

RELAXATIONSVERHALTEN HÄRTENDER KLEBSTOFFE UND
AUSWIRKUNGEN AUF DEN EIGENSPANNUNGSZUSTAND

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

M.SC. JONAS WIRRIES

Gutachter:

PROF. DR. RER. NAT. BERND MAYER, UNIVERSITÄT BREMEN

UNIV.-PROF. DR.-ING. KLAUS DILGER, TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

Tag der mündlichen Prüfung: 3. November 2023

Gutachter der Dissertation

1. Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Bernd Mayer

Universität Bremen – Fachbereich Produktionstechnik (FB04)

Fachgebiet: Polymere Werkstoffe (FG19)

2. Gutachter

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Dilger

Technische Universität Braunschweig – Fakultät für Maschinenbau

Fachgebiet: Füge- und Schweißtechnik

Eidesstattliche Erklärung

Ich, Jonas Wirries, erkläre durch meine Unterschrift, dass ich – gemäß der Promotionsordnung (Dr.-Ing.) der Universität Bremen für den Fachbereich 4 (Produktionstechnik) vom 20.08.2020 – die vorliegende Arbeit ohne unerlaubte fremde Hilfe selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht hat.

Die zu Prüfungszwecken beigelegte elektronische Version der Dissertation (CD-ROM) ist identisch mit der eingereichten gebundenen Fassung. Ich bin damit einverstanden, dass diese Dissertation mit qualifizierter Software auf Plagiatsvorwürfe untersucht werden kann.

Darüber hinaus erkläre ich hiermit, dass ich mich noch keinem Promotionsverfahren unterzogen oder ein solches beantragt habe. Außerdem erkläre ich, dass ich die Ordnung der Universität Bremen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis zur Kenntnis genommen habe und diese umgesetzt habe und umsetzen werde.

Ich versichere an Eides Statt gem. § 65 Absatz 5 BremHG, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Zunächst bedanke ich mich besonders bei Prof. Dr. Bernd Mayer für die Förderung, Unterstützung und Betreuung im Rahmen der Promotion sowie das Vertrauen in mich, dass Forschungsfeld der Klebtechnik am Fraunhofer IFAM mit meiner Arbeit weiterzuentwickeln. Prof. Dr. Mayer sowie Prof. Dr. Klaus Dilger gilt außerdem mein großer Dank für die Begutachtung dieser Dissertation.

Vielen Dank an Dr. Lukas Schwab von TA Instruments und Giorgio Angelini von der MICRO-EPSILON MESSTECHNIK GmbH & Co. KG für den fachlichen und technischen Support. Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Daniela Klein von der Jowat SE, Dr. Tobias Waffenschmidt und Nurretin Yavuz von der 3M Deutschland GmbH sowie Artur Zanotti von der Sika Deutschland GmbH für die Bereitstellung der Klebstoffe.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer IFAM – besonders der Abteilung Klebtechnische Fertigung – möchte ich meinen herzlichen Dank für die tatkräftige Unterstützung in den letzten Jahren aussprechen. Insbesondere Abteilungsleiter Dr. Holger Fricke hat mir Optionen gezeigt und eine Arbeitsumgebung geschaffen, in der ich meine Kenntnisse vertiefen und mich entfalten konnte.

Herzlicher Dank gilt Dr. Martin Rütters, der entscheidenden Anteil an meiner fachlichen Entwicklung im Rahmen der Promotion sowie in Themen seiner Arbeitsgruppe Polymerverguss und -analytik hatte. Zahlreiche Diskussionen, die mir viel Wissen vermittelt, immer wieder neue Perspektiven eröffnet und das Vertrauen in meine Arbeit gestärkt haben, waren die Basis für diese Dissertation.

Ebenso danke ich Dr. Till Vallée besonders für die Zeit, die vielen Anregungen und Diskussionen, die mir neue Wege eröffnet haben und die Möglichkeit gaben, diese Dissertation fachlich weiterzuentwickeln.

Darüber hinaus gilt meiner gesamten Arbeitsgruppe mein aufrichtiger Dank für helfende Hände und offene Ohren. Besonders Iris Gottschalk hat mich im Labor unterstützt wann immer es möglich und nötig war. Jürgen Loschen danke ich sehr für die Unterstützung bei der technischen Umsetzung der Halterung für den Distanzsensor. Danke auch an Mathis Eppmann, Ivo Neumann und Pascal Steinforth. Besonderer Dank geht außerdem an alle Mitarbeitenden des Fraunhofer IFAM, die mir an vielen Ecken und Enden geholfen haben und von deren Erfahrung ich profitieren konnte. Dazu gehören insbesondere Dr. Michael Adam, Dr. Heiko Bauknecht, Ralf Gentsch, Franck Gnako, Michael Gomm, Sascha Korfe, Andreas Kruse, Katja Marnitz, Frank Mohr, Andrea Paul, Dr. Bernhard Schneider, Helge Siefken und Magdalena Werner.

Vielen lieben Dank an meine studentischen Hilfskräfte Franck Tsamo, Saikiran Reddy Annumula,

Eshkumar Nadendla sowie die Technikerschülerin Annika Butt und Technikerschüler Jan Ilchmann. Eure Unterstützung bei meinen Arbeiten hat mir sehr geholfen und es hat mir Freude bereitet, euch bei euren Arbeiten zu betreuen.

Danke an alle aktuellen und ehemaligen Doktorandinnen und Doktoranden des Fraunhofer IFAM für einen tollen Austausch, vor allem an Nane Nolte, Amelie Knape, Morten Voß, Marvin Kaufmann und Gerrit Wulff für viele hilfreiche und aufbauende Gespräche.

Außerdem bedanke ich mich bei allen, die meinen Weg beruflich und privat begleitet haben.

Zu guter Letzt ein Dankeschön, das ich nicht so formulieren kann, dass es genügend Ausdruck bekommt. An meine Familie und die Familie meiner Frau – an meine Freunde – an meine große Schwester und meine großartigen Eltern – an meine wunderbare Frau:

Danke für eure bedingungslose Unterstützung, danke dafür, dass ihr mich tragt, danke, dass ich euch habe.

Publikationsliste im Rahmen der kumulativen Dissertation

Die nachfolgende Tab. 1 listet die im peer-review-Verfahren begutachteten und in die Dissertation eingeflossenen Publikationen samt Veröffentlichungsdetails auf.

Tab. 1: Informationen der Publikationen im Rahmen der kumulativen Dissertation

Teilbeitrag 1	Autoren:	J. Wirries, B. Mayer, M. Rütters
	Titel:	A novel in situ method to determine volume shrinkage of curing adhesives
	Journal:	The Journal of Adhesion, veröffentlicht am 05. Januar 2022
	DOI:	https://doi.org/10.1080/00218464.2021.2021078
Teilbeitrag 2	Autoren:	J. Wirries, M. Rütters
	Titel:	Methods for shrinkage measurement considering stress development of curing structural adhesives
	Journal:	Proceedings of the IMechE, Part D: Journal of Automobile Engineering – Special Issue IAA 2022, veröffentlicht am 17. Juni 2022
	DOI:	https://doi.org/10.1177%2F09544070221103676
Teilbeitrag 3	Autoren:	J. Wirries, T. Vallée, M. Rütters
	Titel:	Cure-induced stress build-up in adhesives: model building and parameter studies
	Journal:	The Journal of Adhesion, veröffentlicht am: 06. September 2022
	DOI:	https://doi.org/10.1080/00218464.2022.2121649
Teilbeitrag 4	Autoren:	J. Wirries, T. Vallée, M. Rütters
	Titel:	How to predict residual stresses of curing adhesives ab initio solely using extended rheometry
	Journal:	The Journal of Adhesion, veröffentlicht am 26. Februar 2023
	DOI:	http://dx.doi.org/10.1080/00218464.2023.2184264

Kennzeichnung der eigenen Leistung

Der Anteil der Autoren der einzelnen Teilbeiträge ist in jeder Veröffentlichung in Anlehnung an die CRediT (Contributer Roles Taxonomy) kenntlich gemacht worden und wurde mit Einreichen und Veröffentlichung der Beiträge von allen Autoren akzeptiert. Nachfolgend sind in Tab. 2 die einzelnen Beiträge der beteiligten Autoren aufgelistet. Zusätzlich zu dieser Auflistung ist dem Antrag auf Zulassung zur Promotion eine von allen Autoren unterzeichnete Verfassendenerklärung beigefügt.

Tab. 2: Autorenbeiträge der Publikationen im Rahmen der kumulativen Dissertation

Publikation	Autor	Beitrag in Anlehnung an CRediT author statement
Teilbeitrag 1	J. Wirries	Conceptualisation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Validation, Visualisation, Writing - Original draft
	B. Mayer	Definition of the objectives, Funding acquisition
	M. Rütters	Supervision, Review & Editing
Teilbeitrag 2	J. Wirries	Conceptualisation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Validation, Visualisation, Writing – Original draft
	M. Rütters	Supervision, Review & Editing, Fund raising
Teilbeitrag 3	J. Wirries	Conceptualisation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Validation, Visualisation, Writing - Original Draft
	T. Vallée	Scientific discussion
	M. Rütters	Supervision, Review & Editing, Fund raising
Teilbeitrag 4	J. Wirries	Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Validation, Visualisation, Writing - Original Draft
	T. Vallée	Scientific discussion, Review & Editing
	M. Rütters	Supervision, Review & Editing, Fund raising

Kurzzusammenfassung

Die Aushärtung reaktiver Klebstoffe geht mit Reaktionsschrumpf und Steifigkeitsaufbau einher, welche in geklebten Verbindungen zu inneren Spannungen im Endzustand führen. Diese Eigenspannungen können die Festigkeit verringern und zu Bauteilschäden oder -ausfällen im Betrieb führen. Die negativen Effekte der Klebstoffaushärtung haben sich in einer Vielzahl an Anwendungen wie z.B. dem Verzug geklebter Linsen oder Schäden an Leiterplatten von polymerverkapselter Elektronik bestätigt.

Um die Eigenspannungen vorherzusagen und schadenvermeidende Gegenmaßnahmen treffen zu können, werden Modelle eingesetzt. Als Eingangsdaten für die meisten aktuell veröffentlichten Modelle dienen mechanische Materialkennwerte (Elastizitätsmodul, Bruchdehnung und Poissonzahl) des ausgehärteten Klebstoffs. Dabei wird häufig die härtingsabhängige Entwicklung dieser Eigenschaften sowie die weiteren spannungsrelevanten Phänomene Schrumpf und Relaxationsvermögen der Klebstoffe vernachlässigt. Doch gerade diese Eigenschaften sind von besonderem Interesse, da sie den Eigenspannungsaufbau in geklebten Verbindungen maßgeblich beeinflussen. Neben fehlenden Werkzeugen zur vollumfänglichen Bestimmung dieser Eigenschaften werden Modelle benötigt, welche diese Eigenschaften in Abhängigkeit der Aushärtung einbinden.

Die vorliegende Dissertation widmet sich dem Bedarf für eine ganzheitliche Eigenspannungsvorhersage aushärtender geklebter Verbindungen. Zum einen wird eine Messmethode entwickelt, welche die umfangreiche Bestimmung der für die Spannungsbildung verantwortlichen, härtingsbedingten Klebstoffcharakteristika Schrumpf, Steifigkeit und Relaxation möglich macht. Zum anderen wird ein Modell entwickelt, welches die genannten spannungsrelevanten Parameter in Abhängigkeit ihres Aushärtegrades numerisch implementiert und somit die Berechnung der Eigenspannungen ermöglicht.

In vier publizierten Teilbeiträgen wurde eine neue Messmethode basierend auf dem Rotationsrheometer entwickelt, angewendet und validiert. Mit dieser Methode lassen sich die spannungsrelevanten Eigenschaften am Beispiel isotherm härtender Zweikomponenten-Klebstoffe reaktionsabhängig bestimmen. Außerdem wurden die ermittelten Materialkennwerte modelliert und in einem FE-Modell des Rotationsrheometers implementiert. Nach Parameterstudien zur Ermittlung der Einflüsse der Kennwerte und Randbedingungen des Modells auf die Spannungen wurden die experimentellen Kennwerte als Eingangsdaten zur Spannungsberechnung verwendet.

Das Ergebnis dieser kumulativen Dissertation ist einerseits das entwickelte erweiterte Rotationsrheometer (ExRheo). Mit dieser Messmethode wurde ein leistungsfähiges Instrument zur vollständigen Charakterisierung der reaktionsabhängigen Eigenschaften geschaffen. Es hat sich als geeignet erwiesen, die relevanten Kennwerte vollständig und reproduzierbar zu ermitteln. Andererseits wurde auf Basis der Schrumpfmessung im Rotationsrheometer ein FE-Modell entwickelt, das alle

relevanten Kennwerte mit Berücksichtigung ihres Verlaufs während der Härtung einbindet. Damit wurde eine qualitativ gut mit Experimenten übereinstimmende Vorhersage der Eigenspannungsentwicklung erreicht.

Der im Rahmen der Zielerreichung der Dissertation durchlaufene Prozess von der Methodenentwicklung über die Kennwertermittlung und deren Implementierung in die FEM stellt eine sehr gute Grundlage dar, die Methodik künftig auf geklebte Verbindungen anwenden zu können.

Abstract

Curing of reactive adhesives is accompanied by reaction shrinkage and stiffness build-up, which lead to internal stresses at the final state in bonded joints. These internal stresses can reduce strength and lead to component damage or failure in use. The negative effects of adhesive curing have been confirmed in a variety of applications such as warpage of bonded lenses or damage to printed circuit boards of polymer encapsulated electronics.

Models are used to predict residual stresses and take damage-preventing countermeasures. The input data for most currently published models are mechanical material parameters (modulus of elasticity, elongation at break and Poisson's ratio) of the cured adhesive. The curing-dependent development of these properties and the other stress-relevant phenomena of shrinkage and relaxation capacity of the adhesives are often neglected. However, precisely these properties that are of particular interest, as they have a significant influence on the build-up of residual stress in bonded joints. In addition to the lack of tools to fully determine these properties, models are needed that incorporate these properties as a function of curing.

This dissertation addresses the need for a holistic residual stress prediction of cured bonded joints. On the one hand, a measurement method is developed which enables the comprehensive determination of the curing-related adhesive characteristics shrinkage, stiffness and relaxation which are responsible for the stress formation. On the other hand, a model is developed which numerically implements the aforementioned stress-relevant parameters as a function of their degree of curing and thus enables the residual stresses to be calculated.

In four published contributions, a new measuring method based on the rotational rheometer was developed, applied and validated. With this method, the stress-relevant properties can be determined reaction-dependently using the example of isothermally curing two-component adhesives. In addition, the determined material characteristics were modelled and implemented in an FE model of the rotational rheometer. After parameter studies to determine the influences of the characteristic values and boundary conditions of the model on the stresses, the experimental characteristic values were used as input data for the stress calculation.

The result of this cumulative dissertation is on the one hand the developed extended rotational rheometer (ExRheo). With this measurement method, a powerful instrument for the complete characterisation of the reaction-dependent properties was created. It has proven to be suitable for determining the relevant characteristic values completely and reproducibly. On the other hand, a FE model was developed based on the shrinkage measurement in the rotational rheometer, which integrates all relevant characteristic values with consideration of their course during cure. Thus, a prediction of the

residual stress development was achieved that qualitatively agrees well with experiments.

The process of developing the method, determining the characteristic values and implementing them in the FEM, which was carried out within the scope of the dissertation, represents a very good basis for applying the methodology to bonded joints in practice.

Inhaltsverzeichnis

Gutachter der Dissertation	I
Eidesstattliche Erklärung.....	II
Danksagung.....	III
Publikationsliste im Rahmen der kumulativen Dissertation	V
Kennzeichnung der eigenen Leistung	VI
Kurzzusammenfassung	VII
Abstract.....	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII
1. Einführung.....	1
1.1. Eigenspannungen in Klebverbindungen	1
1.2. Phänomenologische Beschreibung des Spannungsaufbaus in Klebverbindungen.....	2
2. Stand der Technik	5
2.1. Klebstoffaushärtung	5
2.2. Härtungsschrumpf reaktiver Klebstoffe	6
2.3. Mechanische Eigenschaften von Klebstoffen während der Aushärtung	11
2.4. Spannungsrelaxation von Klebstoffen	12
2.5. Numerische Modellierung der mechanischen Eigenschaften aushärtender Klebstoffe	15
3. Motivation und Zielsetzung.....	18
3.1. Motivation	18
3.2. Struktur der kumulativen Dissertation	20
4. Materialien und Standardverfahren	21
4.1. Klebstoffe.....	21
4.2. Kinetische Modellierung.....	23
4.2.1. Bestimmung der Reaktionsenthalpie	23
4.2.2. Modellierung der Aushärtekinetik.....	24
4.3. Rotationsrheometer	25
4.4. Schrumpfmessung im Rotationsrheometer	25
4.5. Optischer Distanzsensor	26
4.6. Oszillationsmessungen während der Klebstoffhärtung	26
4.7. Spannungsrelaxationsmessungen.....	28
4.8. Numerische Modellierung	28
5. Methodenentwicklung des erweiterten Rotationsrheometers	29
5.1. Optische Messung des Probenmeniskus	29

5.2.	Messverfahren der erweiterten Rotationsrheometrie	31
5.3.	Messung konstanten Volumens unter Variation der Geometrie	32
5.4.	Schrumpfmessung mit dem erweiterten Rotationsrheometer	33
6.	Modellentwicklung zur Eigenspannungsvorhersage.....	36
6.1.	Modellierungsansatz und numerische Voruntersuchungen	36
6.2.	Geometrie, Vernetzung und Randbedingungen	38
6.3.	Parameterstudien.....	40
6.4.	Implementierung des Schrumpfs.....	43
6.5.	Implementierung des Elastizitätsmoduls	44
6.6.	Implementierung der viskoelastischen Klebstoffeigenschaften	44
6.7.	Simulationsablauf	45
7.	Zusammenfassung der veröffentlichten Teilbeiträge	47
7.1.	Teilbeitrag 1: „A novel in situ method to determine volume shrinkage of curing adhesives“	47
7.2.	Teilbeitrag 2: „Methods for shrinkage measurement considering stress development of curing structural adhesives“	51
7.3.	Teilbeitrag 3: „Cure-induced stress build-up in adhesives: model building and parameter studies“	55
7.4.	Teilbeitrag 4: „How to predict residual stresses of curing adhesives ab initio solely using extended rheometry“	59
8.	Synopsis und Diskussion.....	65
8.1.	Methodenentwicklung.....	65
8.1.1.	Messprinzip des ExRheo.....	65
8.1.2.	Kennwertermittlung mit dem ExRheo	66
8.2.	Modellentwicklung	66
8.2.1.	Zeitabhängige Modellierung spannungsrelevanter Eigenschaften	66
8.2.2.	Implementierung von ExRheo-Daten zur Eigenspannungsvorhersage	67
9.	Fazit und Ausblick.....	69
	Anerkennung studentischer Arbeiten	i
	Referenzen.....	ii

Abkürzungsverzeichnis

1K	Ein-Komponenten
2K	Zwei-Komponenten
AC	Acrylat
APDL	Ansys Parametric Design Language
CHILE	Cure hardening instantaneously linear elastic (model)
CTE	Wärmeausdehnungskoeffizient, Coefficient of thermal expansion
DHR	Discovery Hybrid Rheometer (Produktbezeichnung)
DIC	Digital Image Correlation, digitale Bildkorrelation
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DSC	dynamischen Differenzkalorimetrie, Differential Scanning Calorimetry
EC9323	ScotchWeld EC 9323
EP	Epoxidharz
FEA	Finite Elemente Analyse
FEM	Finite Elemente Methode
FRP	freie radikalische Polymerisation
G	Schubmodul
G'	Speichermodul, elastischer Anteil des Schubmoduls
G''	Verlustmodul, elastischer Anteil des Schubmoduls
GP	Gelpunkt
Jo692	Jowat 692.30
LVDT	Linearer variabler Differentialtransformator
LVE	Linear viskoelastisch
MDSC	modulierte DSC
MPCHG	Change Material Properties, Befehl zum Austausch von Materialeigenschaften
NIR	Nahinfrarot
PWL	Piecewise linear (fit), multi-linear
SA9820	Structural Adhesive 9820
SB345	Spabond 345
SF555	SikaFast 555-L05
SLS	Standard Linear Solid-Modell
T _{cure}	Härtungstemperatur
TDB	Technisches Datenblatt
T _g	Glasübergangstemperatur
UMAT	User Material Subroutine, Benutzerdefinierte Materialsubroutine in Abaqus
UTM	Universalprüfmaschine, Universal Testing Machine
UV	Ultraviolett(es Licht)

1. Einführung

1.1. Eigenspannungen in Klebverbindungen

Als die wohl älteste und eine der weitest verbreiteten Füge-technologien ist das Kleben in vielen Industrien etabliert^[1]. Das Angebot an Klebstoffen entwickelt sich fortlaufend mit den Anforderungen der Industrie. Viele Klebstoffe sind dementsprechend gezielt auf spezifische Anwendungen und Anforderungen formuliert, sodass sie sich einerseits effizient verarbeiten lassen, andererseits im ausgehärteten Zustand den mechanischen Anforderungen und Umwelteinflüssen der Anwendung genügen und häufig sogar Zusatzfunktionen erfüllen wie beispielsweise Dämpfung, Dichtung oder elektrische Leitfähigkeit.

Die Füge-technik Kleben zeichnet sich durch die Aushärtung der Klebstoffe, insbesondere den Übergang vom meistens flüssigen zum ausgehärteten, festen Zustand aus. Dieser Prozess geht folglich mit einer Änderung der Eigenschaften einher und nimmt Einfluss auf den Endzustand des gefügten Verbunds nach der Aushärtung. Die physikalischen und chemischen Ursachen dafür sind vielfältig, lassen sich aber auf zwei wesentliche Faktoren herunterbrechen. Zum einen den Härtungsschumpf des Klebstoffs und zum anderen den gleichzeitigen Aufbau von Festigkeit und Steifigkeit. Die Volumenänderungen während der Aushärtung ergibt sich vereinfacht ausgedrückt durch die Anzahl reaktiver Gruppen und Füllstoffe sowie Aushärtemechanismus und -zyklus. Dieser Härtungsschumpf führt in einer Umgebung, in welcher der Klebstoff nicht frei schrumpfen kann – sofern der Klebstoff ausreichend Steifigkeit aufgebaut hat – zu Eigenspannungen, welche sich auf die Füge-teile übertragen.

Auf Ebene der Klebverbindungen wurde der Schumpf als Erklärung dafür angeführt, warum die Festigkeit mit zunehmender Schichtdicke in Stoß-^[2] und in Ringklebungen^[3] abnimmt. Die Interpretation dieser Ergebnisse hat zu vielen theoretischen Diskussionen geführt und vieles deutet darauf hin, dass schrumpfinduzierte Spannungen negative Auswirkungen haben, weil die Vorbelastung auf die Klebung zunimmt^[4,5]. Der negative Einfluss von schrumpfbedingten Eigenspannungen auf die Zugfestigkeit konnte an Stumpfklebungen nachgewiesen werden^[6], indem frei schrumpfende Klebschichten mit eingespannten Stumpfklebungen verglichen wurden. Die Festigkeit und Steifigkeit der eingespannten Probekörper erwies sich im Vergleich zu den frei schrumpfenden Probekörpern als deutlich geringer.

Im Bereich der Optoelektronik führt der Härtungsschumpf bei der Justierung von geklebten Linsen für Präzisionsoptiken oder Sensoren ggf. zu Deformationen und somit zum Verzug der Bauteile^[7]. Die damit einhergehenden Toleranzen erhöhen sich dabei auf Kosten der Präzision^[8]. Der Schumpf und die daraus resultierenden Eigenspannungen spielen auch eine wichtige Rolle beim Polymerverguss^[9], z.B. bei der Abdichtung elektronischer Geräte^[10]. In solchen Fällen werden relativ große Mengen an

Klebstoffen bzw. reaktiven Polymeren in flüssigem Zustand appliziert und in einer sehr steifen Umgebung ausgehärtet. Unter diesen Bedingungen sind Relativbewegungen begrenzt und führen beim Aushärten zum Aufbau von Spannungen.

Um Gegenmaßnahmen bestenfalls schon in der Entwicklungsphase von Fügeverbindungen ergreifen zu können, ist der Bedarf über die Kenntnis der Mechanismen der härtungsinduzierten Spannungen sowie deren Auslöser entsprechend hoch. Großer Beliebtheit erfreuen sich deshalb numerische Berechnungen mittels der Finiten Elemente Methode (FEM), womit effizient für unterschiedliche Geometrien und Materialpaarungen Eigenspannungen vorhergesagt werden können. Für Klebstoffe ist die Bestimmung der dafür relevanten Materialeigenschaften im ausgehärteten Zustand – vor allem für Strukturklebstoffe – Stand der Technik. Da allerdings, wie eingangs beschrieben, der Aushärtungsprozess einen erheblichen Einfluss auf die Spannungen hat, ist bereits der Verlauf der relevanten Parameter auf dem Weg zum Endzustand der Klebung maßgeblich. Aus diesem Grund haben sich im Laufe der Zeit zahlreiche Forschungsarbeiten zum Ziel gemacht, die spannungsrelevanten Parameter einerseits zu identifizieren und diese andererseits während der Aushärtung zu bestimmen, um die Spannungsberechnungen so genau wie möglich zu machen.

1.2. Phänomenologische Beschreibung des Spannungsaufbaus in Klebverbindungen

Es gibt mehrere Faktoren, welche die qualitative und quantitative Beschreibung der mit dem Schrumpf von Klebstoffen verbundenen Effekte erschweren. Erstens die Art der Aushärtung des Klebstoffs im Volumen sowie die verschiedenen damit verbundenen phänomenologischen Aspekte sowie ihre Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und deren Bestimmung. Zweitens die Entwicklung der Eigenschaften des Klebstoffs unter Berücksichtigung der mechanischen Umgebung, die bei der Aushärtung vorliegt, um daraus aussagekräftige Modelle zur Vorhersage von Eigenspannungen abzuleiten.

Zum besseren Verständnis der vorgenannten Überlegungen werden in Abb. 1 die beteiligten Prozesse veranschaulicht. Dies geschieht am Beispiel eines Klebstoffs, der zwischen zwei parallelen Platten eines Rotationsrheometers aushärtet. Außer in der zweiten Zeile ist in dem Beispiel die relative Verschiebung der Platten verhindert. Um diese Beschreibung nicht zu überfrachten, werden die Aspekte unter isothermen Bedingungen, z.B. Raumtemperatur, betrachtet. Für die Problematik der Überlagerung von chemischen Effekten und Temperatureinflüssen wäre es zusätzlich notwendig, die Wärmeausdehnung des Klebstoffs während der Härtung zu bestimmen und temperaturbedingte Effekte von den chemisch bedingten zu trennen.

Der Prozess beginnt mit dem Auftragen des flüssigen Klebstoffs, der in diesem Stadium noch nicht ausgehärtet ist. Mit fortschreitender Zeit t nimmt der Aushärtegrad $\alpha_c(t)$ zu, ebenso wie der damit einhergehende chemische Schrumpf $\varepsilon_s(t)$. Ist die obere der Rheometerplatten im dargestellten Szenario nicht fixiert, führt der Schrumpf zu einer Absenkung der oberen Platte. Sind beide Platten hingegen geometrisch fixiert und an Relativverschiebungen gehindert, führt der Schrumpf zur Entstehung von Spannungen $\sigma_s(t)$, welche – in erster Annäherung – sowohl zu $\varepsilon_s(t)$ als auch zur Klebstoffsteifigkeit $E_s(t)$ proportional sind. Aufgrund seiner polymeren Natur kommen jedoch zusätzlich die viskoelastischen Eigenschaften des Klebstoffs zum Tragen. Aufgrund des viskosen Anteils dieses Verhaltens werden erzeugte Spannungen zum Teil durch Relaxation abgebaut, was zu $\sigma_R(t)$ führt. Allerdings hängt auch die intrinsische Fähigkeit des Klebstoffs, Spannungen abzubauen, wie alle anderen Prozesse von dessen Viskosität und Aushärtegrad (also der Zeit) ab. Die extrinsische Fähigkeit des Polymers, durch Dehnung induzierte Spannungen abzubauen – beispielsweise durch den Härtungsschrumpf bei gleichzeitiger Fixierung der Platten – wird in Abhängigkeit des Vernetzungsgrads reduziert. Schließlich müssen die zwischen den beiden Platten wirkenden effektiven Spannungen, d.h. die durch den Schrumpf erzeugten Spannungen abzüglich der effektiv relaxierten Spannungen, integriert werden, um eine resultierende Normalkraft zu erhalten. Diese Normalkraft kann wiederum experimentell bestimmt werden.

Diese systematische Einordnung dient dem Verständnis der Phänomene. Wie der Stand der Technik zeigen wird, ist die kontextabhängige Umsetzung und Bestimmung davon keine leichte Aufgabe. Nachdem die Prinzipien und ihre Zerlegung in die verschiedenen beteiligten Phänomene analysiert wurden, fokussiert das folgende Kapitel dieser Arbeit zunächst das, was über diese Prinzipien bekannt ist. Anschließend wird im Rahmen dieser Dissertation ein ingenieurwissenschaftlicher Ansatz verwendet, um die Thematik zielführend für die Praxis zu bearbeiten.

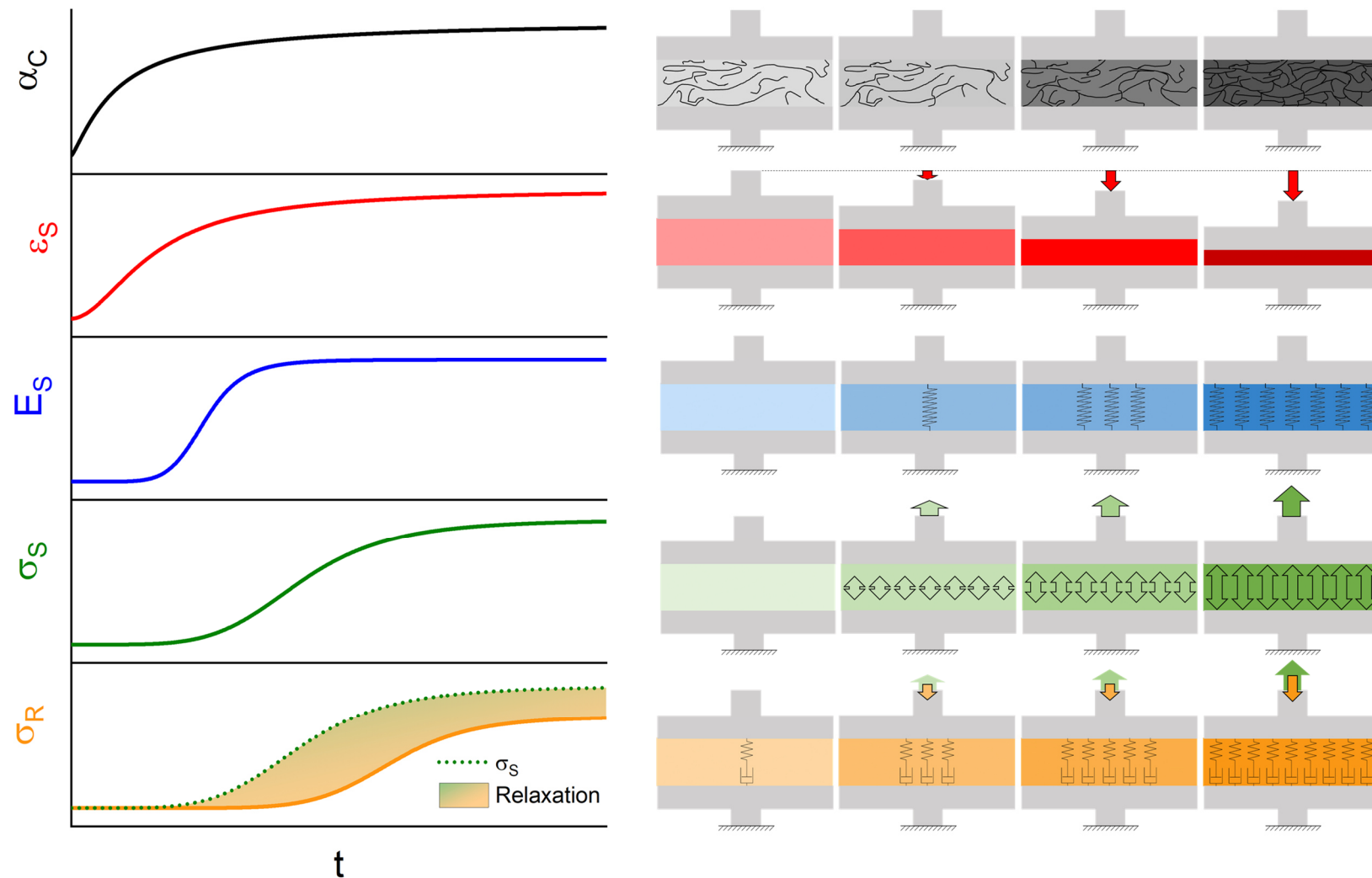


Abb. 1: Prinzipien und Vorgänge des Eigenspannungsaufbaus während der Aushärtung von Klebverbindungen am Beispiel einer Klebschicht zwischen zwei Rheometerplatten, mit dem zeitlichen Verlauf des Aushärtegrads α_C , des chemischen Schrumpfs ϵ_S , der Steifigkeit E_S , der Spannung σ_S und der Spannung σ_R unter Berücksichtigung der Relaxation; entnommen aus Teilbeitrag 4

2. Stand der Technik

2.1. Klebstoffaushärtung

Die grundsätzliche Unterscheidung bei härtenden Klebstoffen zwischen nicht reaktiven und reaktiven Klebstoffen lässt sich bevorzugt durch die Einteilung in physikalisch abbindende (nicht reaktive) und chemisch härtende (reaktive) Klebstoffe vornehmen. Während die physikalisch abbindenden Klebstoffe bereits in ihrer endgültigen Zusammensetzung der Polymerketten vorliegen und wie bspw. Schmelzklebstoffe durch Erkalten verfestigen, zeichnen sich die chemisch härtenden Klebstoffe dadurch aus, dass für die Ausbildung eines Polymernetzwerks die chemische Reaktion von Monomeren oder Präpolymeren erforderlich ist. Diese Reaktion wird bei zweikomponentiger Härtung durch das Mischen von Harz und Härter hervorgerufen wie es bei vielen Epoxidharzen oder Polyurethanen der Fall ist. Bei einkomponentigen Klebstoffen wird die reaktive chemische Gruppe je nach Klebstoffklasse und Reaktionstyp durch die Zufuhr von Feuchte, Wärme oder UV-Strahlen aktiviert und die Härtung initiiert. In allen Fällen führt die chemische Reaktion zur Vernetzung der Moleküle und zur Verfestigung des Klebstoffs.

