unter Anwendung von allgemeingültigen Bilanzgleichungen ist ein System von Differentialgleichungen entwickelt worden. Die Gleichungen des Feldproblems sind zusammenfassend in Box 4.1 aufgeführt. Zur Lösung des Systems von Differentialgleichungen sind vielfältige Ansätze denkbar. So existieren für Problemstellungen mit ausgewählten Randbedingungen analytische Lösungsansätze. Um eine verallgemeinerte Lösung des in Box 4.1 aufgeführten Gleichungssystems zu erhalten, wird in dieser Arbeit ein numerischer Ansatz zur näherungsweisen Lösung gewählt.

4.4.1 Einführung in die Finite Elemente Methode

Die numerische Lösung auf Basis der Methode der finiten Elemente überführt das System von Differentialgleichungen in eine algebraische Form. Der Zugang zur Methode der verschiebungsbasierten finiten Elemente ist auf mehreren Wegen möglich. So ist z. B. über die Berechnung eines Gesamtpotentials – verbunden mit der Forderung einer stationären Lösung in den Zustandsgrößen – eine Variationsformulierung möglich. In dieser Arbeit soll bei der Herleitung des zu lösenden algebraischen Gleichungssystems zunächst von der Methode der gewichteten Residuen ausgegangen werden. Nach dem Anwenden des GALERKIN-Verfahrens und einer partiellen Differentiation wird die algebraisierte Form gefunden, an der die sogenannten wesentlichen und natürlichen Randbedingungen diskutiert werden. Es sei angemerkt, dass im Rahmen dieser Arbeit die Finite Elemente Methode zur Diskretisierung der Freiwerte des Systems im Raum, jedoch aber nicht in der Zeit, angewendet wird.

Das System partieller Differentialgleichungen (PDGLn) soll als Operatorgleichung

$$\mathcal{T}_{2m}(f(\vec{x})) = 0 \quad (4.14)$$

mit der höchsten Ableitungsordnung $2m$ aufgefasst werden. Die zugehörigen Randbedingungen sind von 0-ter bis $(2m - 1)$ -ter Ordnung. Zur näherungsweisen Lösung der gesuchten Funktion $f(\vec{x})$ wird die Substitution

$$f(\vec{x}) = \sum_i \alpha_i \mu_i(\vec{x}) \quad (4.15)$$

eingeführt, wobei die Bestimmung der Koeffizienten α_i bei noch festzulegenden Ansatzfunktionen $\mu_i(\vec{x})$ verbleibt. Für den Fall, dass der Ansatz (4.15) die Operatorgleichung (4.14) nicht exakt erfüllt, wird die Methode der gewichteten Residuen zur Bestimmung der α_i eingeführt. Unter Berücksichtigung von Wichtungs- oder Basisfunktionen $\nu_i(\vec{x})$ folgt

$$\int_{\mathcal{B}} \nu_j(\vec{x}) \mathcal{T}_{2m} \left(\sum_i \alpha_i \mu_i(\vec{x}) \right) dv = 0, \quad (4.16)$$

wobei i, j Indizes entsprechend der Anzahl der zu bestimmenden Koeffizienten α_i sind. Beim GALERKIN-Verfahren werden die Wichtungsfunktionen entsprechend der Ansatzfunktionen gewählt, sodass

$$\nu_i(\vec{x}) = \nu_i \mu_i(\vec{x}) \quad (4.17)$$

mit unbestimmten Wichtungskoeffizienten ν_i gilt. Das in der Gleichung (4.16) in Verbindung mit der Gleichung (4.17) formulierte Gleichungssystem wird in der Literatur häufig als starke Form bezeichnet [Bat96], da die Ansatzfunktion $f(\vec{x})$ der Gleichung (4.15) jegliche Randbedingungen von 0-ter bis $(2m-1)$ -ter Ordnung erfüllen muss. Wird durch m -fache Anwendung der partiellen Integration der Differentialoperator auf die Wichtungsfunktion überschoben, kann die sogenannte schwache Form hergeleitet werden. Die Bezeichnung rührt aus den gesunkenen Anforderungen an die Ansatzfunktion, welche nur noch die Randbedingungen von 0-ter bis $m-1$ -ter Ordnung erfüllen muss. Das beschriebene Vorgehen führt für $m=1$ am Beispiel von Gleichung (4.16) auf

$$\begin{aligned} 0 &= \int_{\mathcal{B}} \nu_j(\vec{x}) \mathcal{T}_2(\vec{x}) dv \\ &= \int_{\mathcal{B}} \nu_j(\vec{x}) \mathcal{T}_1^*(\vec{x}) dv - \int_{\mathcal{B}} \vec{\nabla} \nu_j(\vec{x}) \cdot \vec{\mathcal{D}}_1^*(\vec{x}) dv + \int_{{}^t\partial\mathcal{B}} \nu_j(\vec{x}) \vec{\mathcal{D}}_1^*(\vec{x}) \cdot \vec{n} da, \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \vec{\mathcal{D}}_1^*(\vec{x}) \cdot \vec{n} - \bar{t}(\vec{x}) &= 0 \quad \text{auf } {}^t\partial\mathcal{B}, \\ f(\vec{x}) - \bar{f}(\vec{x}) &= 0 \quad \text{auf } {}^f\partial\mathcal{B}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Hierbei muss beachtet werden, dass die aufgeführten Terme aus der Zerlegung

$$\mathcal{T}_2(\vec{x}) = \mathcal{T}_1^*(\vec{x}) + \mathcal{T}_2^*(\vec{x}) \quad \text{und} \quad (4.20a)$$

$$\mathcal{T}_2^*(\vec{x}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{D}}_1^*(\vec{x}) \quad (4.20b)$$

resultieren. Die zuvor erwähnten Randbedingungen sind dabei aufgeteilt in Randbedingungen erster Ordnung auf dem Gebietsrand ${}^t\partial\mathcal{B}$ und Randbedingungen 0-ter Ordnung auf dem Rand ${}^f\partial\mathcal{B}$, wobei für den Gesamttrand

$$\partial\mathcal{B} = {}^t\partial\mathcal{B} \cup {}^f\partial\mathcal{B} \quad (4.21)$$

gilt. Die in der Gleichung (4.19) mit $(\cdot)$ notierten Größen sind dabei die auf den Rändern vorgeschriebenen Zwänge.

Damit ist der Zugang zur Methode der finiten Elemente gelegt und es verbleibt, die Operatorgleichungen (4.18) anhand der in Box 4.1 gegebenen differentiellen Form der Feldgleichungen zu bestimmen.

Zur thematischen Einordnung des Zugangs zur Finiten Elemente Methode sei angemerkt, dass für Problemstellungen mit einem natürlichen Extremalprinzip, z. B. mechanische Probleme der Festkörpermechanik, das vorgestellte GALERKIN-Verfahren zu identischen Ergebnissen wie beispielsweise die Variationslösung eines mechanischen Gesamtpotentials führt. Für Problemstellungen ohne natürlichem Extremalprinzip, wie bei dem in dieser Arbeit betrachteten Strömungsproblem, ist die GALERKIN-Formulierung daher geeignet, die Finite Elemente Methode zur Lösung des Systems partieller Differentialgleichungen anzuwenden.

4.4.2 Einarbeitung der Randbedingungen

Nachdem in Abschnitt 4.4.1 die Finite Elemente Methode eingeführt wurde, soll nun die Einarbeitung von Randbedingungen erläutert werden. Zusammenfassend sei anzumerken, dass zur Lösung der Operatorgleichung (4.14) mit Differentialoperatoren von höchstens $2m$ -ter Ordnung, Randbedingungen von 0-ter bis höchstens $(2m - 1)$ -ter Ordnung zu formulieren sind. Nach m -fachem Überschieben des Differentialoperators auf die Wichtungsfunktion kann die schwache Form (4.18) der Operatorgleichung (4.14) gefunden werden. Die verfahrensbedingt auftretenden Terme enthalten die Randbedingungen von m -ter bis $(2m - 1)$ -ter Ordnung. In der Literatur werden diese Randbedingungen als natürliche Kraft- oder NEUMANN-Randbedingung bezeichnet. Für die weitere Diskussion soll es genügen, dass die Krafterandbedingungen implizit in der Gleichung (4.18) berücksichtigt werden und diese so – in Abhängigkeit der gewählten Ansatzfunktionen $\mu_i(x)$ näherungsweise – erfüllt werden.

Es verbleibt die Betrachtung von Randbedingungen von höchstens $(m - 1)$ -ter Ordnung. Randbedingungen dieser Art werden in der Literatur als wesentli-

che, geometrische oder DIRICHLET-Randbedingung bezeichnet und müssen von der Ansatzfunktion (4.15) exakt erfüllt werden. Die Einarbeitung geometrischer Randbedingungen muss, da diese nicht im Verfahren enthalten sind, explizit berücksichtigt werden. Da die Finite Elemente Methode die Operatorgleichung (4.14) in ein (lineares) algebraisches Gleichungssystem zur Bestimmung von Knotenfreiwerten überführt, kann die Einarbeitung beispielsweise durch Umsortieren des Gesamtgleichungssystems, d. h. einer strukturellen Modifikation des Gleichungssystems erfolgen. Dieses Vorgehen stellt sich in der praktischen Umsetzung jedoch als unhandlich dar. Daher soll eine Erweiterung der Gleichung (4.18) mit dem Ziel geometrische Randbedingungen im Rechenverfahren explizit einzuarbeiten, erfolgen.

Als Motivation soll dienen, dass die in Abschnitt 4.4.1 an Gleichung (4.14) vorgestellte GALERKIN-Methode vollständig äquivalent zur Variationsformulierung oder dem Prinzip der virtuellen Verschiebungen ist [Bat96]. Diese Formulierungen führen über die Forderung eines stationären Gesamtpotentials ebenso auf die Gleichung (4.18) unter Berücksichtigung der Gleichung (4.19). Das heißt, eine äquivalente Formulierung der Gleichung (4.18) mit der Gleichung (4.19) ist

$$\delta\Pi = \int_{\mathcal{B}} \mathcal{T}_2(f(\vec{x}))\delta f \, dv \quad (4.22)$$

$$\text{mit} \quad \delta\Pi = 0 \, ,$$

$$f(\vec{x}) - \bar{f}(\vec{x}) = 0 \quad \text{auf } {}^f\partial\mathcal{B} \, ,$$

$$\delta f(\vec{x}) = 0 \quad \text{auf } {}^t\partial\mathcal{B} \, , \quad (4.23)$$

wobei δ das Variationssymbol und Π das Gesamtpotential der betrachteten Aufgabenstellung ist. Wird die Variation einer Zustandsgröße betrachtet, so ist dies z. B. durch δf oder $\delta\Pi$ beschrieben. Durch einen Vergleich der Gleichung (4.22) mit der Gleichung (4.18) wird deutlich, dass die schwache Form der Methode der gewichteten Residuen auf die gleiche Lösung wie die Variationsformulierung führt. Somit ist es zulässig die Gleichung (4.14) als Sattelpunktproblem zu formulieren und Nebenbedingungen, d. h. die geometrischen Randbedingungen, als Straffunktion oder LAGRANGE-Funktion in das zu minimierende Funktional einzuarbeiten. Eine Kombination beider

Verfahren zur Einarbeitung von Nebenbedingungen führt auf die erweiterte LAGRANGE-Methode, die für $m = 1$

$$\delta \Pi^{\text{ges}} = \int_{\mathcal{B}} \mathcal{T}_2(f(\vec{x})) \delta f \, dv + \delta \left(\frac{\kappa}{2} g^2(\vec{x}) \right) + \delta (\lambda g(\vec{x})) \quad (4.24)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad & \delta \Pi^{\text{ges}} = 0, \\ & g(\vec{x}) = f(\vec{x}) - \bar{f}(\vec{x}) = 0 \quad \text{auf } {}^f\partial\mathcal{B}, \\ & \delta f(\vec{x}) = 0 \quad \text{auf } {}^t\partial\mathcal{B} \end{aligned} \quad (4.25)$$

formuliert werden kann. Dabei ist in Gleichung (4.24) der zweite Summand der Strafterm und der dritte Summand die LAGRANGE-Funktion von Π^{ges} . Der Strafparameter und die LAGRANGE-Multiplikatoren sind, in der genannten Reihenfolge, κ und λ . Die zur Gleichung (4.24) gehörenden Randbedingungen und die Gleichgewichtsbedingung sind in der Gleichung (4.25) gegeben.

Wird κ gleich Null gesetzt und der LAGRANGE-Multiplikator als zusätzliche Variable und damit auch mit einer beliebigen Variation betrachtet, führt die Gleichung (4.24) auf eine zusätzliche Gleichung zur Bestimmung von λ unter der Bedingung der Erfüllung der Zwangsbedingungen g . Ganz offensichtlich erhöht sich dabei die Anzahl der zu bestimmenden Unbekannten um die Anzahl der geometrischen Randbedingungen.

Die Strafparametermethode setzt $\lambda = 0$ voraus. Nach dem Anwenden des Variationsoperators auf den Strafparameterterm in Gleichung (4.24) ist erkenntlich, dass die geometrischen Randbedingungen auf ${}^f\partial\mathcal{B}$ zu äquivalenten Krastrandbedingungen überführt werden, die gerade so groß sind, dass für die Nebenbedingung $g \approx 0$ gilt. Der Betrag des Strafparameters richtet sich dabei nach der Steifigkeit des Systems und sollte diese wesentlich übersteigen, um eine hinreichend genaue – aber doch näherungsweise – Einhaltung der Randbedingungen g zu gewährleisten. Somit führt dieses Verfahren nicht zur Erhöhung der Anzahl der zu bestimmenden Unbekannten, jedoch führt die Wahl sehr großer κ zu einer schlechten Konditionierung des Gesamtgleichungssystems (4.24). Es sei darauf hingewiesen, dass für Aufgabenstellungen mit von Lösungsgrößen abhängigen Randbedingungen die Strafparametermethode zu einer Erhöhung der numerischen Stabilität führt. Dies ist insbesondere bei Aufgabenstellungen mit gekoppelten

Fluid-Struktur-Interaktionen oder akustischen Aufgabenstellungen der Fall [EA09].

Die erweiterte LAGRANGE-Methode berücksichtigt beide Terme und kombiniert die Vorteile beider Methoden. Dies ist ein iteratives Verfahren zur Bestimmung der LAGRANGE-Multiplikatoren unter Anwendung kleiner Strafparameter.

4.4.3 Schwache Form der Feldgleichungen

Zur Ermittlung der schwachen Form des Gleichungssystems, also der algebraischen Form, die für die Ansatzfunktion nur die Erfüllung der wesentlichen Randbedingung fordert, werden durch Anwendung der partiellen Integration die Differentialoperatoren zweiter Ordnung einmal auf die Wichtungsfunktion übergeschoben. Als Randterm wird die natürliche Randbedingung gewonnen. Dieses Verfahren wird im Folgenden für jede PDGL einzeln angewendet. Dabei wird für die Wichtungs- und Ansatzfunktion der jeweiligen PDGL ein eigener Ansatz zugelassen.