Die zeit- und temperaturabhängige Bildung von Bindungen von und zwischen Polymermolekülen geht mit einer stetigen Veränderung des Materialverhaltens und der Materialeigenschaften vom Mischen der Klebstoffkomponenten bis zur vollständigen Aushärtung einher. Bei der chemischen Reaktion duroplastischer Klebstoffe ist die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst von der Anzahl reaktiver Gruppen und deren Mobilität abhängig, d.h. kinetisch kontrolliert^[11]. Die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks verhindert mit zunehmendem Aushärtegrad die Beweglichkeit der Monomere, einhergehend mit einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Systems.

Aufgrund der vielen beteiligten Reaktionen ist es wichtig, einen gemeinsamen Parameter zu finden, der alle diese Vorgänge beschreibt. Alle beteiligten Prozesse sind nicht nur zeitabhängig, sondern werden auch erheblich von der Temperatur beeinflusst. Eine Kennzahl, die beides am besten berücksichtigt, ist der Aushärtegrad, Umsatz oder Vernetzungsgrad, oft abgekürzt mit α . Die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrads basiert auf der dynamischen Differenzkalorimetrie oder Differential Scanning Calorimetry (DSC), weil die damit gemessene Reaktionsenthalpie direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit ist. Für die mathematische Beschreibung der DSC-Ergebnisse werden entweder kinetische Modelle^[12] oder modellfreie Formeln^[13] verwendet.

Unter den zahlreichen modellbasierten Ansätzen, die meist auf dem Arrhenius'schen Gesetz^[14] basieren, ist das von Kamal & Sourour^[15] vorgeschlagene kinetische Modell eine der am häufigsten verwendeten Modelle für Duromere. Mit Hilfe des von ihnen vorgeschlagenen kinetischen Modells können die integrale Reaktionswärme und die Wärmeentwicklungsraten bei verschiedenen Temperaturen

beschrieben werden, da es die Autokatalyse berücksichtigt, die bei einem Großteil der Aushärtungsreaktionen auftritt. Das Modell kann mit der nachstehenden Gl. (1) beschrieben werden. Die Ableitung des Aushärtegrads da/dt beschreibt die Umsatzgeschwindigkeit^[16]. Dabei ist α der Aushärtegrad, k_1 und k_2 sind temperaturabhängige Konstanten und B ist das initiale Mischungsverhältnis der funktionellen Amin- und Epoxidgruppen.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha)(1 - \alpha)(B - \alpha) \quad (1)$$

Modelle wie das von Kamal & Sourour liefern jedoch nur belastbare Informationen über den Aushärtegrad, solange die Reaktion chemisch dominiert ist. Da im Glaszustand Diffusionsprozesse die Reaktionsgeschwindigkeit steuern und drastisch verlangsamen, muss der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Verglasung des Polymers besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, wenn man den Umsatz mit Hilfe kinetischer Modelle präzise vorhersagen möchte. Dieser glasartige Zustand bzw. die Vitrifikation tritt ein, wenn T_g die Reaktionstemperatur T_{cure} überschreitet^[17,18] und wird in der kinetischen Modellierung über das Modell nach DiBenedetto^[19] berücksichtigt. Mit Hilfe des kinetischen Modells können Aushärtegrade in Abhängigkeit eines Zeit-Temperatur-Profiles vorhergesagt werden, was für die Entwicklung von Klebprozessen genutzt werden kann, wie beispielsweise die Optimierung von Aushärtezyklen für Automobilanwendungen^[20].

2.2. Härtungsschrumpf reaktiver Klebstoffe

Da in der Literatur viele unterschiedliche Bezeichnungen für den Schrumpf bei aushärtenden Klebstoffen existieren und diese teilweise uneinheitlich verwendet werden, gibt Tab. 3 einen kurzen Überblick über die Einteilung verschiedener Bezeichnungen wie sie in dieser Arbeit verwendet werden. Im folgenden Abschnitt werden diese dann beispielhaft erläutert.

Tab. 3: Klassifizierung des Schrumpfs reaktiver Klebstoffe

Bezeichnung	Beschreibung
Volumenschrumpf	Gesamt volumenänderung vom Beginn bis zum Ende des Aushärtungsprozesses, Summe thermischen und chemischen Volumenschrumpfs
Thermischer Schrumpf	Summe aller thermisch induzierten Ausdehnungs- und Kontraktionsvorgänge in Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten des Klebstoffs während der Aushärtung
Chemischer Schrumpf	Volumenabnahme durch zunehmende Polymernetzung während der Aushärtung
Schrumpf ab Gelpunkt	Schrumpf (thermisch, chemisch oder kombiniert), der nach Erreichen des Gelpunkts (GP) auftritt
Eigenspannungsrelevanter Schrumpf	Anteil des gesamten Volumenschrumpfs, der zur Spannungsbildung in einer Klebverbindung beiträgt. Dieser beinhaltet auch Relaxationsprozesse usw.

Der härtungsbedingte Volumenschrumpf reaktiver Polymere setzt sich im Wesentlichen aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil führt bei Temperaturanstieg duroplastischer Systeme dazu, dass sich der flüssige Klebstoff ausdehnt, aushärtet und beim Abkühlen als Festkörper wieder zusammenzieht^[21,22]. Durch den zweiten Teil können Spannungen aus dem chemischen Schrumpf resultieren, der durch die Vernetzung der Polymerketten entsteht. Einige Forschungsarbeiten^[23–25] haben sich deshalb speziell dem Thema der Vorhersage von aushärtungsbedingten Eigenspannungen in Klebverbindungen befasst. Die gemeinsame Erkenntnis dieser Studien war die Identifizierung des Beitrags des Volumenschrumpfs zum Eigenspannungsaufbau.

Die durch den thermischen Schrumpf hervorgerufenen Eigenspannungen zeigen sich in erster Linie, wenn unterschiedliche Materialien geklebt und unter Temperaturzyklen ausgehärtet werden. Die in ihren Bewegungsrichtungen eingeschränkten Klebschichten oder Vergussmassen härten bei Temperaturen von bis zu 200 °C aus und erzeugen Spannungen bei der Abkühlung auf Umgebungstemperatur^[26]. Bedingt ist dieser Effekt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten (CTE) der geklebten Komponenten^[27]. Dies gilt insbesondere für metallische Substrate, bei denen große CTE-Unterschiede zwischen den metallischen Substraten und dem Polymerklebstoff bestehen und wird dort außerdem noch verstärkt, wenn hochsteife Duroplaste als Klebstoffe verwendet werden. Dies hat zur Folge, dass Relativverschiebungen innerhalb der Klebung nicht mehr ohne Weiteres ausgeglichen werden können und sich erhebliche Spannungen aufbauen^[28,29]. Es ist hervorzuheben, dass Eigenspannungen bei Verbindungen von Substraten bzw. Materialien mit weitestgehend ähnlichem CTE weniger ausgeprägt sind als bei Verbindungen mit Substraten unterschiedlich ausgeprägter Temperatureausdehnung^[30].

Abgesehen von der Wärmeausdehnung ist die Hauptursache für Eigenspannungen in Klebverbindungen der chemische oder Polymerisationsschrumpf^[31,32]. Der chemisch bedingte Volumenschrumpf eines vernetzenden Klebstoffs entsteht durch die Verkürzung der Bindungslänge vom van-der-Waals-Abstand zur Länge kovalenter Bindungen^[33,34]. Dementsprechend sind die Anzahl an geknüpften Verbindungen und die Netzwerkdicke des polymerisierten Klebstoffes gemeinsam mit der Klebstoffformulierung maßgeblich für die Größenordnung und auch für den Verlauf des chemischen Volumenschrumpfs^[35]. In der Literatur wird über eine starke Abhängigkeit des Aushärtungsschrumpfs vom Aushärtegrad berichtet, wobei lineare^[36] oder multilineare^[37] Beziehungen beschrieben wurden. Weitere Autoren^[38,39] wiederum berichten über eine sigmoidale Entwicklung in Abhängigkeit des Aushärtegrads. Trotz der unterschiedlichen Zusammenhänge haben alle Beobachtungen ihre Berechtigung, da sie sich auf unterschiedliche thermoanalytische Eigenschaften des Klebstoffs beziehen, wie z.B. T_g , Elastizitätsmodul oder Aushärtungszyklus.

Die Messung der volumetrischen Änderung von Polymeren und Klebstoffen während der Aushärtung

ist eine experimentelle Herausforderung, der vielfach Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Dazu gehören in erster Linie gravimetrische Methoden^[40], Dilatometrie^[41] und optische Methoden^[42] oder Kombinationen davon^[43], aber auch die Rheometrie^[44,45]. Die bisher genaueste der genannten Methoden ist seit langem die Messung von Volumenänderungen mit einem Dilatometer auf Quecksilberbasis^[46]. In der Praxis ist die Dilatometrie seit mehr als fünfzig Jahren der Industriestandard für die Messung des Schrumpfs reaktiver Klebstoffe^[47], und sie wird immer noch in einer wachsenden Zahl von Varianten angewendet^[41,48]. Darüber hinaus wurden verschiedene Methoden wie der lineare variable Differentialtransformator (LVDT)^[49] und die digitale Bildkorrelation oder Digital Image Correlation (DIC)^[50,51] entwickelt, um den Polymerisationsschrumpfung zu untersuchen. Die genannten Methoden erlauben allerdings lediglich die Messung des Volumenschrumpfs, nicht aber die Vorhersage von reaktionsbedingten Eigenspannungen oder von Parametern, die für den Spannungsaufbau relevant sind (z.B. E-Modul oder Spannungen).

Einer der vielversprechendsten Ansätze zur Bestimmung des Aushärtungsschrumpfs wurde von Haider et al.^[44] vorgestellt. In ihrer Arbeit wurden rheologische und Schrumpfmessungen kombiniert. Ihre Methode machte sich die kraftgesteuerte Spaltkompensation zu Nutze, die in den meisten modernen Rotationsrheometern zu finden ist. Bei Oszillationsmessungen wurde der Gelpunkt (Übergang von Speicher- und Verlustmodul) zwischen zwei parallelen Platten bestimmt. Während der Messung wurde die Klebstoffprobe im Spalt zwischen den Platten mit einer sehr geringen Druckkraft beansprucht, um ein Schließen des Spaltes zu verhindern, aber gleichzeitig die Axialkraft für den nachfolgenden Spaltausgleich regeln zu können. Infolge der Regelung auf einen Kraftgrenzwert verringerte sich der Plattenabstand, wie es in Abb. 2 dargestellt ist. Die verfolgte Spaltveränderung wurde dann von einer linearen Abstandsänderung in einen volumetrischen Schrumpfung ε_V umgerechnet.

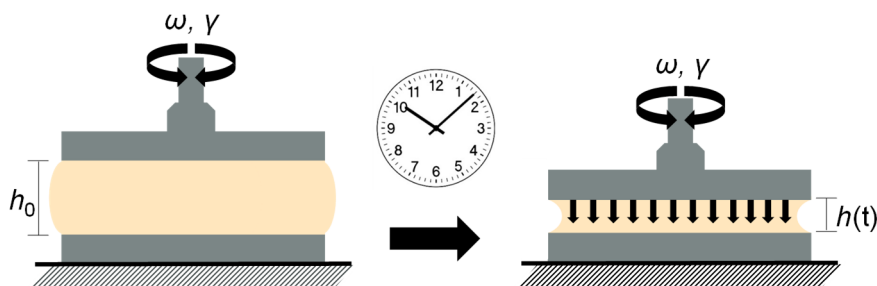


Abb. 2: Prinzip der kraftgesteuerten Spaltnachführung zur Schrumpfmessung im Rotationsrheometer

Dieser Schrumpfung ergibt sich aus Gl. (2), wobei h_0 den Anfangsspalt und $h(t)$ den aktuellen Spalt infolge des Härtungsschrumpfs bezeichnet. Dabei wurde davon ausgegangen, dass es keine Querdehnungen gibt und dass das flüssige Harz inkompressibel ist.

$$\varepsilon_V = \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{h(t) - h_0}{h_0} \right) \right]^3 - 1 \quad (2)$$

Daraufhin wurden zahlreiche Studien^[42,52,53] zur Schrumpfmessung mittels Rheometer-Spaltverfolgung veröffentlicht, sodass dieser Ansatz aufgrund seiner Einfachheit und der Möglichkeit auch den Modul zu bestimmen breite Akzeptanz gefunden hat und die Methode zum Stand der Technik für die Messung des Schrumpfs von aushärtenden Klebstoffen nach der Gelbildung wurde. Dennoch müssen einige Einschränkungen dieser Methode berücksichtigt werden, da nur der Schrumpfung nach der Gelierung gemessen werden kann. Khoun et al.^[53] zeigten beispielhaft, dass die rheologische Methode nicht in der Lage ist, den Schrumpfung am Reaktionsbeginn zu messen, da axiale Kräfte in einem frühen Stadium der Aushärtung nicht übertragen werden können bzw. zu gering sind. Diese Beobachtungen wurden von Shah et al.^[36] bestätigt, welche auf die Bedeutung der Genauigkeit der Gelpunktbestimmung hinwies, die bei ungenauer Messung zu erheblichen Abweichungen der gemessenen Daten führen kann. Außerdem wird der lineare Schrumpfung in einen volumetrischen umgerechnet, was die Genauigkeit im Vergleich zu Verfahren wie der Dilatometrie mindert. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass Relaxation nicht erfasst werden kann wie sie in realen Klebverbindungen mit fixierter Geometrie auftritt. Auf dieser Methode aufbauend stellten Schmidt et al.^[39] ein sog. Photorheometer vor, das mit Hilfe von Nahinfrarot (NIR)-Spektren den Umsatz zu jedem Zeitpunkt einer Schrumpfmessung während der Aushärtung von UV-Photopolymeren aufzeichnet. Im Gegensatz zu ihren Vorgängern überwachten sie die Aushärtung vom Beginn der Reaktion an, anstatt nur ab dem Gelpunkt. Aber auch diese Methode konzentrierte sich auf den axialen Schrumpfung, der am meisten zum Volumenschrumpfung beiträgt, ohne die Volumenänderung in den weiteren Raumrichtungen miteinzubeziehen.

Auch Lasermesstechnik zur Bestimmung des Schrumpfs reaktiver Polymere wurde bereits eingehend untersucht. Fano et al.^[54] stellten eine Schrumpfmessung mittels Laserstrahlabtastung vor, die eine hohe Messgenauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$ für lichthärtende Klebstoffe erbrachte, allerdings ebenfalls bei linearem Schrumpfung. Lewoczko-Adamczyk et al.^[55] stellten eine weitere berührungslose Methode auf der Grundlage eines Laser-Distanzsensors zur Bestimmung von Volumenänderungen während der UV-Härtung von Klebstoffen vor. Sie maßen den linearen Schrumpfung während der Aushärtung dünner Klebschichten mit einer Dicke von $50 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$. Bei der Auswertung wurde angenommen, dass der gesamte Schrumpfung nur in axialer Richtung erfolgt und entsprechend die Dicke der Probe gemessen wird. Diese Methode erlaubte auch die Einstellung des UV-Härtungszyklus in Bezug auf die Belichtungszeit und die Intensität.

Singer et al.^[50] entwickelten eine in-situ-Methode zur Bestimmung des Schrumpfs reaktiver Polymere, die auf der digitalen Bildkorrelation (DIC) beruht. Diese kontaktlose Methode wurde verwendet, um Volumenänderungen aufgrund der Aushärtung und der durch die Reaktionsenthalpie verursachten Wärmeausdehnung zu kombinieren. Dabei wurden dreidimensionale Geometrieänderungen mit großer Genauigkeit beobachtet und der CTE des Polymers mit Hilfe von Schrumpfungmodellen abgeleitet.

Eine weitere in-situ-Messmethode wurde von Billotte et al. vorgestellt^[56]. Ihre Wärmeflusszelle beruht auf der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA). Sie verbindet die Schrumpfmessung von Haider et al.^[44] mit der Messung der mechanischen Eigenschaften, die aus dem Steifigkeitsverhalten des Materials mit Hilfe der DMA abgeleitet werden. Die Ergebnisse zeigten, dass der chemische Schrumpf eines Epoxidanhydridharzsystems ab dem Grad der Aushärtung beginnt, bei dem das Material einen gummiartigen Zustand erreicht hat. Danach entwickelte sich der Schrumpf kontinuierlich und nahezu linear zum Umsatz bis ein Aushärtegrad von 90 % erreicht war. Schwedat et al. entwickelten eine ähnliche Idee einer Schrumpfmesszelle^[57,58]. Auch dieses Experiment ermöglicht die Bestimmung der Echtzeitentwicklung eines Speichermoduls bei gleichzeitiger Messung des Härtungsschrumpfs reaktiver Harze. Die Messung des Schrumpfs erfolgte über die kraftkompensierende Längenänderung der Probe. Somit wurde in diesem Versuch nur der spannungsrelevante Anteil des gesamten Volumenschrumpfs erfasst. Für die Bestimmung des zeitabhängigen Volumenschrumpfs musste jedoch eine separate Messung des Gesamtvolumenschrumpfs durchgeführt werden. Außerdem musste der über eine dynamische Krafteinwirkung gemessene mechanische Modul ebenfalls über eine separate Messung an ausgehärteten Probekörpern kalibriert werden.

Alle oben genannten Veröffentlichungen zeigten, dass der Polymerisationsschrumpf isotherm ausgehärteter Klebstoffe nicht zwingend linear mit der Aushärtungszeit oder gar dem Aushärtegrad verläuft. Bei den meisten der untersuchten Klebstoffe begann die Schrumpfrate auf einem hohen Niveau und nahm mit fortschreitender Aushärtung kontinuierlich ab, was durch eine sigmoidale Wachstumsfunktion^[59] mit einem finalen Sättigungsplateau approximiert werden kann. Dieses Verhalten wird in erster Linie auf die höhere Wahrscheinlichkeit zurückgeführt, dass flüssige Harz- und Härterfraktionen Reaktionspartner finden, wenn die Aushärtung noch nicht sehr weit fortgeschritten ist. Im Allgemeinen verlangsamt sich dieses reaktionsgesteuerte Verhalten zunehmend bis die Reaktion zum Zeitpunkt der Verglasung diffusionsgesteuert wird. Ab der Verglasung findet nur noch eine geringe Bindungsbildung – d.h. auch eine Abnahme der Schrumpfgeschwindigkeit – statt, bis die Polymerisation praktisch abgeschlossen ist. Dieser Zusammenhang kann jedoch nur berücksichtigt werden, wenn der genaue Reaktionsablauf durch kinetische Modellierung auf molekularer Ebene bekannt ist. In der Praxis jedoch sind die Komponenten und Einzelreaktionen nur sehr selten bekannt, weshalb der Schrumpf meistens experimentell bestimmt werden muss.

Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen eines Modellklebstoffs ermöglichte die Bestimmung des härtungsbedingten Volumenschrumpfs auf molekularer Ebene^[60,61]. Mit Hilfe eines kinetischen Modells erkannten die Autoren, dass der größte Teil des Volumenschrumpfs bereits vor der Gelierung in der flüssigen Phase auftritt und somit nicht zur Eigenspannungsentwicklung beitrug, da der Klebstoff zu diesem Zeitpunkt noch keine Spannungen übertragen konnte. Die Umsetzung dieser Ergebnisse mit

dem Gesamtvolumenschwupf in einer FE-Analyse zur Eigenspannungsvorhersage führte entsprechend zu großen Abweichungen zwischen der rechnerischen und der gemessenen Verformung eines geklebten Bauteils. Amkreutz et al.^[61] führten ein Biegebalkenexperiment durch, bei dem die Durchbiegung des Substrats nach Erreichen des Gelpunkts einsetzte. Indem nur dieser eigenspannungsrelevante Schwupf berücksichtigt wurde, der zur Durchbiegung des Balkens führte, konnten die Abweichungen zwischen Experiment und FEM verringert werden. Weitere Einflüsse, wie die Änderung des Elastizitätsmoduls während des Aushärtungsprozesses blieben jedoch unberücksichtigt.

2.3. Mechanische Eigenschaften von Klebstoffen während der Aushärtung

Bei der Aushärtung von Klebstoffen kommt es auch zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Der Übergang von flüssig zu fest geht bei vielen Klebstoffen mit unterschiedlichen Phasenumwandlungen einher^[62], die von Zeit und Temperatur^[63] sowie dem Aushärtezyklus^[64] abhängig sind. Der kontinuierliche Aufbau von Festkörpereigenschaften lässt sich auch mit der Steifigkeit oder dem Elastizitätsmodul E des Klebstoffs ausdrücken. Die Information über den Steifigkeitsaufbau während der Härtung wird in der Regel mit Rotationsrheometern oder DMA in Oszillationsmessungen gewonnen^[65,66]. Die parallelen Platten eines Rotationsrheometers sind beispielsweise in erster Linie für die Messung viskoser Flüssigkeiten ausgelegt. Daher dient sie als primärer Messaufbau für die Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens vor der Gelierung von Klebstoffen^[67]. Der Schubmodul G wird über die Zeit verfolgt und in einen viskosen Anteil, den Verlustmodul G'' , und einen elastischen Anteil, den Speichermodul G' , getrennt. Im Härtungsverlauf ändert sich das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil bis zur vollständigen Aushärtung stetig^[68], wobei im flüssigen Zustand der viskose Anteil dominant ist, während im ausgehärteten Zustand bei Reaktionsklebstoffen der elastische Anteil des Schubmoduls dominiert^[69].

In der Literatur wird der Kreuzungspunkt von G' und G'' übereinstimmend als Gelpunkt beschrieben^[70,71] und allgemein als kritischer Moment während der Aushärtung angesehen. An diesem Punkt – der eigentlich besser als eine Gelierungs-Phase zu beschreiben wäre – kann die Verformungs- bzw. Fließfähigkeit des Materials nicht mehr mit dem Härtungsschwupf Schritt halten^[72], da das Polymer ein dreidimensionales Netzwerk bildet^[73,74]. Bei aminhärtenden Epoxidharzen wird allgemein angenommen, dass die Gelierung eintritt, wenn der Aushärtegrad α einen Wert zwischen 0,4 und 0,7 erreicht^[70,74,75]. Infolge der Steifigkeits- und Festigkeitsentwicklung des Klebstoffs erhöht sich ab diesem Punkt dessen Fähigkeit, Lasten zwischen den Füge-teilen zu übertragen^[76]. Zahlreiche Forschungsarbeiten^[77–79] untersuchten die Entwicklung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften von Klebstoffen während der Aushärtung. Alle genannten Studien zeigten, dass die

zeitliche Entwicklung von G für isotherme Aushärtung am besten als sigmoidal beschrieben werden kann mit Beginn der drastischen Zunahme der Steifigkeit ab der Gelierung des Klebstoffs^[80,81], welcher ab der Verglasung weitestgehend beendet ist^[82,83].

Mit fortschreitender Aushärtung und zunehmender Steifigkeit des Klebstoffs muss bei der Modulmessung auch die Nachgiebigkeit des Messinstruments berücksichtigt werden. Der Anstieg des Moduls um viele Größenordnungen erschwert die Messung der Proben mit nur einer einzigen Geometrie. Daher müssen die Messgeometrien in der Regel in ihren Dimensionen oder ihrer Form geändert werden, um zuverlässige Daten zu erhalten^[84-86]. Um diese Probleme zu überwinden haben Yu et al.^[87] einige erprobte Techniken untersucht und mit einem von ihnen entwickelten Torsionspendel verglichen. Durch die von ihnen entwickelte Methode konnte der Modulanstieg während des gesamten Aushärtungsprozesses an einer einzigen Probe beobachtet werden.

Darüber hinaus muss die Dehnung während des gesamten Aushärtungs- und Messvorgangs innerhalb des linear viskoelastischen (LVE) Bereichs des Klebstoffs bleiben, um die Ruhestuktur der Probe nicht zu zerstören und damit Gültigkeit der Daten zu gewährleisten^[85,88]. Wenn diese Besonderheiten sorgfältig gehandhabt werden, kann eine genaue Messung der Modulentwicklung erreicht werden.

Hinsichtlich der Entwicklung der Poissonzahl ν ist anzumerken, dass dessen experimentelle Bestimmung bei niedrigen Aushärtegraden äußerst kompliziert ist. Levistky & Shaffer^[89,90] haben für die den Verlauf der Poissonzahl ein reaktionsabhängiges elastisches Modell vorgeschlagen. Dieses Modell zur Spannungsentwicklung während der Aushärtung kombinierte Modelle für unreaktiertes und reaktiertes Material. Tseng et al.^[91] führten ein lineares Modell ein und nahmen eine konstante Poissonzahl von $\nu_0 = 0,5$ zu Beginn der Aushärtung bis zum Erreichen von $\alpha = 0,05$ und $\nu_1 = 0,3$ nach $\alpha = 0,80$ an. Dazwischen nahm die Poissonzahl linear mit dem Aushärtegrad ab. Saseendran et al.^[92] zeigten auf experimentelle Weise die Entwicklung der Poissonzahl eines handelsüblichen Epoxidharzes, welches Relaxationsversuchen unterzogen wurde. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Poissonzahl über die Aushärtungszeit von 0,44 auf 0,32 entwickelte und passten die Daten mit Hilfe einer Sigmoidalfunktion an. Laut den letztgenannten Autoren ist die Zeit der Gelierung entscheidend für den Abfall der Poissonzahl.

2.4. Spannungsrelaxation von Klebstoffen

Auch nach der Aushärtung sind die viskoelastischen Eigenschaften von Klebstoffen ein dominierender Faktor für das mechanische Verhalten und von großer Bedeutung für die Leistung der ausgehärteten Klebung. Aufgrund ihrer polymeren Natur neigen Klebstoffe in der Regel zu einem zeitabhängigen Spannungs-Dehnungs-Verhalten oder Viskoelastizität, was im Allgemeinen durch rheologische Materialmodelle^[93] beschrieben wird. Dies wird durch parallel und/oder in Reihe geschaltete Federn und

Dämpfer^[94] veranschaulicht, welche die elastischen bzw. viskosen Komponenten des Materialverhaltens nachbilden (vor allem als Maxwell-, Kelvin-Voigt- oder Burgers-Materialien^[95,96]). Für die einfachste Art der Beschreibung des Verhaltens von Polymeren werden das Maxwell-Modell (Reihenschaltung von Feder und Dämpfer) und das Kelvin-Voigt-Modell (Parallelschaltung von Feder und Dämpfer) verwendet. Letzteres eignet sich vor allem zur Beschreibung des Kriechverhaltens, d.h. der (langfristigen) Verformung bei gleichbleibender Spannung. Für den Fall des Schrumpfs ist jedoch die Spannungsrelaxation von Interesse, da sie den Fall beschreibt, dass der Klebstoff einer konstanten Dehnung ausgesetzt ist, wodurch sich Spannungen mit der Zeit verringern oder abbauen. Das Maxwell-Element kann das Relaxationsverhalten des Materials bei einer bestimmten Verformung annähernd darstellen. Die Verformung dieses Modells setzt sich aus den Anteilen des elastischen und viskosen Verhaltens zusammen^[97]. In der Praxis stellt das einfache Maxwell-Modell mit einer Relaxationszeit das Verhalten von Polymeren nicht angemessen dar. Stattdessen werden diese Modelle im Allgemeinen mit einer Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente gleichgesetzt. Daraus ergibt sich ein verallgemeinertes Maxwell-Modell^[98,99] Gl. (3) mit einem Relaxationszeitspektrum mit verschiedenen Relaxationszeiten τ_i , in dem der Relaxationsmodul $E(t)$ die Summe der Relaxationsmodule $E_i(t)$ der einzelnen Elemente ist. Die Beschreibung des Relaxationsverhaltens von Klebstoffen nach Gl. (3) wird als Prony-Reihe bezeichnet^[100].

$$E(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^n E_i e\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3)$$

Frühere Arbeiten gingen häufig von einem Drei-Parameter-Modell aus, dem Standard Linear Solid-Modell (SLS oder Zener-Modell)^[101], das durch die Parallelschaltung eines Maxwell- und eines Hook-Elements die einfachste Form darstellt. Aber auch Varianten mit der Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente sind vielfach verwendet worden^[102-104]. Das viskoelastische Verhalten aushärtender Klebstoffe wird häufig unter der Annahme modelliert, dass das Relaxationsverhalten der vollständig ausgehärteten Systeme über den gesamten Aushärtungszyklus gültig ist. Die verwendeten Verschiebungsfaktoren^[105] stellen das Produkt aus Temperatur- und Aushärtungsverschiebung auf der Grundlage von Zeit-Temperatur- und Zeit-Umsatz-Superposition dar^[106].

Bogetti et al.^[107] führten ein Modell ein, das auch das Aushärteverhalten berücksichtigt, indem sie die Materialeigenschaften vom Zeitpunkt der Gelierung bis zur vollständigen Aushärtung berücksichtigten. Sie erreichten dies durch die Bestimmung eines härtungsabhängigen Gleichgewichtsmoduls unter Verwendung des Aushärtegrads und des Gleichgewichtsmoduls bei vollständiger Aushärtung (siehe Gl. (4)).

$$E(t, \alpha) = E_{\infty}(\alpha) \left(1 - \sum_i \frac{E_{i,\alpha=1}}{E_{\infty,\alpha=1}} (1 - e^{-\beta_i t}) \right) \quad (4)$$

In Gl. (4) ist $E_{\infty}(\alpha)$ der unmittelbare Modul als Funktion des Umsatzes, i steht für die Anzahl der Terme der Prony-Reihe, $E_{i,\alpha=1}$ ist der Relaxationsmodul für den i -ten Term des vollständig ausgehärteten Materials und β_i ist die Zerfallskonstante für den entsprechenden Term. Dieses Modell fand in mehreren Veröffentlichungen^[108,109] Verwendung, obwohl die von der Aushärtung abhängigen Relaxationszeiten und die Poissonzahl nicht berücksichtigt werden.