Die die Mischung beschreibende Feldgleichung lautet in der schwachen Form

$$\begin{aligned} - \int_{\mathcal{B}} \vec{\nabla} \bar{u}_{\nu_i}(\vec{x}) \cdot (\mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I}) \, dv + \int_{\bar{t}\partial\mathcal{B}} \bar{u}_{\nu_i}(\vec{x}) \vec{t} \, da \dots \\ + \bar{u}_{\kappa} \int_{\bar{u}\partial\mathcal{B}} \bar{u}_{\nu_i}(\vec{x}) (\bar{u}^{\text{S}} - \bar{u}^{\text{S}}) \, da = \vec{0}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

wobei die natürliche Randbedingung als

$$\vec{t} = (\mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I}) \cdot \vec{n} \quad \text{auf } \bar{t}\partial\mathcal{B} \quad (4.27)$$

definiert ist. Die wesentlichen Randbedingungen sind auf dem Rand $\bar{u}\partial\mathcal{B}$ vorgeschrieben. Somit gilt

$$\partial\mathcal{B} = \bar{u}\partial\mathcal{B} \cup \bar{t}\partial\mathcal{B}. \quad (4.28)$$

Für die fluide Phase lautet die beschreibende PDGL nach einmaligem Überführen des Differentialoperators

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{B}} \pi \nu_i(\vec{x}) \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^S dv - \int_{\mathcal{B}} \vec{\nabla} \pi \nu_i(\vec{x}) \cdot (\varphi^F \vec{w}^F) dv + \int_{j^F \partial \mathcal{B}} \pi \nu_i(\vec{x}) \bar{j}^F da \dots \\ + \pi \kappa \int_{\pi \partial \mathcal{B}} \pi \nu_i(\vec{x}) \left(\pi - \bar{\pi}^{\text{hyd}} - R\theta \sum_{\gamma} (c_m^{\gamma} - \bar{c}_m^{\gamma}) \right) da = 0. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Die natürliche Randbedingung ist definiert als

$$\bar{j}^F = (\varphi^F \vec{w}^F) \cdot \vec{n} \quad \text{auf } j^F \partial \mathcal{B}, \quad (4.30)$$

wobei auf dem Rand $j^F \partial \mathcal{B}$ die wesentlichen Randbedingungen über die Strafparametermethode eingearbeitet werden. Der Rand des gesamten Gebiets ist somit über die Mengen

$$\partial \mathcal{B} = j^F \partial \mathcal{B} \cup \pi \partial \mathcal{B} \quad (4.31)$$

festgelegt. Für die ionische Phase lautet die schwache Form der Methode der gewichteten Residuen für die beschreibende PDGL

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{B}} c_m^{\gamma} \nu_i(\vec{x}) \left(\varphi^F (c_m^{\gamma})'^S + c_m^{\gamma} \vec{\nabla} \cdot \vec{u}^S \right) dv \dots \\ - \int_{\mathcal{B}} \vec{\nabla} c_m^{\gamma} \nu_i(\vec{x}) \cdot (\varphi^F c_m^{\gamma} \vec{w}^{\gamma}) dv + \int_{j^{\gamma} \partial \mathcal{B}} c_m^{\gamma} \nu_i(\vec{x}) \bar{j}^{\gamma} da \dots \\ + c_m^{\gamma} \kappa \int_{c_m^{\gamma} \partial \mathcal{B}} c_m^{\gamma} \nu_i(\vec{x}) \left(c_m^{\gamma} - \sqrt{\left(\frac{z^{\text{fc}} c_m^{\text{fc}}}{2 z^{\gamma}} \right)^2 - \frac{z^- z^+}{(z^{\gamma})^2} (\bar{c}_m^{\gamma})^2} + \frac{z^{\text{fc}} c_m^{\text{fc}}}{2 z^{\gamma}} \right) da = 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

und der dazugehörigen natürlichen Randbedingung

$$\bar{j}^{\gamma} = (\varphi^F c_m^{\gamma} \vec{w}^{\gamma}) \cdot \vec{n} \quad \text{auf } j^{\gamma} \partial \mathcal{B}. \quad (4.33)$$

Der Rand des gesamten Gebiets ist somit in den mit natürlichen Randbedingungen belegten Rand und in den Rand mit wesentlichen Randbedingungen $c_m^{\gamma} \partial \mathcal{B}$ eingeteilt, sodass

$$\partial \mathcal{B} = j^{\gamma} \partial \mathcal{B} \cup c_m^{\gamma} \partial \mathcal{B} \quad (4.34)$$

gilt. Abschließend wird die schwache Form der Methode der gewichteten Residuen für die Feldgleichung zur Beschreibung des elektrischen Feldes aufgestellt. Nach einmaligem Überschieben des Differentialoperators auf die Wichtungsfunktion ist

$$\begin{aligned}
 & \int_{\mathcal{B}} \psi_e \nu_i(\vec{x}) \frac{F \varphi^F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\sum_{\gamma} z^{\gamma} c_m^{\gamma} + z^{\text{fc}} c_m^{\text{fc}} \right) dv \dots \\
 & - \int_{\mathcal{B}} \vec{\nabla} \psi_e \nu_i(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla} \psi_e dv + \int_{\omega_e \partial \mathcal{B}} \psi_e \nu_i(\vec{x}) \bar{\omega}_e da \dots \\
 & + \psi_e \kappa \int_{\psi_e \partial \mathcal{B}} \psi_e \nu_i(\vec{x}) \left(\psi_e - \bar{\psi}_e - \frac{R\theta}{z^{\gamma} F} \ln \left(\frac{\bar{c}_m^{\gamma}}{c_m^{\gamma}} \right) \right) da = 0 . \quad (4.35)
 \end{aligned}$$

Die natürliche Randbedingung lautet

$$\bar{\omega}_e = \vec{\nabla} \psi_e \cdot \vec{n} \quad \text{auf } \omega_e \partial \mathcal{B} . \quad (4.36)$$

Damit kann der Rand in den mit natürlichen Randbedingungen und den mit wesentlichen Randbedingungen belegten Rand

$$\partial \mathcal{B} = \omega_e \partial \mathcal{B} \cup \psi_e \partial \mathcal{B} \quad (4.37)$$

gegliedert werden.

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Funktionen $\vec{u}_{\nu_i}(\vec{x})$, $\pi_{\nu_i}(\vec{x})$, $c_m^{\gamma} \nu_i(\vec{x})$ und $\psi_e \nu_i(\vec{x})$ sind die Wichtungsfunktionen, die, in der genannten Reihenfolge, der Festkörperphase, der fluiden Phase, den beweglichen ionischen Konstituierenden und dem elektrischen Feld zugeordnet werden können.

5 Ausgewählte numerische Beispiele

Die Erörterung des aufgestellten Modells soll an drei übergeordneten Beispielen erfolgen. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 das chemoelektrische Verhalten des Modells untersucht. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen wird die vollständig gekoppelte Umsetzung des Modells für den eindimensionalen Fall in Abschnitt 5.2 analysiert. Anschließend werden die mittels eines zweidimensionalen Modells gewonnenen Ergebnisse in Abschnitt 5.3 präsentiert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse des eindimensionalen und zweidimensionalen Modells.

5.1 Chemoelektrisches Verhalten elektroaktiver Polymergele

Für die Untersuchung des chemoelektrischen Verhaltens von elektroaktiven Polymergelen werden – in Box 5.1 zusammengefasst – einschränkende Modellannahmen getroffen. Dabei wird die Festkörpermatrix als starr angenommen. Weiterhin wird kein Fluidfluss zugelassen. Die so ermittelten Feldgleichungen entsprechen dem in der Literatur bekannten POISSON-NERNST-PLANCK-Modell, vgl. [NPA⁺14, LSW⁺17], und sind in Box 5.1 zusammengefasst.

5.1.1 Modell unter Berücksichtigung des Lösungsbads

Um ein tiefgründiges Verständnis des vollständig gekoppelten Quellverhaltens zu erhalten, soll zunächst das chemoelektrische Verhalten an einem

Konzentrationsfeld	Feldgleichung	$\varphi^F (c_m^\gamma)^{FS} = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^F c_m^\gamma \vec{w}^\gamma)$
	Flussdefinition	$\varphi^F c_m^\gamma \vec{w}^\gamma = \dots$ $-D^\gamma \left(\vec{\nabla} c_m^\gamma + \frac{F z^\gamma c_m^\gamma}{R\theta} \vec{\nabla} \psi_e - \frac{c_m^\gamma M_m^\gamma}{R\theta} \vec{g} \right)$
Elektrisches Feld	Feldgleichung	$\vec{\nabla}^2 \psi_e = -\frac{F \varphi^F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\sum_\gamma z^\gamma c_m^\gamma + z^{fc} c_m^{fc} \right)$

Box 5.1: Feldgleichungen und Stoffgesetze des chemoelektrischen Modells gekoppelter partieller Differentialgleichungen

eindimensionalen Modell, siehe Abbildung 5.1, untersucht werden. In Abweichung zur in Kapitel 4 geführten Gebietsdefinition wird an dieser Stelle der Arbeit einmalig das das Polymergel umgebende Lösungsmittel in der Rechnung berücksichtigt. Die Gebietsdefinition lautet somit

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}^{\text{sol}} \cup \mathcal{B}^{\text{gel}}, \quad \mathcal{B}^{\text{sol}} \cap \mathcal{B}^{\text{gel}} = \emptyset. \quad (5.1)$$

Ziel des so definierten Modells ist es, den durch einen chemischen Stimulus im Lösungsmittel hervorgerufenen Transport beweglicher Ionen durch das Gelgebiet zu beschreiben. Diesem Sinn folgend wird für das Lösungsmittelgebiet nur der Bereich ganz in der Nähe des Gelrandes betrachtet und eine sehr kleine Länge $\ell^{\text{sol}} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ gewählt. Die Gellänge sei $\ell^{\text{gel}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Bis auf die Konzentration gebundener Ladungsträger erfolgt für beide Gebiete

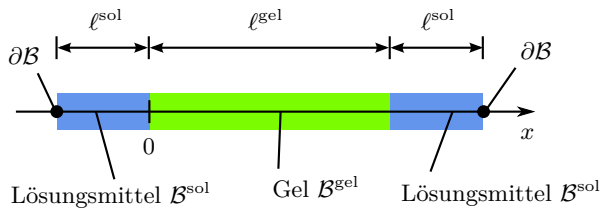


Abbildung 5.1: Eindimensionales Rechenmodell eines von Lösungsmittel umgebenen elektroaktiven Polymergels

Tabelle 5.1: Materialparameter für die numerische Simulation

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
Diffusionskonstante der Kationen	D^+	$1,33 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Valenz der Kationen	z^+	+1	—
Diffusionskonstante der Anionen	D^-	$1,33 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Valenz der Anionen	z^-	-1	—
Konzentration gebundener Ladungsträger	c_m^{fc}	50 in $\mathcal{B}^{\text{gel}}$ 0 in $\mathcal{B}^{\text{sol}}$	mol/m^3
Valenz gebundener Ladungsträger	z^{fc}	-1	—
relative elektrische Permittivität	ε_r	80	—
Temperatur	θ	293	K
Volumenanteil der Festkörperphase	φ^{S}	0,2	—
Gravitationsvektor	$\vec{g}$	$\vec{0}$	m/s^2

eine einheitliche Wahl der Materialparameter. Eine Zusammenfassung der definierten Materialparameter ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Der Anfangszustand ist durch eine gewählte Konzentration beweglicher Ladungsträger im Lösungsbad bestimmt. Ein äußerer elektrischer Stimulus wird nicht berücksichtigt. Somit ist

$$\text{für } t = t_0 : \left. \begin{array}{l} \bar{\psi}_e^0 = 0 \text{ V} \quad \text{und} \\ \bar{c}_m^{+,0} = \bar{c}_m^{-,0} = 300 \text{ mol}/\text{m}^3 \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B} \quad (5.2)$$

definiert. Die Anfangsbedingungen sind anschließend über die stationäre Lösung des in Box 5.1 zusammengefassten Feldproblems ermittelt. Der chemische Stimulus ist über die Vorgabe eines Konzentrationssprungs auf $\partial\mathcal{B}$ definiert und in Abbildung 5.2 dargestellt. Zusammengefasst lautet die

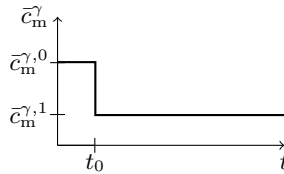

Abbildung 5.2: Randbedingung auf $\partial\mathcal{B}$: Absenken der Konzentration

Tabelle 5.2: Übersicht der physikalischen Zeit ausgewählter Zeitpunkte der eindimensionalen numerischen Simulation

	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_∞
t (s)	0	0,5	5,0	25,0	75,0	200,0	∞

chemoelektrische Randbedingung auf $\partial\mathcal{B}$

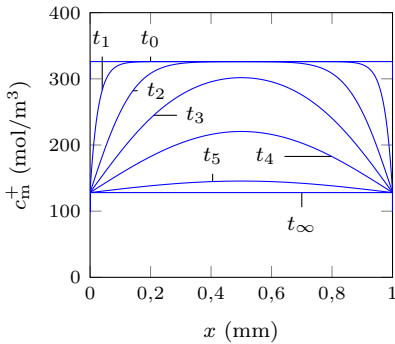
$$\text{für } t \geq t_0 : \left. \begin{array}{l} \bar{\psi}_e^1 = 0 \text{ V} \quad \text{und} \\ \bar{c}_{m,1}^+ = \bar{c}_{m,1}^- = 100 \text{ mol/m}^3 \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B} . \quad (5.3)$$

Die Absenkung der Konzentration am Außenrand des Lösungsgebiets setzt einen diffusiven und migrativen Ionentransport in Gang. Die Auswertung der Simulation erfolgt für die in Tabelle 5.2 aufgeführten Zeitpunkte. Für diese Zeitpunkte ist die Kationen- und Anionenkonzentration im Gelgebiet, d. h. für $0 \leq x \leq 1$ mm, in Abbildung 5.3 dargestellt. Man erkennt ausgehend von einer konstanten Ionenverteilung bei $t = t_0$ die Abnahme der beweglichen Ionen im Gelgebiet. Der stationäre Gleichgewichtszustand ist, wie schon der Anfangszustand, durch eine konstante Ionenverteilung gekennzeichnet. Es ist sofort erkennbar, dass die stationäre Gleichgewichtslösung durch das in der Gleichung (4.5) aufgeführte GIBBS-DONNAN-Gleichgewicht bestimmt werden kann. Eine Auswertung mit den in Tabelle 5.1 aufgeführten Materialparametern, den Anfangsbedingungen (5.2) und den Randbedingungen (5.3) führt für $t = t_0$ und $t = t_\infty$ auf die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte. Das elektrische Potential ist im Gelgebiet für ausgewählte Zeitpunkte t_0, t_1, t_2 und t_∞ in Abbildung 5.4 dargestellt. Es ist über die Gebietskoordinate x praktisch konstant. Nach dem Aufbringen der chemoelektrischen Randbedingung am Rand des Lösungsmittels ist ein unmittelbares Absenken des elektrischen Potentials ganz in die Nähe der stationären Gleichgewichtslösung erkennbar [SW16]. Eine Anwendung des GIBBS-DONNAN-Gleichgewichts führt auf die in Tabelle 5.3 aufgeführten Werte.

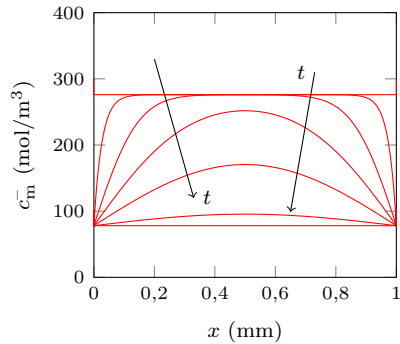
Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse zur Beschreibung des chemoelektrischen Verhaltens unter einem chemischen Stimulus sind auf das Gelgebiet $\mathcal{B}^{\text{gel}}$ beschränkt. Weiterführende Untersuchungen, auch unter Berücksichtigung des diffusiven und migrativen Transports im Lösungsmittel, sind unter anderem in [BW08, ABW15] und [SW16] zu finden.

Tabelle 5.3: Ionenkonzentration und elektrisches Potential nach dem GIBBS-DONNAN-Gleichgewicht nach Aufbringen der Anfangs- und Randbedingung (5.2), (5.3)

	$c_m^+(t)$	$c_m^-(t)$	$\psi_e(t)$
$t = t_0$	326,0 mol/m ³	276,0 mol/m ³	$-2,1 \cdot 10^{-3}$ V
$t = t_\infty$	128,1 mol/m ³	78,1 mol/m ³	$-6,2 \cdot 10^{-3}$ V



(a) Kationenkonzentration für sechs ausgewählte Zeitpunkte im Gelgebiet.



(b) Anionenkonzentration für sechs ausgewählte Zeitpunkte im Gelgebiet.

Abbildung 5.3: Konzentrationsverteilung von Kationen (links) und Anionen (rechts) für sechs ausgewählte Zeitpunkte

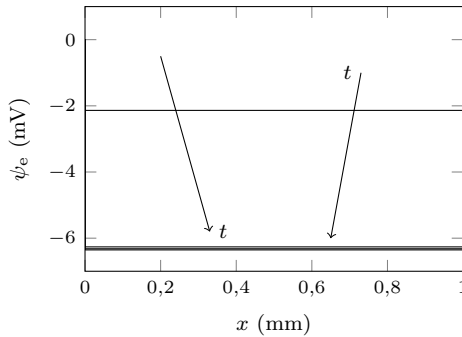


Abbildung 5.4: Elektrisches Potential ψ_e für die ausgewählten Zeitpunkte t_0 , t_1 , t_2 und t_∞ im Gelgebiet

5.1.2 Modell mit äquivalenten Sprungbedingungen

Die Betrachtung des chemoelektrischen Verhaltens an der Materialgrenze erfordert aufgrund der großen Gradienten eine vergleichsweise hohe Feinheit der Diskretisierung in der Umgebung der Materialgrenze. Beschränken sich die numerischen Simulationen auf das Gelgebiet, scheint es zielführend, den im Lösungsbad induzierten chemischen Stimulus über die in Abschnitt 4.2 diskutierten Sprungbedingungen einzuarbeiten und somit eine gröbere Diskretisierung zu ermöglichen.

Dazu wird das in Box 5.1 definierte chemoelektrische Modell auf dem Gelgebiet, vgl. Abbildung 5.5, gelöst. Für die Gebietsdefinition gilt

$$\mathcal{B} = \mathcal{B}^{\text{gel}} . \quad (5.4)$$

Die Anfangsbedingungen sind identisch zu denen in Abschnitt 5.1.1. Die Randbedingungen zur Beschreibung des chemischen Stimulus auf $\partial\mathcal{B}$ sind entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 4.2 definiert und die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen in Abschnitt 5.1.1 ist somit gewährleistet.

Werden die so erzielten Ergebnisse betrachtet, so erkennt man qualitativ gleiche instationäre Verteilungen der Ionenkonzentrationen c_m^γ , vgl. Abbildung 5.3, und des elektrischen Potentials ψ_e , vgl. Abbildung 5.4. Zur

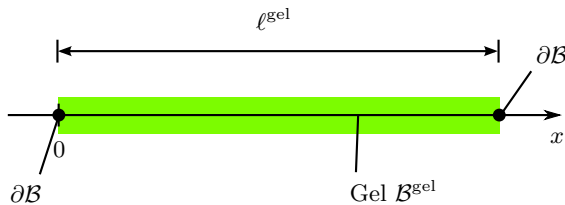


Abbildung 5.5: Eindimensionales Rechenmodell des Gelgebietes mit äquivalenten Sprungbedingungen auf $\partial\mathcal{B}$ zur Betrachtung eines umliegenden Lösungsbad

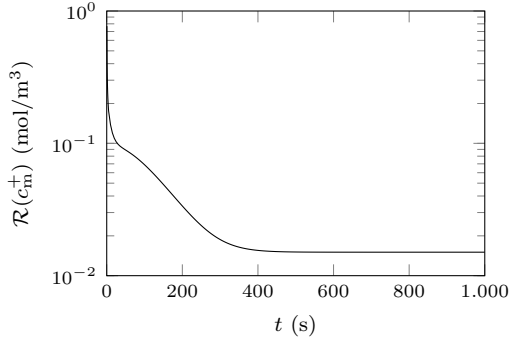


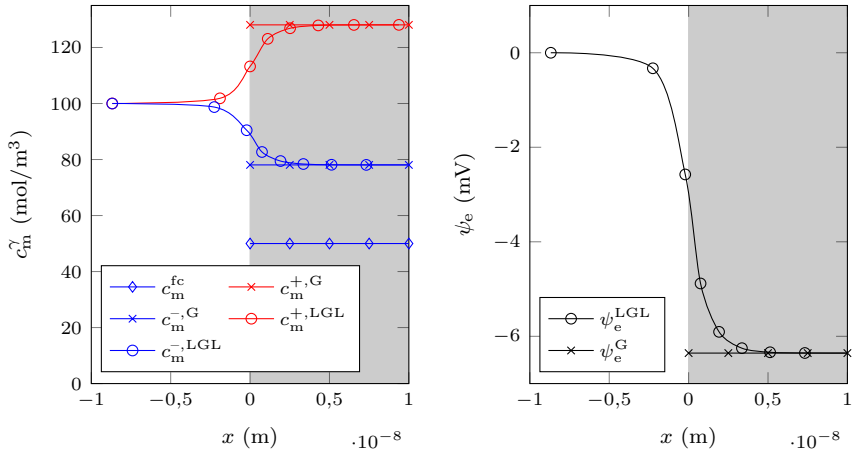
Abbildung 5.6: Absolutes Fehlermaß der Kationenkonzentration c_m^+ im gesamten Gelgebiet

Quantifizierung der Abweichungen wird der mittlere quadratische Fehler im gesamten Gelgebiet gebildet, d. h.

$$\mathcal{R}(\mathcal{X}_i^{\text{prim}}) = \frac{1}{\ell_{\text{gel}}} \sqrt{\int_{\ell_{\text{gel}}} [[\mathcal{X}_i^{\text{prim}}]]^2 dx}$$

mit $[[\mathcal{X}_i^{\text{prim}}]] = \mathcal{X}_i^{\text{prim,LGL}} - \mathcal{X}_i^{\text{prim,G}}$ (5.5)

wobei $\mathcal{X}_i^{\text{prim}}$ die Feldlösung einer Primärvariable ist und die hochgestellten Indizes $(\cdot)^{\text{LGL}}$ und $(\cdot)^{\text{G}}$ die mit dem Lösung-Gel-Lösung-Modell sowie Gel-Modell ermittelten Ergebnisse sind. Exemplarisch sei für die Kationenkonzentration c_m^+ der über die Zeit auftretende Fehler in Abbildung 5.6 dargestellt. Nach einer anfänglich schnellen Abnahme des Fehlers $\mathcal{R}(c_m^+)$ bleibt dieser nach ca. 400 s konstant. Eine weitere Betrachtung der Lösung der Feldgrößen um die Materialgrenze bei $x = 0$, vgl. Abbildung 5.7, zeigt die Ursache dieser Abweichung. In der nahen Umgebung um die Materialgrenze stellt sich ein stetiger Verlauf der Ionenkonzentrationen c_m^γ und des elektrischen Potentials ψ_e ein, der nach weniger als $1 \cdot 10^{-8}$ m gegen die von der Sprungbedingung vorgegebenen Werte konvergiert. Der sich einstellende Fehler $\mathcal{R}$ ist also nur auf die nahe Umgebung um die Materialgrenze beschränkt und beeinflusst die Feldlösung im Gelgebiet nicht. Es erscheint daher zweckmäßig, bei hinreichend großen Gebieten gegenüber der Grenzschichtlänge die Randbedingung über die in Abschnitt 4.2 erläuterten Gleichgewichtsbedingungen zu formulieren.



(a) Molare Konzentration in der Umgebung der Materialgrenze bei $x = 0$ für c_m^{fc} , $c_m^{+,G}$ und $c_m^{-,LGL}$ (b) Elektrisches Potential ψ_e in der Umgebung der Materialgrenze bei $x = 0$

Abbildung 5.7: Ionenkonzentrationen c_m^γ und Elektrisches Potential ψ_e in der Umgebung der Materialgrenze bei $x = 0$ für den Zeitpunkt t_∞ . Zur besseren Veranschaulichung ist das Gelgebiet grau hinterlegt.

5.2 Simulation des Quellverhaltens an einem Linienmodell

Für die Betrachtung von elektroaktiven Polymerelektrolyten, d. h. dünnen Polymerelektrolytfilmen, deren Abmessungen in zwei Raumrichtungen, wie in Abbildung 5.8a dargestellt, groß gegenüber der Dickenrichtung sind, soll ein chemischer Stimulus an den Deckschichten angenommen werden und das Verhalten in Dickenrichtung genauer untersucht werden. Aufgrund vergleichsweise großer Abmessungen der Deckschicht und somit vernachlässigbarer Randeffekte, und dem als konstant entlang der Deckschicht angenommenen chemischen Stimulus und daher entfallenden Gradienten entlang der Deckschicht, erfolgt die Untersuchung an einem eindimensionalen Modell entlang der Dickenrichtung.

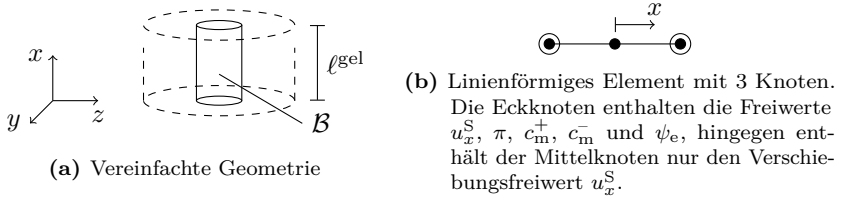


Abbildung 5.8: Eindimensionale Modellbildung

5.2.1 Grundlegende Modellannahmen

Für die numerische Lösung des Feldproblems ist eine gemischte Elementformulierung, vgl. Abbildung 5.8b, umgesetzt und implementiert worden. Aufgrund der verzerrungsabhängigen Randbedingungen sind diese, wie in Abschnitt 4.4.2 ausgeführt, für die Freiheitsgrade π , c_m^+ , c_m^- , ψ_e in schwacher Form eingearbeitet. Die Anfangsbedingungen sind über den elektrochemischen Gleichgewichtszustand definiert und der anfänglich im Material vorhandene osmotische Druck ist in der Rechnung mittels eines Gegendrucks kompensiert.

5.2.2 Freie Quellung

Zur Beschreibung des Quellverhaltens wird die Starrkörperbewegung, wie in Abbildung 5.9 dargestellt, in der Mitte des Gelgebietes durch eine mechanische Lagerung unterbunden. An den Rändern mit permeabler Membran erfolgt die Definition des Stimulus. In der nachfolgenden numerischen Analyse soll der Einfluss verschiedener Beweglichkeiten der ionischen Konstituierenden $\mathcal{V}^I = \{+, -\}$ untersucht werden. Über die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung kann aus der Beweglichkeit von Molekülen im Lösungsbad auf deren Diffusivität geschlossen werden. Diese ist unter anderem abhängig von der charakteristischen Molekülabmessung. So weisen in einer stark verdünnten Natriumchlorid-Lösung dissoziierte Na^+ -Ionen eine Diffusivität von $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ auf, dissoziierte Cl^- -Ionen haben eine Diffusivität von $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, vgl. [Rum17]. Für eine Kaliumchloridlösung hingegen beträgt das Verhältnis der Diffusivität dissoziierter Ionen $D^{[\text{K}^+]} / D^{[\text{Cl}^-]} = 0,97$.

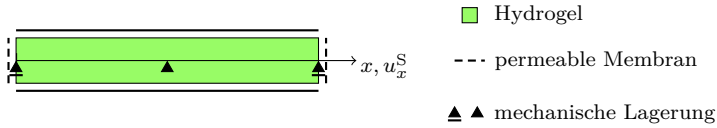


Abbildung 5.9: Modellkonfiguration zur Beschreibung des Quellverhaltens ohne Verschiebungsbehinderung

Nachfolgend soll durch eine Parameterstudie der Einfluss variierender Diffusionskoeffizienten auf das instationäre Quellverhalten aufgezeigt werden. Dazu werden drei Testfälle mit unterschiedlichen Diffusivitäten, wie in Tabelle 5.4 aufgeführt, betrachtet. Das Elastizitätsmodul E entspricht dabei in [GA10] experimentell ermittelten Werten. Im Sinne der Entkopplung der Spannungs-Verzerrungsbeziehungen ist $\nu = 0$ gleich Null gesetzt. Die weiteren Materialparameter sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Für Testfall 1, d. h. gleiche Diffusivitäten $D^+ = D^-$, entspricht der Verschiebungs-Zeit-Verlauf der Sprungantwort eines PT1-Glieds. Der instationäre Quellvorgang kann somit als diffusionsgetrieben bezeichnet werden, wie in [LW15] dargelegt.