Aus experimenteller Sicht hat der statische Belastungszustand im Relaxationsversuch mit der Messung der Spannungskurve bei konstanter Dehnung seine Grenzen in der Versuchsdauer bei sehr langen Relaxationszeiten. Außerdem sind nur weitgehend vernetzte Proben dafür geeignet. Die Spannungsrelaxation härtender Klebstoffe, insbesondere von Epoxiden, wird seit den 1990er Jahren bis heute intensiv erforscht^[106,110]. Auch hier wurden in den meisten Fällen DMA-Experimente und Verschiebungsfunktionen verwendet, um das Relaxationsverhalten zu modellieren, wie z. B. die Prony-Reihen, die häufig für Finite-Elemente-Analysen (FEA) verwendet werden. Die Prüfung von Klebstoffen bei niedrigen Aushärtegraden unterhalb der Gelbildung oder Verglasung ist jedoch schwierig, da der Klebstoff noch nicht mechanisch stabil genug ist. Um diese Beschränkung zu umgehen, schlugen mehrere Autoren vor, Ultraschallwellen während der Aushärtung des Klebstoffs zu verwenden, um gleichzeitig unterschiedliche elastische Eigenschaften zu bestimmen^[111]. O'Brien et al.^[71] stellten fest, dass die Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften während der Aushärtung von Epoxidharzen Probengeometrien erfordert, die entweder den Härtungsschrumpf berücksichtigen oder ihn kompensieren können. Allgemein gibt es für die Bestimmung viskoelastischer Eigenschaften eine Vielzahl von Methoden, wobei es keine etablierten Standards oder Richtlinien gibt, was kürzlich von Müller-Pabel et al.^[112] umfassend behandelt wurde. Dies führte dazu, dass eine Vielzahl von Probengeometrien und Messtechniken verwendet wurde^[113,114]. Zum Teil ist dies auf die große Spanne von Steifigkeitswerten zurückzuführen, die vom flüssigen Klebstoff bis zum vollständig ausgehärteten Polymer reichen und mehr als zwölf Dekaden umfassen können^[115,116]. Dadurch wird die Auswahl der Dimensionierung und der Belastungsarten zu einer Herausforderung, um dieser Aufgabe gerecht zu werden. Häufig ist es notwendig, mehrere Probengeometrien und Belastungsarten zu kombinieren. Basierend auf früheren Arbeiten von O'Brien et al.^[71] und Adolf et al.^[117] wurde das Relaxationsverhalten von aushärtenden Klebstoffen von Courtois et al.^[108] untersucht. Sie führten Relaxationstests an teilweise ausgehärteten Substanzproben unterhalb und jenseits von T_g durch, wobei sie von der Annahme ausgingen, dass die Eigenschaftsentwicklung bis zum Gelierungspunkt keinen Einfluss auf den Spannungsaufbau hat^[107].

2.5. Numerische Modellierung der mechanischen Eigenschaften aushärtender Klebstoffe

Aufgrund der Bedeutung von Eigenspannungen und Dimensionsänderungen bei der Herstellung von Klebverbindungen und Verbundwerkstoffen ist die Prozess-Simulation seit vielen Jahren Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Infolgedessen wurden mehrere konstitutive Modelle und Simulationsverfahren für die Modellierung von Kleb- und Verbundwerkstoffherstellungsprozessen entwickelt und angewendet. Als in den frühen 1930er Jahren Computer noch nicht alltäglich waren, wurden Klebverbindungen mit Hilfe analytischer Formeln^[118,119] ausgehend vom Modell von Volkersen^[120] berechnet. Später wurde mit Hilfe der Kontinuumsmechanik die Festigkeit von Klebverbindungen vorhergesagt, wofür ein Versagenkriterium und eine Spannungsverteilung erforderlich waren^[121]. In jüngeren, umfangreichen Studien wurden numerische und experimentelle Ansätze zur Modellierung des Klebverhaltens vorgestellt. Da Silva et al.^[122] fassten zusammen, dass die numerische Modellierung für einen vollständig ausgehärteten Klebstoff, der mechanische und thermische Belastungen einschließt, verhältnismäßig geringen Aufwand erfordert. Ferreira et al.^[123] schlugen vor, dass numerische Methoden wie die FEA zur Vorhersage der Festigkeit von Klebverbindungen verwendet werden können. Die überwiegende Mehrheit der Modelle konzentriert sich jedoch auf vollständig ausgehärtete Klebverbindungen^[124].

Für die Modellierung härtungsbedingter Eigenspannungen und deren Auswirkung auf die Klebverbindung werden allerdings umfangreiche zusätzliche Informationen benötigt. Deren Bestimmung und Implementierung erhöht die Komplexität der FEA immens. Diese zusätzlichen Daten sind beispielsweise die Entwicklung des Elastizitäts- oder Speichermoduls, des Schrumpfs, der Poissonzahl, der Kriech-/Relaxationsparameter. Dementsprechend besteht ein Bedarf an experimentellen, analytischen und numerischen Werkzeugen, die genaue Ergebnisse für geklebte Verbindungen während des Aushärtungsprozesses liefern können.

Ein Aspekt, der oft übersehen wird, ist die starke Abhängigkeit zwischen dem Klebstoff und der Struktur, innerhalb derer die Eigenspannungen erzeugt werden. Da solche Systeme nicht notwendigerweise unendlich steif sind, erfordert ihre statische Unbestimmtheit in Verbindung mit den erheblichen Änderungen der Steifigkeit des Klebstoffs während der Aushärtung besondere Aufmerksamkeit. Dies steht in starkem Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen, in denen bspw. Rheometerplatten (implizit) als vollständig starr angesehen wurden^[39,42,125].

Für die Anwendung im Automobilbereich ist es Hahn et al.^[126,127] gelungen, die Eigenspannungen infolge thermischer Volumenänderungen duroplastischer Ein-Komponenten-Epoxide (1K-EP) vorherzusagen, dessen Kennwerte sie in eine Finite-Elemente-Analyse (FEA) implementierten. Da bei den Versuchen die Aushärtungstemperatur bei 180 °C lag, dominierten die thermisch induzierten

Eigenspannungen gegenüber dem chemischen Schrumpf. Die Vorhersage basierte auf der Annahme, dass eine Aushärtung jenseits des Gelpunkts erst nach Erreichen der Aushärtungstemperatur erfolgt und der Klebstoff nach der Aushärtung entsprechend spannungsfrei ist. Auf dieser Grundlage wurden die Eigenspannungen nur aus der unterschiedlichen Temperatúrausdehnung der Materialien berechnet. Der chemische Reaktionsschrumpf wurde daher nicht in das Modell einbezogen, sodass die Vorhersage nur für diese spezielle Anwendung gültig ist.

Brauner et al.^[128] fassten zusammen, dass viskoelastische Modelle, bei denen sich der E-Modul mit der Zeit und der Temperatur ändert, zu einer höheren Genauigkeit bei der Vorhersage der Spannungsentwicklung führen als elastische Modelle, bei denen die mechanischen Eigenschaften entweder konstant sind oder sich stufenweise ändern. Mit zunehmender Genauigkeit steigen auch der Rechenaufwand sowie die Kosten für die Simulation und Materialcharakterisierung, weshalb elastische Modelle auch heute noch beliebt sind. Zobeiry et al.^[129] untersuchten die Anwendbarkeit pseudo-viskoelastischer Aushärtungsmodelle CHILE (cure hardening instantaneously linear elastic) und der linear-viskoelastischen (LVE) Modelle zur Vorhersage von Eigenspannungen bei der Herstellung von Verbundwerkstoffen. Ihre Ergebnisse zeigten, dass nur LVE-Modelle in der Lage sind, Eigenspannungen für aufwendigere Aushärtungszyklen zu simulieren, aber auch zu höheren Rechenkosten führen, wenn die Komplexität zunimmt.

In jüngster Zeit wurden zahlreiche Studien veröffentlicht, welche die hohe Komplexität von benutzerdefinierten Subroutinen (UMAT, in Abaqus) für viskoelastische Modelle, welche mechanische und thermoanalytische Materialeigenschaften kombinieren, belegen^[130-132]. Im Wesentlichen unterschieden sich die Ergebnisse unabhängig vom Rechenaufwand nicht, wenn phänomenologische oder mikromechanische Modelle verwendet wurden. Die experimentelle Bestimmung der Materialeigenschaften ist nach wie vor der wichtigste Schritt, um genaue Ergebnisse zu erhalten.

Darüber hinaus stellt die Implementierung des Schrumpfs mit linearen Modellen eine typische Modellierungsstrategie dar^[133,134]. Das erweiterte aushärtungsabhängige und gekoppelte viskoelastisch-plastische Modell von Agha et al.^[109] wurde unter Verwendung der oben genannten UMATs auf der Grundlage eines generalisierten Maxwell-Elements und einer Korrektur durch eine plastische konstitutive Formel implementiert. Das Modell wurde durch eine FEA einer bei verschiedenen Temperaturen ausgehärteten Zugprobengeometrie verifiziert und an einem geklebten Fahrzeugdachteil validiert. Die Simulation zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten, berücksichtigte aber keinen Schrumpf, weder chemisch noch thermisch.

Eine allgemeine Beobachtung bezüglich der numerischen Modellierung ist die Heterogenität der Eingangsparameter. Diese Heterogenität bezieht sich sowohl auf die Unvollständigkeit in Bezug auf die Abdeckung der gesamten Aushärtungshistorie als auch auf die Vielfalt der grundlegend unterschiedlichen Versuchsaufbauten zu deren Bestimmung.

3. Motivation und Zielsetzung

3.1. Motivation

Die Modellierung von Eigenspannungen in aushärtenden geklebten Verbindungen bringt vor allem aus zwei Gründen Herausforderungen mit sich. Erstens liegen in den meisten Fällen nicht alle relevanten Eingangsdaten in ausreichendem Maße vor. Zweitens werden diese kaum vollständig berücksichtigt. Zwar liefern einzelne Messmethoden beispielweise den Schrumpf oder die Steifigkeit in Abhängigkeit des Härungsverlaufs, jedoch führt die isolierte Betrachtung und Einbindung der Kennwerte zu unzureichenden Ergebnissen. Unter diesen Voraussetzungen mangelt es auch an FE-Modellen, welche alle relevanten Materialeigenschaften unter Berücksichtigung ihrer zeitlichen Änderung einbinden.

Dementsprechend liegt die Motivation dieser Dissertation darin, eine konsistente Methodik zu erarbeiten, welche von der aushärtungsabhängigen Materialcharakterisierung von Schrumpf, Steifigkeit und Relaxationsverhalten von Klebstoffen bis hin zu deren Einbindung in ein numerisches Modell zur Vorhersage härtingsinduzierter Eigenspannungen reicht. Die übergeordneten Forschungsziele dieser Dissertation sind:

1. Die Entwicklung einer Messmethode, welche den experimentellen Aufwand für die Bestimmung spannungsrelevanter Materialeigenschaften während der Klebstoffaushärtung auf eine einzige Methode reduziert sowie
2. Die Entwicklung eines Finite Elemente-Modells zur Vorhersage der härtingsinduzierten Eigenspannungen in einer Klebverbindung unter Implementierung der mit der unter 1. ermittelten Klebstoffkennwerte.

Diese Ziele werden im Rahmen von vier wissenschaftlichen Veröffentlichungen erreicht. Dabei adressieren die Publikationen die o.g. Ziele zu verschiedenen Anteilen und tragen zu einer Erweiterung des Stands der Forschung bei. In Abb. 3 wird der Beitrag der einzelnen Veröffentlichungen zu dieser Dissertation veranschaulicht.

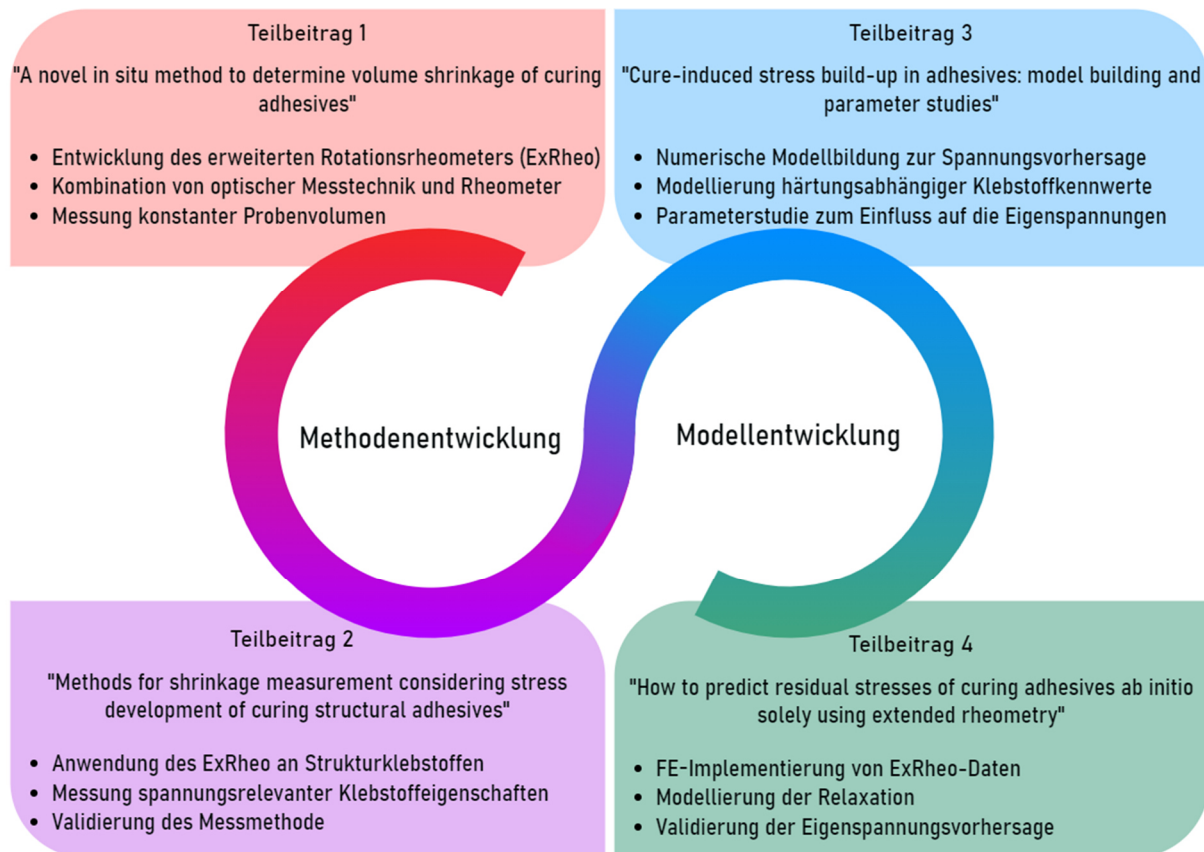


Abb. 3: Zusammenhang der veröffentlichten Teilbeiträge der kumulativen Dissertation

Mit den vier Teilbeiträgen dieser kumulativen Dissertation wird ein vollständiger Prozess abgebildet, der von der Methodenentwicklung über dessen Anwendung bis zur anschließenden Verarbeitung der ermittelten Daten in einem selbst aufgestellten Modell reicht.

- Teilbeitrag 1 "A novel in situ method to determine volume shrinkage of curing adhesives" legt mit der Entwicklung einer neuen Messmethode, welche das Rotationsrheometer erweitert, die Grundlage für das Werkzeug, mit welchem anschließend der Härtungsschrumpf von Klebstoffen bestimmt wird. Bei der Konzeptionierung und Umsetzung der neuen Messmethode werden Messbereiche festgelegt und durch Messung nicht reagierender Klebstoffkomponenten die Genauigkeit und Wiederholbarkeit sichergestellt.
- In Teilbeitrag 2 "Methods for shrinkage measurement considering stress development of curing structural adhesives" wird die neue Messmethode angewendet, indem der Volumenschrumpf reaktiver Strukturklebstoffe sowie deren eigenspannungsrelevanter Schrumpfteil gemessen wird. Die entwickelte Messmethode wird außerdem mit Hilfe etablierter Messmethoden validiert.

- In Teilbeitrag 3 *“Cure-induced stress build-up in adhesives: model building and parameter studies”* wird das FE-Modell zur Implementierung der spannungsrelevanten Klebstoffkennwerte in Abhängigkeit des Härtungsfortschritts entwickelt. Ausgehend von der Geometrie des Schrumpfmessversuchs im Rotationsrheometer ermöglicht das Modell eine Spannungsvorhersage. In Parameterstudien wird mit idealisierten Modellen für die Beschreibung der Materialparameter der Einfluss der einzelnen Kennwerte auf die Spannungsentwicklung sowie der Randbedingungen auf die Ergebnisse identifiziert.
- In Teilbeitrag 4 *“How to predict residual stresses of curing adhesives ab initio solely using extended rheometry”* werden alle Erkenntnisse der vorherigen Teilbeiträge zur Eigenspannungsvorhersage mit Hilfe eines FE-Modells zusammengeführt. Das Modell wird dabei von den experimentellen Daten aus dem entwickelten erweiterten Rotationsrheometer (ExRheo) gespeist. Das FE-Modell beruht auf dem in Teilbeitrag 3 entwickelten Modell und wird um das Relaxationsverhalten des Klebstoffs erweitert und mit Hilfe der Axialkraftmessung im Rheometer validiert.

3.2. Struktur der kumulativen Dissertation

Aufgrund der kumulativen Art der Arbeit ergibt sich nach der Vorstellung der Materialien und Standardverfahren in Kap. 4 im weiteren Verlauf folgende Struktur:

- In Kap. 5 wird die entwickelte neue Messmethode des erweiterten Rotationsrheometers (ExRheo) dargelegt. Dort wird das Konzept und das Messverfahren erläutert, mit dem anschließend die Schrumpfmessungen durchgeführt wurden.
- In Kap. 6 wird das entwickelte numerische Modell als weiteres Ergebnis dieser Arbeit detailliert vorgestellt.
- In Kap. 7 werden mit dem Wissen über die entwickelte Messmethode und das entwickelte numerische Modell die Ergebnisse der vier veröffentlichten Teilbeiträge zusammengefasst. Jedes Unterkapitel stellt einen Teilbeitrag in Bezug auf die wissenschaftlichen Zielsetzungen und die wichtigsten Ergebnisse als Kern vor. Die vollständigen, publizierten Teilbeiträge sind der Dissertation im Anhang beigelegt.

Die Ergebnisse werden anschließend in Kap. 8 bzgl. der übergeordneten Motivation der Dissertation gegenübergestellt und diskutiert. Final werden die gewonnenen Erkenntnisse in Kap. 9 zusammengefasst und künftige Forschungsziele für die Weiterentwicklung der Thematik abgeleitet.

4. Materialien und Standardverfahren

4.1. Klebstoffe

Die untersuchten Klebstoffe wurden so ausgewählt, dass Sie einerseits ein breites Spektrum an unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften abdecken sowie andererseits mehrere Klebstoffklassen und Reaktionsarten repräsentieren. Weitere Kriterien waren die Härtungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur, geringe Exothermie, welche in Vorversuchen bestimmt wurde, sowie der Härtungsschrumpf nach Herstellerangaben. Die Untersuchungen wurden sowohl für flexible Klebstoffe mit geringerer Steifigkeit, aber auch sehr spröde hochmodulige Klebstoffe durchgeführt.

Insgesamt sind im Rahmen dieser Arbeit vier Zwei-Komponenten (2K)-Strukturklebstoffe untersucht worden, die alle kommerziell erhältlich sind, darunter drei Klebstoffe auf Epoxidharzbasis (EP) und einer auf Acrylatbasis (AC). Die drei EP-Klebstoffe härteten unter Polyaddition des Harzes und des Härters auf Basis von Aminverbindungen aus und unterschieden sich in erster Linie durch unterschiedliche Steifigkeiten sowie Füllstoffgehalt und Farbe, welche für die Lichtdurchlässigkeit bei den Schrumpfmessungen eine Rolle spielen. Der 2K-AC zeichnete sich vor allem durch den Reaktionsmechanismus der radikalischen Polymerisation aus. Da er außerdem eine geringe Steifigkeit und eine hohe Bruchdehnung besitzt, repräsentierte dieser Klebstoff flexiblere Materialien.

Polykondensationsklebstoffe wurden in der Auswahl nicht berücksichtigt, da die Kondensate die Schrumpfmessungen beeinflussen könnten und somit die Etablierung einer neuen Messmethode beeinträchtigen würden. Das gleiche galt für anisotrop aushärtende Klebstoffe wie bspw. feuchtehärtende Polyurethane oder UV-härtende Klebstoffe. Die Bezeichnungen der ausgewählten und in der Arbeit untersuchten Klebstoffe sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 4: Untersuchte Klebstoffe und ihre charakteristischen Merkmale in dieser Studie; * kennzeichnet experimentell ermittelte Kennwerte

Klebstoff- klasse	Hersteller	Handelsname	E-Modul [MPa]	Volumen- schrumpf [%]	T_g [°C]	Abkürzung
2K-EP	Jowat	692.30	6300*	2,3*	61,5*	Jo692
2K-EP	Gurit	Spabond 345	2050*	3,9*	64,6*	SB345
2K-EP	3M	SA 9820	2100	1,6*	96,5	SA9820
2K-AC	Sika	SikaFast 555-L05	220*	8,2*	< -40	SF555

- 2K-EP Jowat 692.30 (Jo692): das Mischungsverhältnis beträgt 2:1 (Komponente A:Komponente B) nach Gewicht. Die Topfzeit beträgt 25 bis 35 min und die endgültige Festigkeit wird nach 24 h Aushärtung bei 20 °C mit einem Elastizitätsmodul von 6,3 GPa bei 100 % Aushärtegrad und einer Poissonzahl von 0,33 nach Aushärtung im Ofen bei 80 °C erreicht^[135].
- 2K-EP Spabond 345 von Gurit (SB345): das Mischungsverhältnis beträgt 100:48 nach Gewicht (A:B). Laut technischem Datenblatt (TDB) beträgt die Gelierzeit 28 min bei 20 °C, und die hundertprozentige Aushärtung wird nach 28 Tagen bei 21 °C erreicht. Dennoch werden mehr als 80 % der Aushärtung bereits nach weniger als 24 h erreicht, sodass entsprechende Lasten bereits getragen werden können. Der im TDB angegebene Volumenschrunpf liegt bei 3,4 % nach 5 h bei 70 °C.
- 2K-EP Structural Adhesive 9820 von 3M (SA9820): das Mischungsverhältnis beträgt 4:1 nach Gewicht (A:B). Die offene Zeit beträgt ca. 30 min bei Raumtemperatur und die Aushärtungszyklen reichen von Raumtemperatur (23 °C) bis hin zu Ofenzyklen für das Einbrennen von Korrosionsschutzlackierung bei 165 °C bis 200 °C. Der angegebene E-Modul beträgt 2,1 GPa.
- 2K-AC SikaFast 555-L05 (SF555): schnellhärtender Konstruktionsklebstoff, dessen Topfzeit auf 5 min bei 23 °C begrenzt ist. Das Mischungsverhältnis beträgt 10:1,3 nach Gewicht (A:B). Der Klebstoff ist mit einer Bruchdehnung von 200 % besonders flexibel verglichen mit den EP-Klebstoffen.

Über die Experimente an den o.g. Klebstoffen hinaus wurden für die Methodenentwicklung der erweiterten Rotationsrheometrie zwei Harzeinzelkomponenten untersucht. Somit konnte für die Versuche, die in Kap. 5.3 genauer erläutert werden, sichergestellt werden, dass das Material einerseits nicht reagiert und gleichzeitig ähnliche Fließeigenschaften aufweist wie o.g. Klebstoffe im unausgehärteten Zustand.

- Zum einen wurde die Harzkomponente des Jo692 (Jowat 692.31) verwendet. Sie ist beige und für manche Wellenlängen transluzent. Das Harz hat laut TDB eine Dichte von 1,42 g/cm³ und eine Viskosität von 47,5 ±22,5 Pa·s
- Zum anderen wurde die rußgefüllte Harzkomponente des ScotchWeld EC-9323-2 B/A von 3M (EC9323) verwendet. Das Harz ist aufgrund seines hohen Füllstoffgehalts opak. Es handelt sich um eine thixotrope Paste mit einer Dichte von 1,04 g/cm³ und einer Viskosität von 250 Pa·s, laut technischem Datenblatt (TDB).

4.2. Kinetische Modellierung

4.2.1. Bestimmung der Reaktionsenthalpie

An allen Klebstoffen wurden mit einer Discovery DSC (TA Instruments) Messungen im frisch gemischten, unausgehärteten Zustand sowie im teilausgehärteten und vollständig ausgehärteten Zustand (in einem zweiten Heizlauf) durchgeführt. Drei verschiedene Prüfzenarien waren erforderlich, um im Anschluss an die Messungen eine kinetische Analyse und Vorhersage des Aushärtegrades zu ermöglichen. Eine Übersicht über alle DSC-Messungen ist in Tab. 5 dargestellt. Zunächst wurde die Reaktionsenthalpie aller unausgehärteten Klebstoffe mit fünf verschiedenen Heizraten von 2, 3, 5, 10 und 20 K/min von -90 °C bis $+250\text{ °C}$ bestimmt. Die einzelnen Klebstoffkomponenten wurden sorgfältig abgewogen und von Hand gemischt, bevor sie in die DSC-Tiegel gegeben und bei einer Rate von 20 K/min zügig auf -90 °C abgekühlt wurden, um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern. Außerdem wurde für die drei betrachteten Epoxide eine modulierte DSC (MDSC) durchgeführt, um Informationen über die Entwicklung der Glasübergangstemperatur in Bezug zur Restreaktionsenthalpie zu erhalten. Die Proben wurden dazu mit 3 K/min auf unterschiedliche Temperaturen (vgl. Tab. 5) in Abständen von 10 °C aufgeheizt, bis zu denen der Klebstoff teilweise ausgehärtet war und anschließend mit 20 K/min schnell auf -90 °C abgekühlt. Diesen Schritten folgte eine modulierte Heizrampe bei 3 K/min bis zu $+250\text{ °C}$, bei der die Restreaktionsenthalpie über den irreversiblen Wärmefluss und T_g über den reversiblen Wärmefluss bestimmt wurden. Die Modulation wurde mit einer Amplitude von 1 K/min durchgeführt. Die dritte Variation der DSC-Messungen wurde mit MDSC nach dem oben beschriebenen Verfahren - beginnend mit der Abkühlphase - an Proben durchgeführt, die nach der Probenvorbereitung 24 h lang bei 23 °C ausgehärtet wurden, um die Vorhersage des Aushärtegrades gemäß der kinetischen Modellierung zu validieren.

Für das 2K-Acrylat SF555 wurde im MDSC-Modus nur die Restreaktionsenthalpie bestimmt, da die Entwicklung von T_g nicht von näherem Interesse war, da sie immer unter 23 °C und somit unter der Aushärtungstemperatur lag. Daher wurde das SF555 in jedem Fall in einem zähflüssigen oder gummiartigen Zustand oberhalb seiner T_g gehandhabt.

Tab. 5: Experimentelle Versuchsreihe für DSC-Messungen

DSC von unausgehärtetem Klebstoff	Heizphase 1			Abkühlphase			Heizphase 2		
	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Heizrate [K/min]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Abkühlrate [K/min]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Heizrate [K/min]
	0	250	2	250	0	20	0	250	3
			3						
			5						
			10						
20									
Heizphase 1			Abkühlphase			Heizphase 2			
T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Heizrate [K/min]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Abkühlrate [K/min]	T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Heizrate [K/min]	Modulation [K/min]
20	10	50	-90	20	-90	250	3	1	
		60							
		70							
		80							
		90							
		100							
Aushärtungsphase			Heizphase						
T_{cure} [°C]	t_{cure} [h]		T_{start} [°C]	T_{end} [°C]	Heizrate [K/min]	Modulation [K/min]			
23	24		0	250	10	1			

4.2.2. Modellierung der Aushärtekinetik

Die Aushärtekinetik aller Klebstoffe wurde mit der Software Kinetics Neo von Netzsch ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit für alle drei Epoxide, Jo692, SB345 und SA9820, wurde mit dem kinetischen Modell nach Kamal & Sourour beschrieben, das sich für die meisten Polyadditionsreaktionen von Epoxiden als geeignet erwiesen hat. Im Gegensatz zu den beiden erstgenannten 2K-EP wies der Klebstoff SA9820 zwei Reaktionspeaks anstatt nur einen auf. Dementsprechend wurde dieser Klebstoff mit zwei gleichwertigen Reaktionsschritten modelliert. Da der Reaktionsmechanismus für Acrylatklebstoffe, die freie radikalische Polymerisation (FRP), anders verläuft, musste auch ein anderes Modell in Betracht gezogen werden. Im Allgemeinen läuft die FRP-Reaktion nicht autokatalytisch ab. Dennoch wurde das Modell für den Acrylatklebstoff SF555 als Reaktion 1. Ordnung mit Autokatalyse als Modell ausgewählt, da viele FRP-Reaktionen den Trommsdorff-Norrish-, oder auch Gel-Effekt, aufweisen, welcher zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, der einer Autokatalyse ähnelt^[136,137]. Um das kinetische Modell zu erstellen, wurden die DSC-Daten mit den entsprechenden Modellen in Kinetics Neo angepasst. Die Anpassungen ergaben die kinetischen Parameter Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor, Reaktionsordnung und Reaktionstyp. Da die Aushärtungsbedingungen für alle Versuche bei einer konstanten Temperatur von +23°C durchgeführt wurden und Strukturklebstoffe üblicherweise

eine T_g von über $+40^\circ\text{C}$ aufweisen^[138], musste für die drei Epoxide Jo692, SB345 und SA9820 die Diffusionskontrolle berücksichtigt werden, da ihre T_g die Reaktionstemperatur von 23°C überschritt. Dazu wurden die Daten der o.a. MDSC-Messungen verwendet, um die T_g dem entsprechenden Aushärtegrad $\alpha(t)$ des teilweise ausgehärteten Materials gemäß Gl. (5) unter Verwendung der Restreaktionsenthalpie ΔH und der Gesamtreaktionsenthalpie H_{total} zuzuweisen.

$$\alpha(t) = 1 - \frac{\Delta H(t)}{H_{\text{total}}} \quad (5)$$

Auf diese Weise wurden mindestens acht Datenpunkte, welche die T_g in Abhängigkeit vom Aushärtegrad zeigen, ermittelt und mit Hilfe des Modells von DiBenedetto^[19] für die Entwicklung der T_g während der Klebstoffaushärtung mit den entsprechenden Parametern T_{g0} , T_{g1} und λ angepasst.

4.3. Rotationsrheometer

Für die Messung des Schrumpfs, des Moduls und der Relaxation wurde ein DHR-2-Rotationsrheometer von TA Instruments verwendet. Das spannungsgesteuerte Rheometer verfügt über ein axiales Magnetlager, ein radiales Luftlager und einen Glockenläufermotor. Alle Schrumpfmessungen wurden in einer Platte/Platte-Geometrie (PP) mit Einweg-Aluminiumplatten von 25 mm Durchmesser unter Laborbedingungen (23°C und 50 % rel. Luftfeuchtigkeit) durchgeführt. Es wurden parallele Einwegplatten gewählt, um die Berechnung des Volumens mit einer Formel zu ermöglichen, die auf der zylindrischen Geometrie der Probe zwischen den Platten basiert. Während sämtlicher Messungen in der PP-Geometrie wurde die Temperatur der unteren Platte über ein Peltier-Element auf 23°C geregelt. Maximale axiale Kräfte von 50 N, sowohl Zug- als auch Druckkräfte, können mit dem Rheometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ N aufgebracht und mit einer Auflösung von 0,5 mN gemessen werden. Für die Oszillations- und Relaxationsmessungen in Torsion können maximale Drehmomente von 200 mNm bei einer Auflösung von 0,1 nNm in einem Frequenzbereich von 10^{-7} bis 100 Hz angewendet werden.

4.4. Schrumpfmessung im Rotationsrheometer

Zur Probenvorbereitung wurden die beiden Komponenten der Klebstoffe Jo692, SB345, SA9820 und SF555 gemäß den Massenverhältnissen der TDB abgewogen, sorgfältig gemischt und anschließend mit einem Spatel auf die untere Platte des Rheometers aufgetragen. Anschließend wurde die obere Platte auf eine Spaltgröße von $520\ \mu\text{m}$ abgesenkt. Der Spalt wurde getrimmt und auf den Startspalt von $500\ \mu\text{m}$ eingestellt, woraus sich eine leichte Überfüllung des Materials ergab. Daraufhin wurde die Messung gestartet und der Spalt infolge der kraftgesteuerten Nachführung justiert, sobald die Axialkraft $0,0 \pm 0,1$ N überschritten hat. Die Schrumpfmessungen in Kombination mit dem optischen Distanzsensor, werden detailliert in Kap. 5 vorgestellt.

4.5. Optischer Distanzsensor

Für die Erweiterung der Schrumpfmessung im Rheometer wurde ein Laserdistanzsensor scanControl LLT 3010-25/BL von MicroEpsilon^[139] verwendet. Der Messbereich des Linienlasers liegt im Bereich von 77,5 mm bis 92,5 mm Abstand zum Messobjekt mit einer Referenzauflösung von 1,3 μm . Er ermöglicht die Messung von bis zu 2048 Punkten auf einer Linie von 23 mm bis 26,8 mm, wodurch sich ein Punktabstand von 11,23 μm bis zu einem Maximum von 13,09 μm ergibt. Für alle Versuche wurde die Abtastrate des Sensors auf die untere Grenze von 25 Hz eingestellt. Die Wellenlänge des Lasers beträgt 405 nm bei einer Leistung ≤ 10 mW. Für die Nutzung bei der im vorigen Kapitel erwähnten Schrumpfmessung im Rheometer wurde der Sensor um den halben Umfang der Rheometerprobe bewegt, um die Trimmung und die Rotationssymmetrie zu überprüfen und den Sensor in eine repräsentative Position zu bringen. Das genaue Verfahren wird in Kap. 5 erläutert.

4.6. Oszillationsmessungen während der Klebstoffhärtung

Die Steifigkeit der aushärtenden Klebstoffe wurde mit dem bereits erwähnten Rotationsrheometer DHR-2 von TA Instruments bestimmt. Dafür wurde der Speichermodul G' im Oszillationsmodus gemessen, indem die Proben mit einer sinusförmigen Scheramplitude angeregt wurden. Das daraus resultierende Drehmomentsignal führte zu einem zeitabhängigen Verlust- und Speichermodul.

Die Klebstoffe wurden in Analogie zu den Schrumpfmessungen gem. Kap. 4.4 präpariert. Zu Aushärtungsbeginn wurden Platten mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Für die Messungen zu späteren Zeitpunkten wurden Platten mit 8 mm Durchmesser genutzt. Für verschiedene Aushärtungsphasen wurde der LVE-Bereich durch die Anwendung von Amplitudensweeps an den Klebstoffproben bestimmt. Der flüssige Klebstoff wurde mit einer initialen Dehnung von 100 % beaufschlagt, die bis zum Erreichen einer vordefinierten Drehmomentgrenze von 2000 μNm beibehalten wurde, wobei die Oszillation auf eine Frequenz von 1 Hz eingestellt wurde. Nach Erreichen der Drehmomentgrenze wurde die Dehnung dynamisch angepasst, was zu einer kontinuierlichen Abnahme der Dehnung unter Beibehaltung der Verformung innerhalb des LVE-Bereichs führte. So wurde sichergestellt, dass die Struktur des Klebstoffs nicht beschädigt wurde. Der flexibilisierte SF555 wurde bis zum Erreichen der endgültigen Aushärtung gemessen. Die Epoxidklebstoffe wurden so lange in der PP-Geometrie charakterisiert bis die sinusförmige Dehnung auf die Probe mit einem Durchmesser von 8 mm nicht mehr aufgebracht werden konnte, da sie zu steif geworden war und die Nachgiebigkeit des Messsystems überschritten wurde.

Um den gesamten Bereich der Modulentwicklung für die Epoxidklebstoffe zu bestimmen, wurde die Geometrie des Rheometers auf eine Torsionsgeometrie für Substanzproben umgestellt, um die sinusförmige Dehnung innerhalb des Messbereichs des Geräts korrekt aufbringen zu können. Die

Klebstoffkomponenten für die quaderförmigen Probekörper mit den Abmessungen $35 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ wurden deshalb kurz nach den Proben für die Platten-Rheometrie gemischt und die Proben mit Hilfe von Silikonformen hergestellt, um die durch den Geometriewechsel bedingte Zeitverzögerung zu kompensieren. Bis zur Entformung und Messung wurden die Substanzproben unter den gleichen Umgebungsbedingungen bei 23 °C ausgehärtet. Die einzelnen Abschnitte der verschiedenen Messgeometrien wurden mit einer einheitlichen Zeitskala der Aushärtungszeit versehen und übereinandergelegt. In den Bereichen, in denen sich die Messergebnisse überschneiden, wurden sie zusammengelegt, sodass sich letzten Endes pro Messung mehrerer Geometrien eine Kurve ergab. Die Oszillationsmessungen sind in Dreifachbestimmung durchgeführt worden.

4.7. Spannungsrelaxationsmessungen

Die Spannungsrelaxation des 2K-AC SF555 wurde ebenfalls mit dem Rotationsrheometer DHR-2 von TA Instruments ermittelt. Dazu wurden die Klebstoffproben initial ebenfalls entsprechend der Schrumpfmessungen gem. Kap. 4.4 in der PP-Geometrie mit 25 mm Durchmesser vorbereitet. Die Prüfung wurde unmittelbar nach Erreichen des Prüfspalts gestartet, um einen Aushärtungsfortschritt zu verhindern. Die Zeit vom ersten Kontakt beider Komponenten beim Mischen bis zum Beginn der Prüfung wurde auf 90 s beschränkt. Das Prüfverfahren bestand aus 40 Einzelmessungen mit einer Dauer von 30 s. Jeder Schritt bestand aus einem Belastungsschritt bis zu einer Belastung von 0,2 % innerhalb von 0,1 s, gefolgt von 29 s Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung und 1 s Spannungsentlastung. Mit fortschreitender Aushärtung schrumpfte der Klebstoff immer weiter, sodass der Spalt bei Überschreiten von $0,0 \pm 1,0$ N entsprechend nachgeregelt wurde.

Das gleiche Verfahren wurde mit zwei Epoxidklebstoffen, Jo692 und SB345, bei einer Dehnung von 0,1 % durchgeführt. Aufgrund der langsameren Aushärtungsreaktion wurde die Schrittdauer für beide Klebstoffe auf 15 min angepasst. Ähnlich wie bei der in Kap. 4.6 beschriebenen Bestimmung der Steifigkeit wurde die Geometrie geändert, um dem Erreichen der Gerätenachgiebigkeit gerecht werden zu können. Dementsprechend wurden auch hier quaderförmige Probekörper unter Torsionsbelastung geprüft. Die Dehnung wurde bei 0,1 % belassen. Aufgrund der im Vergleich zur Gesamthärtungsdauer kurzen Prüfdauer wurde jeder Zeitabschnitt der Messung, in dem das Relaxationsmodul neu bestimmt wurde, als Zeitraum konstanten Aushärtegrades angenommen. Jeder Messschritt war dementsprechend als Einzelprüfung zu betrachten. So konnte jede Einzelmessung mit Hilfe exponentieller Zerfallsfunktion beschrieben werden, um das relative Relaxationsmodul und die Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Aushärtegrades zu bestimmen.

4.8. Numerische Modellierung

Alle numerischen Prozesse wurden mit dem FE-Softwarepaketen Ansys Academics 2022 R1 durchgeführt und in der Skriptsprache APDL (Ansys Parametric Design Language) im Ansys Mechanical Solver umgesetzt. Die Umsetzung der numerischen Modellierung wird detailliert in Kap. 6 präsentiert.

5. Methodenentwicklung des erweiterten Rotationsrheometers

5.1. Optische Messung des Probenmeniskus

Die Erweiterung des in Kap. 4.3 beschriebenen und in Abb. 4 dargestellten Rotationsrheometers besteht im Wesentlichen in der simultanen Vermessung der Klebstoffproben im Rheometerspalt durch den in Kap. 4.5 beschriebenen optischen Laserdistanzsensor. Dazu wurde die Laserlinie des Sensors senkrecht zu den Rheometerplatten ausgerichtet. Das Rotationsrheometer wurde dazu um eine Konstruktion erweitert, welche in Abb. 4 in der Anwendung dargestellt ist. Damit ließ sich sowohl der Sensor zentriert zur Probe ausrichten als auch die Probe stufenlos um etwas mehr als die Hälfte des Umfangs umrunden. So konnte stets präzise eine Basislinie kalibriert und die Probensymmetrie überprüft werden.

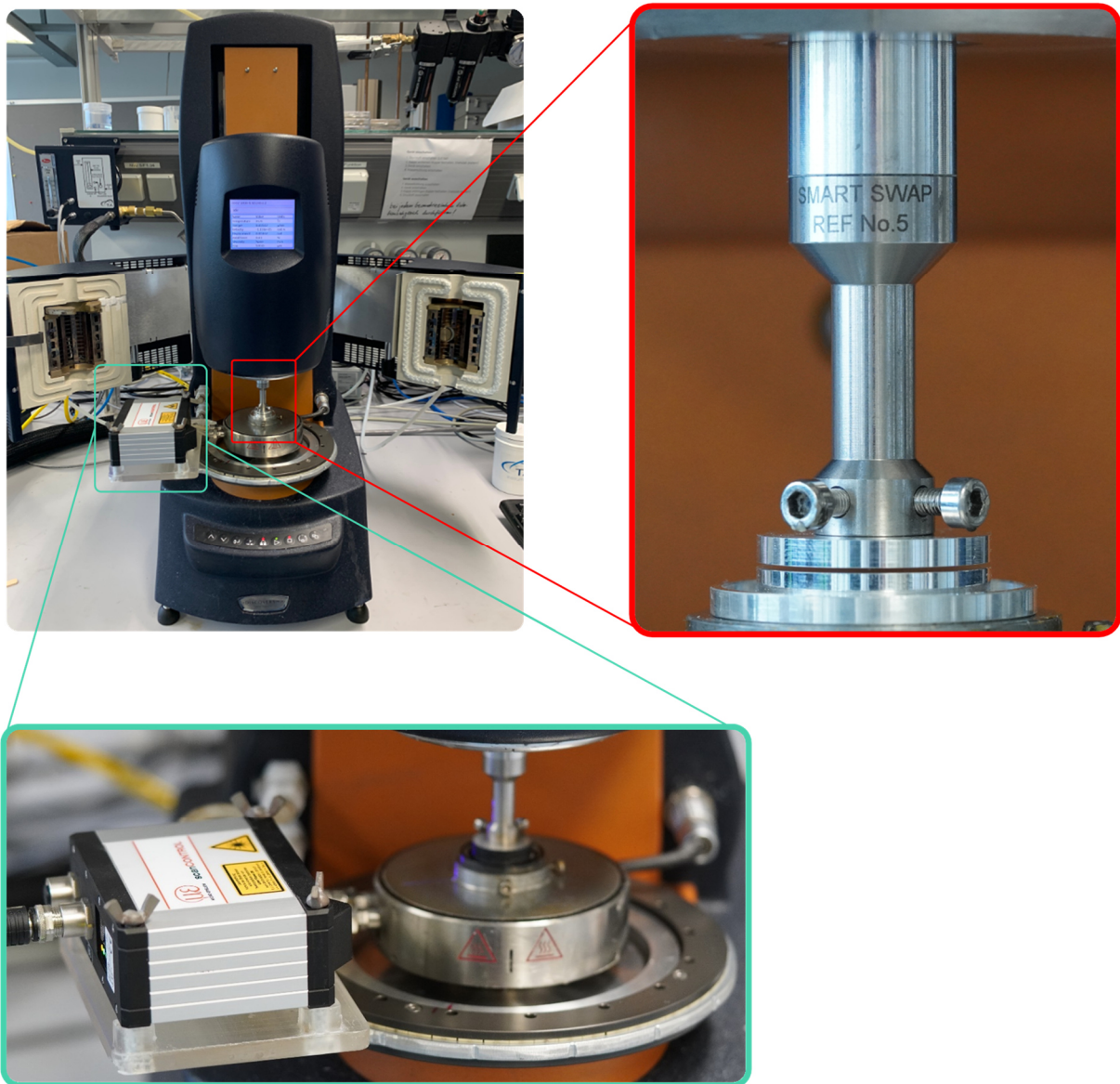


Abb. 4: Rotationsrheometer DHR-2 von TA Instruments (links) samt montiertem Laserdistanzsensor (unten) und paralleler Einwegplattengeometrie (rechts)

Neben dem bereits erwähnten Laserdistanzsensor wurde die Konstruktion für die Erweiterung des Rotationsrheometers hauptsächlich durch die in Abb. 5 dargestellten Komponenten realisiert. Zum einen wurde ein Drehkranzlager aus Aluminium mit Kunststoff-Gleitelementen mit Hilfe eines ebenfalls aus Aluminium gefertigten Zentrierrings am Rheometer befestigt, was die Grundlage für die Rotation des Sensor um die Probe bildete. Der Sensor wurde auf einer konstruierten und 3D-gedruckten Platte montiert. So konnte eine zentrierte Ausrichtung der Laserlinie auf Höhe der Messprobe ermöglicht werden. Damit die Rheometerplatten in all ihren verfügbaren Durchmessern von 8 mm, 25 mm und 40 mm sowie der Messspalt innerhalb des Messbereichs des Sensors detektiert werden konnten, sind den Auflagesätzen der Sensorplatte Langlöcher hinzugefügt worden. Die Sensorplatte wurde mit dem Außenkranz des Lagers verschraubt. Nach dem Zusammenbau der Komponenten, wie in Abb. 4 dargestellt, konnten die wichtigsten Einstellungen des Sensors wie bspw. die Lichtintensität über die Herstellersoftware gesteuert werden und der Sensor auf die Probe ausgerichtet werden.

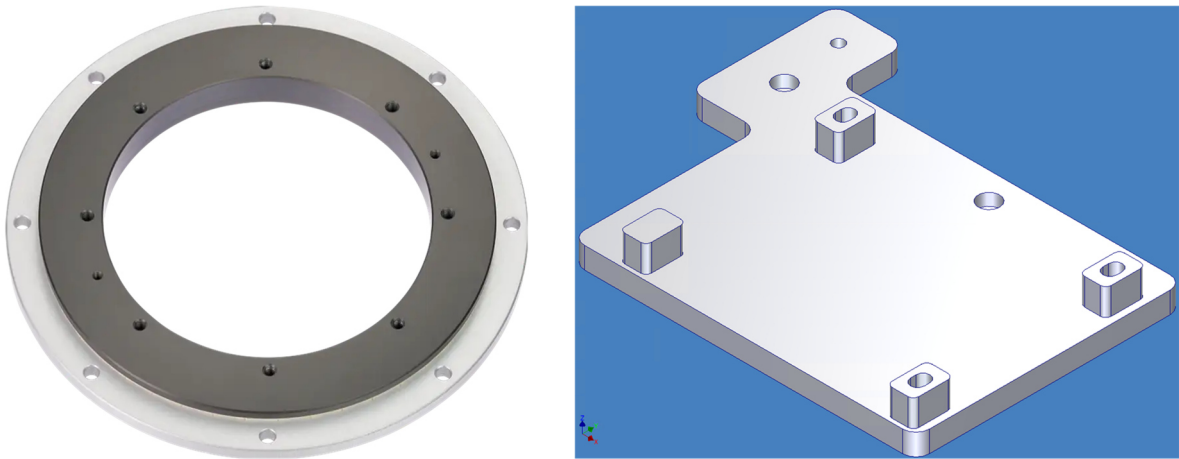


Abb. 5: Hauptkomponenten der Sensorhalterung zur Erweiterung des Rotationsrheometers: Drehkranzlager (links, © igus® GmbH) und Sensorplatte (rechts)

Es wurde sichergestellt, dass das Licht des Sensors die Probe zentriert trifft, damit das ausgegebene Punkteprofil dem Querschnittsprofil der Probe entspricht, wie es im Realbild in Abb. 6 und schematisch in Abb. 7 dargestellt ist. Dementsprechend wurden sowohl Einzug als auch Vorwölbung des Meniskus des spaltfüllenden Materials relativ zum Plattenrand erfasst. Für schwarze Klebstoffe wurden die Rheometerplatten vorab an den Kanten mit einem Schwarzprimer (Sika Primer-207) behandelt, damit die Lichtintensität zur gleichermaßen korrekten Darstellung der Referenzlinie und der Probe eingestellt werden konnte.



Abb. 6: Leicht überfüllter Rheometerspalt mit schwarzem Polymer, dessen Meniskus vom Laser erfasst wird; obere und untere Platte wurden schwarz geprimert.

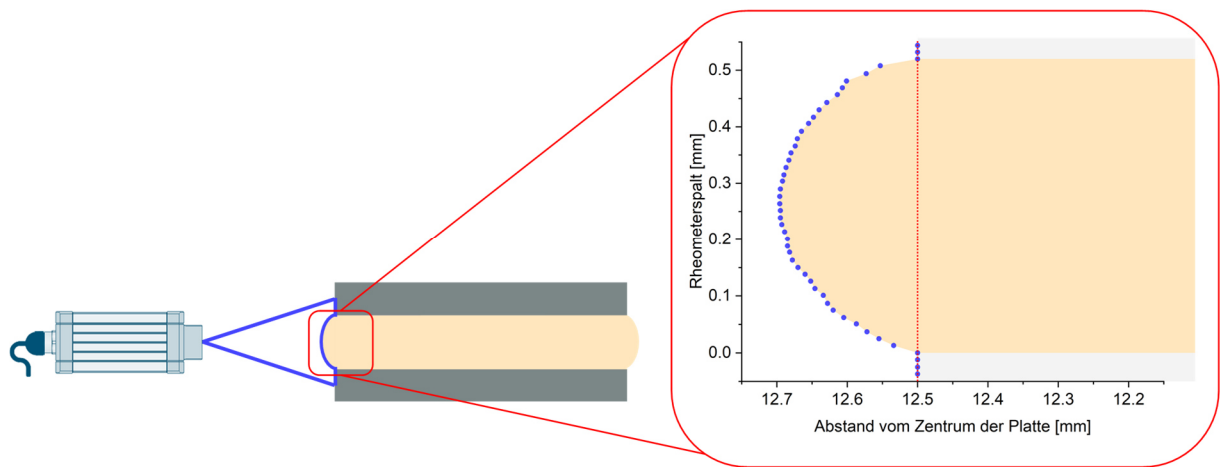


Abb. 7: Optische Probenerfassung mit dem Laserdistanzsensor mit exemplarischer Punktverteilung über einen vorgewölbten Meniskus

5.2. Messverfahren der erweiterten Rotationsrheometrie

Aus dem Stand der Technik ging hervor, dass die bisherige kraftgesteuerte Spaltnachführung im Rotationsrheometer nur eine Annäherung an den Volumenschrumpf liefert. Der Schrumpf wirkt jedoch auf das vollständige Volumen und wirkt sich somit auch auf den Probenmeniskus aus, der auf dem herkömmlichen Weg übersehen wird. Das entwickelte Messverfahren kombiniert die Schrumpfmessung mittels des in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Rotationsrheometers und des Laserabstandssensors. Dabei wird der axiale Schrumpf durch die Option der kraftgesteuerten Spaltnachführung des Rotationsrheometers bestimmt. Der seitliche Schrumpf wird mit dem Laserdistanzsensor erfasst, der die Form des Querschnitts der aushärtenden Probe liefert. Die Form dieses seitlichen Meniskus ändert sich in Abhängigkeit von der Zeit oder der Aushärtung. Dementsprechend wurde die seitliche Volumenänderung als Differenz zwischen dem tatsächlichen Volumen und dem idealen Zylinder bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die resultierende Fläche $A(t)$ des Probenquerschnitts verwendet. Dieses Prinzip ist in Abb. 8 sowohl für eine Materialvorwölbung aus dem Spalt als auch für das Einschnüren der Probe in Richtung Klebspaltmitte dargestellt.

Für die Volumenberechnung wurde der Umfangswert eines theoretischen Zylinders mit dem Radius r der Platten und dem addierten bzw. subtrahierten geometrischen Mittelpunkt $x_s(t)$ der Flächen verwendet. Weist die Geometrie des Materials eine Vertiefung $x_s(t) < 0$ auf, ist die Fläche $A(t)$ negativ; bei vorgewölbtem Material mit $x_s(t) > 0$ ist sie positiv. Anschließend wurde das resultierende Volumen zum theoretischen zylindrischen Volumen addiert, welches aus der aktuellen Spalthöhe $h(t)$ und dem Radius der Platten berechnet wurde und dem ersten Term in Gl. (6) entspricht.

$$V(t) = \pi \cdot r^2 \cdot h(t) + 2\pi(r \pm x_s(t)) \cdot A(t) \quad (6)$$

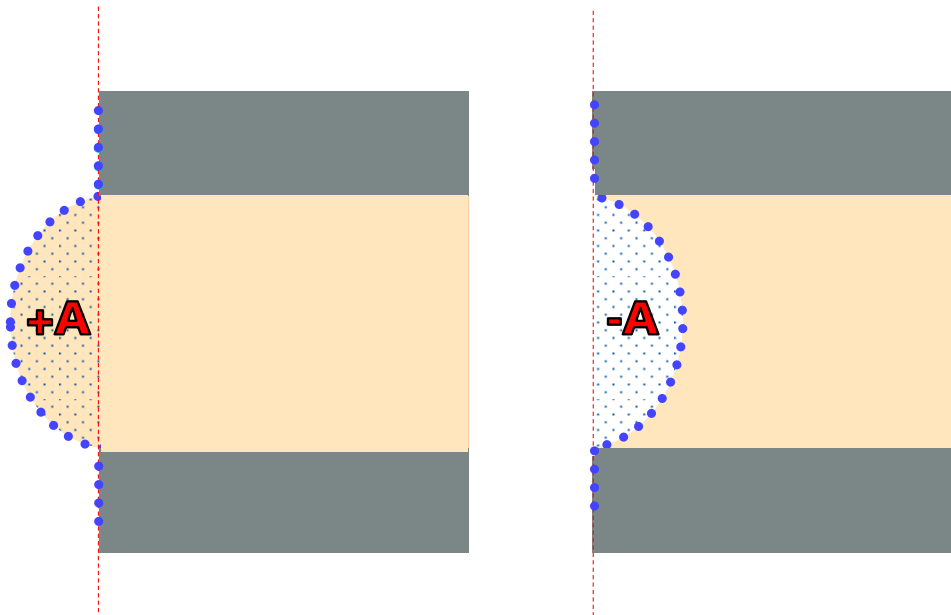


Abb. 8: Optisch gemessene Flächen für Materialvorwölbung und -einzug im Rheometerspalt; entnommen aus Teilbeitrag 2

5.3. Messung konstanten Volumens unter Variation der Geometrie

Zur Evaluierung der vorgestellten Methode musste zunächst gezeigt werden, dass ein konstantes Harzvolumen, das zwischen den Rheometerplatten aufgetragen wird, unabhängig von der Spaltgröße zu einem konstanten Messwert führt. Für diesen Versuch wurde das Material in einem auf $500 \mu\text{m}$ eingestellten Spalt aufgetragen, wobei die überschüssige Klebstoffmenge getrimmt wurde. Bei diesem Verfahren wird ein nahezu perfekter Zylinder in Ausrichtung auf den Plattendurchmesser angenommen. Getestet wurde in den Grenzen der Plattenabstände von $500 - 25 \mu\text{m} = 475 \mu\text{m}$ als Untergrenze bzw. $500 + 25 \mu\text{m} = 525 \mu\text{m}$ als Obergrenze. Nach dem Trimmen bei $500 \mu\text{m}$ wurde der Rheometerspalt auf $525 \mu\text{m}$ eingestellt. Anschließend wurde die Messung gestartet und die Rheometerplatte mit einer Geschwindigkeit von $0,1 \mu\text{m/s}$ auf einen Abstand von $475 \mu\text{m}$ abgesenkt, wie es in Abb. 9 skizziert ist. Die verwendeten Spaltgrößen führten zu einer Materialvorwölbung und einem Materialeinzug, die das typische Quellen bzw. Schrumpfen von Klebstoffen effektiv nachbildeten. Alle Tests wurden dreifach durchgeführt. Für jede Spaltgröße wurde das Volumen gemittelt. Dieser Mittelwert stellt das Referenzvolumen für die theoretische Volumenänderung dar, bezogen auf das

Volumen des idealisierten Zylinders jedes entsprechenden Spalts. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Zusammenfassung von Teilbeitrag 1 in Kap. 7.1 sowie detailliert in der entsprechenden Publikation im Anhang aufgeführt.

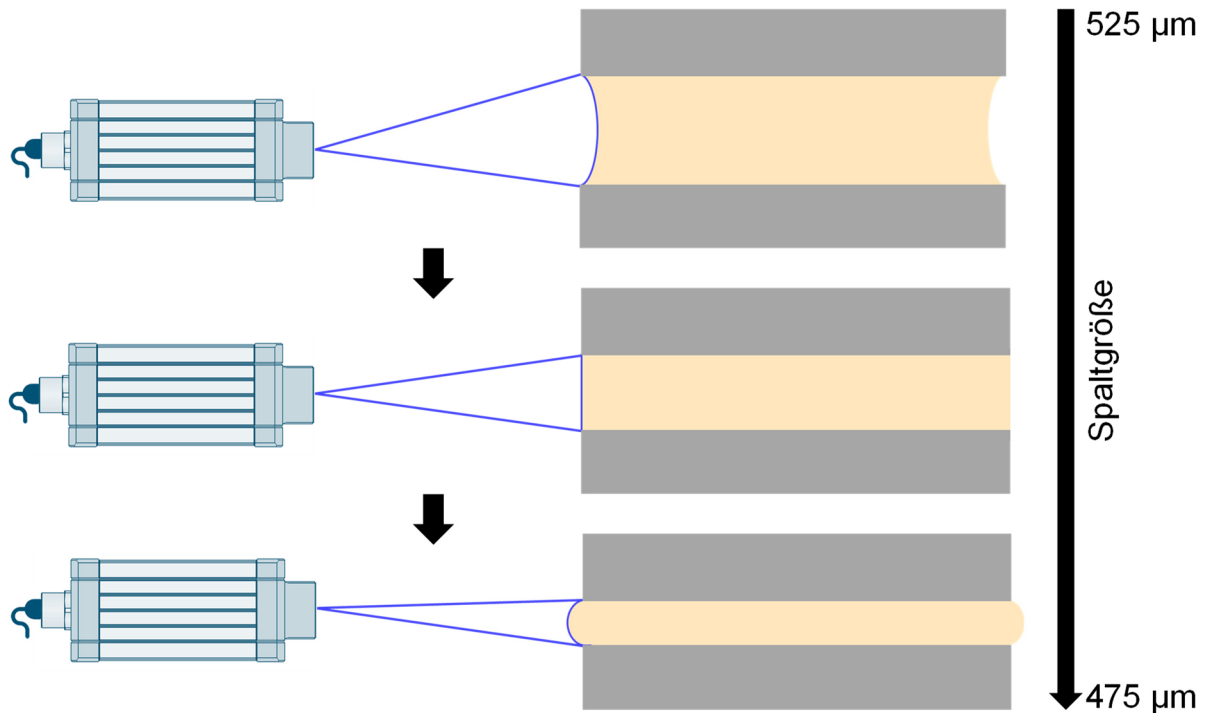


Abb. 9: Prinzip der Messung eines konstanten Probenvolumens unter Variation der Spaltgröße und Meniskusform

5.4. Schrumpfmessung mit dem erweiterten Rotationsrheometer

Der Härtungsschrumpf der Klebstoffe wurde durch Kombination des zylindrischen Volumenanteils der Spaltverfolgung durch das Rheometer (Zylindervolumen) und des Anteils des seitlichen Profils durch die optische Vermessung der Probe (Meniskusvolumen) ermittelt. Der Verlauf der beiden Volumenanteile wurde separat ermittelt und entsprechend Gl. (6) zusammengeführt. Ein exemplarischer Verlauf beider Volumenanteile über die Zeit ist in Abb. 10 dargestellt.

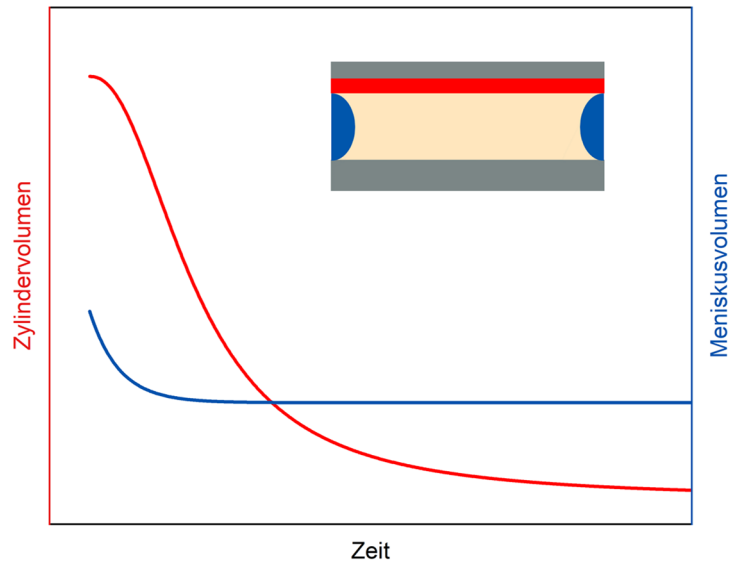


Abb. 10: Konzeptueller zeitlicher Verlauf der Volumenanteile aus der Spaltnachführung und der Meniskusvermessung während der Klebstoffaushärtung

Zwei Arten der Schrumpfmessung wurden betrachtet – die spannungsfreie Volumenschrumpfmessung sowie die spannungsinduzierende Schrumpfmessung unter geometrisch fixierten Platten. Beide Messprinzipien sind in Abb. 11 dargestellt.

Zunächst wurde die Bestimmung des Volumenschrumpfs gemäß der beschriebenen Kombination aus vertikaler und horizontaler Beobachtung der Probe durchgeführt. Dieser Versuchsaufbau wurde aufgrund der kraftgesteuerten Nachführung der oberen Platte als spannungsfrei angenommen. Der Prüfspalt h von anfänglich $500\ \mu\text{m}$ wurde in Abhängigkeit des Aushärtungsschrumpfs, welcher eine Zugkraft auf die obere, bewegliche Platte ausübte, mit fortschreitender Aushärtung des Klebstoffs stetig vom Gerät nachgeführt. Die kraftgesteuerte Spaltnachführung für die erste Messvariante wurde auf $0,0 \pm 0,1\ \text{N}$ geregelt. Aufgrund der geringen Viskosität des frisch gemischten Klebstoffs würde jede darüberhinausgehende Druckkraft zum vollständigen Schließen des Spalts führen. Um den Kontakt und die ausreichende Haftung des Materials an der oberen Platte zu gewährleisten und eine Beeinflussung des schrumpfenden Klebstoffs auszuschließen, wurde die Messung im Ruhezustand ohne Rotations- oder Oszillationsbewegung durchgeführt.

Die zweite Testvariante umfasste die Messung des Schrumpfs bei geometrisch fixierten Platten. Die Probenvorbereitung erfolgte entsprechend auf die gleiche Weise wie im ersten Szenario mit folgenden Unterschieden bei der Messung: der Prüfspalt h wurde konstant bei $500\ \mu\text{m}$ gehalten und die Schrumpfmessung beschränkte sich auf die seitliche Messung des Probenprofils bzw. des Meniskusvolumens. Dieser Versuch war somit nicht spannungsfrei. Dementsprechend wurde simultan zur seitlichen Schrumpfmessung die resultierende schrumpfbedingte Axialkraft F_z mit dem Kraftaufnehmer des Rotationsrheometers in Normalrichtung aufgezeichnet. Alle oben genannten Tests wurden für jeden Klebstoff dreifach durchgeführt.