Der von der Absenkung der Ionenkonzentration im Lösungsmittel stimulierte Ionentransport wird begleitet von der Aufnahme von Lösungsmittel und somit einer Volumenzunahme des elektroaktiven Polymergels. In Abbildung 5.10a ist der ermittelte instationäre Verschiebungsverlauf $u_x^S(t)$ an der Stelle $x = 1 \text{ mm}$ für die drei Testfälle dargestellt. Für ungleiche Diffusivitäten $D^+ \neq D^-$ kann anfänglich jedoch ein abweichendes Quellverhalten beobachtet werden. Für Testfall 2 ist eine verlangsamte Aufnahme von Lösungsmittel zu beobachten. Für Testfall 3, d. h. einer weiter erhöhten

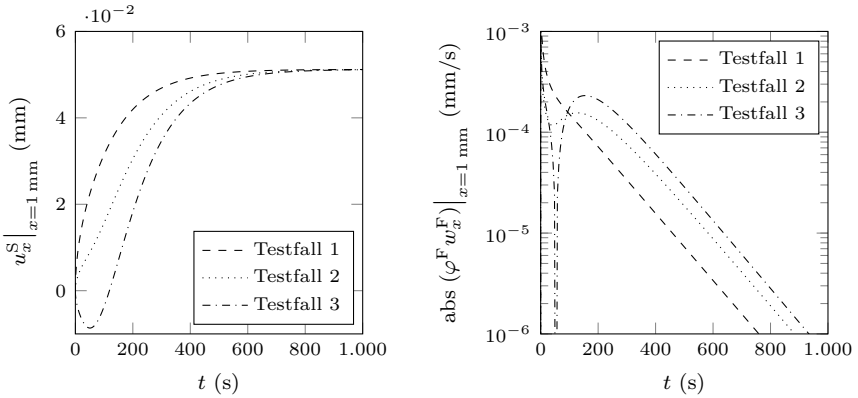
Tabelle 5.4: Übersicht der verwendeten Diffusivitäten D^+ und D^- der Materialparameterstudie

	D^+ (m ² /s)	D^- (m ² /s)
Testfall 1	$1,33 \cdot 10^{-9}$	$1,33 \cdot 10^{-9}$
Testfall 2	$1,33 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{-9}$
Testfall 3	$1,33 \cdot 10^{-9}$	$2,03 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5.5: Materialparameter für alle drei Testfälle der chemoelektromechanischen Simulation am eindimensionalen Modell

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
Elastizitätsmodul	E	70	kPa
Diffusionskonstante der Ionen	D^γ	s. Tabelle 5.4	m ² /s
Valenz der Kationen	z^+	+1	—
Valenz der Anionen	z^-	−1	—
Konzentration gebundener Ladungsträger	c^{fc}	50	mol/m ³
Valenz gebundener Ladungsträger	z^{fc}	−1	—
relative elektrische Permittivität	ε_r	80	—
Temperatur	θ	293	K
spezifische Permeabilität	$\frac{k^{\text{F}}}{\gamma_{\text{FR}}}$	$9,6 \cdot 10^{-15}$	m ⁴ /(N s)
Volumenanteil der Festkörperphase	φ^{S}	0,2	—
Gravitationsvektor	$\vec{g}$	$\vec{0}$	m/s ²

Differenz der Diffusivitäten D^+ , D^- ist sogar eine anfängliche Abgabe von Lösungsmittel, also einer Schrumpfung des Polymergels, gefolgt vom Quellprozess zu beobachten. Zur Verdeutlichung des instationären Quellverhaltens sind die Verschiebungsfelder $u_x^{\text{S}}(x)$ der drei Testfälle zu den Zeitpunkten $t_0 = 0 \text{ s}$, $t_1 = 50 \text{ s}$, $t_2 = 160 \text{ s}$ und t_∞ in Abbildung 5.11 dargestellt. Im stationären Zustand ist die Volumenzunahme des elektroaktiven Polymergels für alle Testfälle identisch. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da in den Feldgleichungen die Diffusivität im stationären Zustand entfällt. Die Lösungsmittelaufnahme über den Rand weist aufgrund des unterschiedlichen instationären Quellverhaltens voneinander abweichende Verläufe auf. Gemäß der in Testfall 1 zu beobachtenden schnellsten Volumenzunahme ist der anfängliche Lösungsmittelfluss über den Gelrand am größten und klingt am schnellsten ab, vgl. Abbildung 5.10b. Das lokale Minimum des Lösungsmittelflusses von Testfall 2 ist eine direkte Konsequenz aus der im Vergleich zu Testfall 1 anfänglich langsameren Volumenzunahme des elektroaktiven Polymergels. In Testfall 3 setzt sich der Trend aus Testfall 2 fort. Zu Beginn strömt Lösungsmittel aus dem elektroaktiven Polymergel und eine anfängliche Abnahme des Polymergelvolumens, vgl. Abbildung 5.10a, kann beobachtet werden. Aufgrund der betragsmäßigen Darstellung des Lösungsmittelflusses in Abbildung 5.10b weist der Verlauf in der halblogarithmischen



(a) Vergleich der instationären Ausdehnung des elektroaktiven Polymergels (b) Halblogarithmisch dargestellter Vergleich des instationären Wasserflusses über den Rand bei $x = 1$ mm

Abbildung 5.10: Instationäre Darstellung der Ausdehnung des elektroaktiven Polymergels (a) und des Wasserflusses über den Rand (b) für die Testfälle 1 bis 3 mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten variierten Materialparametern

Darstellung eine Singularität an der Stelle der Umkehr der Flussrichtung auf, wobei der Zeitpunkt der Umkehr der Lösungsmittelaufnahme identisch zum Zeitpunkt des lokalen Minimums des Verschiebungsverlaufs $w_x^S(t)|_{x=1 \text{ mm}}$ des Polymergels ist.

Das Phänomen des anfänglich umgekehrten Lösungsmittelflusses wird in der Literatur als *negative osmosis*, vgl. [GLM97, RW93], bezeichnet. Ein Absenken der Konzentration der beweglichen Ladungsträger im Lösungsbad führt auf einen Fluss der beweglichen Ionen aus dem Gelgebiet. Gleichzeitig führt der osmotische Druckgradient auf einen Lösungsmittelfluss in entgegengesetzte Richtung, d. h. ins Gelgebiet hinein. Für den Fall, dass die anionischen Ladungsträger schneller als die kationischen Ladungsträger diffundieren können, bildet sich ein Gradient im elektrischen Potential in Richtung des ionischen Konzentrationsgefälles aus. Nach der Betrachtung des zweiten Summanden in der Gleichung (3.96) ist erkennbar, dass der Gradient im elektrischen Potential auf einen elektroosmotischen Fluidfluss

in Richtung des Konzentrationsgefälles führt, d. h. entgegen des druckgetriebenen Fluidflusses. Für den Fall, dass der elektroosmotische Fluss den druckgetriebenen Fluss betragsmäßig übersteigt kommt es zu einem hier beobachteten umgekehrten Lösungsmittelfluss. Mit abnehmenden Gradienten der ionischen Konstituierenden nimmt die Umkehr des Lösungsmittelflusses ab und das in Testfall 1 ermittelte Verhalten kann auch in den Testfällen 2 und 3 beobachtet werden.

Die Auswertung des mechanischen Verhaltens wird anhand der Betrachtung der Druckbeiträge

$$\pi = \pi^{\text{osm}} + \pi^{\text{hyd}} \quad (5.6)$$

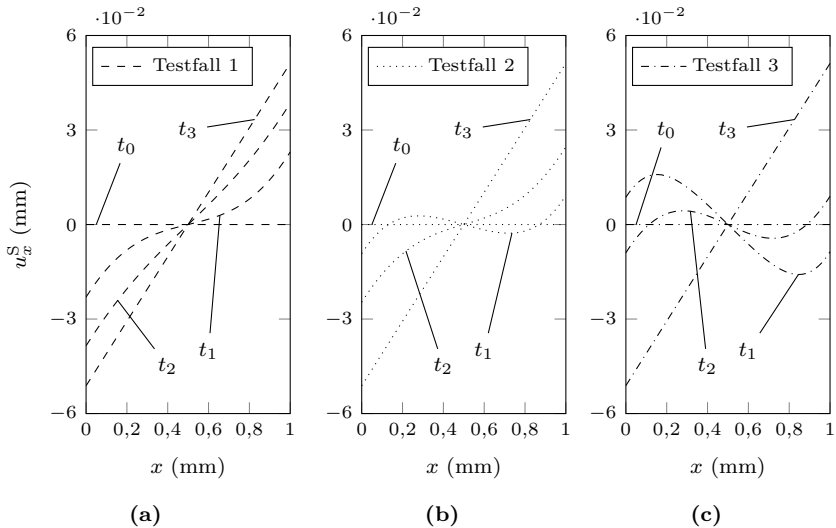


Abbildung 5.11: Verschiebungsfelder zu vier ausgewählten Zeitpunkten für (a) Testfall 1, (b) Testfall 2 und (c) Testfall 3 mit den variierten Materialparametern aus Tabelle 5.4

geführt. Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse wird der Differenzdruck zum umgebenden Lösungsmittel dargestellt. Es gilt

$$\begin{aligned}\Delta\pi^{\text{osm}} &= \pi^{\text{osm}} - \bar{\pi}^{\text{osm}} \\ &= R\theta \sum_{\gamma} (c_{\text{m}}^{\gamma} - \bar{c}_{\text{m}}^{\gamma}) ,\end{aligned}\quad (5.7)$$

$$\begin{aligned}\Delta\pi^{\text{hyd}} &= \pi^{\text{hyd}} - \bar{\pi}^{\text{hyd}} \\ &= \pi - \Delta\pi^{\text{osm}} .\end{aligned}\quad (5.8)$$

In Anlehnung an die Ergebnisdarstellung in Abbildung 5.11 sind die identischen Zeitpunkte $t_0 = 0 \text{ s}$, $t_1 = 50 \text{ s}$, $t_2 = 160 \text{ s}$ und t_{∞} zur Darstellung der Druckbeiträge $\Delta\pi^{\text{osm}}(x)$, $\Delta\pi^{\text{hyd}}(x)$ und $\pi(x)$ in Abbildung 5.12, 5.13 und 5.14 gewählt. Analog zum in Abbildung 5.11 dargestellten Verschiebungsfeld ist für alle drei Testfälle der stationäre Zustand zum Zeitpunkt t_0 und t_{∞} für die Druckbeiträge $\Delta\pi^{\text{osm}}(x)$, $\Delta\pi^{\text{hyd}}(x)$ und $\pi(x)$ gleich.

Für den osmotischen Druck, vgl. Abbildung 5.12, ist mit steigender Diffusivität D^- ein schnelleres Erreichen des Gleichgewichtszustands erkennbar.

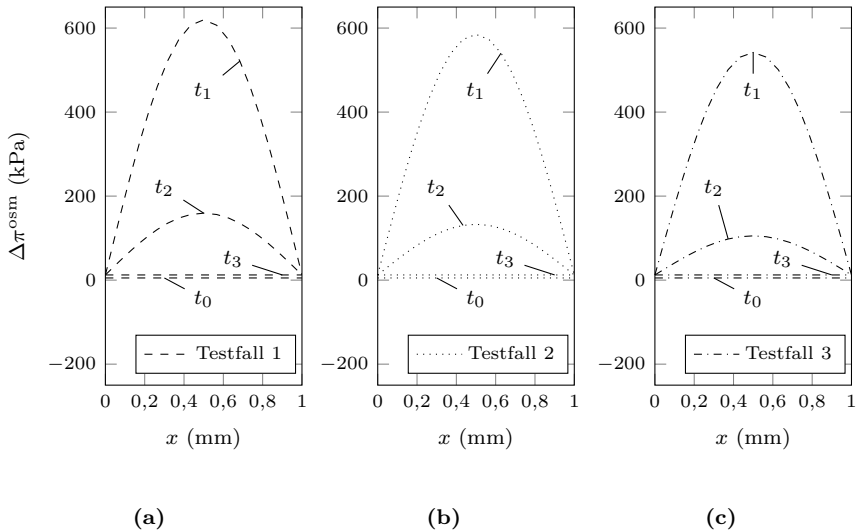
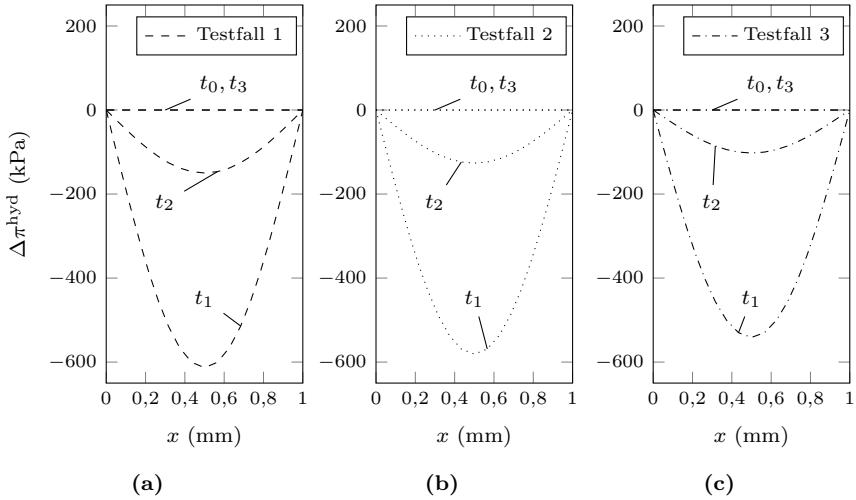
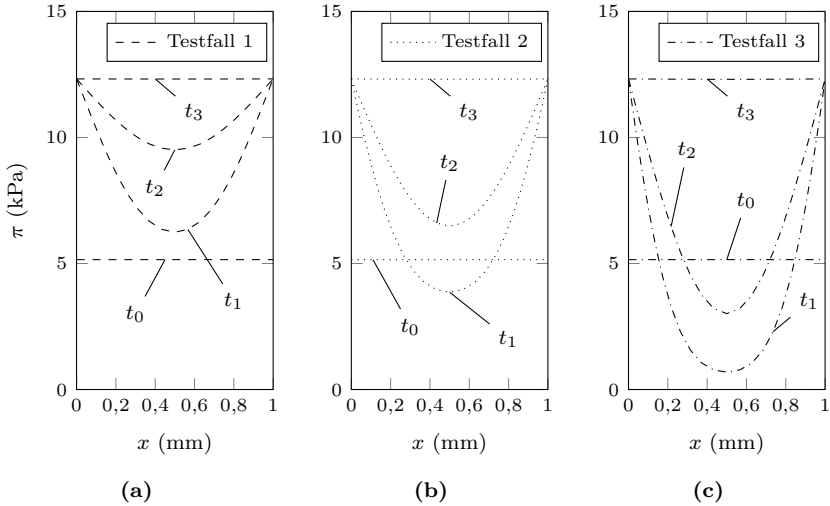


Abbildung 5.12: Osmotischer Druck $\Delta\pi^{\text{osm}}$ für vier ausgewählte Zeitpunkte


 Abbildung 5.13: Hydraulischer Druck $\Delta\pi^{\text{hyd}}$ für vier ausgewählte Zeitpunkte

 Abbildung 5.14: Gesamtdruck π für vier ausgewählte Zeitpunkte

Das kann mit der höheren Beweglichkeit der anionischen Konstituierenden begründet werden. Der Vergleich der Testfälle zeigt für den in Abbildung 5.13 dargestellten hydraulischen Druck $\Delta\pi^{\text{hyd}}$ ein genau gegensätzliches Verhalten. Aufgrund der schnelleren Volumenzunahme, vgl. Abbildung 5.10a, von Testfall 1 gegenüber Testfall 2 und 3 ist der hydraulische Druck zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 für Testfall 1 am größten. Wird der in Abbildung 5.14 dargestellte Gesamtdruck π betrachtet, so ist aufgrund der lokalen Entquellung, vgl. Abbildung 5.11, für Testfall 2 und 3 im Inneren des Gelgebiets eine Abnahme des Gesamtdrucks π zu beobachten. Mit voranschreitender Aufnahme von Lösungsmittel steigt der Gesamtdruck bei den Testfällen an und erreicht für t_∞ den stationären Wert. Dieser entspricht infolge der entfallenden Fluidströmung der Differenz des osmotischen Drucks zwischen dem Gelgebiet und dem umgebenden Lösungsgebiet und ist für die drei Testfälle identisch.

5.2.3 Verschiebungsbehinderte Quellung

In Analogie zu der in Abschnitt 5.2.2 geführten Untersuchung des freien Quellverhaltens soll in diesem Abschnitt das chemoelektromechanische Verhalten einer Gelschicht unter Berücksichtigung einer Verschiebungsbehinderung am Gebietsrand betrachtet werden. Am Rand $\partial\mathcal{B}$ sind die chemoelektrischen Randbedingungen entsprechend der Gleichung (5.3) definiert, für die Verschiebung gilt entsprechend Abbildung 5.15

$$\text{für } t \geq t_0 : \quad u_x^S = 0 \text{ mm auf } \partial\mathcal{B}. \quad (5.9)$$

Die Materialparameter der Simulation sind identisch zu den in Tabelle 5.5 aufgeführten Werten. Für die Diffusivitäten D^γ der beweglichen Ionen werden die Werte gewählt, die in Tabelle 5.4 den drei aufgeführten Testfällen zugeordnet sind.

Aufgrund der Absenkung der Konzentration beweglicher Ionen im Lösungsbad, wird ein Ionentransport vom Gelgebiet in Richtung des Konzentrationsgefälles hervorgerufen. Gleichzeitig steigt die osmotische Druckdifferenz zwischen Gelgebiet und Lösungsgebiet an. Allerdings kann aufgrund der Verschiebungsbehinderung am Gebietsrand, der daraus resultierenden

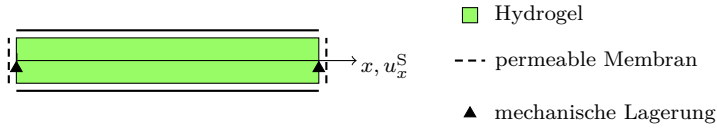


Abbildung 5.15: Eindimensionales Rechenmodell eines Gels mit Verschiebungsbehinderung am Gebietsrand

Volumenkonstanz und der Inkompressibilität der Fluid- und Festkörperphase kein Lösungsmittel über den Gebietsrand aufgenommen werden. Im stationären Gleichgewicht herrscht somit Dehnungsfreiheit und die Konzentration beweglicher Ionen und das elektrische Potential kann über das GIBBS-DONNAN-Gleichgewicht berechnet werden.

Vergleicht man diese Überlegungen nun mit dem in Abbildung 5.16a dargestellten Verschiebungsverlauf $u_x^S(x)$ zu den Zeitpunkten t_0, t_1, t_2 und t_∞ für Testfall 1, so erkennt man, dass das Verschiebungsfeld zu jedem Zeitpunkt lokal dehnungsfrei ist. Somit ist die Wechselwirkung des mechanischen Feldes

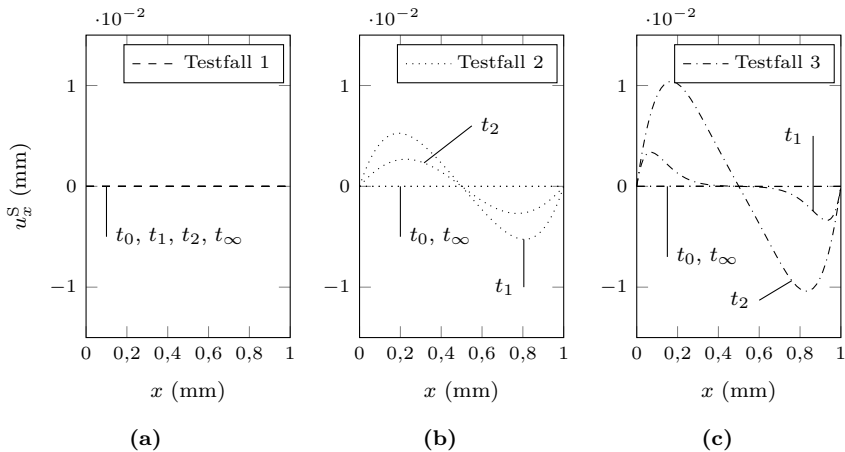


Abbildung 5.16: Verschiebungsfelder zu vier ausgewählten Zeitpunkten für (a) Testfall 1, (b) Testfall 2 und (c) Testfall 3 mit den variierten Materialparametern aus Tabelle 5.4

mit dem chemoelektrischen Feld aufgehoben. Hingegen ist für Testfall 2 und Testfall 3 ein kurzzeitiges lokales Quellen und Entquellen zu beobachten. Bei ungleichen Diffusivitäten D^γ wird dieses Verhalten hervorgerufen durch den, wie schon in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen *negative osmotic flux*. Dieser führt zu einer kurzzeitigen Umverteilung von Lösungsmittel vom Inneren des Gelgebiets in Richtung der Ränder des Gelgebiets. Somit ist eine lokale Entquellung im Inneren des Gelgebiets und als logische Konsequenz eine Quellung im Bereich der Gelränder zu erkennen. Mit abnehmendem Konzentrationsgefälle der ionischen Konstituierenden zwischen Gel- und Lösungsmittelgebiet verteilt sich das Lösungsmittel wieder gleichmäßig, sodass der Festkörper im stationären Zustand wiederum verzerrungsfrei ist.

Zwar erscheint der Unterschied der Verzerrungsfelder von Testfall 2 und Testfall 3 nur marginal. Die in dem Gelgebiet wirkenden inneren Kräfte sind allerdings quantitativ so verschieden, dass die Auswertung der Reaktionskraft am Gelrand mit Verschiebungsbehinderung qualitativ unterschiedlich ausfällt. Wie in Abbildung 5.17 dargestellt, stellt sich für Testfall 1 annähernd instantan eine konstante Reaktionskraft ein. Bei Testfall 2 und Testfall 3 ist jedoch das Erreichen des Gleichgewichtszustands deutlich verzögert. Grund dafür ist die lokale Entquellung im Inneren des Gelgebietes aufgrund des *negative osmotic flux* und daraus resultierender innerer Zugspannungen. Bei Testfall 3, für welchen bei der freien Quellung eine anfängliche Volumenabnahme zu erkennen ist, führt dieses Verhalten sogar zu einer anfänglichen Abnahme der Druckspannung. Im stationären Gleichgewichtszustand ist die Reaktionskraft bei allen drei Testfällen identisch.

Ein weiterer Vergleich der Ergebnisse der freien Quellung aus Abschnitt 5.2.2 mit den in diesem Abschnitt ermittelten Ergebnissen zeigt, dass zum Zeitpunkt t_0 die x -Komponente des Spannungsvektors $\vec{t}$ mit dem Gesamtdruck π , vgl. Abbildung 5.14, übereinstimmt. Hingegen ist nach dem Aufbringen des chemischen Stimulus der Gesamtdruck π bei der freien Quellung kleiner als die x -Komponente des Spannungsvektors $\vec{t}$ im stationären Gleichgewicht bei $t = t_\infty$. Die Ursache dafür ist hinreichend trivial: aufgrund der Lösungsmittelaufnahme des Gels und der daraus resultierenden Volumenzunahme sinkt die Konzentration gebundener Ladungsträger im Falle der freien Quellung. Das chemoelektrische Gleichgewicht ist somit bei der freien Quellung gegenüber der Quellung mit Verschiebungsbehinderung verschoben. Als

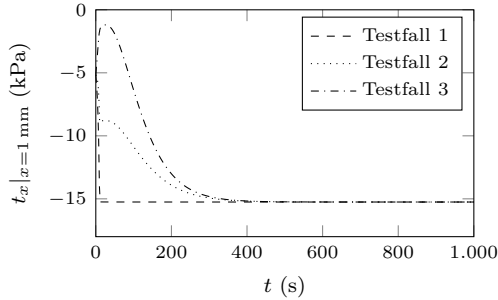


Abbildung 5.17: x -Komponente des Spannungsvektors bei $x = 1$ mm

direkte Konsequenz ist die osmotische Druckdifferenz zwischen Gel- und Lösungsmittelgebiet für den Fall der Verschiebungsbehinderung höher.

Weiterhin sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich der Gleichgewichtszustand nach dem Aufbringen des chemischen Stimulus für die verschiebungsbehinderte Konfiguration nach einer wesentlich kürzeren Reaktionszeit einstellt. Als Grundlage dieses Vergleichs ist der Verschiebungsverlauf der freien Quellung in Abbildung 5.10a und die x -Komponente des Spannungsvektors $\vec{t}$ der verschiebungsbehinderten Gelkonfiguration in Abbildung 5.17 gewählt. Werden zum Beispiel sensorische Anwendungen auf Basis elektroaktiver Polymergele betrachtet, kann, wie beispielsweise von [DGG15, SEG13] oder [GKC⁺07] beschrieben, die Volumenzunahme oder der Quelldruck als Messgröße verwendet werden. Für ein weiterführendes Verständnis des Materialverhaltens, auch im Hinblick auf Untersuchungen von gekoppelten Strukturen, soll im folgenden Abschnitt an einem zweidimensionalen Modell das gekoppelte chemoelektromechanische Verhalten untersucht werden.

5.3 Simulation des Quellverhaltens an einem ebenen Modell

Die numerische Analyse des chemoelektromechanischen Materialverhaltens von elektroaktiven Polymergelen, deren Verhalten in einer Querschnittsebene

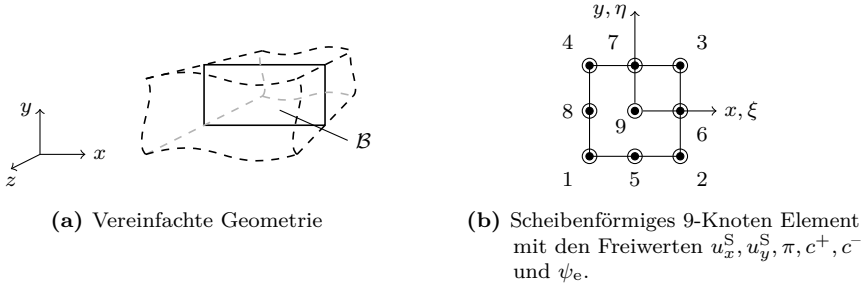


Abbildung 5.18: Zweidimensionale Modellbildung

beschrieben werden kann, soll in den nachfolgenden Abschnitten untersucht werden. Für die numerische Lösung ist dazu ein Scheibenelement mit neun Knoten, vgl. Abbildung 5.18b, im Rahmen der Finite Elemente Methode umgesetzt. Dabei sind für alle Freiwerte des Feldproblems quadratische LAGRANGE-Polynome als Ansatzfunktion gewählt. Die Vereinfachung einer ebenen Beschreibung des Gelgebietes eignet sich beispielsweise für Geometrien, deren Abmessung in einer Raumrichtung deutlich größer als die charakteristische Abmessung in der zu dieser Richtung senkrechten Ebene ist. Unter Berücksichtigung der in Abbildung 5.18a definierten Koordinaten sind äußere Lasten, mechanische als auch chemoelektrische, nur in der Ebene senkrecht zur z -Achse zugelassen und in z -Richtung als konstant anzunehmen. Für das chemoelektrische Feld gilt unter diesen Bedingungen, dass keine Flüsse in z -Richtung auftreten. Für das mechanische Feld wird die Annahme eines in z -Richtung ebenen Verzerrungsfeldes getroffen.

In Anlehnung an die in Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.2.3 präsentierten Simulationsergebnisse sind nachfolgend die Ergebnisse der freien und verschiebungsbehinderten Quellung des so definierten ebenen Problems analysiert. Die Materialparameter sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

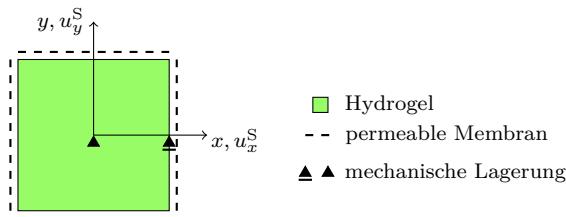
5.3.1 Freie Quellung

Die Untersuchung des freien Quellverhaltens erfolgt an einer rechteckigen Geometrie mit $\ell_x = \ell_y = 100 \mu\text{m}$. Wie in Abbildung 5.19 dargestellt, wird

Tabelle 5.6: Materialparameter für die zweidimensionale chemoelektromechanische Simulation

Bezeichnung	Parameter	Wert	Einheit
Elastizitätsmodul	E	70	kPa
Querkontraktionszahl	ν	0	—
Diffusionskonstante der Kationen	D^+	$1,33 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Valenz der Kationen	z^+	+1	—
Diffusionskonstante der Anionen	D^-	$1,33 \cdot 10^{-9}$	m^2/s
Valenz der Anionen	z^-	-1	—
Konzentration gebundener Ladungsträger	c^{fc}	50	mol/m^3
Valenz gebundener Ladungsträger	z^{fc}	-1	—
relative elektrische Permittivität	ε_r	80	—
Temperatur	θ	293	K
spezifische Permeabilität	$\frac{k^{\text{F}}}{\gamma^{\text{FR}}}$	$9,6 \cdot 10^{-15}$	$\text{m}^4/(\text{N s})$
Volumenanteil der Festkörperphase	φ^{S}	0,25	—
Gravitationsvektor	$\vec{g}$	0	m/s^2

zur Ermittlung des freien Quellverhaltens der Rand des Gelgebiets als permeabel betrachtet, d. h. durchlässig für bewegliche ionische Konstituierende und Lösungsmittel. Die mechanische Lagerung erfolgt der Art, dass unter der Voraussetzung der statischen Bestimmtheit die Starrkörperbewegung unterbunden wird. Die numerische Simulation ist unter Ausnutzung der Symmetrie an einem Viertelmodell durchgeführt worden. Die Vernetzung erfolgt dabei mit 15×15 der in Abbildung 5.18b dargestellten Elemente.


Abbildung 5.19: Zweidimensionales Rechenmodell eines Gels ohne Verschiebungsbehinderung

Zur Vorgabe eines stationären Gleichgewichtszustands ist die vorgequollene Konfiguration über die Randbedingungen

$$\text{für } t = t_0 : \left. \begin{array}{l} \vec{t}^0 = 0 \text{ N/m}^2 , \\ \bar{\pi}^0 = 0 \text{ kPa} , \\ \bar{c}^{+,0} = \bar{c}^{-,0} = 150 \text{ mol/m}^3 \quad \text{und} \\ \bar{\psi}_e^0 = 0 \text{ V} \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B} \quad (5.10)$$

anhand einer stationären Rechnung ermittelt worden. Die Gleichgewichtsbe-
rechnung führt auf die Anfangsbedingungen

$$\text{für } t = t_0 : \left. \begin{array}{l} \varepsilon_{xx}^{S,0} = \varepsilon_{yy}^{S,0} = 0,0829 , \\ \varepsilon_{xy}^{S,0} = 0 , \\ \pi^0 = 5,80 \text{ kPa} , \\ c_m^{+,0} = 169,95 \text{ mol/m}^3 , \\ c_m^{-,0} = 132,39 \text{ mol/m}^3 \quad \text{und} \\ \psi_e^0 = -3,21 \text{ mV} \end{array} \right\} \text{ in } \mathcal{B} . \quad (5.11)$$

Ausgehend vom so definierten Gleichgewicht wird ein chemischer Stimulus am Gebietsrand $\partial\mathcal{B}$ definiert. Dabei wird, wie in Abbildung 5.2 gezeigt, die Konzentration im Lösungsbad abgesenkt und die Randbedingungen für $t \geq t_0$ lauten

$$\text{für } t \geq t_0 : \left. \begin{array}{l} \vec{t} = 0 \text{ N/m}^2 , \\ \bar{\pi} = 0 \text{ kPa} , \\ \bar{\psi}_e = 0 \text{ V} \quad \text{und} \\ \bar{c}^{+,1} = \bar{c}^{-,1} = 120 \text{ mol/m}^3 \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B} . \quad (5.12)$$

Die Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass der Quellvorgang anhand der Flüssigkeitsaufnahme über den Gebietsrand erläutert werden kann. Die sechs in Abbildung 5.20 dargestellten Fluidflüsse zu den in Tabelle 5.7 aufgeführten Zeitpunkten zeigen, dass über die Mitte der Ränder der größte Flüssigkeitstransport stattfindet. Aufgrund des entfallenden äußeren hydraulischen Drucks $\bar{\pi}$ ist im stationären Zustand bei t_0 und t_∞ der Fluidfluss $\vec{j}^F$ gleich Null. Über die Ecken des Gebiets wird naturgemäß kein Lösungsmittel aufgenommen. Der Fluidfluss über den Rand führt zu einer anfänglichen Dehnung der Eckbereiche gefolgt von der lokalen Dehnung im Inneren des Gelgebiets. Der Verformung des Gelgebiets folgend sind somit die betragsmäßig höchsten mechanischen Normalspannungen in Gebieten mit der höchsten

Tabelle 5.7: Übersicht der physikalischen Zeit ausgewählter Zeitpunkte der zweidimensionalen numerischen Simulation

	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_∞
t (ms)	0	1,3	3,3	6,0	26,7	∞

Volumenzunahme zu erwarten. Eine Auswertung der mechanischen Spannung σ_{xx}^S ist in Abbildung 5.21 dargestellt. In den Ecken des Gebiets ist σ_{xx}^S zu Beginn des Quellvorgangs betragsmäßig maximal, mit fortschreitendem Quellvorgang steigt σ_{xx}^S auch im inneren des Gelbgebiets an. Im stationären Zustand, dargestellt durch den Zeitpunkt t_∞ , ist die Normalspannung im gesamten Gebiet konstant. Es sei angemerkt, dass die Komponente σ_{yy}^S des Spannungstensors σ^S aufgrund der Symmetrie der Randbedingungen und der Symmetrie der Geometrie ein identisches Verhalten zeigt. Somit erfolgt während der instationären Quellung eine Gestaltänderung. Als Konsequenz der auftretenden Verzerrungen existieren im Material Schubspannungen, welche in Abbildung 5.22 betragsmäßig dargestellt sind. Im stationären Gleichgewicht ist eine Gestaltänderung jedoch nicht vorhanden und die Schubspannung τ_{xy}^S entfällt für $t \rightarrow t_\infty$.