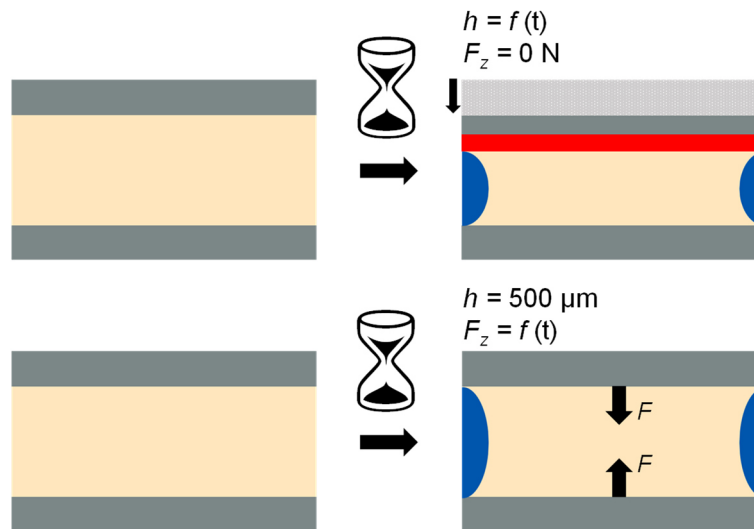


Abb. 11: Messszenario für den spannungsfreien Volumenschrumpf bestehend aus axialem und lateralem Anteil (oben) und für den spannungsinduzierenden Schrumpf bei geometrisch fixierten Platten durch Erfassung des lateralen Anteils (unten)

Mit Hilfe beider Messszenarien wurde der spannungsrelevante Härtungsschrumpf bestimmt. Der spannungsrelevante Schrumpf wurde definiert als die Differenz zwischen dem spannungsfreien Volumenschrumpf (vgl. Abb. 11, oben) und dem Schrumpf bei geometrisch fixierten Platten (vgl. Abb. 11, unten). In Abb. 12 sind stellvertretend für das Vorgehen beide Messungen und der resultierende spannungsrelevante Schrumpf für den 2K-AC SF555 dargestellt.

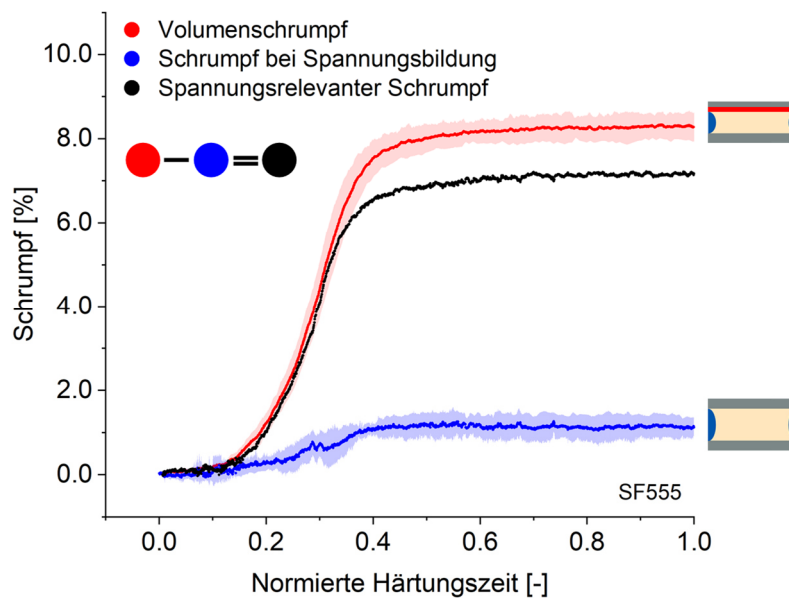


Abb. 12: Exemplarischer Schrumpf eines 2K-AC unterschieden durch die beiden Messszenarien und den daraus resultierenden spannungsrelevanten Schrumpf; entnommen aus Teilbeitrag 4

6. Modellentwicklung zur Eigenspannungsvorhersage

6.1. Modellierungsansatz und numerische Voruntersuchungen

Für die Eigenspannungsvorhersage mit Hilfe eines numerischen Modells war es notwendig, die spannungsrelevanten Klebstoffcharakteristika in Abhängigkeit des Härtungsfortschrittes zu berücksichtigen. Darüber hinaus musste das entwickelte Modell anschließend experimentell validiert werden. Da die in dieser Arbeit gezeigte Schrumpfmessung im Rheometer einerseits den Charakter einer Klebverbindung hat und andererseits durch die Möglichkeit der Normalkraftmessung die Anforderungen eines Validierungsexperiments erfüllt, stand der Rheometerversuch in der PP-Geometrie im Fokus der numerischen Untersuchungen.

Die Realgeometrie der Rheometerkonfiguration ist mit ihren Abmessungen in Abb. 13 dargestellt. Vor der Simulation des 3D-Modells des Versuchs wurden jedoch vorläufige Berechnungen an einem vereinfachten 2D-Modell durchgeführt. Die Voruntersuchungen dienten dem Zweck, vorab besondere Charakteristika zu ermitteln, um diese für das 3D-Modell berücksichtigen zu können.

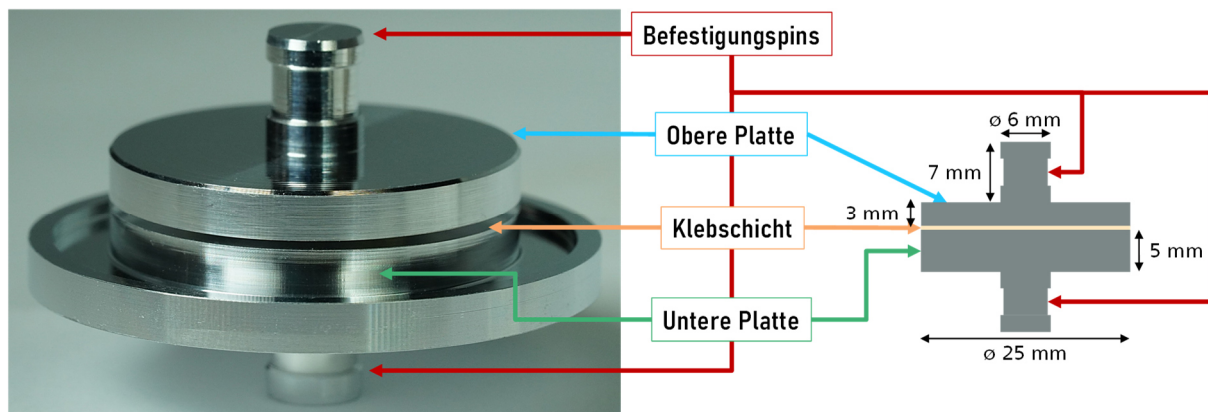


Abb. 13: Rheometerplatten (links) und eine Vereinfachung davon mitsamt relevanter Abmessungen (rechts); entnommen aus Teilbeitrag 3

Für die vorläufigen Berechnungen wurden drei verschiedene Randbedingungen berücksichtigt, die in Abb. 14 dargestellt sind. In der linken Spalte wurden die Rheometerplatten an ihren Flächen an der Ober- und Unterseite vollständig eingespannt. In der mittleren Spalte wurde nur der Bereich eingespannt, der den Befestigungspins des Rheometers entspricht. In der rechten Spalte wurden zusätzlich die Befestigungspins modelliert und an ihren Enden eingespannt. Es wurde eine zeitabhängige Analyse mit Plane 182-Elementen durchgeführt. Die Rheometerplatten wurden mit einem E-Modul von 70000 MPa für Aluminium und der Klebstoff mit einem E-Modul von 3 bis 3000 MPa definiert. Für jede der oben genannten Randbedingungen wurde nur der E-Modul des Klebstoffs variiert. Der Schrumpfung wurde als lineare Körperlast aufgebracht.

Die berechneten lokalen Verformungen, d.h. die sich im Klebstoff entwickelnden Spannungen und Dehnungen, erwiesen sich als von den genannten Modellierungsannahmen beeinflusst, wie die Farben

in Abb. 14 veranschaulichen. Darin steht blau für geringe Verformungen, während größere Verformungen ein türkisfarbenes oder grünes bis gelbes Spektrum aufweisen. Da diese Darstellung nur zur Veranschaulichung der oben genannten Effekte dient, wurden keine Zahlen oder Skalierungen hinzugefügt.

Das Ergebnis der vorläufigen FEA (vgl. Abb. 14) zeigt, dass die beiden erstgenannten Vereinfachungen nicht anwendbar sind. Die dargestellten FE-Ausgangsdaten zeigen die PP-Geometrie des Rheometers mit einer schrumpfenden Klebschicht in dessen Spalt. Die Steifigkeit der Klebstoffe sowie andere Randbedingungen spielen eine entscheidende Rolle für die Entstehung von Spannungen und Verformungen im gesamten Messaufbau. Für sehr weiche Klebstoffe ($E = 3 \text{ MPa}$) könnten die Rheometerplatten durchaus als starr angenommen werden, wie in Abb. 14 in der oberen Zeile dargestellt. Erhöht man jedoch den E-Modul auf 30, 300 und 3000 MPa, wobei alle Werte durchaus plausibel für Klebstoffe sind, zeigt sich, dass lokale Verformungen – vor allem die Durchbiegung der Platten – die Spannungs- und Dehnungsverteilung innerhalb der Klebstoffschicht erheblich beeinflussen.

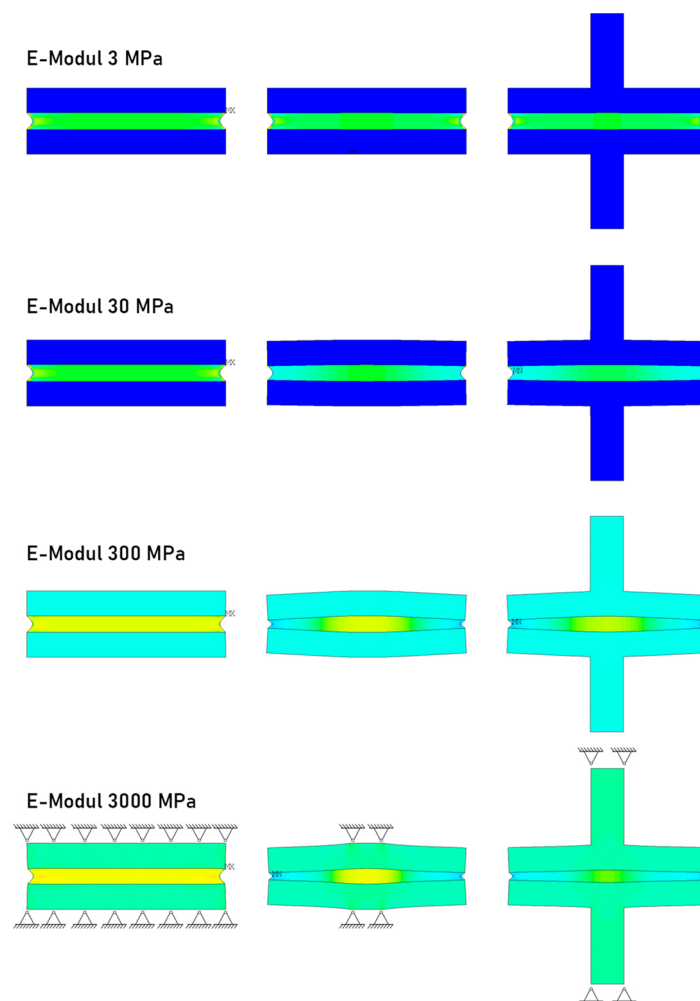


Abb. 14: Transversale Verformungen der Rheometerplatten unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen (von links nach rechts) und Elastizitätsmoduli des Klebstoffs (von oben nach unten); entnommen aus Teilbeitrag 3

Am Beispiel der unteren Zeile in Abb. 14 und in Abb. 15 (beide mit einem E-Modul von 3000 MPa) ist zu erkennen, dass sich ein gleichmäßiger Dehnungszustand ergibt, wenn die Rheometerplatten vollständig an ihrer Bewegung gehindert werden (vgl. Abb. 14, linke Spalte). Werden dagegen realitätsnahe Randbedingungen angenommen (vgl. Abb. 14 Mitte und rechts), sind erhebliche Abweichungen in der Dehnungsverteilung entlang des Plattendurchmessers zu beobachten. Vergleicht man schließlich, wie in Abb. 15 gezeigt, die in der Mitte und rechts dargestellten numerischen Ergebnisse, so zeigt sich, dass sowohl durch axiale Dehnungen der Pins als auch durch Biegung an der Außenseite der Platten erhebliche Verformungen erzeugt werden können.

Die Farbskala in Abb. 15 zeigt die Verschiebung in vertikaler Richtung in Millimetern, wobei die minimale (MN) und die maximale (MX) Verformung jeweils an den Außenseiten der Plattenkanten der zentral eingespannten Probe auftreten. Das bedeutet, dass entsprechende Messergebnisse gleichartiger Versuche diese Eigenschaft berücksichtigen müssen. Diese und ähnliche Themen stehen im Mittelpunkt des 3D-FE-Modells des dritten Teilbeitrags, in der eine Parametervariation der spannungsrelevanten Kennwerte durchgeführt wurde. Auf der Grundlage dieser vorläufigen Ergebnisse ist die Entscheidung für die finale modellierte Geometrie beschlossen worden, welche die Modellierung der Befestigungspins vorsieht.

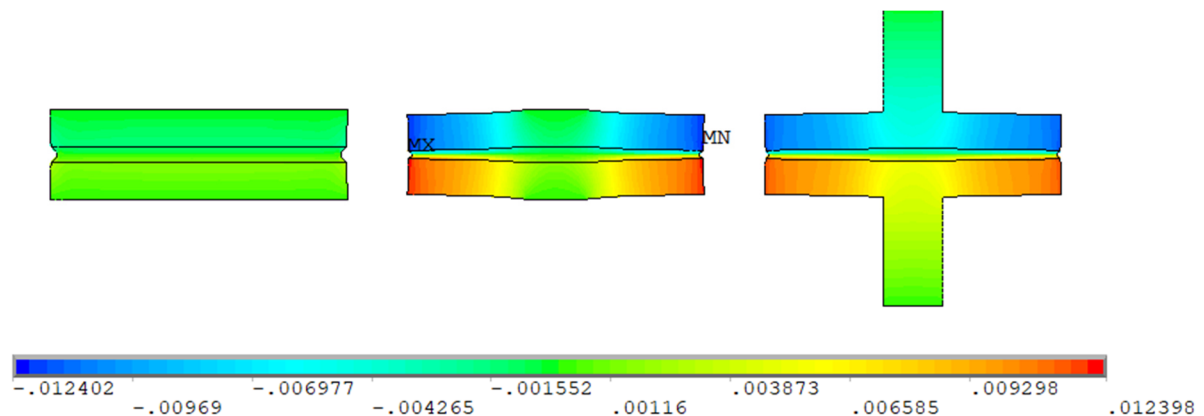


Abb. 15: Vertikale Verformungen in Millimetern verursacht durch den Schrumpf eines steifen Klebstoffs ($E = 3000$ MPa) bei verschiedenen Randbedingungen: vollständig fixierte Plattenaußenseiten (links), fixierter Mittelteil (Mitte) und Fixierung der zusätzliche modellierten Befestigungspins (rechts); entnommen aus Teilbeitrag 3

6.2. Geometrie, Vernetzung und Randbedingungen

Für das dreidimensionale Modell wurden die Berechnungen ebenfalls mit dem FE-Softwarepaket Ansys Academics 2022 R1 durchgeführt. Das 3D-Modell basierte auf dem im vorherigen Kapitel erwähnten Rheometerversuch. Kern der Geometrie waren die in Abb. 13 dargestellten parallelen Aluminiumplatten mit einem Durchmesser von 25 mm. Zwischen beiden Platten befand sich eine Klebschicht, die auf 0,5 mm eingestellt war. Die untere Platte war 5 mm dick, die obere Platte hatte eine Dicke von 3 mm. Die Materialeigenschaften des Aluminiums waren $E_A = 70000$ MPa mit einer

Poissonzahl von $\nu_A = 0,35$.

Der Montageschaft der Rheometerbaugruppe, an der die obere Platte mit zwei Schrauben befestigt wurde, hat eine Gesamtlänge von 63 mm und ist an der axialen Spindel mit einem Gewinde am Rheometer befestigt, welche wiederum eine Länge von ca. 300 mm hat. Wie die Voruntersuchungen zeigten, muss die Nachgiebigkeit des Systems bei der Modellierung berücksichtigt werden, da sie die Ergebnisse beeinflussen kann. Dazu wurde das Material für den Befestigungspin der oberen Platte im Modell substituiert. Dieses Ersatzmaterial wurde durch Messung der Steifigkeit des Montageschafts mitsamt der oberen Platte bestimmt. Dafür wurde die Baugruppe in einer Zwick ZO20 Universalprüfmaschine (UTM) im Druckmodus geprüft, wie in Abb. 16 dargestellt. Der Druckversuch wurde zehnmal mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 1 mm/min bis zu einem Maximum von 300 N durchgeführt. Die resultierenden Kraft-Verformungs-Kurven wurden analysiert, um die Ersatzsteifigkeit $E_{\text{sub}} = 6072 \text{ MPa}$ unter Verwendung von Gl. (7) zu bestimmen.

$$E_{\text{sub}} = \frac{F}{\Delta l} \cdot \frac{l_0}{\pi r^2} \quad (7)$$

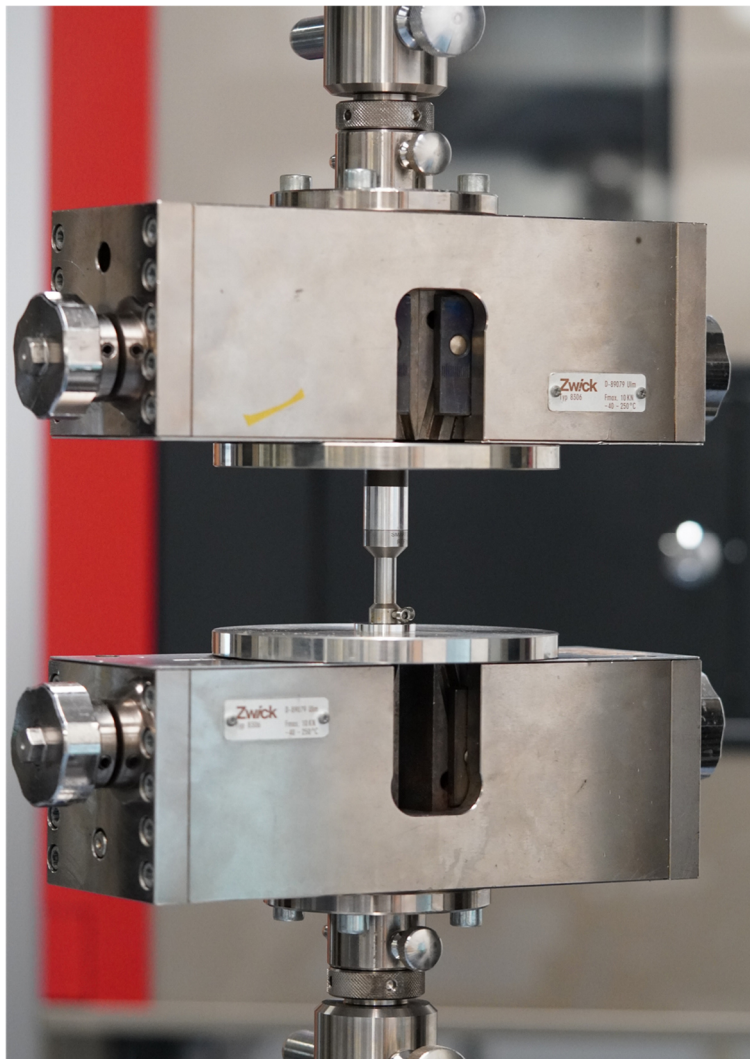


Abb. 16: Demontierter Rheometerschaft samt unterer Messplatte im Druckversuch

Die vernetzte Geometrie des Modells mit den Rheometerplatten, dem substituierten Befestigungspin und der Klebschicht ist in Abb. 17 dargestellt. Der Vernetzung des Klebstoffs wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da sie weitgehend für die Zuverlässigkeit der zu erwartenden numerischen Ergebnisse verantwortlich ist. Daher wurden vier Schichten von Solid 186-Elementen mit 20 Knoten in Ansys definiert. Es wurde eine Konvergenzstudie durchgeführt mit dem Ergebnis, dass eine noch feinere Vernetzung nur zu einer höheren Beanspruchung der Rechenkapazität führen würde. Die Flanken des modellierten Viertels wurden Symmetriebedingungen unterworfen, um der Rotationssymmetrie Rechnung zu tragen. Um eine fixierte Lagerung zu erhalten, wurde die Verschiebung der Enden der beiden Befestigungspins eingeschränkt.

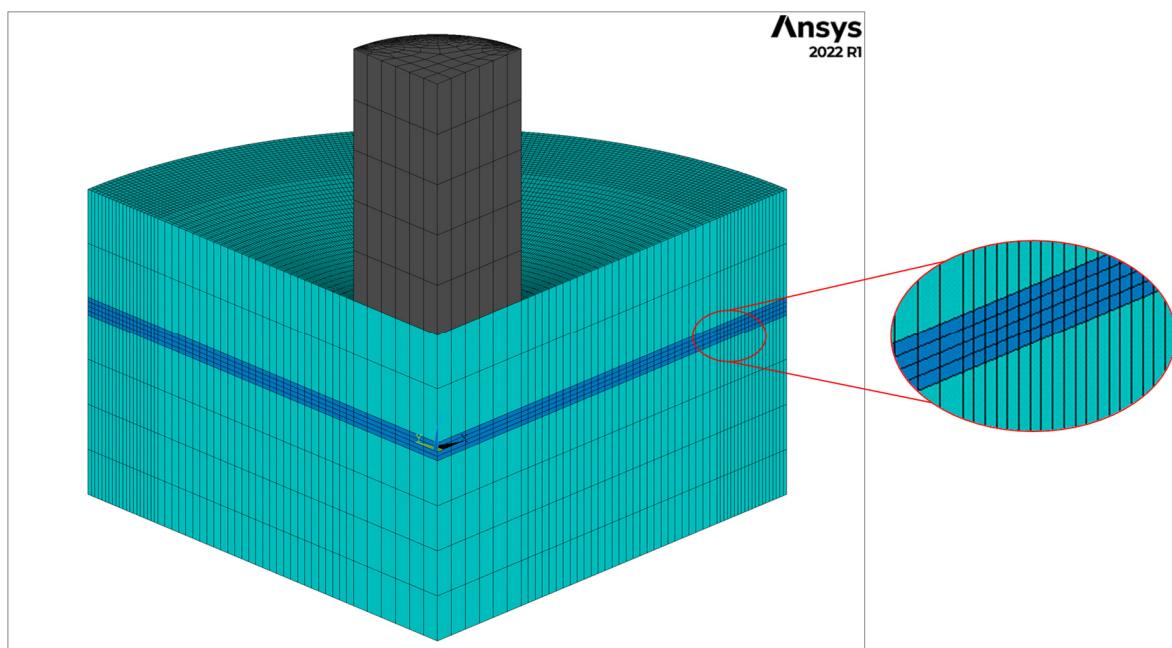


Abb. 17: Vernetzte Rheometer-Geometrie des FE-Modells; entnommen aus Teilbeitrag 4

6.3. Parameterstudien

Um vorab den Einfluss der Klebstoffkennwerte zu untersuchen, wurden in Teilbeitrag 3 zusätzlich zur Entwicklung des FE-Modells Parametervariationen durchgeführt. Dabei wurde neben der Variation des Schrumpfs, der Schrumpfgeschwindigkeit, des E-Moduls und dessen Anstiegsgeschwindigkeit auch die Poissonzahl für einen Referenzfall variiert.

Für die Parameterstudien wurden vereinfachte Annahmen bezüglich der Beziehung zwischen Schrumpf und Zeit gemäß Gl. (8) getroffen.

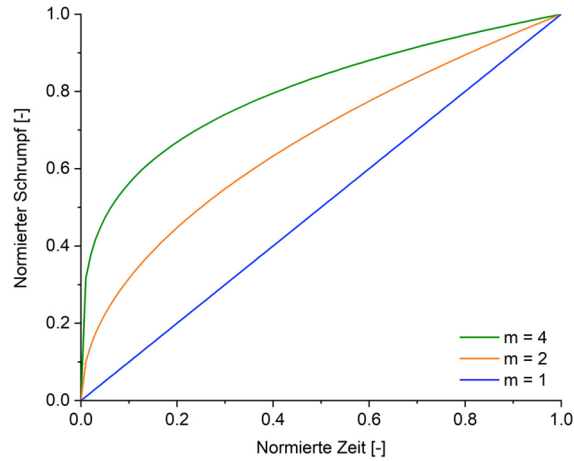
$$\varepsilon_S(t) = \varepsilon_{S,\infty} \cdot t^{\frac{1}{m}} \quad (8)$$

In Gl. (8) ist $\varepsilon_S(t)$ der chemische Schrumpfung zum Zeitpunkt t , $\varepsilon_{S,\infty}$ der Gesamtschrumpfung für den vollständig ausgehärteten Klebstoff und m ein Exponentialfaktor. Je nach Exponentialfaktor m ergeben sich unterschiedliche zeitliche Verläufe des Schrumpfung, die als Schrumpfungsgeschwindigkeit angesehen werden können. Diese Vereinfachung gibt zwar nicht die gesamte Komplexität des Phänomens vollständig wieder, allerdings wird dem durch die Beschreibung der experimentell ermittelten Schrumpfungswerte nachfolgend in Kap. 6.4 Rechnung getragen. Die Grundzüge des Phänomens, insbesondere die Tatsache, dass ein erheblicher Teil des Schrumpfung in frühen Phasen der Aushärtung auftritt, bleibt auch unter der Annahme von Gl. (8) erhalten.

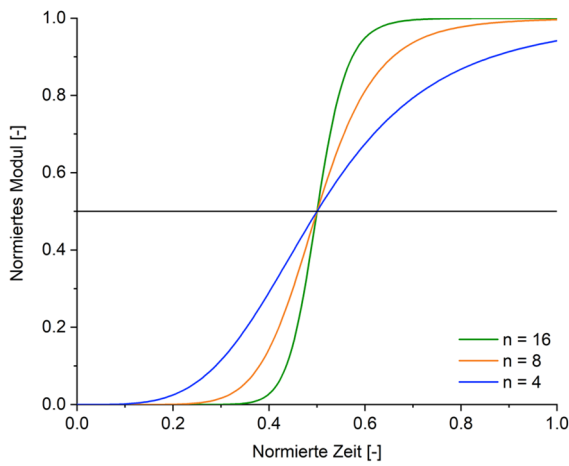
Auf Basis von Literatur^[80,81] und Erfahrungswerten wurden sigmoidale Verläufe für die Entwicklung des E-Moduls gem. Gl. (9) angenommen, wobei E_{max} dem E-Modul nach Aushärtung, n der Reaktionsgeschwindigkeit und k dem Reaktionsbeginn entsprechen

$$E(t) = E_{max} \frac{t^n}{t^n + k^n} \quad (9)$$

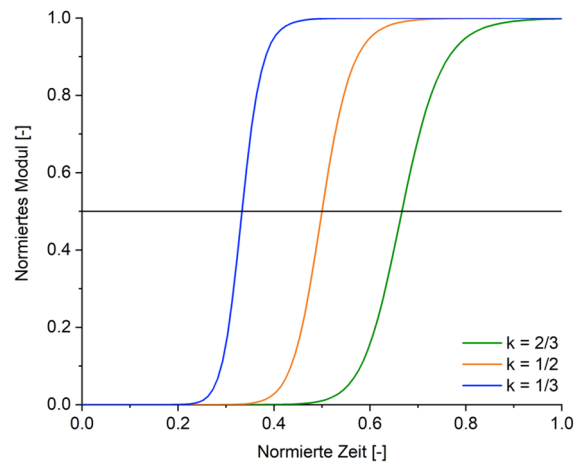
Die Verläufe der Parameter der Studie sind in Abb. 18 skizziert und die Parametervariation ist in Tab. 6 zusammengefasst. Auf die Entwicklung des E-Moduls in Bezug auf den Aushärtegrad wird im Einzelnen in Kap. 6.5 eingegangen.



a) Parametervariation des Schrumpfverlaufs



b) Parametervariation des Modulverlaufs (Reaktionsgeschwindigkeit)



c) Parametervariation des Modulverlaufs (Reaktionsbeginn)

Abb. 18: Entwicklung der variierten Modell-Parameter über die Zeit; entnommen aus Teilbeitrag 3

Tab. 6: Modellparameter für die zeitabhängige FE-Analyse von aushärtendem Klebstoff zwischen zwei parallelen Rheometerplatten

$\epsilon_{S,\infty}$	m	E_{max}	n	k
0.01	2	3000	8	1/2
0.05	2	3000	8	1/2
0.10	2	3000	8	1/2
0.01	1	3000	8	1/2
0.01	4	3000	8	1/2
0.01	2	30	8	1/2
0.01	2	300	8	1/2
0.01	2	3000	4	1/2
0.01	2	3000	16	1/2
0.01	2	3000	8	1/3
0.01	2	3000	8	2/3

In vielen Untersuchungen zu aushärtenden Klebstoffen, insbesondere Epoxiden, wurde eine konstante Poissonzahl angenommen. Da in der Literatur^[92] bereits gezeigt wurde, dass und wie sie sich in Abhängigkeit vom Aushärtegrad ändert, wurde sie in dieser Parameterstudie zusätzlich betrachtet und mit Hilfe einer Hill-Funktion nach Gl. (10) beschrieben, welche unter anderem dazu verwendet wird, um molekulare Ereignisse zu modellieren^[140].

$$v(t) = v_0 + (v_\infty - v_0) \frac{t^b}{t^b + \lambda^b} \quad (10)$$

In Gl. (10) ist $v(t)$ die Poissonzahl in Abhängigkeit von der Zeit t , ausgehend von v_0 für den nahezu inkompressiblen flüssigen Klebstoff. Die finale Poissonzahl ist definiert durch v_∞ . Der Exponent b steht für die Steilheit des Abklingens von v , während λ den Beginn des Abklingens definiert. Nach dem Stand der Technik ist die Zeit der Gelierung entscheidend für den Abfall der Poissonzahl v (vgl. Kap. 2.3). In Abb. 19 ist ein Beispiel für den Verlauf der Poissonzahl bei unterschiedlichen Gelpunkten (in Farbe) und den Umsatz $\alpha(t)$ in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (schwarz) dargestellt. So lässt sich leicht nachvollziehen, dass der größte Teil des Rückgangs der Poissonzahl in Abhängigkeit von der Aushärtungszeit frühzeitig erfolgt. Es hat sich gezeigt, dass die Änderung der Poissonzahl keinen erwähnenswerten Einfluss auf die Resultate hatte, weshalb sie in den nachfolgenden Simulationen als konstant angenommen wurde.