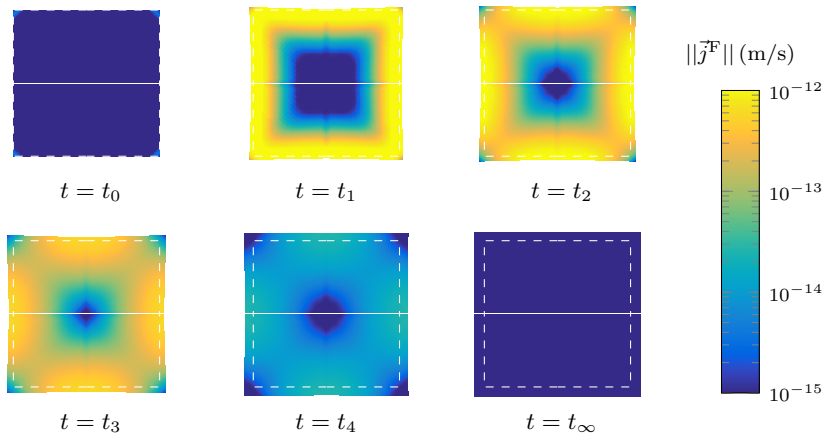


Abbildung 5.20: Betrag des Fluidflusses $||j^F||$ für ausgewählte Zeitpunkte

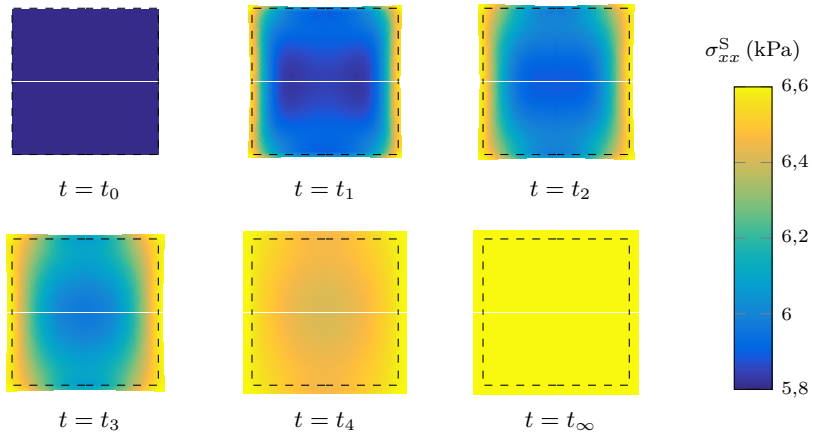


Abbildung 5.21: Mechanische Spannung σ_{xx}^S für ausgewählte Zeitpunkte

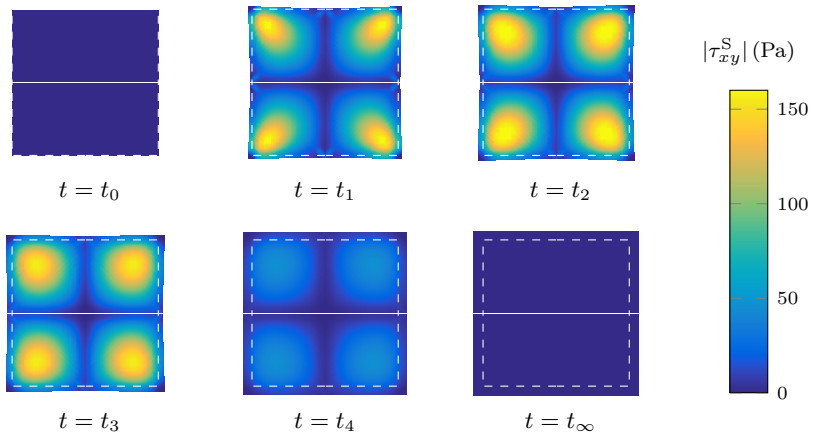


Abbildung 5.22: Mechanische Spannung $|\tau_{xy}^S|$ für ausgewählte Zeitpunkte

5.3.2 Verschiebungsbehinderte Quellung

In Anlehnung an die in Abschnitt 5.2.3 durchgeführte Untersuchung des verschiebungsbehinderten Quellverhaltens elektroaktiver Polymergele wird eine numerische Simulation an dem in Abbildung 5.23 dargestellten Modell durchgeführt. Die Abmessungen des Rechenmodells gleichen dem in Abschnitt 5.3.1 betrachteten Modell, d. h. $\ell_x = \ell_y = 100 \mu\text{m}$. Bei der numerischen Umsetzung wurde die Spiegelsymmetrie bezüglich der y -Achse ausgenutzt. Das Halbmodell ist mit 15×30 des in Abbildung 5.18b dargestellten 9-Knoten Elements vernetzt worden.

Zur Vorgabe eines anfänglichen stationären Gleichgewichts ist die vorgequollene Konfiguration anhand einer stationären Rechnung ermittelt worden. Dabei gilt für die chemoelektrischen Randbedingungen auf dem Rand mit permeabler Membran

$$\text{für } t = t_0 : \quad \left. \begin{array}{l} \bar{\pi}^0 = 0 \text{ kPa} , \\ \bar{c}^{+,0} = \bar{c}^{-,0} = 150 \text{ mol/m}^3 \quad \text{und} \\ \bar{\psi}_e^0 = 0 \text{ V} \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B}^{\text{perm}} . \quad (5.13)$$

Für die chemoelektrische Beschreibung des Randes mit impermeabler Membran gilt

$$\text{für } t \geq t_0 : \quad \left. \begin{array}{l} \bar{j}^F = 0 , \\ \bar{j}^+ = \bar{j}^- = 0 \quad \text{und} \\ \bar{\omega}_e = 0 \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B}^{\text{imper}} . \quad (5.14)$$

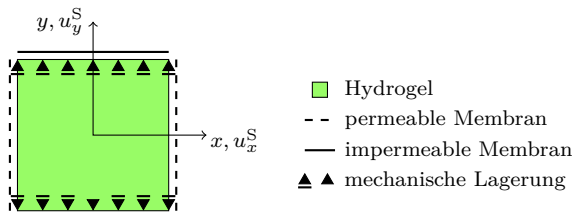


Abbildung 5.23: Zweidimensionales Rechenmodell eines Gels mit Verschiebungsbehinderung am Gebietsrand

Die Randbedingung des mechanischen Feldes ist entsprechend Abbildung 5.23 gewählt. Die Gleichgewichtsrechnung führt auf die Anfangsbedingungen

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_{xx}^S = 0,0959 , \\ \varepsilon_{yy}^S = \varepsilon_{xy}^S = 0 , \\ \pi = 6,71 \text{ kPa} , \\ c_m^+ = 171,56 \text{ mol/m}^3 , \\ c_m^- = 131,15 \text{ mol/m}^3 \text{ und} \\ \psi_e = -3,45 \text{ mV} \end{array} \right\} \text{ in } \mathcal{B} , \quad (5.15)$$

wobei angemerkt sein soll, dass die Angabe einer mechanischen Dehnung dem besseren Verständnis geschuldet ist und so auf die Darstellung des Verschiebungsfeldes $\vec{u}^S$ zu verzichten. Ausgehend vom so definierten Gleichgewichtszustand wird ein chemischer Stimulus, d. h. ein wie in Abbildung 5.2 dargestelltes sprunghaftes Absenken der Konzentration im Lösungsbad, auf den Rändern mit permeabler Membran definiert. Es gilt

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } t \geq t_0 : \\ \bar{\psi}_e = 0 \text{ V} \text{ und} \\ \bar{c}^{+,1} = \bar{c}^{-,1} = 120 \text{ mol/m}^3 \end{array} \right\} \text{ auf } \partial\mathcal{B}^{\text{perm}} , \quad (5.16)$$

für die Flussrandbedingung, auf dem Rand mit impermeabler Membran gilt weiterhin Gleichung (5.14).

Ein Aufbringen der Randbedingung führt auf einen diffusionsgetriebenen Fluss beweglicher ionischer Konstituierender aus dem Material. In Abbildung 5.24 ist zu den in Tabelle 5.7 aufgeführten Zeitpunkten das zugehörige Konzentrationsfeld dargestellt. Die Abnahme der ionischen Konstituierenden erfolgt ähnlich eines Diffusionsprozesses durch einen Fluss über die permeablen Ränder $\delta\mathcal{B}^{\text{perm}}$. Aufgrund des Gradienten der ionischen Konstituierenden resultiert ein Anstieg des osmotischen Drucks, der zu einer Lösungsmittelaufnahme entgegen der Flussrichtung der beweglichen ionischen Konstituierenden führt. Folglich erfolgt eine lokale Quellung und aufgrund der reibungsbehafteten Fluidströmung ein hydraulischer Druck. Der in dem Gebiet vorhandene Gesamtdruck ist für sechs ausgewählte Zustände in Abbildung 5.25 dargestellt. Für die stationären Zustände zu den Zeitpunkten t_0 und t_∞ ist ein homogenes Druckfeld zu erkennen, dessen Betrag dem osmotischen Druck entspricht. Das instationäre Verhalten ist qualitativ über die in Abbildungen 5.12a, 5.13a und 5.14a diskutierten Ergebnisse zu verstehen.

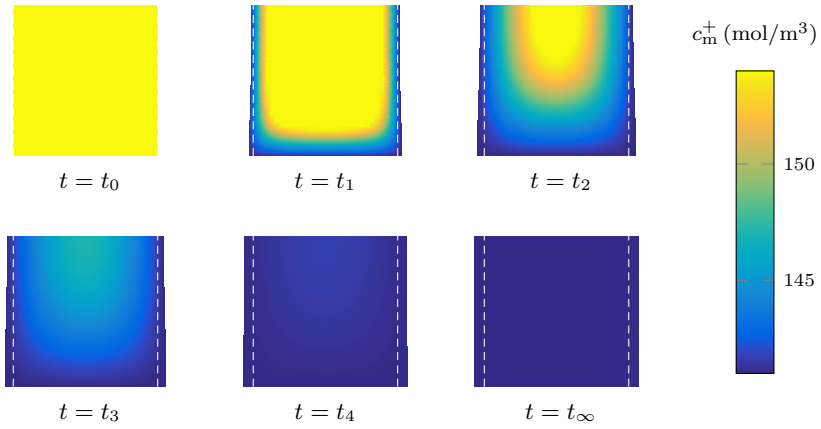


Abbildung 5.24: Kationenkonzentration c_m^+ für sechs ausgewählte Zeitpunkte

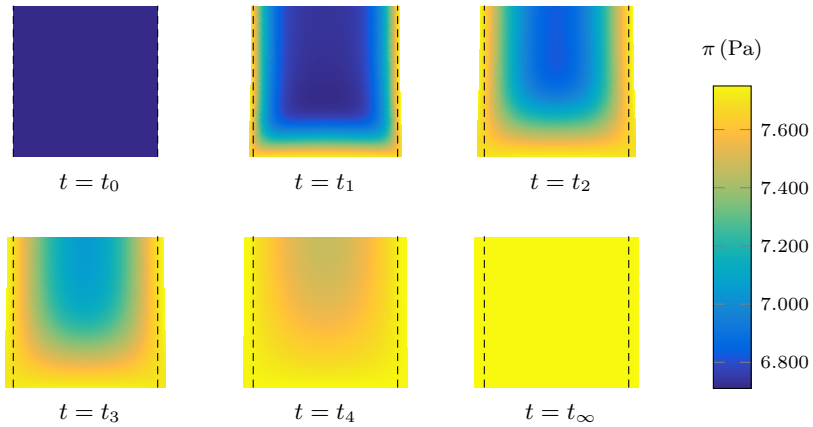


Abbildung 5.25: Gesamtdruck π für sechs ausgewählte Zeitpunkte

Es sei angemerkt, dass aufgrund der Verschiebungsbehinderung die Ausdehnung in y -Richtung behindert ist und in der Folge Druckkräfte in der Lagerung zu erwarten sind. Die Betrachtung an einem eindimensionalen Modell, vgl. Abschnitt 5.2.3, zeigt, dass für den diskutierten Testfall mit gleichen Diffusivitäten $D^+ = D^-$ ein sprunghafter Anstieg der Reaktionskraft zu erwarten ist. Dazu sei auf Abbildung 5.17 verwiesen. In dem in Abschnitt 5.2.3 betrachteten zweidimensionalen Modell ist jedoch ein Fluidfluss über die permeablen Ränder sowie eine Volumenzunahme in x -Richtung zugelassen. Als Konsequenz muss die Reaktionskraft in der Lagerung aus dem vollständig gekoppelten chemoelektromechanischen Verhalten resultieren und somit zeitabhängig sein. Die Auswertung der Reaktionskraft $\vec{F}^{\text{ges}}$ soll über die Integration des Spannungsvektors über den Rand der impermeablen Membran erfolgen, woraus

$$\vec{F}^{\text{ges}} = \int_{\partial \mathcal{B}^{\text{imper}}} (\mathbf{T}^{\text{S,mech}} - \pi \mathbf{I}) \cdot \vec{n} \, da \quad (5.17)$$

folgt. Die grafische Darstellung der über die Zeit aufgetragenen y -Komponente der Reaktionskraft $\vec{F}^{\text{ges}}$ ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Es zeigt sich ein deutlich verzögertes Annähern der Reaktionskraft an den stationären Zustand. Ein qualitativer Vergleich der in Abbildung 5.17 und Abbildung 5.26 erzielten Ergebnisse zeigt, dass zur Simulation von elektroaktiven Polymeren mit zwei charakteristischen Abmessungen gegenüber einer dritten zu vernachlässigenden Raumrichtung zweidimensionale Modelle notwendig sind.

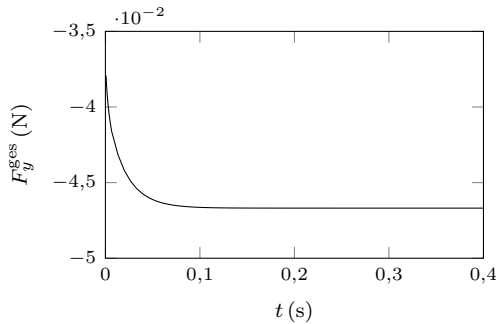


Abbildung 5.26: Reaktionskraft bei verschiebungsbehinderter Quellung

6 Abschließende Bemerkungen

6.1 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit untersuchten elektroaktiven Polymergele weisen eine fluide Phase und eine Festkörperphase auf. Eine Betrachtung der Mikrostruktur des Materials zeigt, dass die Festkörperphase aus chemisch verbundenen Polymerketten und daran gebundenen Ladungsträgern besteht. Dieses Netzwerk formt ein Makromolekül, dessen Hohlräume mit einem Fluid und darin enthaltenen beweglichen Ladungsträgern gefüllt ist. Wird das elektroaktive Polymergel mit einer mechanischen Last, einem chemischen Stimulus oder einer elektrischen Spannung beaufschlagt, so zeigt sich makroskopisch ein viskoelastisches Verhalten. Die Gestaltänderung des Materials führt auf der mikroskopischen Ebene zu beobachtenden Interaktion der Konstituierenden untereinander. In der vorliegenden Arbeit wurde ein kontinuumsmechanisches Modell zur Beschreibung der relevanten physikalischen Phänomene entwickelt. Zur Berücksichtigung des Mikrostrukturverhaltens wurde ein Homogenisierungsverfahren basierend auf der Theorie Poröser Medien umgesetzt. Das Material wird dabei als Mischung betrachtet, deren Verhalten aus der Superposition der beschreibenden Größen der Konstituierenden gewonnen werden kann. Zur Quantifizierung der Mischung wird das Konzept der Volumenanteile verwendet.

Bei der Aufstellung des mathematischen Modells wurde offensichtlich, dass die Bestimmung von Stoffgesetzen zur Formulierung eines geschlossenen Gleichungssystems notwendig ist. Diese wurden unter Berücksichtigung der thermodynamischen Zulässigkeit gewählt. Dabei hat sich gezeigt, dass eine getrennte Formulierung der Festkörperphase, der fluiden Phase und der beweglichen Ionen zweckmäßig ist. Mittels der Finite Elemente Methode

wurde das so ermittelte System partieller Differentialgleichungen numerisch gelöst. Mit dem numerisch umgesetzten Modell wurde zunächst das chemoelektrische Verhalten am Gebietsrand polyelektrolyter Gele untersucht. Aus einer Skalenbetrachtung wurde offensichtlich, dass gegenüber der charakteristischen Abmessung des Gelgebiets die Abmessungen der Grenzschicht vernachlässigbar klein sind.

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen erfolgte die numerische Simulation des Gelgebiets. Die Formulierung der Randbedingungen erfolgte anhand der Forderung des chemoelektrischen Gleichgewichts am Polymerand. Die Untersuchung des freien Quellverhaltens für drei Testfälle zeigte, dass die instationäre Aufnahme des Lösungsmittels stark abhängig von den im Material vorhandenen konvektiven und elektroosmotischen Flüssen ist. Eine anschließende Betrachtung des Materialverhaltens bei vorgegebener Verschiebungsbehinderung zeigt, dass mit steigendem elektroosmotischem Fluss der Quelldruck zeitlich stark verzögert wirkt. An einem zweidimensionalen Simulationsmodell wurde für die unbehinderte Lösungsmittelaufnahme die Beanspruchung des Materials untersucht. Dabei wurde zunächst aufgrund des anfänglich im Material vorhandenen osmotischen Differenzdrucks eine stationäre Rechnung zur Bestimmung der Anfangsbedingungen durchgeführt. Die aufgrund des chemischen Stimulus induzierte Lösungsmittelaufnahme führt zur Volumenänderung des Polymergels. Die lokalen Beanspruchungen sowie die Lösungsmittelaufnahme über die Ränder des Polymergels wurden anhand der Ergebnisse detailliert erläutert. Abschließend erfolgte die Simulation in Analogie zum in Abschnitt 1.1 dargestellten Chemosensor. Dabei wurden geeignete homogene Verschiebungsrandbedingungen definiert und an Rändern mit impermeablen Rändern, das sind wasser- und ionenundurchlässige Randschichten, berücksichtigt. Aus der instationären Volumenzunahme des Polymergels konnten erste Aussagen zum dynamischen Verhalten des modellierten Chemosensors abgeleitet werden.

Durch das entwickelte Modell lassen sich trotz der getroffenen Einschränkungen, hauptsächlich ist das die Wahl eines einfachen hyperelastischen Materialmodells und das für die gesamte Mischung formulierte elektrostatische Feldproblem, bereits qualitative und auch erste quantitative Ergebnisse zum instationären Materialverhalten elektroaktiver Polymergele ableiten. Somit dient das entwickelte Modell in erster Linie als Werkzeug, das grundlegende phänomenologische Verhalten von elektroaktiven Polymergelen und

von Strukturen auf Basis elektroaktiver Polymeregele zu verstehen. Jedoch zeigen die ermittelten Ergebnisse, dass das entwickelte Simulationsmodell auch eine vielversprechende Grundlage zur Implementierung erweiterter Stoffgesetze darstellt.

6.2 Ausblick

Aus den im vorherigen Abschnitt 6.1 kurz zusammengefassten Ergebnissen lassen sich interessante und wesentliche Aspekte zur Fortführung der betrachteten Thematik ableiten.

Aussagekräftige Simulationsergebnisse hängen essentiell von den zugrundegelegten Stoffgesetzen und deren Parametrierung ab. So ist das Stoffgesetz der Polymermatrix zu erweitern, indem Überlegungen zu modifizierten hyperelastischen Modellen unter Berücksichtigung des Volumenquellgrades des Materials einfließen [Die00, Aca09]. Gegebenenfalls sind auch Materialmodelle auf Basis der Entropieelastizität umzusetzen, wozu jedoch die Modellformulierung erweitert werden muss.

Das umgesetzte kontinuumsmechanische Modell ist geeignet, in numerische Analysen von elektroaktiven Strukturen auf Basis von Polymergelen eingesetzt zu werden. So sind mit der umgesetzten Elementformulierung beispielsweise die in Abschnitt 1.1 dargestellten Sensor- und Aktorsysteme hinsichtlich ihres chemoelektromechanischen Verhaltens in einer geeigneten Simulationsumgebung numerisch beschreibbar. Ebenso sind auch die Simulation anderer fluidgesättigter elektroaktiver Materialien möglich. So ist beispielsweise auf Basis des in dieser Arbeit entwickelten Modells das chemoelektrische Verhalten ionischer Polymer-Metall-Verbundwerkstoffe in [LSW⁺17] untersucht worden. Soll hingegen die instationäre Wechselwirkung einer Fluidströmung mit einem elektroaktiven Polymergel analysiert werden, sind weiterführende Betrachtungen notwendig und beispielsweise geeignete Übergangsbedingungen zu formulieren [Kol15].

Eine Erweiterung der Stoffgesetze des Modells zur Berücksichtigung der Quellkinetik der pH - oder Temperatursensitivität ist notwendig [DCS16]

zur Abbildung der pH- oder temperaturinduzierten Volumenzunahme. Werden diese Stimulisensitivitäten in der Modellformulierung berücksichtigt, ist gegenüber dem in dieser Arbeit umgesetzten Modell aufgrund der modifizierten Quellkinetik eine wesentlich größere Volumenzunahme oder -abnahme zu erwarten. Um die so resultierenden großen Verzerrungen kinematisch konsistent abzubilden, ist die numerische Implementierung im Rahmen der Theorie finiter Deformationen notwendig. Unter diesen Voraussetzungen ist die wichtige Validierung des Simulationsmodells mit experimentellen Untersuchungen möglich. Im Ergebnis würde ein belastbares Modell für die Weiterentwicklung und Optimierung multifunktionaler Strukturen hinsichtlich ihres chemoelektromechanischen Verhaltens vorliegen.

Anhang

A.1 Umformung der Massenbilanz für die fluiden Konstituierenden

Ausgehend von Gleichung (2.52) sollen einige Anmerkungen getroffen werden. Die Massenbilanz lautet

$$\dot{\varrho}^\alpha = -\varrho^\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha + \hat{\varrho}^\alpha . \quad (\text{A.1})$$

Die Partialdichte der Konstituierenden von $\mathcal{V}^\beta$ wird bezogen auf das Volumen der Fluidphase notiert. Die Produktionsdichte $\hat{\varrho}^\alpha$ entfällt. Somit ist

$$\begin{aligned} 0 &= (\varphi^F \varrho^{\beta F})' + \varphi^F \varrho^{\beta F} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\beta \\ &= \varphi^F \dot{\varrho}^{\beta F} + \dot{\varphi}^F \varrho^{\beta F} + \varphi^F \varrho^{\beta F} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\beta , \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

wobei die Zeitableitung des Volumenanteils in Bezug zur Festkörperphase beschrieben wird, wodurch

$$0 = \varphi^F \dot{\varrho}^{\beta F} + \left(\dot{\varphi}^F + \vec{\nabla} \varphi^F \cdot \vec{w}^\beta \right) \varrho^{\beta F} + \varphi^F \varrho^{\beta F} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\beta \quad (\text{A.3})$$

entsteht. Jetzt wird die Zeitableitung der Dichte der Festkörperphase, der erste Term im geklammerten Ausdruck, ersetzt, indem die Sättigungsbedingung $\varphi^S + \varphi^F = 1$ und die Massenbilanz, vgl. Gleichung (3.17), genutzt werden. Somit ist

$$\begin{aligned} \dot{\varphi}^F &= -\dot{\varphi}^S \\ &= \varphi^S \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

was in Gleichung (A.3) eingesetzt werden kann um

$$0 = \varphi^F \varrho'^{\beta F} + \varrho^{\beta F} \left(\varphi^S \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S + \vec{\nabla} \varphi^F \cdot \vec{w}^\beta + \varphi^F \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\beta \right) \quad (\text{A.5})$$

zu erhalten.

A.2 Umformung der Massenbilanz für die beweglichen Ionen

Die Massenbilanz für die ionischen Konstituierenden soll mit dem Ziel umgeformt werden, diese in Abhängigkeit der auf das Fluidvolumen bezogenen Partialdichte und der Verformung der Festkörperphase zu beschreiben. Ausgehend von Gleichung (2.52) und Vernachlässigung von der Massenproduktionsdichte $\hat{\varrho}^\gamma$

$$\varrho'^\gamma = -\varrho^\gamma \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\gamma \quad (\text{A.6})$$

wird die Zeitableitung durch Anwenden von Gleichung (2.22) bezüglich der Bewegung der Festkörperphase ausgedrückt. Weiterhin wird mit Gleichung (3.3a) die wahre Dichte der ionischen Konstituierenden durch die Partialdichte bezogen auf das Fluidvolumen ausgedrückt. Somit lautet die linke Seite von Gleichung (A.6)

$$\begin{aligned} \varrho'^\gamma &= (\varphi^F \varrho^{\gamma F})'^S + \vec{\nabla}(\varphi^F \varrho^{\gamma F}) \cdot \vec{w}^\gamma \\ &= \varrho^{\gamma F} \varphi'^S_F + \varphi^F \varrho'^S_{\gamma F} + \vec{\nabla} \cdot (\varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{w}^\gamma) - \varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{\nabla} \cdot \vec{w}^\gamma. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Substituieren der Sickergeschwindigkeit führt für die rechte Seite von Gleichung (A.6) auf

$$-\varrho^\gamma \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\gamma = -\varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{\nabla} \cdot \vec{w}^\gamma - \varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S. \quad (\text{A.8})$$

Im nächsten Schritt werden Gleichung (A.7) und (A.8) in Gleichung (A.6) eingesetzt. Gleichzeitig wird die Zeitableitung des Phasenanteils φ^F durch Gleichung (A.4) substituiert, wobei die Sättigungsbedingung und die Massenbilanz mit verschwindenden Massenproduktionsdichten vorausgesetzt wird. Es folgt nach wenigen Umformungen

$$\varphi^F \varrho'^S_{\gamma F} + \varrho^{\gamma F} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^S = -\vec{\nabla} \cdot (\varphi^F \varrho^{\gamma F} \vec{w}^\gamma). \quad (\text{A.9})$$

A.3 Lösung der Massenbilanz für Problemstellungen in der Momentankonfiguration

Beginnend von der in der Momentankonfiguration formulierten Massenbilanz

$$\dot{\varrho}^\alpha = -\varrho^\alpha \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha \quad (\text{A.10})$$

soll die Zeitintegration durchgeführt werden. Dazu wird, wie in [Gre03] gezeigt, die Divergenz des Geschwindigkeitsfelds durch

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}^\alpha &= \text{tr}(\mathbf{L}^\alpha) \\ &= \frac{1}{J} \dot{J}^\alpha, \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

also einem Ausdruck in Abhängigkeit des Deformationsgradienten $J^\alpha = \det(\mathbf{F}^\alpha)$, beschrieben. Die Trennung der Veränderlichen führt auf den Ausdruck

$$\frac{1}{\varrho^\alpha} \dot{\varrho}^\alpha = -\frac{1}{J^\alpha} \dot{J}^\alpha, \quad (\text{A.12})$$

der bestimmt integriert werden kann. Es resultiert

$$\ln(\varrho^\alpha) - \ln(\varrho^{\alpha,0}) = -\ln(J^\alpha) + \ln(J^{\alpha,0}), \quad (\text{A.13})$$

wobei die Größen $\varrho^{\alpha,0}$ und $J^{\alpha,0}$ die Anfangsbedingungen sind. Wird der Anfangszustand unverzerrt angenommen, so ist $J^{\alpha,0} = 1$ und Gleichung (A.13) kann als

$$\varrho^\alpha = \varrho^{\alpha,0} \frac{1}{J^\alpha} \quad (\text{A.14})$$

formuliert werden. Durch Substituieren der wahren Dichte durch die Partikeldichte und Berücksichtigen der materiellen Inkompressibilität

$$\varrho^\alpha = \varphi^\alpha \varrho^{\alpha R} \quad \text{und} \quad \varrho^{\alpha R} = \text{konst.}, \quad (\text{A.15})$$

kann Gleichung (A.14) in Abhängigkeit des Phasenanteils angegeben werden. Es folgt

$$\varphi^\alpha = \varphi^{\alpha,0} \frac{1}{J^\alpha}. \quad (\text{A.16})$$

Literaturverzeichnis

- [ABW15] ATTARAN, Abdolhamid; BRUMMUND, Jörg; WALLMERSPERGER, Thomas: Modeling and simulation of the bending behavior of electrically-stimulated cantilevered hydrogels. In: *Smart Materials and Structures* 24 (2015), Nr. 3, 035021
- [Aca09] ACARTÜRK, Ayhan Y.: *Simulation of Charged Hydrated Porous Materials*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2009
- [Atk67] ATKIN, Raymond J.: Constitutive theory for a mixture of an isotropic elastic solid and a non-Newtonian fluid. In: *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP* 18 (1967), Nr. 6, S. 803–825
- [Att17] ATTARAN, Abdolhamid: *Modeling and Numerical Simulation of Electroactive and Magnetoactive Polymer Gels*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2017
- [Bat96] BATHE, Klaus-Jürgen: *Finite Element Procedures*. 2. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1996
- [Bau97] BAUER, Georg: *Thermodynamische Betrachtung einer gesättigten Mischung*, Technische Hochschule Darmstadt, Dissertation, 1997
- [BC02a] BENNETHUM, Lynn S.; CUSHMAN, John H.: Multicomponent, multiphase thermodynamics of swelling porous media with electroquasistatics: I. macroscale Field Equations. In: *Transport in Porous Media* 47 (2002), S. 309–336