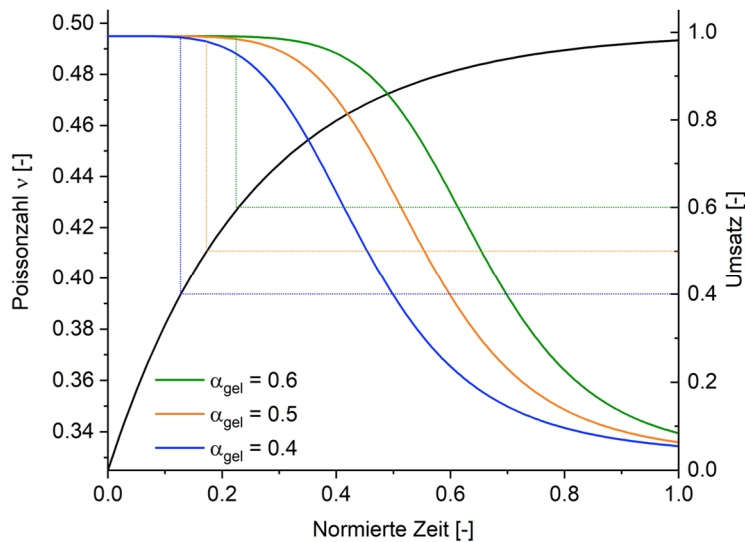


Abb. 19: Zeitlicher Verlauf der Poissonzahl in Abhängigkeit der Gelierung bei unterschiedlichen Aushärtegraden (in Farbe) und Verlauf des Aushärtegrads (schwarz); teilw. entnommen aus Teilbeitrag 3

6.4. Implementierung des Schrumpfs

Im finalen Modell wurde der härtingsbedingte Schrumpf des Klebstoffs als negative Querdehnung modelliert, welche auf die mit den Materialeigenschaften des Klebstoffs versehenen Elemente wirkte. Für die zeitabhängige Analyse wurde der inkrementelle Schrumpf definiert. Für die Schrumpfmodellierung wurden zwei Ansätze in Betracht gezogen: Zum einen wurde der

Volumenschumpf zusätzlich zu einem viskoelastischen Modell implementiert, um die Relaxation zu berücksichtigen. Zum anderen wurde ausschließlich der spannungsrelevante Schumpf implementiert, da der entsprechende experimentelle Versuch unter geometrisch fixierten Platten bereits die Relaxation beinhaltet. Der spannungsrelevante Schumpf $\varepsilon_{s,Str}$ wurde definiert als die Differenz zwischen dem freien Volumenschumpf $\varepsilon_{s,Vol}$ des Klebstoffs und dem Anteil des Schumpfs, der auf die Art und Weise des in Kap. 5.4 beschriebenen zweiten, spannungsinduzierenden Szenarios bestimmt wurde. Dementsprechend wurde die im numerischen Modell angewandte Körperlast definiert, indem der experimentell ermittelte Schumpf $\varepsilon_{s,Vol}$ oder $\varepsilon_{s,Str}$ mit einer Hill-Funktion angepasst wurde, wie in Gl. (11) mit den resultierenden Fit-Parametern n_s und k_s gezeigt.

$$\varepsilon_s(\alpha) = \varepsilon_{s,max} \frac{\alpha^{n_s}}{\alpha^{n_s} + k_s^{n_s}} \quad (11)$$

Alle Anpassungen des experimentell ermittelten Schumpfs sowie die Anpassung der nachfolgenden Eigenschaften wurden mit Hilfe der Software OriginPro 2020 durchgeführt.

6.5. Implementierung des Elastizitätsmoduls

Die Beziehung zwischen der Steifigkeit des Klebstoffs und dem Aushärtegrad wird durch sigmoidale Funktionen gut beschrieben. Dies trägt der Eigenschaft Rechnung, dass der größte Teil der Steifigkeit um den Gelpunkt herum aufgebaut wird. Um die veränderlichen Materialeigenschaften des Klebstoffs in der FEM zuordnen zu können, wurde der experimentell ermittelte Verlauf des Elastizitätsmoduls nach einer sigmoidalen Hill-Funktion angepasst, die durch Gl. (12) definiert ist.

$$E(\alpha) = E_{max} \frac{\alpha^{n_E}}{\alpha^{n_E} + k_E^{n_E}} \quad (12)$$

$E(\alpha)$ ist der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit vom Aushärtegrad α . Der Exponent n_E gibt die Steilheit des Anstiegs des Elastizitätsmoduls an. Diese Steigung entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Faktor k_E wird durch den Umsatz α zu Beginn der Reaktion definiert.

Da in Teilbeitrag 3 gezeigt werden konnte, dass die Änderung der Poissonzahl keinen nennenswerten Einfluss auf die Eigenspannungen hatte, wurde für die nachfolgenden numerischen Modellierungen die Poissonzahl ν der Klebstoffe konstant bei 0,33 gehalten, wie sie in früheren Studien für mehrere Strukturklebstoffe ermittelt wurde^[5,135]

6.6. Implementierung der viskoelastischen Klebstoffeigenschaften

Das Relaxationsverhalten wurde mit einem viskoelastischen Modell auf der Grundlage des viskoelastischen Scherverhaltens nach Prony mit einer Reihe von Koeffizienten τ_i und g_i gemäß Gl. (13) implementiert.

$$G(\alpha) = G_0 \cdot \left[g_\infty + g_1 e^{-\frac{\alpha}{\tau_1}} + g_2 e^{-\frac{\alpha}{\tau_2}} \right] \quad (13)$$

Die Umsatzabhängigkeit der viskoelastischen Parameter wurde anhand der Ergebnisse der in Kap. 0 beschriebenen Spannungsrelaxationstests und der kinetischen Modellierung gemäß Kap. 0 berücksichtigt. Die Prony-Parameter ergaben sich aus der zweigliedrigen Anpassungsfunktion für exponentiellen Zerfall in Gl. (13). Die sich ergebenden Prony-Paare τ_1 und g_1 sowie τ_2 und g_2 wurden dann gegen die Umrechnung mit dem anfänglichen Relaxationsmodul G_0 zum Zeitpunkt des Versuchsbeginns aufgetragen.

Dementsprechend konnte der Trend der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 über den Aushärtegrad mit einer Hill-Funktion beschrieben und in die FEA für jedes Inkrement implementiert werden (vgl. Gl. (14)).

$$\tau_i(\alpha) = \tau_i(0) + \langle \tau_{i_{max}} - \tau_i(0) \rangle \frac{\alpha^{n_\tau}}{\alpha^{n_\tau} + k_\tau^{n_\tau}} \quad (14)$$

Gleichermaßen konnten die Parameter g_1 und g_2 durch die Hill-Funktion nach Gl. (15) abgebildet werden. Es ist zu beachten, dass die beiden Prony-Parameter τ_i und g_i einen zusätzlichen Offset benötigen, da angenommen wird, dass diese Parameter nicht zwangsläufig bei Null beginnen.

$$g_i(\alpha) = g_i(0) + \langle g_{i_{max}} - g_i(0) \rangle \frac{\alpha^{n_g}}{\alpha^{n_g} + k_\tau^{n_g}} \quad (15)$$

6.7. Simulationsablauf

Die vorgenannten Ausführungen heben folgende Besonderheiten des Modellierungsverfahrens hervor. Erstens den spannungsrelevanten chemischen Schrumpfung und zweitens den Volumenschrumpfung und dessen Entwicklung über den Umsatz sowie drittens die Zunahme der Steifigkeit und der Verlauf der viskoelastischen Parameter mit dem Aushärtegrad. Die Umsetzung in der FEA erfolgte durch eine zeitabhängige Simulation, bei der sowohl der Schrumpfung als auch der Elastizitätsmodul mit dem Umsatz zunahm, während das Relaxationsvermögen des Klebstoffs mit zunehmendem Aushärtegrad abnahm.

Das Flussdiagramm in Abb. 20 gibt einen Überblick über den Modellierungsprozess. Die Materialeigenschaften der Aluminiumplatten und des Montageschafts wurden gemäß Kap. 6.1 zugewiesen. Die inkrementelle Änderung der Klebstoffeigenschaften wurde implementiert, indem die FEM in 60 äquidistanten Zeitschritten gelöst wurde, die jeweils in 8 bis 25 Teilschritte unterteilt waren, um Konvergenz zu gewährleisten. Die aktualisierten Materialeigenschaften wurden allen Elementen der Klebstoffschicht für jeden Zeitschritt gemäß den Gl. (11) bis Gl. (15) mit Hilfe des MPCHG-Befehls zugewiesen. Für jeden Zeitschritt, in dem sich die Materialeigenschaften änderten, wurden die Elemente der Klebschicht mit einem Schrumpfung gemäß Gl. (11) belastet.

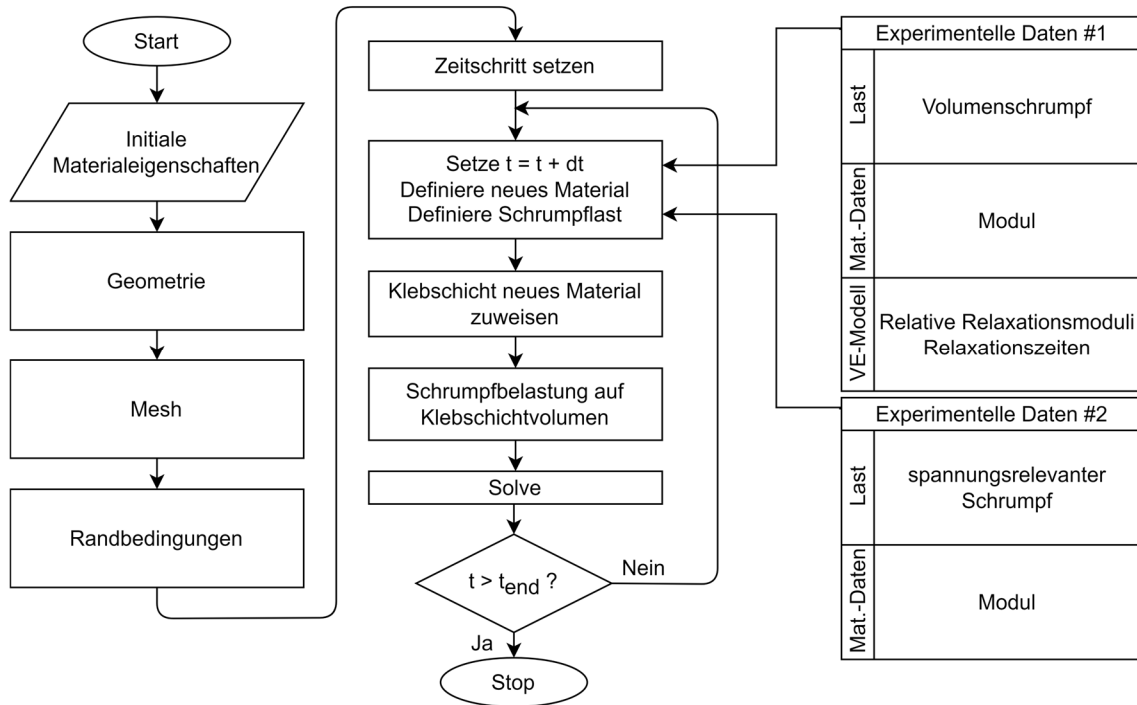


Abb. 20: Modellierungsablauf unter Berücksichtigung beider Modellierungsszenarien; entnommen aus Teilbeitrag 4

Von besonderem Interesse bei den Berechnungen waren die Verteilung der transversalen Spannungen in der Mitte der Klebschicht σ_z , wie es in Abb. 21 skizziert ist. Die Ergebnisse wurden für jeden Zeitschritt und damit in Abhängigkeit des Aushärtetrags berechnet. Die gesamte wirkende Axialkraft F_z wurde aus den berechneten Spannungen für jeden Zeitschritt gemäß Gl. (16) abgeleitet. Schließlich wurden die Ergebnisse mit der experimentell ermittelten Axialkraftentwicklung aus dem zweiten, spannungsinduzierenden Schrumpfszenario via ExRheo verglichen.

$$F_z = \int_{(A)} \sigma_z dA = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma_z r dr d\theta \approx 2\pi \sum_{i=0}^n \sigma_{z,i} r \Delta r_i \quad (16)$$

Im Rahmen der Parameterstudie wurde außer den Spannungen auch das Einschnüren des Klebstoffs, d.h. der Meniskus, den der Klebstoff beim Schrumpfen bildet und die Verformung Δu_z der Platten an der Grenzschicht zwischen der oberen Platte und dem Klebstoff untersucht. Die Ergebnisse wurden entsprechend für alle 60 Zeitschritte berechnet.

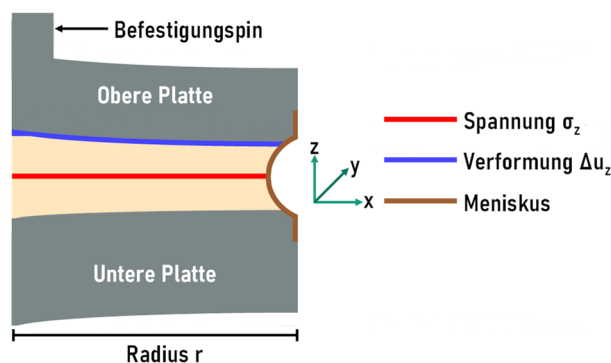


Abb. 21: Untersuchte Ergebnisse innerhalb der FE-Analysen; entnommen aus Teilbeitrag 3

7. Zusammenfassung der veröffentlichten Teilbeiträge

7.1. Teilbeitrag 1: „A novel in situ method to determine volume shrinkage of curing adhesives“

Mit Teilbeitrag 1 wurde das Hauptziel verfolgt, ein neuartiges Verfahren zu entwickeln, welches die Bestimmung des Volumenschrumpfs durch Kombination der axialen Spaltkompensation eines Rotationsrheometers mit parallelen Platten und einem optischen Abstandssensor ermöglicht. Neben der Konzeptionierung waren auch die praktische Umsetzung und die Evaluierung der Verlässlichkeit und Genauigkeit des Verfahrens am Beispiel relevanter Materialien Ziel der Untersuchungen.

Um diese Ziele zu erreichen, wurde zunächst die seitliche Probenform von nicht reaktiven Harzkomponenten repräsentativer Klebstoffe zwischen zwei Rheometerplatten mit Hilfe des Laserliniensensors, wie in Kap. 5.3 beschrieben, vermessen. Eines der beiden ausgewählten Harze war lichtundurchlässig (EC9323), das andere teilweise lichtdurchlässig (Jo692). Die obere Platte des Rheometers wurde bei konstantem Volumen in ihrem Abstand zur unteren Platte von 525 μm bis 475 μm variiert. So ergab sich eine über die Zeit und den Plattenabstand veränderte Geometrie der Harzproben. Der sich ändernde vermessene Probenquerschnitt wurde über die in Kap. 5.2 dargestellte Beziehung auf den gesamten Probenumfang ausgeweitet und zu einem seitlichen Volumen transformiert. Die Änderung des Plattenabstands wurde in ein zylindrisches Volumen in axialer Richtung der Platten übersetzt. Die Kombination des zylindrischen und des seitlichen Volumenanteils wurde zu einem Gesamtvolumen der Probe zusammengefasst.

Repräsentativ ergab sich für das Harz des EC9323 das in Abb. 22 abgebildete gemessene Volumen in Abhängigkeit der Spaltgröße. Darin ist als Referenz das gemittelte Volumen enthalten, welches nach Probenpräparation im Spalt vorlag. Für das opake Harz lag die Abweichung für Spaltgrößen kleiner als 500 μm am Ende des relevanten Bereichs (488,5 μm) bei 0,28 %. Innerhalb des Bereichs von 490 μm bis zum Schnittpunkt des mittleren Volumens und des Versuchsvolumens bei 506 μm lag die Abweichung im Durchschnitt unter 0,15 %. Insbesondere im oberen relevanten Bereich ergab sich eine maximale Abweichung von -0,5 %. Im Durchschnitt lag die Abweichung zwischen dem Übergang von 506 μm und dem Ende des Bereichs bei -0,14 %. Für das transluzente Material (nicht dargestellt) wich das berechnete Volumen im Durchschnitt um 0,1 % ab.

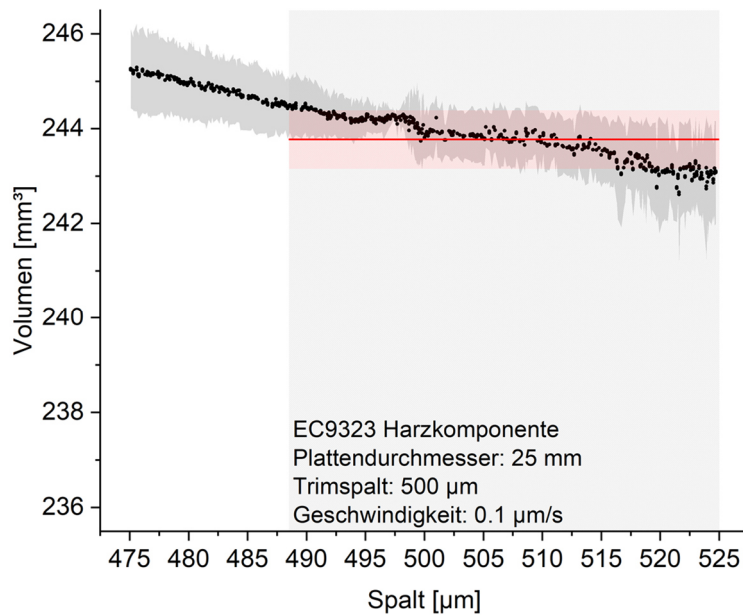


Abb. 22: Gesamtvolumen des nicht aushärtenden, opaken Harzes aus der kombinierten axialen und seitlichen Messung des Spalts der PP-Geometrie. Die rote horizontale Linie zeigt das mittlere Volumen und die Abweichung innerhalb des relevanten Messbereichs dar (schattiert); entnommen aus Teilbeitrag 1

Wie Abb. 22 zu entnehmen ist, erstreckte sich der gültige Messbereich nicht auf die vollen 50 μm der Spaltdifferenz. Der Grund dafür war, dass sich bei zu großen Spalten das Phänomen ergab, dass der Winkel einzelner Messpunkte des Laserdistanzsensors im Bereich der Kanten der Rheometerplatten dazu führte, dass die Form des Meniskus nicht vollständig erfasst werden konnte (vgl. Abb. 23). Für das teilweise lichtdurchlässige Harz des Jo692 war dieser Effekt stärker ausgeprägt. Die Grenzen des unteren Spaltgrößenbereichs waren abhängig von der Viskosität des jeweiligen Materials. Bei kleineren Spaltgrößen wurde das Harz aus dem Spalt gedrückt mit dem Ziel, den vorwölbenden Meniskus zu vermessen. Aufgrund des konstanten Volumens trat im Verlauf der Messungen jedoch Material aus dem Spalt heraus und begann herauszufließen, wie es in Abb. 23 (rechts) skizziert ist. Da die Rotationssymmetrie des Meniskus dann nicht mehr mit Sicherheit gegeben war, wurde dies als untere Grenze festgelegt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde auf Basis der Harzkomponente Jo692 der in Abb. 22 eingezeichnete relevante Messbereiche eingezeichnet und für beide Materialien verwendet.

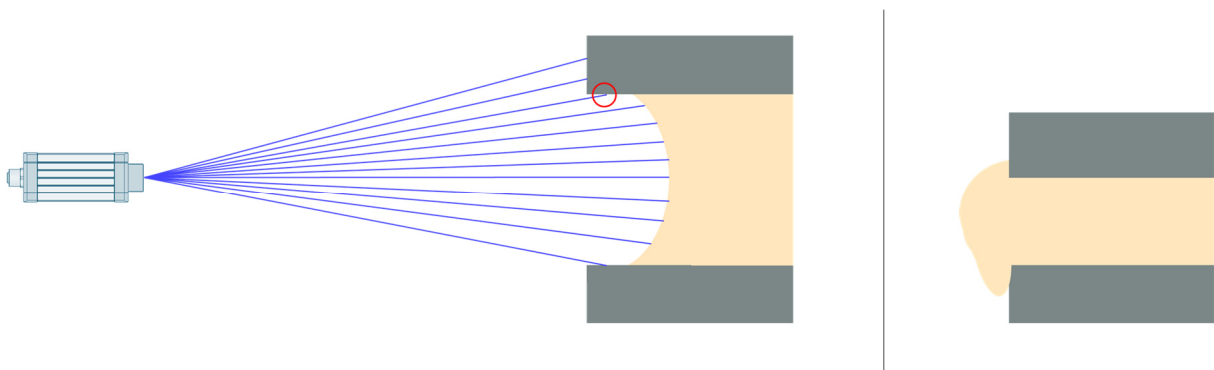


Abb. 23: Untererfassung des zu weit eingezogenen Probenmeniskus (links) und Materialaustritt bei zu weit geschlossenem Spalt (rechts)

Da die üblichen Schrumpfwerte für reaktive Klebstoffe im Bereich von maximal 5 % liegen, beläuft sich die Volumenabweichung bei der vorgestellten Methode auf ca. ± 10 %. Diese Streuung ist bei realen Schrumpfmessungen wahrscheinlich noch geringer, da die Verfahrensgeschwindigkeit des Rheometerkopf im Versuch ($0,1 \mu\text{m/s}$) mit dem nicht aushärtenden Material wesentlich höher war als die durch den Schrumpf des Klebstoffs hervorgerufene Geschwindigkeit der oberen Platte. Im Allgemeinen lassen sich probenvorbereitungsbedingte Ungenauigkeiten bei der Messung aufgrund von Effekten wie dem Ausfließen von Material in der Praxis durch die Einstellung der korrekten Trimmspaltgröße gut handhaben.

Nach Vorstellung des Konzepts und der Eignung der Messmethode wurde zusätzlich der Härtungsschrumpf des 2K-EP Jo692 exemplarisch gemessen. Die Ergebnisse der kombinierten Schrumpfmessung sind in Abb. 24 dargestellt. Der aus der axialen Spaltveränderung berechnete Schrumpf, der in rot dargestellt ist, trat nach etwas mehr als 30 min auf. Er nahm bis zum Ende der Messung nach 2 h tendenziell weiter zu. Umgekehrt nahm der aus der optischen Abstandsmessung (blau) berechnete laterale Schrumpf schon zu Beginn der Experimente zu und erreichte etwa zu dem Zeitpunkt ein Plateau als der axiale Schrumpf zuzunehmen begann. Eine bi-lineare Anpassung (PWL Fit) sowohl des axialen als auch des seitlichen Schrumpfs zeigte, dass sich beide ihren Knickpunkt etwa zur gleichen Zeit haben (ca. 38 min). Die ansteigenden Teile der linearen Anpassungen zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den Daten, insbesondere weisen sie die gleiche Steigung auf. Dies wird deutlicher, wenn beide Messungen kombiniert werden (orange). Während der Messdauer von 2 h nahm der Schrumpf nahezu linear bis zu einem Volumenschrumpf von 1,55 % zu.

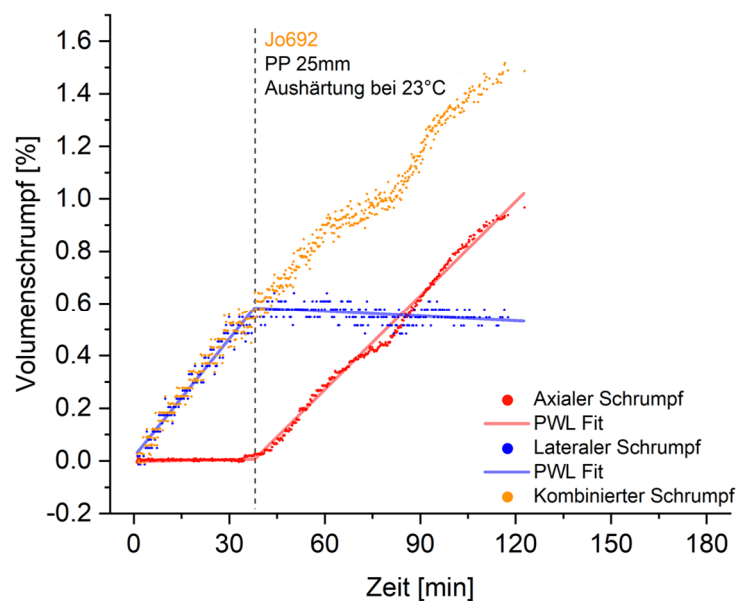


Abb. 24: Kombinierte Schrumpfmessung des 2K-EP Jo692; entnommen aus Teilbeitrag I

Der axiale Schrumpfung bzw. die kraftgesteuerte Spaltverfolgung konnte erst erkannt werden, als die durch den Schrumpfung induzierten Normalkräfte das Kontrollniveau von in diesem Fall 0,1 N überschritten wurden. Mit dem Ergebnis der kombinierten Schrumpfmessung kann davon ausgegangen werden, dass der axiale Schrumpfung die Messung gegenüber dem lateralen Schrumpfung dominiert, sobald Kräfte in Normalrichtung übertragen werden. Die daraus gewonnene Erkenntnis ist, dass der Schrumpfung bzw. das zeit- und temperaturabhängige Volumen bei jedem Schritt des Aushärtungsprozesses bekannt ist. Dies zeigt, dass auch andere Experimente unter vorgegebenen Normalkräften durchgeführt werden können, wobei jeweils das genaue Volumen erfasst wird. So könnten beispielsweise Temperaturprofile für die Aushärtung unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung und des härtenden Schrumpfung angelegt werden.

Um die Rotationssymmetrie zu überprüfen, wurde die Geometrie der vollständig ausgehärteten Proben über den gesamten Umfang gemessen. Im resultierenden 3D-Modell in Abb. 25 stellen die roten bis gelben Bereiche Werte dar, die über der Basislinie der Rheometerplatten liegen. Die grünen Bereiche entsprechend der Höhe der Basislinie. Alles, was unterhalb der Basislinie liegt, wird in immer dunkleren Blautönen dargestellt. Die blaue Vertiefung stellt den geschrumpften Klebstoff im Spalt dar, und die flachen grünen Bereiche stellen die Seite der Rheometerplatten dar. Die Vertiefung des Klebstoffs ist über den gesamten Umfang hinweg erkennbar und über das gesamte Profil annähernd einheitlich und das mittlere Volumen ergab $-10,67 \pm 1,23 \text{ mm}^3$, was einer Abweichung von rund 11% entspricht, die in erster Linie auf die montierten Platten zurückzuführen war.

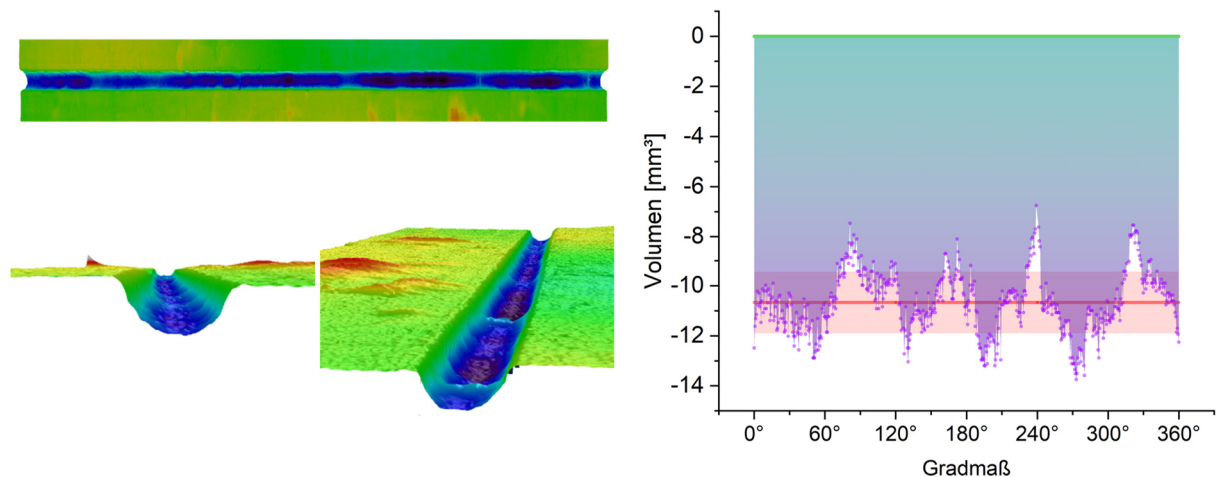


Abb. 25: Durch Rotation der Rheometerplatten erzeugtes 3D-Modell mit vollständig ausgehärtetem und geschrumpftem Klebstoff (links) und Volumenanteil des Meniskus in Abhängigkeit der Position entlang des Plattenumfangs (rechts); entnommen aus Teilbeitrag 1

Die Ergebnisse des ersten Teilbeitrags haben gezeigt, dass die erweiterte Rotationsrheometrie (ExRheo) grundlegend geeignet ist, ein Probenvolumen in Abhängigkeit der Geometrie zu messen und dass die Genauigkeit der Methode die Messung des Schrumpfung reaktiver Klebstoffe ermöglicht. Das vorgestellte Verfahren erweitert und verbessert frühere Methoden, welche den Volumenschrumpfung nur durch

Verfolgung der Platten eines Rheometers bestimmt haben. Darüber hinaus bietet die Methode die Möglichkeit andere Randeffekte bei herkömmlichen rheologischen Messungen zu berücksichtigen. Damit werden beide Ansätze kombiniert und erweitern erstmals das Anwendungsspektrum des Rotationsrheometers.

7.2. Teilbeitrag 2: „Methods for shrinkage measurement considering stress development of curing structural adhesives“

Der zweite Teilbeitrag adressierte den Bedarf an experimentellen Werkzeugen, welche genaue Vorhersagen für Eigenspannungen in Klebverbindungen durch die Bestimmung spannungsrelevanter Eigenschaften ermöglichen. Umgesetzt wurde dies, indem das in Teilbeitrag 1 vorgestellte ExRheo im Hinblick auf seine Anwendung an Klebstoffen überprüft wurde. Ziel war es, die Methode durch die Messung des Volumenschumpfs für drei 2K-EP-Strukturklebstoffe und den Vergleich mit Ergebnissen der Quecksilberdilatometrie zu validieren. Basierend auf einem kinetischen Modell wurde der Schrumpfung mit dem Umsatz der Reaktion in Beziehung gebracht und so Rückschlüsse auf das Materialverhalten in Abhängigkeit der Polymerisation gezogen.

Darüber hinaus wurde neben der Messung des spannungsfreien Volumenschumpfs des Jo692 ein zweites Messszenario betrachtet und die Entwicklung von Spannungen in einer geometrisch fixierten Probengeometrie im Rotationsrheometer untersucht. Dabei wurden die härtungsinduzierten Axialkräfte eines Klebstoffs bei gleichzeitiger Messung des Schrumpfs mittels der Beobachtung des Probenmeniskus durch die entwickelte erweiterte Rheometrie bestimmt, wie es in Kap. 5.4 beschrieben wurde. Zusätzlich wurde das Speichermodul des Jo692 unter Berücksichtigung des Aushärtungsgrades bestimmt. Damit sollte eine Korrelation des Schrumpfs, der Zunahme des Speichermoduls und der Spannungsentwicklung hergestellt werden.

In Abb. 26 ist der im ExRheo bestimmte Volumenschrumpfung von untersuchten Klebstoffen gegen den Umsatz aufgetragen, wofür die Ergebnisse der Aushärtungskinetik zugrunde gelegt wurden; gemäß dem in Kap. 0 beschriebenen experimentellen Verfahren. Links sind für Jo692 außerdem die Ergebnisse der Quecksilberdilatometrie (Dreifachbestimmung) in die Grafik eingefügt worden. Beide Messverfahren zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf des Schrumpfs und nahezu den gleichen Volumenschrumpfung im finalen Aushärtungszustand. Der Schrumpfung in der Dilatometrie zeigte eine lineare Zunahme mit dem Umsatz vor einem leichten Knick mit anschließender geringerer Steigung. Daher beschreibt der bilineare Fit den Verlauf des Schrumpfs sehr gut ($r^2 = 0,997$). Die Abschnitte der Anpassungskurve verbinden sich bei einem Umsatz von 0,7, was einem Volumenschrumpfung von $2,20 \pm 0,11$ % entspricht und nahmen mit geringerer Steigung weiter zu, bis sie bei 83 % Aushärtungsgrad einen endgültigen

Volumenschrumpfung von $2,30 \pm 0,1$ % erreichten.

Grundsätzlich stimmen die Ergebnisse beider Messmethoden sehr gut überein. Der mittels ExRheo bestimmte Volumenschrumpfung zeigte im Vergleich zur Dilatometrie einen etwas geringeren Anstieg. Die experimentellen Daten des ExRheo zeigten außerdem eine ausgezeichnete Übereinstimmung, wenn sie multilinear angepasst wurden ($r^2 = 0,998$). Der erste der drei Anpassungsabschnitte zeigte einen Anstieg des Volumenschrumpfs bis zu $0,37 \pm 0,08$ % bei einem Umsatz von 0,21. Ähnlich wie bei der Dilatometrie trat der Knick zwischen dem zweiten und dem dritten Abschnitt Anpassung bei einem Umsatz von 0,7 und einem entsprechenden Schrumpfung von $2,10 \pm 0,23$ % auf, der sich anschließend mit geringerer Steigung bis zu einem endgültigen Schrumpfung von $2,30 \pm 0,28$ % fortsetzte.