- [BC02b] BENNETHUM, Lynn S.; CUSHMAN, John H.: Multicomponent, multiphase thermodynamics of swelling porous media with electroquasistatics: II. Constitutive theory. In: *Transport in Porous Media* 47 (2002), S. 337–362
- [BC04] BAR-COHEN, Yoseph (Hrsg.): *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*. 2. Bellingham: SPIE Publications, 2004
- [BE90] BOER, Reint de; EHLERS, Wolfgang: The development of the concept of effective stresses. In: *Acta Mechanica* 83 (1990), Nr. 1-2, 77–92
- [BGM76] BOWEN, Ray M.; GROT, Richard A.; MAUGIN, Gérard A.; ERINGEN, A. C. (Hrsg.): *Mixtures and EM Field Theories*. Bd. 3. Waltham: Academic Press, 1976
- [BMC00] BENNETHUM, Lynn S.; MURAD, Márcio A.; CUSHMAN, John H.: No Title. In: *Transport in Porous Media* 39 (2000), Nr. 2, 187–225
- [Boe00] BOER, Reint de: *Theory of Porous Media*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000
- [Bow67] BOWEN, Ray M.: Toward a thermodynamics and mechanics of mixtures. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 24 (1967), 370–403
- [Bow80] BOWEN, Ray M.: Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures. In: *International Journal of Engineering Science* 18 (1980), Nr. 9, 1129–1148
- [Bow82] BOWEN, Ray M.: Compressible porous media models by use of the theory of mixtures. In: *International Journal of Engineering Science* 20 (1982), Nr. 6, 697–735
- [Bra12] BRANKE, Dominik: *Homogenisierungsmethode für den Übergang vom CAUCHY- zum COSSERAT-Kontinuum*, Technische

Universität Dresden, Dissertation, 2012

- [BSS16] BLUHM, Joachim; SERDAS, Serdar; SCHRÖDER, Jörg: Theoretical framework of modeling of ionic EAPs within the Theory of Porous Media. In: *Archive of Applied Mechanics*86 (2016), Nr. 1-2, 3–19
- [BW69] BOWEN, Ray M.; WIESE, J. C.: Diffusion in mixtures of elastic materials. In: *International Journal of Engineering Science*7 (1969), Nr. 7, 689–722
- [BW08] BALLHAUSE, Dirk; WALLMERSPERGER, Thomas: Coupled chemo-electro-mechanical finite element simulation of hydrogels: I. Chemical stimulation. In: *Smart Materials and Structures*17 (2008), Nr. 4
- [CN63] COLEMAN, Bernard D.; NOLL, Walter: The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis*13 (1963), Nr. 1, 167–178
- [DA04] DE, Sudipto K.; ALURU, Narayana R.: A chemo-electro-mechanical mathematical model for simulation of pH sensitive hydrogels. In: *Mechanics of Materials* 36 (2004), Nr. 5-6, S. 395–410
- [DCS16] DROZDOV, Aleksey D.; CHRISTIANSEN, Jesper deClaville; SAN-POREAN, Catalina-Gabriela: Inhomogeneous swelling of pH-responsive gels. In: *International Journal of Solids and Structures*87 (2016), 11–25
- [DGG15] DENG, Kangfa; GERLACH, Gerald; GUENTHER, Margarita: Force-compensated hydrogel-based pH sensor. 9431 (2015), 943112
- [Die00] DIEBELS, Stefan: *Mikropolare Zweiphasenmodelle: Formulierung auf der Basis der Theorie Poröser Medien*, Universität Stuttgart, Habilitation, 2000

- [EA09] EHLERS, Wolfgang; ACARTÜRK, Ayhan Y.: The role of weakly imposed Dirichlet boundary conditions for numerically stable computations of swelling phenomena. In: *Computational Mechanics* 43 (2009), S. 545–557
- [EAK10] EHLERS, Wolfgang; ACARTÜRK, Ayhan Y.; KARAJAN, Nils: Advances in modelling saturated soft biological tissues and chemically active gels. In: *Archive of Applied Mechanics* 80 (2010), S. 467–478
- [EB02] EHLERS, Wolfgang; BLUHM, Joachim: *Porous Media*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002
- [Ehl89] EHLERS, Wolfgang: *Poröse Medien: ein kontinuumsmechanisches Modell auf der Basis der Mischungstheorie*. 47. Essen: Universität-GH-Essen, 1989
- [EM90] ERINGEN, Ahmed C.; MAUGIN, Gérard A.: *Electrodynamics of Continua I*. 1st. New York, NY: Springer New York, 1990
- [FHJ97] FRIJNS, Arjan J. H.; HUYGHE, Jacques M.; JANSSEN, Jan D.: A validation of the quadriphasic mixture theory for intervertebral disc tissue. In: *International Journal of Engineering Science* 35 (1997), Nr. 15, 1419–1429
- [FR43a] FLORY, Paul J.; REHNER, John: Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. In: *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943), Nr. 11, 512–520
- [FR43b] FLORY, Paul J.; REHNER, John: Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. In: *The Journal of Chemical Physics* 11 (1943), Nr. 11, 521–526
- [GA10] GERLACH, Gerald; ARNDT, Karl-Friedrich: *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*. Bd. 6: *Hydrogel Sensors and Actuators*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010

- [GKC⁺07] GÜNTHER, Margarita; KUCKLING, D.; CORTEN, C.; GERLACH, Gerald; SORBER, Joerg; SUCHANECK, G.; ARNDT, Karl-Friedrich: Chemical sensors based on multiresponsive block copolymer hydrogels. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*126 (2007), Nr. 1, 97–106
- [GLM97] GU, W.Y.; LAI, W. M.; MOW, Van C.: A triphasic analysis of negative osmotic flows through charged hydrated soft tissues. In: *Journal of Biomechanics*30 (1997), Nr. 1, 71–78
- [GN67] GREEN, A. E.; NAGHDI, Paul M.: Remarks on a Paper by R. M. Bowen. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 27 (1967), S. 175–180
- [NGGY90] GRIMSHAW, P. E.; NUSSBAUM, J. H.; GRODZINSKY, A. J.; YARMUSH, M. L.: Kinetics of electrically and chemically induced swelling in polyelectrolyte gels. In: *The Journal of Chemical Physics*93 (1990), Nr. 6, 4462–4472
- [Gra08] GRAF, Tobias: *Multiphasic Flow Processes in Deformable Porous Media under Consideration of Fluid Phase Transitions*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2008
- [Gre03] GREVE, Ralf: *Kontinuumsmechanik*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2003
- [GS72] GROOT, Sybren R.; SUTTORP, L. G.: *Foundations of Electrodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972
- [Hau02] HAUPT, Peter: *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002 (Advanced Texts in Physics)
- [HJ97] HUYGHE, Jacques M.; JANSSEN, Jan D.: Quadriphasic Mechanics of Swelling Incompressible Porous Media. In: *International Journal of Engineering Science* 35 (1997), S. 793–802

- [HJ99] HUYGHE, Jacques M.; JANSSEN, Jan D.: Thermo-Chemo-Electro-Mechanical Formulation of Saturated Charged Porous Solids. (1999), Nr. 23, S. 129–141
- [HLS09] HONG, Wei; LIU, Zishun; SUO, Zhigang: Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load. In: *International Journal of Solids and Structures* 46 (2009), Nr. 17, 3282–3289
- [Jac99] JACKSON, John D.: *Classical Electrodynamics*. 3rd ed. New York: Wiley, 1999
- [Kol15] KOLEV, Nikolay I.: *Multiphase Flow Dynamics 1*. Cham: Springer International Publishing, 2015
- [Kra17] KRAUSE, Andreas T.: *Bisensitive interpenetrierende Polymer-netzwerke für die Mikrofluidik*. Dresden, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2017
- [Leo07] LEO, Donald J.: *Engineering Analysis of Smart Material Systems*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007
- [LHWB03] LOON, Raoul van; HUYGHE, Jacques M.; WIJLAARS, M. W.; BAAIJENS, Frank P. T.: 3D FE implementation of an incompressible quadriphasic mixture model. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering* 57 (2003), Nr. 9, 1243–1258
- [Liu72] LIU, I-Shih: Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle. In: *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 46 (1972), Nr. 2, 131–148
- [LMSA00] LAI, W. M.; MOW, Van C.; SUN, Daniel D.; ATESHIAN, Gerard A.: On the Electric Potentials Inside a Charged Soft Hydrated Biological Tissue: Streaming Potential Versus Diffusion Potential. In: *Journal of Biomechanical Engineering* 122 (2000), Nr. 4, 336

- [LNT13] LUCANTONIO, Alessandro; NARDINOCCHI, Paola; TERESI, Luciano: Transient analysis of swelling-induced large deformations in polymer gels. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*61 (2013), Nr. 1, 205–218
- [Lor67] LORENZ, Ludvig: XXXVIII. On the identity of the vibrations of light with electrical currents. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 34 (1867), Nr. 230, S. 287–301
- [Lor16] LORENTZ, Hendrik A.: *The Theory of Electrons*. 2nd. New York: G.E. Stechert, 1916
- [LSW⁺17] LEICHSENRING, Peter; SERDAS, Serdar; WALLMERSPERGER, Thomas; BLUHM, Joachim; SCHRÖDER, Jörg: Electro-chemical aspects of IPMCs within the framework of the theory of porous media. In: *Smart Materials and Structures*26 (2017), Nr. 4, 045004
- [Lux16] LUX, Christian: *Modellierung, Simulation und Homogenisierung des magnetomechanischen Feldproblems für magnetorheologische Elastomere*, Technische Universität Dresden, Dissertation, 2016
- [LW15] LEICHSENRING, Peter; WALLMERSPERGER, Thomas: Modeling and simulation of transport phenomena in ionic gels. In: *Proc. SPIE* 9430 (2015), Nr. Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD), S. 1–12
- [Mar07] MARKERT, Bernd: A constitutive approach to 3-d nonlinear fluid flow through finite deformable porous continua. In: *Transport in Porous Media*70 (2007), Nr. 3, 427–450
- [MKLA80] MOW, Van C.; KUEL, S. C.; LAI, W. M.; ARMSTRONG, C. G.: Biphasic Creep and Stress Relaxation of Articular Cartilage in Compression: Theory and Experiments. In: *Journal of Biomechanical Engineering* 102 (1980), Nr. 1, 73

- [MMHB03] MEERVELD, J. van; MOLENAAR, M. M.; HUYGHE, Jacques M.; BAAIJENS, F. P. T.: Analytical solution of compression, free swelling and electrical loading of saturated charged porous media. In: *Transport in Porous Media* 50 (2003), Nr. 1, 111–126
- [Moo98] MOORE, G.E.: Cramming More Components Onto Integrated Circuits. In: *Proceedings of the IEEE*86 (1998), Nr. 1, 82–85
- [NPA⁺14] NARDINOCCHI, Paola; PEZZULLA, Matteo; AKLE, Barbar J.; GUENTHER, Margarita; WALLMERSPERGER, Thomas: Actuation and buckling effects in IPMCs. In: BAR-COHEN, Yoseph (Hrsg.): *Proceedings of SPIE 9056* Bd. 9056, 2014, 90560K
- [Ogd84] OGDEN, R: Non-linear elastic deformations. In: *Engineering Analysis with Boundary Elements*1 (1984), Nr. 2, 119
- [OT82] OHMINE, Iwao; TANAKA, Toyochi: Salt effects on the phase transition of ionic gels. In: *The Journal of Chemical Physics*77 (1982), Nr. 11, 5725–5729
- [RT84] RICKA, J; TANAKA, Toyochi: Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan theory. In: *Macromolecules*17 (1984), Nr. 12, 2916–2921
- [Rum17] RUMBLE, John (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 98th Edition*. Boca Raton, London, New York: Taylor & Francis Ltd., 2017
- [RW93] RÖTTGER, H.; WOERMANN, D.: Osmotic properties of polyelectrolyte membranes: positive and negative osmosis. In: *Langmuir* 9 (1993), Nr. 5, S. 1370–1377
- [SA10] SPURK, Joseph; AKSEL, Nuri: *Strömungslehre*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010 (Springer-Lehrbuch)
- [SEG13] SCHULZ, Volker; EBERT, Henning; GERLACH, Gerald: A Closed-Loop Hydrogel-Based Chemical Sensor. In: *IEEE Sensors Journal*13 (2013), Nr. 3, 994–1002

- [SGG⁺99] SUN, D. N.; GU, W. Y.; GUO, X. E.; LAI, W. M.; MOW, Van C.: A mixed finite element formulation of triphasic mechano-electrochemical theory for charged, hydrated biological soft tissues. In: *International Journal for Numerical Methods in Engineering*45 (1999), Nr. 10, 1375–1402

- [SW16] SOBCZYK, Martin; WALLMERSPERGER, Thomas: Modeling and simulation of the electro-chemical behavior of chemically stimulated polyelectrolyte hydrogel layer composites. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*27 (2016), Nr. 13, 1725–1737

- [TF79] TANAKA, Toyochi; FILLMORE, David J.: Kinetics of swelling of gels. In: *The Journal of Chemical Physics*70 (1979), Nr. 3, 1214–1218

- [TN04] TRUESDELL, Clifford; NOLL, Walter; ANTMAN, Stuart S. (Hrsg.): *The Non-Linear Field Theories of Mechanics*. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004

- [TT60] TRUESDELL, Clifford; TOUPIN, Richard; FLÜGGE, Siegfried (Hrsg.): *Principles of Classical Mechanics and Field Theory / Prinzipien der Klassischen Mechanik und Feldtheorie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1960 (Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik)

- [TT00] TAMAGAWA, Hirohisa; TAYA, Minoru: A theoretical prediction of the ions distribution in an amphoteric polymer gel. In: *Materials Science and Engineering: A*285 (2000), Nr. 1-2, 314–325

- [Ulb02] ULBRICHT, Volker: *Studienbrief Koninuumsmechanik*. Dresden: Technische Universität Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Arbeitsgruppe Fernstudium, 2002

- [UOS91] UMEMOTO, Susumu; OKUI, Norimasa; SAKAI, Tetsuya: Contraction Behavior of Poly(acrylonitrile) Gel Fibers. Version: 1991. In: DEROSSI, Danilo (Hrsg.); KAJIWARA, Kanji (Hrsg.); OSA-

- DA, Yoshihito (Hrsg.); YAMAUCHI, Aizo (Hrsg.): *Polymer Gels*. Boston, MA: Springer US, 1991, 257–270
- [Whi86] WHITAKER, Stephen: Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. In: *Transport in Porous Media* 1 (1986), S. 3–25
- [WKA13] WALLMERSPERGER, Thomas; KELLER, Karsten; ATTARAN, Abdolhamid: Polyelectrolyte gels as bending actuators: modeling and numerical simulation. In: BAR-COHEN, Yoseph (Hrsg.): *Proc. SPIE 8687* Bd. 8687, 2013, 86872X
- [WKG04] WALLMERSPERGER, Thomas; KRÖPLIN, Bernd; GÜLCH, Rainer W.: Coupled chemo-electro-mechanical formulation for ionic polymer gels - Numerical and experimental investigations. In: *Mechanics of Materials* 36 (2004), Nr. 5-6, S. 411–420
- [WKK⁺11] WALLMERSPERGER, Thomas; KELLER, Karsten; KRÖPLIN, Bernd; GÜNTHER, Margarita; GERLACH, Gerald: Chemo-electro-mechanical modeling of pH-sensitive hydrogels. In: BAR-COHEN, Yoseph (Hrsg.); CARPI, Federico (Hrsg.): *Proc. SPIE 7976* Bd. 7976, 2011, 79761O