SB345 zeigte den höchsten Volumenschrumpfung der in dieser Veröffentlichung getesteten Klebstoffe mit einem maximal gemessenen Schrumpfung von $3,88 \pm 0,10$ % bei einem Aushärtegrad von 90 %. Die experimentellen Daten des Schrumpfs von SB345 konnten sehr gut mit einem bilinearen Modell angepasst werden ($r^2 = 0,999$). Der Knick der beiden linearen Abschnitte trat bei einem Umsatz von 0,74 und einem Volumenschrumpfung von $3,60 \pm 0,11$ %. Hervorzuheben ist, dass der Knickpunkt der Anpassungsabschnitte des Volumenschrumpfs für Jo692 und SB345 im gleichen Umsatzbereich lag wie der Schnittpunkt von T_g des teilgehärteten Klebstoffs und der Härtungstemperatur T_{cure} . Ab diesem Punkt überstieg die Glasübergangstemperatur der entsprechenden Klebstoffe die Reaktionstemperatur von 23 °C, wie es in den Abb. 26c-d gekennzeichnet ist. Das Material erreichte dort einen glasartigen Zustand, woraufhin die Zunahme des Schrumpfs geringer ausfiel.

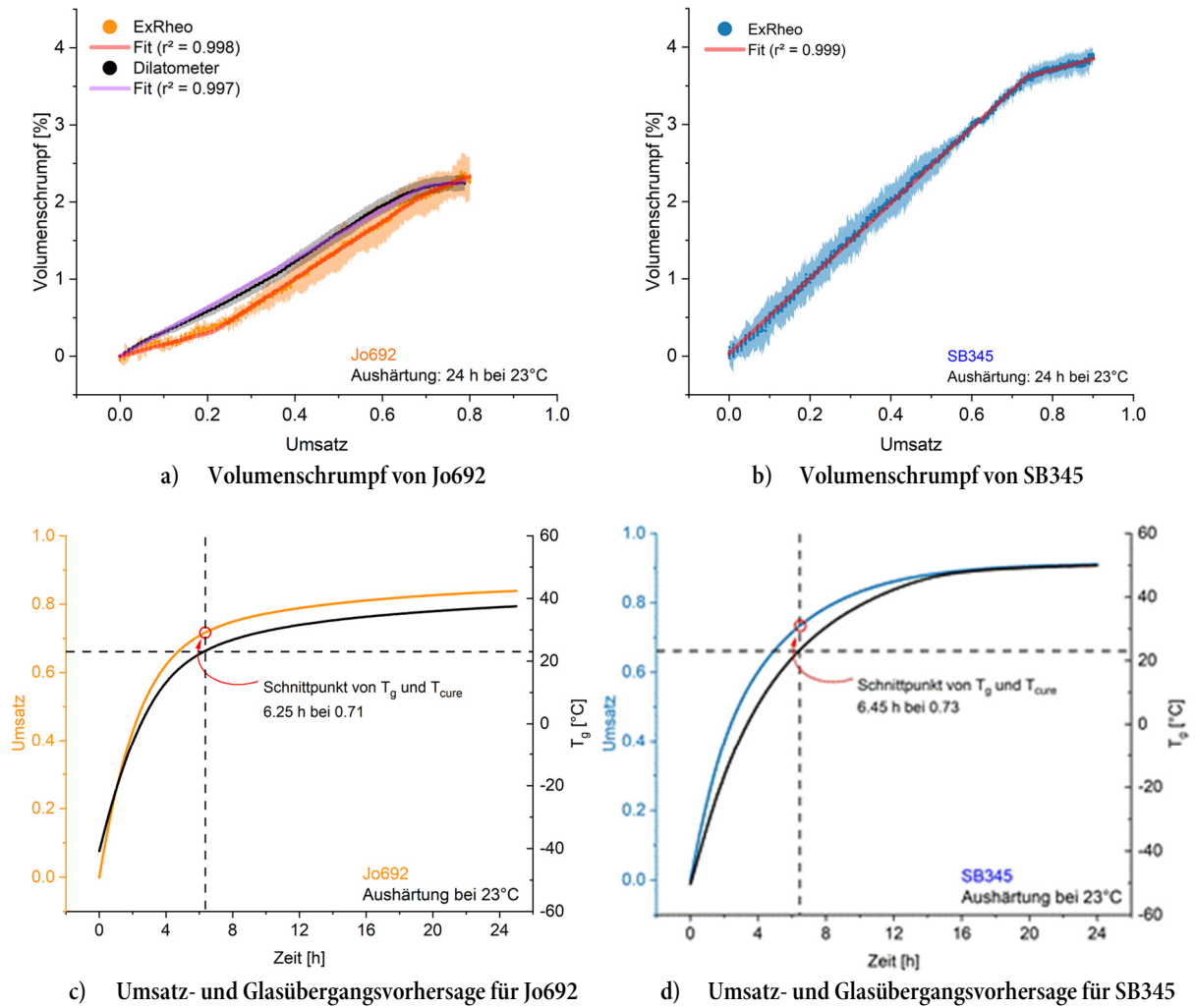


Abb. 26: Im ExRheo gemessener Volumenschrumpf in Abhängigkeit des Umsatzes des 2K-EP Jo692 mitsamt den Ergebnissen der Quecksilberdilatometrie (a) und des 2K-EP SB345 (b) und Umsatz und Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit der Zeit für beide Klebstoffe (c-d); entnommen aus Teilbeitrag 2

Die Ergebnisse des zweiten Schrumpfmessszenarios bei geometrisch fixierten Platten sind in Abb. 27 zu sehen. Zusätzlich zum seitlich vermessenen Schrumpf wurde die schrumpfinduzierte Axialkraft des Klebstoffs über den Kraftaufnehmer des Rheometers erfasst. Im Vergleich zum spannungsfreien Volumenschrumpf zeigte sich in der Anfangsphase der Aushärtung der gleiche Verlauf. Dies war zu erwarten, da in beiden Fällen noch keine Axialkraft auf die obere Rheometerplatte wirkte, die entweder gemessen oder durch Spaltnachführung hätte kompensiert werden können. Ab einem Umsatz von 0,25 nahm der Volumenschrumpf stetig zu, während der Schrumpf zwischen den fixierten Platten ein Plateau mit einem Mittelwert von 0,55 % aufwies. Der Schrumpf unter verspannten Bedingungen war also mit einer Abweichung von 1,75 % deutlich geringer als im spannungsfreien Zustand. Axialkräfte über der Messempfindlichkeitsgrenze des Rheometers ($\pm 0,1$ N), wurden erst ab einem Umsatz von 0,16 bzw. 35 min Aushärtezeit festgestellt. Im weiteren Verlauf bis zu einem Umsatz von 0,55 wurden sowohl der Schrumpf als auch die Zunahme der Axialkraft gleichzeitig detektiert. Auf dieses Verhalten waren die Abweichungen zwischen den Schrumpfmessungen im spannungsfreien und dem verspannten

Versuch zurückzuführen. In der dritten und letzten Phase ab einem Aushärtungsgrad von 55 % bis zum Ende schien der Schrumpfung sein Maximum erreicht zu haben. Insgesamt zeigte die Entwicklung der Normalkraft über die Umwandlung eine sigmoidale Form, die zu einer maximalen Kraft von $12,1 \pm 0,6$ N bei einem Aushärtungsgrad von rund 80 % führte. Es ist anzumerken, dass jenseits einer Umwandlung von 0,74 die Streuung der ermittelten Normalkräfte zunahm. Unabhängig davon verlangsamte sich in diesem Bereich der Anstieg der Axialkraft erheblich.

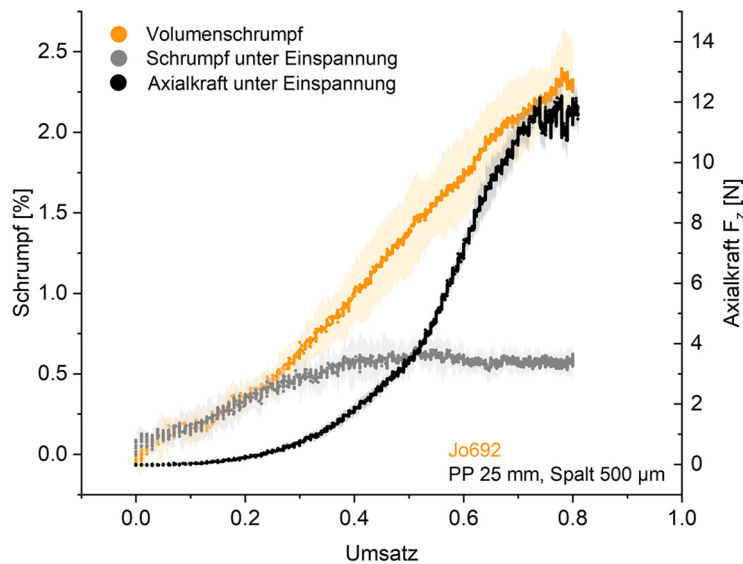


Abb. 27: Härtungsschrumpfung von Jo692 im spannungsfreien Zustand sowie unter geometrisch fixierten Bedingungen unter simultaner Aufzeichnung der Axialkraft; entnommen aus Teilbeitrag 2

Die Entwicklung des Speichermoduls wurde in dieser Publikation ebenfalls ermittelt, um erstmals zu zeigen, dass das ExRheo in der Lage ist, alle für die Spannungsbildung relevanten Kennwerte zu bestimmen. Eine umfangreiche Untersuchung zum Steifigkeitsanstieg wurde in Teilbeitrag 4 durchgeführt.

In Teilbeitrag 2 konnte die erweiterte Rotationsrheometrie zur Bestimmung des Volumenschrumpfs erfolgreich eingesetzt werden. Durch die Erweiterung des Rheometers um den Laserdistanzsensor wurde es ermöglicht, den Schrumpfung bereits in der ersten Phase der Aushärtung zu messen. Die Ergebnisse der vorgestellten Methode waren in sehr guter Übereinstimmung mit der Referenzmethode Quecksilberdilatometrie. Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Schrumpfung unter geometrisch fixierten Bedingungen mit dem ExRheo gemessen werden kann und im Vergleich zu freischrumpfenden Proben geringer ist. Materialspezifische Eigenschaften wie das Einsetzen der Vitrifikation konnten mit der vorgestellten Methode ebenfalls nachgewiesen werden. Durch die zusätzliche Messung des Speichermoduls wurde gezeigt, dass das ExRheo prinzipiell im Stande ist alle spannungsrelevanten Materialcharakteristika während der Härtung zu bestimmen.

7.3. Teilbeitrag 3: „Cure-induced stress build-up in adhesives: model building and parameter studies“

Der veröffentlichte Teilbeitrag 3 widmete sich dem Bedarf an numerischen Modellen, die so wenig Rechenaufwand wie möglich benötigen und gleichzeitig vielseitig einsetzbar sind. Das Ziel bestand darin, die Implementierung der härtungsabhängigen Klebstoffeigenschaften und des Schrumpfs in ein FE-Modell zu ermöglichen. Der Rheometerversuch stellt die Grundlage des Modells zur Spannungsberechnung dar, da im fortlaufenden Prozess der Entwicklung dieser Methodik ausschließlich Daten aus dem ExRheo verwendet werden. Das Modell sollte die sich ändernden Materialeigenschaften mit dem Schrumpf koppeln. Da über die Effekte des Schrumpfs und des Steifigkeitsaufbaus im Schrumpfmessversuch mit dem Rotationsrheometer noch wenig bekannt war, wurden zunächst die geeigneten Randbedingungen für den ExRheo-Test in einem vereinfachten 2D-Modell identifiziert, wie es in Kap. 6.1 beschrieben wurde.

Des Weiteren wurde ein 3D-Modell des Rheometerversuchs zur Berechnung der härtungsinduzierten Spannungen innerhalb der Klebschicht und zur Ermittlung der Auswirkungen der sich ändernden Materialeigenschaften auf diese Spannungen erstellt. Die Implementierung der härtungsabhängigen Klebstoffkennwerte erfolgte über Exponentengleichungen und Sigmoidalfunktionen auf Basis realistischer Werte. Um den wechselseitigen Einfluss der sich ändernden Materialeigenschaften auf den Spannungsaufbau zu identifizieren, wurden Parameterstudien gemäß Kap. 6.3 durchgeführt. Mit Hilfe der Berechnungen wurden die resultierenden Spannungen innerhalb der Klebschicht und der daraus resultierenden Verformungen in Abhängigkeit von der Aushärtezeit und deren Ort untersucht.

Das wichtigste Ergebnis war die Entwicklung des Modells selbst und die erfolgreiche Berechnung der Spannungen auf Basis der verwendeten Modelle für die Materialeigenschaften.

Die Ergebnisse der FEA zeigten darüber hinaus, wie beispielhaft in Abb. 28a dargestellt, dass die Form des Einzugs des Klebstoffmeniskus im Modell in allen Zeitschritten nahezu parabelförmig war, was die Beobachtungen der Experimente aus Teilbeitrag 1 und 2 weitestgehend bestätigte. Mit zunehmender Aushärtezeit zog sich der Meniskus im Modell allerdings weiter zurück. Der größte Einzug des Meniskus trat am Ende der Aushärtung auf, allerdings in einer Größenordnung, welche außerhalb des Messbereichs des Distanzsensors lag und experimentell nicht zu erfassen gewesen wäre.

Die Spannungen in vertikaler Richtung innerhalb der Klebschicht waren bis zu einem Fünftel der Aushärtezeit nahezu Null und begannen etwa zum Zeitpunkt des Einsetzens des Modulanstiegs in der Mitte der Rheometerplatte deutlich zuzunehmen, wie es in Abb. 28b und Abb. 28d dargestellt ist. Der Schrumpf in den frühen Stadien der Aushärtung ohne signifikante Zunahme des Moduls schien nicht zu einem Spannungsaufbau innerhalb der Klebschicht zu führen. Jenseits des ersten Drittels der

Härtungszeit stiegen die Spannungen in der Mitte der Geometrie im Bereich des Befestigungspins schnell an. Danach verlangsamte sich der Anstieg und erreichte am Ende der Aushärtezeit ein Maximum. Die Höhe der Spannung hing stark von ihrer Lage entlang des Radius ab. Jenseits des Befestigungspins nahm die Spannung rasch auf etwa ein Zehntel der Maximalspannung ab. Fortlaufend nahmen die Spannungen weiter stetig ab bis sie über den letzten Millimeter der Platte Druckspannung erreichte.

Der Schrumpf in Verbindung mit der Modulentwicklung führte nicht nur zu einem Spannungsaufbau, sondern auch zu einer Verformung der oberen Platte. Diese ist beispielhaft für den Referenzfall in Abb. 28c-d dargestellt. Jenseits des Radius des Befestigungspins ($r = 3$ mm) nahm die Verformung deutlich zu. Die Verformung erreichte ab etwa der Hälfte der verstrichenen Zeit ein Plateau ab $r = 9$ mm. Dieses Niveau blieb bis etwa zum äußeren halben Millimeter Abstand vom Plattenrand gleich. Jenseits davon nahm die Verformung wieder leicht zu. Verformungen traten auch innerhalb des Bereichs des Befestigungspins ($r = 0$ bis 3 mm) auf. In diesem Bereich entsprach die Verformung der Dehnung des Pins.

Abb. 28d zeigt, dass die Spannungen in weiterer Entfernung vom Zentrum dazu führten, dass die Verformungen aufgrund des längeren Hebelarms früher auftraten als in der Mitte der Platte. Sobald die Phase enormen Spannungsanstiegs eintrat, nahm die bereits abflachende bis rückläufige Verformung wieder bis zu ihrem Endwert zu. Das Einsetzen der Verformung für die Mitte der Geometrie ($r = 0$ mm) hingegen scheint nicht direkt mit dem Spannungsaufbau zusammenzuhängen. Die Verformungen nahmen früher zu als der spätere steilste Teil des Spannungsanstiegs.

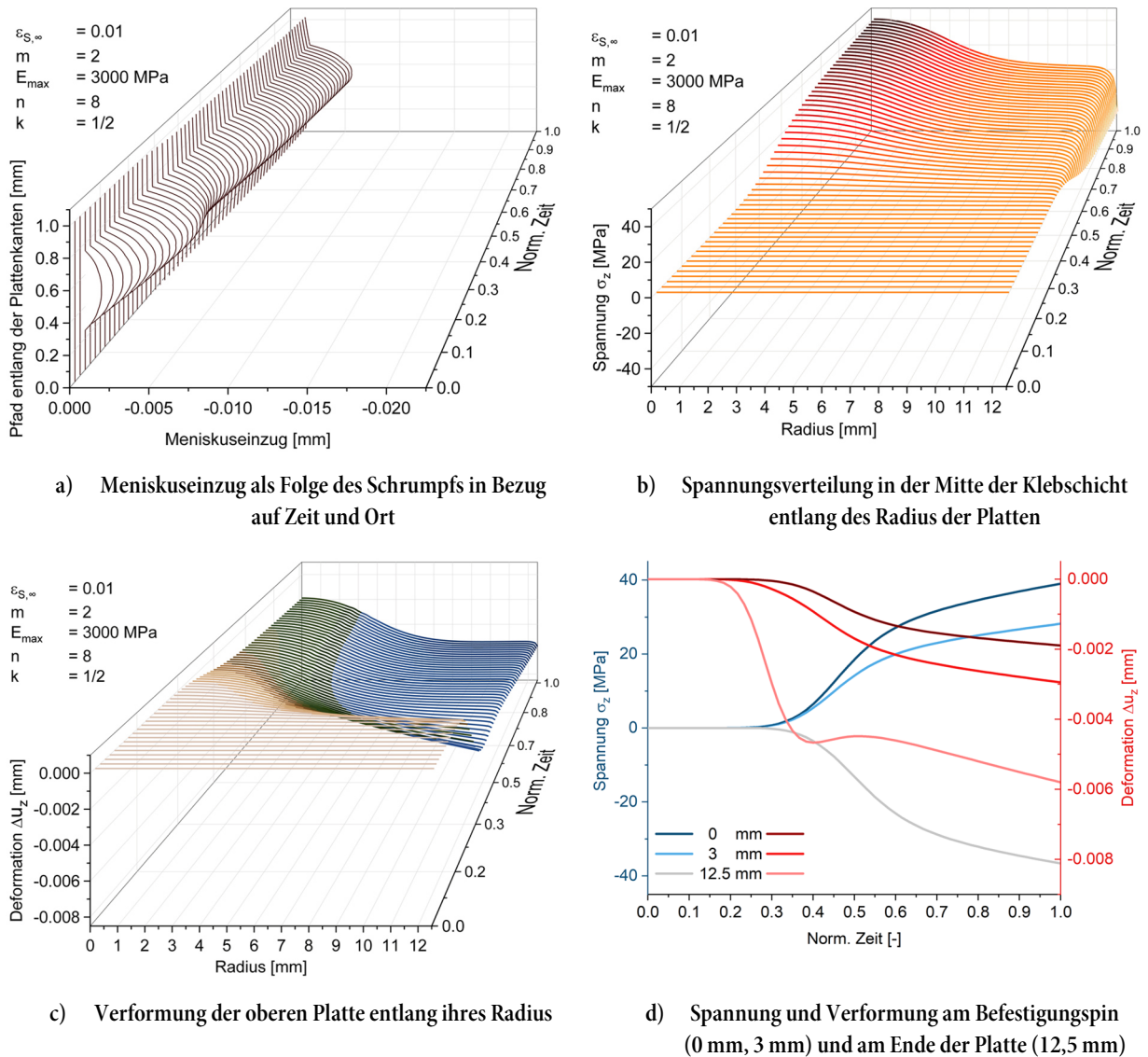


Abb. 28: Zeit- und ortsabhängige Ergebnisse der FE-Berechnungen des Referenzfalls; entnommen aus Teilbeitrag 3

Im Rahmen der Parameterstudie erwies sich der Einfluss der Variation des Endschrumpfs als linear skalierbar. Eine Veränderung des Endschrumpfs führte sowohl zu einer Veränderung des Meniskus als auch der Spannungsverteilung und der Verformung der oberen Platte in der gleichen Größenordnung. Diese Veränderungen waren nicht nur unabhängig von der Größe und dem Zeitpunkt ihres Auftretens, sondern auch von ihrem Ort. Hohe Schrumpfraten zu Beginn des Prozesses führten außerdem nicht zu einem früheren Spannungsaufbau im Vergleich zu geringeren Schrumpfwerten in der ersten Aushärtungsphase. Es ist also plausibel, dass sehr niedrige Elastizitätsmodule des Klebstoffs unabhängig von der betrachteten Schrumpfgeschwindigkeit nicht zu Spannungen führten. Trotz des unterschiedlichen Schrumpfverhaltens und des zeitlichen Spannungs- und Verformungsverlaufs aller untersuchten Schrumpfverläufe war die endgültige Verteilung von Spannung und Plattenverformung für alle Variationen nahezu identisch. Bei der Variation der Poissonzahl konnte kein Einfluss auf die Spannungen oder die Verformungen nachgewiesen werden.

Bei der Variation der Endsteifigkeit waren die Spannungen innerhalb der Klebschicht von Klebstoff mit niedriger oder mittlerer Endsteifigkeit im Vergleich zur Referenz deutlich geringer. Allen variierten Parametern war gemein, dass die Spannungen innerhalb des Radius des Befestigungspins am höchsten waren. Nach außen hin nahmen die Spannungen bei allen untersuchten E-Moduli deutlich ab. Die Spannungskonzentration in der Mitte der Platten führte jedoch bei allen drei Konfigurationen zu einer Verformung des Befestigungspins. Obwohl Klebstoff mit mittlerer Steifigkeit zu deutlich geringeren Spannungen führte, konnte im Vergleich zum Klebstoff mit höherer Steifigkeit eine größere Endverformung am Plattenrand beobachtet werden. Nichtsdestotrotz führte bereits ein geringerer Modul zu Verformungen. Obwohl alle Modulvariationen Druckspannungen am äußeren Rand der Geometrie aufwiesen, konnten die größeren absoluten Druckspannungen bei Klebstoffen mit höherem Modul die geringere Verformung am Rand der Platte erklären.

Die Endspannung war für alle Reaktionsgeschwindigkeiten gleich. Der Spannungsanstieg erfolgte zwar später, dafür aber schneller, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wurde. Dementsprechend führte ein geringerer Anstieg der Steifigkeit bzw. eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit zu einer weniger schnellen Verformung der oberen Platte trotz gleicher Gesamtverformung am Ende des Prozesses. Ähnlich wie bei der Reaktionsgeschwindigkeit führte die Verschiebung des Beginns des Modulaufbaus zu keiner signifikanten Änderung der Meniskusform, Spannungsverteilung oder Plattenverformung. Ebenso wurde ein dem Beginn des Modulaufbaus zuzuordnender verschobener Einfluss auf die Berechnungsergebnisse identifiziert.

Insgesamt war das Ausmaß der Spannungen stark von ihrer Lage entlang des Radius abhängig. Jenseits des Radius des Befestigungspins nahmen die Spannungen rasch ab, bis sie auf dem letzten Millimeter der Platte negative Werte erreichten. An der Außenseite der Platten wurden Druckspannungen beobachtet. Wie bereits vermutet, waren die Platten des Rheometers nicht ideal steif, was zu Verformungen führte. Des Weiteren zeigte sich, dass der Schrumpf, der als Belastung aufgebracht wurde, sich weder in einer Verformung des Meniskus des Klebstoffs noch in einer Verformung der Platten vollständig niederschlug. Die Spannungsbildung jedoch ließ sich unmittelbar auf die Endsteifigkeit sowie die Zeitpunkte der Geschwindigkeit des Steifigkeitsanstiegs zurückführen

In Teilbeitrag 3 konnte durch die Kopplung des Schrumpfs und des Steifigkeitsaufbaus ein funktionales FE-Modell erstellt werden, was als Basis für eine effizientere Bestimmung des Spannungsaufbaus während der Aushärtung dient. Die aus den Spannungsberechnungen bestimmten, härtungsinduzierten Kräfte zeigten dabei einen sigmoidalen Verlauf. Es ist allerdings anzumerken, dass die berechneten Spannungen und damit die Axialkräfte wesentlich größer waren als die experimentell in Teilbeitrag 3 gezeigten Werte. Außerdem wurden Relaxationseffekte im präsentierten Modell noch nicht mitberücksichtigt.

7.4. Teilbeitrag 4: „How to predict residual stresses of curing adhesives ab initio solely using extended rheometry“

Teilbeitrag 4 stellte die einheitliche und vollständige experimentelle Bestimmung der spannungsrelevanten, härtungsbedingten Eigenschaften reaktiver Klebstoffe – Schrumpfung, Steifigkeitsentwicklung und Relaxationsverhalten – sowie deren Verwendung als Datengrundlage für Finite-Elemente-Modelle zur Vorhersage härtungsinduzierter Eigenspannungen vor. Die in den Teilbeiträgen 1 und 2 vorgestellte und validierte erweiterte Rotationsrheometrie wurde daher genutzt, um nicht nur den Volumenschrumpfung des Klebstoffs, sondern auch die Entwicklung seiner Steifigkeit und seiner Relaxationseigenschaften unter isothermen Bedingungen in Abhängigkeit von der Aushärtezeit zu bestimmen. Der Schrumpfung wurde in einem spannungsfreien und in einem spannungsbildenden Szenario mit geometrisch fixierten Rheometerplatten gemessen, wie in Kap. 5.4 beschrieben.

Die experimentellen Ergebnisse wurden modelliert, um sie in eine numerische Analyse basierend auf dem Modell, welches in Teilbeitrag 3 aufgestellt worden ist, einfließen zu lassen und die härtungsinduzierten Spannungen ab initio numerisch zu berechnen und mit der experimentellen Kraftmessung im ExRheo verglichen, um das Modell zu validieren.

Die Ergebnisse der beiden Schrumpfungsmessszenarien und des spannungsrelevanten Schrumpfunganteils wurden ermittelt, wie es in Kap. 5.4 beschrieben wurde. Stellvertretend durch SB345 in Abb. 29 gezeigt, war die Schrumpfungsgeschwindigkeit im spannungsfreien (Volumenschrumpfung) und im Messmodus mit geometrisch fixierten Platten praktisch identisch bis zu einem Aushärtegrad von 0,42 bei einem Schrumpfung von 2,1 %, wobei im Modus mit geometrisch fixierten Platten insgesamt eine größere Streuung zu beobachten war. Der Schrumpfung in diesem fixierten Modus erreichte ein Plateau von 2,5 % \pm 0,6 % bei einem Umsatz von 0,60. Ab einem Aushärtegrad von 0,42 teilten sich die Schrumpfungsgeschwindigkeiten beider Messmodi und der Volumenschrumpfung nahm stetig zu bis zu einem Umsatz von 0,73. Im Anschluss daran nahm die Schrumpfungsgeschwindigkeit leicht ab, bis der Volumenschrumpfung einen Maximalwert von 3,9 \pm 0,1 % bei einem Endumsatz von 0,9 für die isotherme Aushärtung bei 23 °C erreichte. Entsprechend der vorgestellten Methodik ergab sich für den spannungsrelevanten Schrumpfung ein Beginn der Zunahme ab einem Aushärtegrad von etwa 0,42 des Umsatzes. Der Verlauf sowohl des spannungsrelevanten Schrumpfung als auch des Volumenschrumpfung wurde durch eine Hill-Funktion in sehr guter Übereinstimmung modelliert.

Im Gegensatz zu beiden Epoxiden zeigte das 2K-Acrylat SF555 sehr großen Volumenschrumpfung von 8,2 % \pm 0,3 % und wesentlich höhere Schrumpfungsgeschwindigkeiten gegen Ende der Aushärtung. Bei der Messung des Schrumpfung unter geometrisch fixierten Bedingungen wurde allerdings nur ein relativ

kleiner Anteil von $1,2 \% \pm 0,3 \%$ bis zum Ende der Aushärtung durch den Laserdistanzsensor erfasst. Überträgt man diese Ergebnisse auf den spannungsrelevanten Schrumpfung, so zeigt sich, dass beim SF555 der größte Teil des Härtungsschrumpfs auch in Spannungen umgesetzt wurde, während beim SB345 der Großteil relaxiert. Auch hier wird der Verlauf des spannungsrelevanten Schrumpfs gut mit einer Hill-Funktion beschrieben.

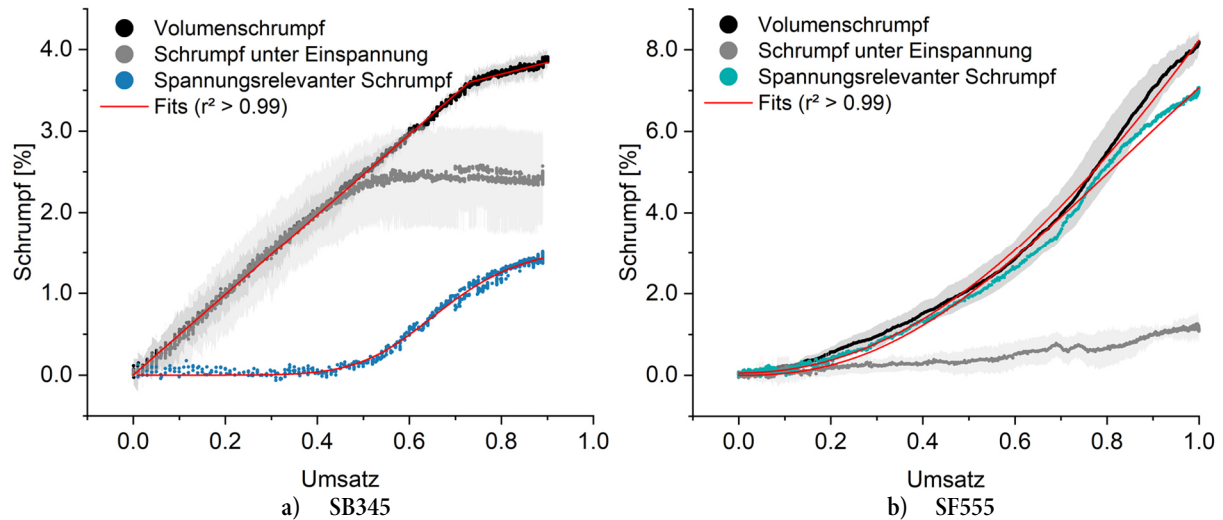


Abb. 29: Experimentell bestimmter und eigenspannungsrelevanter Schrumpfung und Anpassungen; entnommen aus Teilbeitrag 4

Ergebnisse aus den in Kap. 4.6 beschriebenen Oszillationsmessungen und die entsprechenden Modelle, die als Materialkennwerte in das FE-Modell implementiert wurden, sind stellvertretend für den 2K-EP SB345 in Abb. 30a in Abhängigkeit des Umsatzes dargestellt. Die resultierenden Speichermodul $G'(t)$ der rheologischen Messungen wurden unter Berücksichtigung der entsprechenden Kinetik auf $G'(\alpha)$ umgerechnet. Anschließend wurde der Elastizitätsmodul als $E = 2 G' \cdot (1 + \nu)$ berechnet, mit konstanter Poissonzahl $\nu = 0,33$; wie bereits in Kap. 6.5 angemerkt.

Die Steifigkeit von SB345 stieg erst jenseits eines Aushärtegrads von 0,6 signifikant an bis zu einem E-Modul von 2050 ± 230 MPa. Der größte Teil der Aushärtungsreaktion trug demnach nicht zur Endsteifigkeit bei. Die Hill-Funktion eignete sich am besten, um die experimentellen Werte mit sehr guter Übereinstimmung ($r^2 > 0.99$) anzunähern. Bei jeder Oszillationsmessung wurde außerdem der Gelpunkt am Übergang von Speichermodul G' und Verlustmodul G'' bestimmt. Der Zeitpunkt des Übergangs wurde mit der Aushärtekinetik korreliert, die zu den Aushärtegraden α_{gel} der entsprechenden Klebstoffe führte. Bei SB345 erfolgte die Gelierung bei einem Aushärtegrad von $0,66 \pm 0,02$. Sowohl für den anderen, steiferen 2K-EP Jo692 als auch das wesentlich niedermodulige 2K-AC SF555 erfolgte der Beginn des signifikanten Steifigkeitszugewinns ebenfalls vor dem identifizierten Gelpunkt.

Die in Abb. 30b stellvertretenden Ergebnisse der Relaxationstests gemäß des Verfahrens aus Kap. 0 zeigen das zeitlich abfallende Relaxationsmodul über den Verlauf der Aushärtezeit. Zur

Veranschaulichung sind die absoluten Werte der Moduli über die relative Reaktionszeit bei isothermer Aushärtung aufgetragen. Die abnehmenden Relaxationsmoduli wurden normiert und mit Hilfe der exponentiellen Zerfalls- oder Prony-Anpassungsfunktion gemäß Gl. (13) angepasst. Alle untersuchten Klebstoffe zeigten einen Anstieg des absoluten Relaxationsmoduls mit fortschreitender Aushärtung. Ein bemerkenswertes gemeinsames Merkmal aller Klebstoffe war der sehr steile Anstieg des Relaxationsmoduls ab 20 % der Aushärtezeit, was für den hier gezeigten SB345 dem Umsatz am Gelpunkt (0,66) entspricht. Der Relaxationsmodulanstieg resultierte nach dem steilen Anstieg in einem Plateau des maximalen Relaxationsmoduls des jeweiligen Klebstoffs. Für SF555 ist anzumerken, dass dieses Plateau früher erreicht wurde, da sein Modulanstieg steiler war als bei den beiden Epoxidklebstoffen. Bei Jo692 und SB345 wurde die Abnahme des Relaxationsmoduls mit zunehmender Aushärtezeit abgeschwächt. Dieser Effekt wurde sogar vom Erreichen des Plateaus bis zur endgültigen Aushärtung beobachtet. Diese Eigenschaft ist mit der zunehmenden Vernetzung des Polymers zu erklären. Die Abschwächung der Relaxationsmoduli wurde deutlicher, als die Trends der relativen Moduli g_1 und g_2 und der Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 gegen den Umsatz aufgetragen wurden, wie in Abb. 30c-d dargestellt. Beide Parameter g_i und τ_i wurden mit Hilfe einer Hill-Funktion für die Implementierung in die FEA beschrieben.

Bei allen getesteten Klebstoffen begann g_1 auf einem hohen Niveau, während g_2 deutlich niedriger startete. Da davon ausgegangen wurde, dass im flüssigen Zustand alle von innen und außen induzierten Spannungen sofort relaxieren, passen die großen relativen Moduli zu den niedrigen Relaxationszeiten in der ersten Hälfte der Vernetzungsreaktion. Darüber hinaus zeigten alle Klebstoffe einen Übergang zwischen dem sigmoidal abfallenden relativen Modul g_1 und dem zunehmenden g_2 . Für den repräsentativ abgebildeten SB345 trat dieser Übergang bei einem Umsatz von 0,77 ein.

Bei allen Klebstoffen nahmen beide Relaxationszeiten, τ_1 und τ_2 , sigmoidal mit zunehmender Aushärtungszeit zu. Vor der Gelierung bis zu einem Aushärtegrad von etwa 0,5 nahmen die Relaxationszeiten überhaupt nicht zu und blieben auf ihrem jeweiligen Anfangsniveau. Die anschließenden signifikanten Änderungen der relativen Moduli und der Relaxationszeiten stimmten gut mit dem Aushärtegrad der Gelpunkte überein. Die Relaxationszeiten erreichten ihren Maximalwert am Ende der Aushärtung, wobei τ_2 immer über dem Endwert von τ_1 lag.

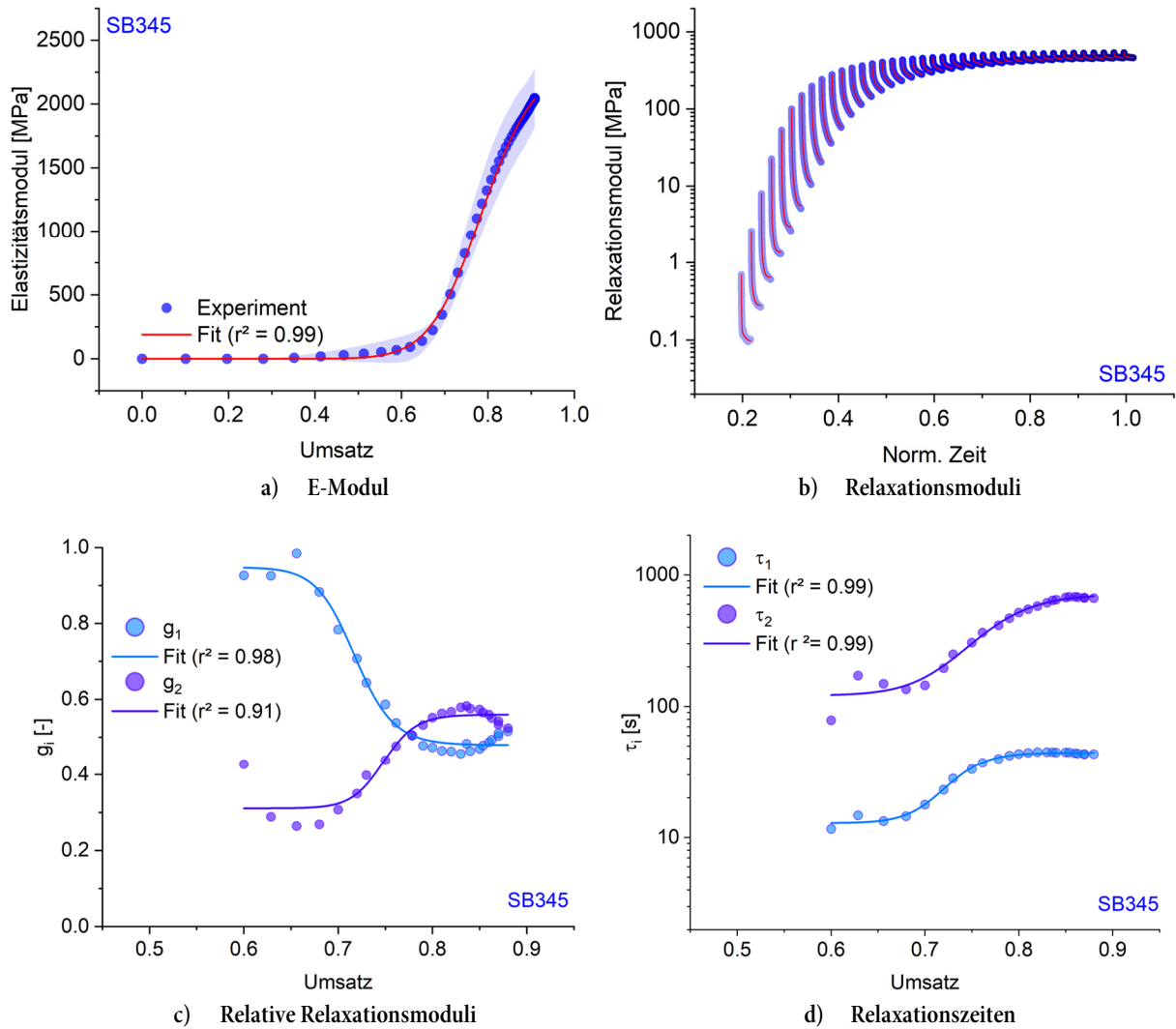
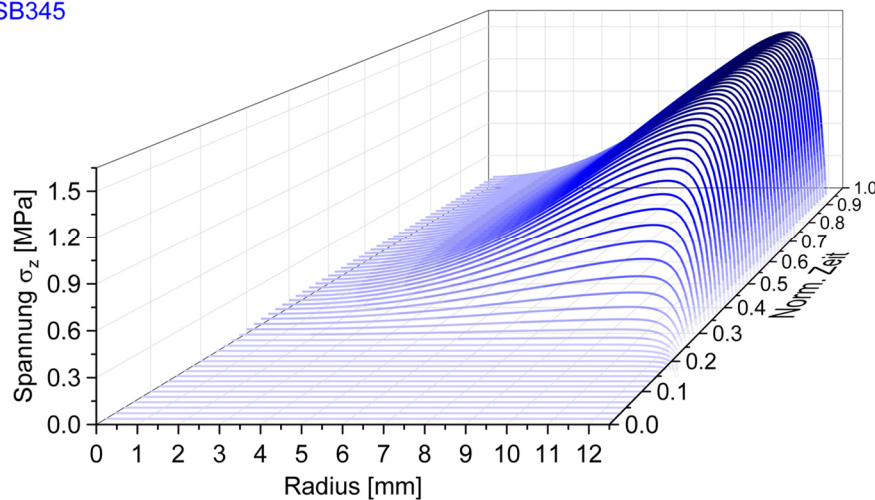


Abb. 30: Mechanische und viskoelastische Klebstoffeigenschaften von SB345; entnommen aus Teilbeitrag 4

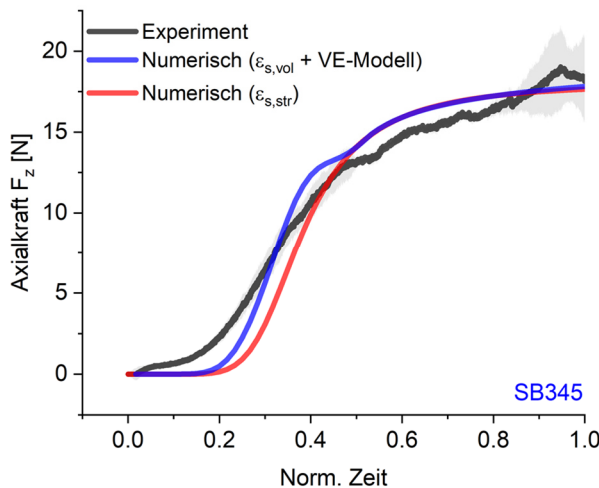
Der im FE-Modell errechnete Verlauf der Spannungsverteilung innerhalb der Klebschicht in Abhängigkeit des Radius der Rheometerplatte und der relativen Aushärtezeit ist stellvertretend für SB345 in Abb. 31c dargestellt. Zusammengefasst wurde für alle Klebstoffe deutlich, dass die Spannungen entlang der Rheometerplatte inhomogen ansteigen, nachdem eine Zeit lang überhaupt kein Spannungsanstieg zu erkennen war. Außerdem war allen Klebstoffen gemeinsam, dass das Spannungsmaximum am Ende der Aushärtezeit in Richtung des Plattenrandes auftrat, was zu einer wellenförmigen Spannungsverteilung über Zeit und Ort führte. Zum Rand der Rheometerplatte hin nahmen die Spannungen stark ab, was auf die Geometrie mit scharfen Kanten zurückzuführen war. Dem Spannungsaufbau entsprechend ergab die Umrechnung der Spannungen gemäß Kap. 6.7 die Entwicklung der Axialkraft; in Abb. 31b-c für SB345 gegen die Aushärtezeit bzw. den Umsatz, jeweils im Vergleich der beiden Schrumpfszenarien mit den experimentellen Ergebnissen gemäß Kap. 5.4 dargestellt. Der drastische Anstieg der Axialkraft aus dem Experiment ab einem Umsatz von etwa 0,5 wurde von beiden Modellen relativ genau vorhergesagt. Unter Berücksichtigung, dass die modellierten

Ergebnisse die Spannungen quantitativ überschätzten, wurde eine Skalierung vorgenommen, um sie qualitativ bewerten zu können. Die experimentell bestimmte Kraft erreichte $18,1 \pm 2,5$ N am Ende der Aushärtung, während beide Modelle $17,9$ N bzw. $17,6$ N nach Skalierung erreichten. Bei dem Modell, welches das VE-Materialmodell beinhaltet, trat im Verlauf eine kleine Schulter rund um einen Umsatz von $0,7$ auf. Dieser Aushärtegrad fiel mit den drastischen Änderungen der relativen Moduli und Relaxationszeiten im Bereich der Gelierung zusammen, welche somit im Modell zu Abweichungen in diesem Bereich führen können. Im Allgemeinen stimmten beide angepassten Modelle qualitativ sehr gut mit dem Experiment überein, wenn man Regionen mit steilem Anstieg und abnehmendem Wachstum der Axialkraft berücksichtigt.

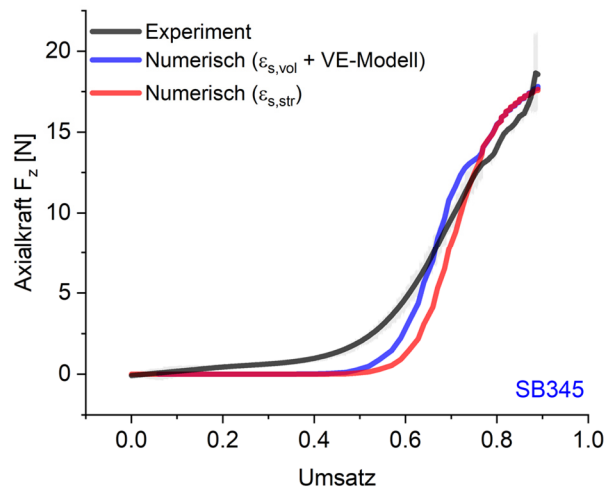
SB345



a) Vorhersage des Spannungsaufbaus innerhalb der Klebstoffschicht in Abhängigkeit von der Aushärtezeit entlang des Radius der Rheometerplatte



b) Vergleich der experimentellen und der um Faktor 0.056 skalierten modellierten Axialkraft in Abhängigkeit der Aushärtezeit



c) Vergleich der experimentellen und der um Faktor 0.1 skalierten modellierten Axialkraft in Abhängigkeit des Umsatzes

Abb. 31: Spannungsverlauf (a) und resultierende Axialkraft aus Experiment und FEA (b und c) für SB345; entnommen aus Teilbeitrag 4

Die aus dem Stand der Technik hervorgehende Prämisse, dass Modelle, welche die Relaxation außer Acht lassen zu einer Überschätzung der Spannungen führen, wurde für die in den publizierten Teilbeiträgen der kumulativen Dissertation als Voraussetzung angenommen. Am Beispiel des 2K-EP Jo692 ist in Abb. 32 der Einfluss des viskoelastischen Modells zur Berücksichtigung der Relaxation veranschaulicht. Im Vergleich zu der mit den Experimenten gut übereinstimmenden skalierten Vorhersage der härtungsinduzierten Normalkraft mit VE-Modell überschätzt die Vorhersage die Spannungen, wenn die Relaxation keine Berücksichtigung findet. Für die maximale Axialkraft am Ende der Aushärtung drückt sich diese Überschätzung bei gleicher Skalierung in +5,2 N aus, was +45 % entspricht. Mit Blick auf den Aushärtegrad wird deutlich, dass die Abweichung der Axialkraft zwischen dem Modell mit Relaxation und ohne ab der Gelierung drastisch zunimmt. Der Gelpunkt ist im Rahmen von Teilbeitrag 4 für Jo692 bei einem Umsatz von $0,58 \pm 0,02$ bestimmt worden.

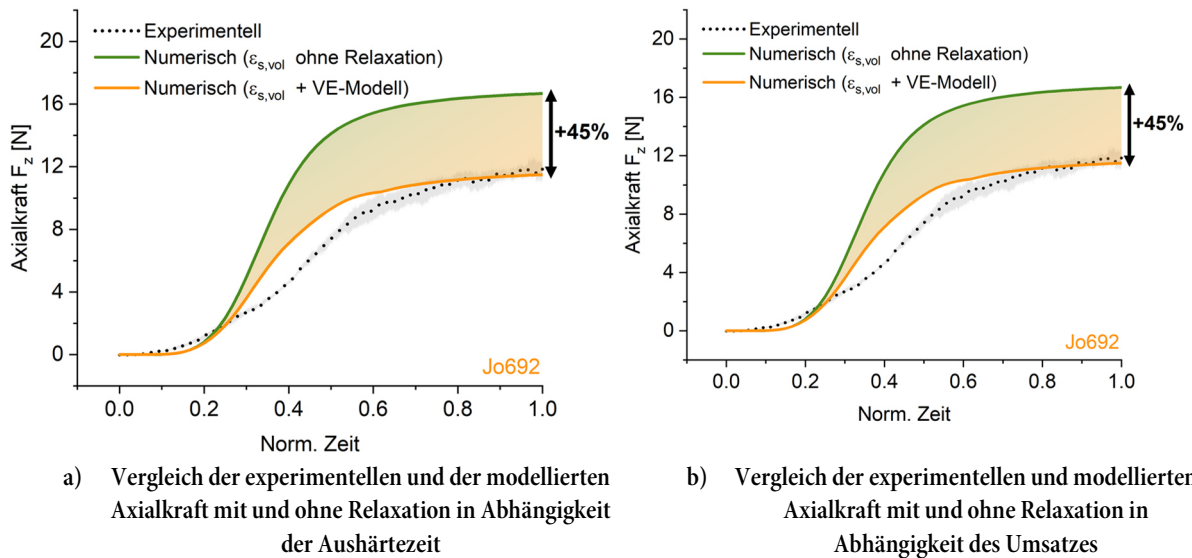


Abb. 32: Resultierende Axialkraft aus Experiment und Spannungsberechnung in der FEA mit und ohne viskoelastisches Modell für Jo692; teilw. entnommen aus Teilbeitrag 4

Die Ergebnisse von Teilbeitrag 4 haben erstmals gezeigt, dass alle für die Spannungsbildung relevanten Klebstoffeigenschaften aushärtungsabhängig ab initio ausschließlich auf der Grundlage direkter experimenteller Daten aus einem einzigen Gerät modelliert werden können. Am Beispiel von drei 2K-Strukturklebstoffen wurde die Entwicklung der Eigenspannungen während der Aushärtung qualitativ in sehr guter Einstimmung vorhergesagt, wobei die in Teilbeitrag 1 und 2 entwickelte und validierte Messmethode als Basis für die experimentelle Datenaufnahme verwendet wurde und in die Daten in das in Teilbeitrag 3 aufgestellte FE-Modell implementiert wurden. Zusätzlich konnte das Relaxationsverhalten über ein viskoelastisches Modell in die FE integriert werden und das Modell qualitativ validiert werden.

8. Synopsis und Diskussion

Die vier veröffentlichten Teilarbeiten tragen durch ihre einzelnen Fragestellungen zum Gesamtkontext dieser Dissertation bei und helfen somit, die in Kap. 3 dargelegten Forschungsziele zu erreichen. Das betrifft einerseits das Ziel, den experimentellen Aufwand für die Bestimmung spannungsrelevanter Materialeigenschaften durch die Entwicklung der erweiterten Rotationsrheometrie (ExRheo) auf eine einzige Messmethode zu reduzieren. Außerdem wird mit dem entwickelten Finite Elemente-Modell die Vorhersage der härtungsinduzierten Eigenspannungen in einer Klebverbindung unter Einbindung der mit der entwickelten Messmethode experimentell ermittelten relevanten Klebstoffkennwerte erreicht.

8.1. Methodenentwicklung

8.1.1. Messprinzip des ExRheo

Der Fokus des ersten Teilbeitrags „*A novel in situ method to determine volume shrinkage of curing adhesives*“ lag auf der Entwicklung einer Methode, welche alle spannungsrelevanten Parameter bestimmen kann. Das Rotationsrheometer verfügte bereits einerseits über die Möglichkeit im Oszillationsmodus das Speichermodul über den gesamten Härtungsprozess zu bestimmen und andererseits über den Spaltverfolgungsmodus, womit der Härtungsschrumpf approximiert wurde. Da auch Relaxationsmessungen möglich waren, bot das Rotationsrheometer das Potenzial, alle spannungsrelevanten Eigenschaften mit nur einem Gerät zu messen. Die Herausforderung bestand darin, dass der Schrumpf, der bisher im Rheometer gemessen wurde, durch die Hochrechnung der linearen Plattenabsenkung keinen echten Volumenschrumpf darstellte. Stattdessen wurde der Schrumpf erst sichtbar, sobald der Klebstoff Kraft auf die verfahrbare Platte ausübte. Mit dem Ansatz, das vorhandene Messprinzip um einen seitlich orientierten Laserdistanzsensor zu erweitern, wurde entsprechend das Ziel verfolgt, den Schrumpf über die Meniskusüberwachung der Probe bereits unmittelbar nach Beginn der Härtungsreaktion zu ermöglichen.

Den Ergebnissen folgend ist die dargelegte Methode grundsätzlich geeignet Volumenänderungen und somit Härtungsschrumpf von Klebstoffen zu bestimmen, wenn auch mit der Einschränkung, dass transparente Klebstoffe vorerst nicht unmittelbar für derartige Messungen in Betracht gezogen werden konnten. Im Falle von teilweise lichtdurchlässigen Klebstoffen ist eine Korrektur vonnöten, welche in Voruntersuchungen kalibriert und für jeden Fall einzeln überprüft werden muss. Ob die Messbereiche für niederviskose Materialien anwendbar sind, gilt es noch zu ermitteln. Grundsätzlich bietet sich mit dem ExRheo der erhebliche Vorteil, dass schrumpfinduzierte Spannungen bzw. die resultierende Axialkraft bei konstant gehaltenem Spalt gemessen werden können. Somit bietet das ExRheo außerdem die Option, die Spannungsentwicklung und den spannungsrelevanten Härtungsschrumpf zu berücksichtigen, was für die folgenden Untersuchungen genutzt werden konnte.

8.1.2. Kennwertermittlung mit dem ExRheo

Das als geeignet bewertete Messprinzip wurde im Rahmen des zweiten Teilbeitrags „*Methods for shrinkage measurement considering stress development of curing structural adhesives*“ an verschiedenen 2K-Epoxidklebstoffen angewendet und mit Hilfe von Dilatometriemessungen erfolgreich validiert. Die Ergebnisse der Schrumpfmessung waren in guter Übereinstimmung mit der üblicherweise verwendeten Quecksilberdilatometrie. Das ExRheo hat sich als konkurrenzfähig erwiesen, was die statistische Aussagekraft betrifft, da die Streuung vergleichbar mit der Volumendilatometrie war.

Damit beleuchtete die Veröffentlichung den konkreten Anwendungsfall des ExRheo für die Volumenschrumpfmessung als Teil der ganzheitlichen und auf ein Messgerät konzentrierten Charakterisierungsmethodik. Darüber hinaus zeigten die Ergebnisse des mittels erweiterter Rotationsrheometrie bestimmten Volumenschrumpfs im Rahmen dieser Studie einen Zusammenhang zwischen Schrumpf und Aushärtegrad. Die Ergebnisse der kinetischen Modellierung der entsprechenden Materialien zeigten den Aushärtegrad der Vitrifikation. Hervorzuheben ist, dass bei der Schrumpfmessung im ExRheo mitunter sogar Effekte wie Verglasung der Klebstoffe sichtbar gemacht werden konnten.

Das Ziel, mit der Entwicklung einer neuen Methode den Charakterisierungsaufwand zu reduzieren, um die Daten als Input für die Spannungsvorhersage in der FEA zu verwenden, ist folglich mit den ersten beiden Teilbeiträgen erreicht worden.

8.2. Modellentwicklung

8.2.1. Zeitabhängige Modellierung spannungsrelevanter Eigenschaften

Für eine Spannungsvorhersage war es erforderlich ein Modell zu entwickeln, welches im Stande ist, alle spannungsrelevanten Parameter in Abhängigkeit der Aushärtung zu berücksichtigen. Die Implementierung der Daten und das Aufstellen des FE-Modells bildeten dementsprechend den Kern des dritten Teilbeitrags „*Cure-induced stress build-up in adhesives: model building and parameter studies*“. Basierend auf dem Stand der Technik wurden die härtungsbedingten Verläufe des chemischen Schrumpfs, E-Modul und Poissonzahl modelliert, um sie als Eingangsdaten für die FEA zu verwenden. Das FE-Modell basierte auf der Geometrie des Rheometersversuchs mit geometrisch fixierten Platten und konnte damit den Kreis zur Anwendung bzw. zur Parameterbestimmung schließen. Das Modell berücksichtigte die zeitabhängige Änderung der Materialeigenschaften und ermöglichte so eine Darstellung der Spannungsentwicklungen in Abhängigkeit der Klebstoffaushärtung.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass gerade mit sehr steifen und stark schrumpfenden Klebstoffen nicht zwangsläufig ein konstanter Plattenabstand anzunehmen ist. Für die Praxis würde sich dadurch ergeben, dass die Verformung der Platten idealerweise mit aufgezeichnet werden können, um dies einerseits für

Volumenberechnungen und andererseits für Abgleich mit FE-Berechnungen zu berücksichtigen. Darüber hinaus haben sich die Klebstoffmenisken im Modell während der Aushärtung konstant verändert. Zwar stimmte die parabelförmige Meniskusform im Modell grundsätzlich mit den Experimenten überein. Allerdings erreichte der Meniskus im Experiment irgendwann in der Aushärtung ein Plateau – selbst für das Messszenario mit den geometrisch fixierten Rheometerplatten. Das deutet darauf hin, dass nicht alle Materialphänomene in dieser Modellierung realitätsnah abgebildet werden können.

Aus den Parametervariationen geht hervor, dass der Schrumpfung proportional zu den Eigenspannungen am Ende der Aushärtung ist, was experimentell nachzuweisen wäre. Gerade im Hinblick auf grundsätzlich gleiche Klebstoffe mit unterschiedlichem Relaxationsvermögen ist zu bezweifeln, dass diese Beobachtung gleichermaßen im Experiment zu machen ist. In der Praxis würde sich das unterschiedliche Relaxationsverhalten jedoch auch über die Messung des spannungsrelevanten Schrumpfs mit dem ExRheo zeigen. Dieser würde entsprechend unterschiedlich ausfallen, wie den Ergebnissen von Teilbeitrag 4 zu entnehmen ist.

8.2.2. Implementierung von ExRheo-Daten zur Eigenspannungsvorhersage

Der vierte veröffentlichte Teilbeitrag „*How to predict residual stresses of curing adhesives ab initio solely using extended rheometry*“ kombinierte das aus den vorherigen Veröffentlichungen gewonnene Wissen und widmete sich ausgiebig dem vollständigen Prozess von der Ermittlung der Kennwerte bis zur Berechnung der auftretenden härtungsinduzierten Spannungen am Beispiel des Rheometerversuchs mit geometrisch fixierten Platten. Dazu sind mit Hilfe des entwickelten ExRheo der Schrumpfung, die Steifigkeit und das Relaxationsverhalten in Abhängigkeit des Härtungsfortschritts bestimmt worden.

Die Anpassung der experimentellen Daten mit Hilfe von Wachstumsfunktionen hat sich in allen Fällen als eine geeignete Methode erwiesen, um die Daten angemessen in das vorgestellte FE-Modell zu implementieren. Zusätzlich zu den beiden modellierten Schrumpfszenarien wurde für den Volumenschrumpfung ein viskoelastisches Modell hinzugefügt. Die Berechnungen der beiden verschiedenen Ansätze stimmten weitestgehend überein und haben somit einerseits die gezeigten Relaxationsmessungen gerechtfertigt und das viskoelastische Modell validiert.

Andererseits konnte indirekt der Bedarf des ExRheo hervorgehoben werden. In beiden Anwendungsfällen der Schrumpfmessung ist die Nutzung des erweiterten Rotationsrheometers vorteilhaft und liefert einen Mehrwert gegenüber anderen Methoden, da man entweder den Volumenschrumpfung direkt erhält, um ihn im Zusammenhang mit einem viskoelastischen Modell als Grundlage für die FEA zu verwenden oder aber die Volumenschrumpfmessung und die Schrumpfmessung unter Spannungsbildung bei geometrischer Fixierung in Kombination nutzt, um den

spannungsrelevanten Schrumpf zu bestimmen, der bereits die Relaxationsphänomene einschließt.

Eine offene Fragestellung ergibt sich aus dem Unterschied zwischen der sehr guten qualitativen Übereinstimmung der Eigenspannungsvorhersage und der notwendigen Skalierung der Größenordnung der Ergebnisse. Die sehr gute qualitative Übereinstimmung der FEA mit den Experimenten deutet darauf hin, dass prinzipiell alle relevanten Parameter in ihrer Güte berücksichtigt wurden, da die Berechnungen für alle untersuchten Klebstoffe übereinstimmende Verläufe ergeben. Die Ursache bezüglich der Notwendigkeit der Skalierungsfaktoren ist demnach eher an anderer Stelle zu suchen. In Betracht dafür kommt in erster Instanz das Messgerät und die Messtechnik des Rheometers selbst, welche im Rahmen dieser Dissertation nicht zu beeinflussen war. So besteht beispielsweise die Möglichkeit, dass sich der Sensor zur Kraftmessung selbst infolge der Spannungen deformiert.

Übergeordnet lässt sich außerdem festhalten, dass die vorgestellte Methode trotz des hier gesetzten Fokus auf isotherme Aushärtung auch auf wärmehärtende Klebstoffe anwendbar sein wird, da sowohl Kontraktion als auch Expansion mittels ExRheo erfasst werden können. Für bekannte und anwendungsorientierte Aushärtezyklen kann somit die gesamte Volumenänderung über die Zeit gemessen und anschließend in die FEA implementiert werden.

Eine Besonderheit, die sich im gesamten Verlauf der hier enthaltenen Untersuchungen wiederkehrend gezeigt hat, ist die Tatsache, dass die Übertragung von Zugkräften auf die Rheometerplatten bereits vor dem Gelpunkt stattfindet. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu den Angaben zahlreicher Veröffentlichungen. Eine mögliche Erklärung ist, dass stark schrumpfende Klebstoffe eher entsprechend des sich in Richtung Probemitte einziehenden Meniskus nachfließen und somit axiale Kräfte auf die Platte ausüben. Für Platten mit größerem Durchmesser würde dieser Effekt entsprechend früher eintreten. In ersten Untersuchungen, die nicht Teil dieser Dissertation sind, konnte diese Beobachtung des früheren Kraftanstiegs für 40 mm Plattendurchmesser und entsprechend späteren Kraftanstieg für 8 mm große Platten im Vergleich zu 25 mm-Platten bereits bestätigt werden. Zu überprüfen gilt dies in Abhängigkeit der Viskosität des Klebstoffs und welchen Einfluss das auf die Spannungsbildung am Ende der Aushärtung hat.

9. Fazit und Ausblick

Im Rahmen der Arbeiten zu dieser Dissertation wurden zahlreiche Erkenntnisse gewonnen, die zu einer verbesserten Vorhersage härtungsinduzierter Eigenspannungen in Klebverbindungen führen. Auf Ebene der Kennwertermittlung für spannungsrelevante Klebstoffeigenschaften wurde mit dem erweiterten Rotationsrheometer eine umfangreiche Methode entwickelt, welche es nun ermöglicht, die Messung des Volumenschrumpfs, des spannungsrelevanten Schrumpfs, die Entwicklung der Steifigkeit und die Bestimmung von Relaxationsmoduli mit nur einem Gerät durchzuführen.

Für isotherme Aushärtung unter Raumtemperaturbedingungen wurde der Prozess der Bestimmung härtungsabhängiger Parameter für mehrere Epoxid- und einen Acrylat-Klebstoff(e) mit unterschiedlicher Steifigkeit erfolgreich etabliert. Dabei wurden Klebstoffe unterschiedlicher Kinetik mit den Reaktionsarten Polyaddition und Polymerisation untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Volumenschrumpfmessung in ihrer Qualität mit der Quecksilberdilatometrie vergleichbar ist und besonders gut für hochgefüllte opake Klebstoffe anwendbar ist. Transluzente Materialien benötigen zwar in manchen Fällen eine Korrektur, sind allerdings grundsätzlich auch gut mit dem ExRheo zu messen. In Kombination mit der Reaktionskinetik und kinetischen Modellen ist es ebenso möglich, materialspezifische Phänomene wie die Vitrifikation zu bestimmen.

Neben der Schrumpfmessung konnte auch die Messung der Steifigkeit über den Schubmodul über die gesamte Aushärtung mit nur einem Gerät durchgeführt werden. Eine Besonderheit war die reaktionsabhängige Bestimmung des Relaxationsverhaltens über die Durchführung iterativer Zeitstandmessungen mit dem selben Rheometer zur Vervollständigung der spannungsrelevanten Parameter.

Die Weiterverarbeitung der experimentellen Daten als Eingangsparameter wurde in einem eigenen FE-Modell des Schrumpfvorsuchs im Rotationsrheometer durch die Anpassung an Wachstums- und Zerfallsfunktionen ermöglicht. Mit Hilfe der FEA konnten im Rahmen von Parameterstudien Besonderheiten der Randbedingungen im Schrumpfvorsuch im Rheometer gezeigt und bei der folgenden Umsetzung mit experimentellen Daten berücksichtigt werden. Das erstellte FE-Modell trug dabei sowohl dem Steifigkeitsaufbau als auch dem Relaxationsverhalten in Abhängigkeit des Aushärtungsfortschritts Rechnung. Dazu konnte gezeigt werden, dass der Einfluss der Relaxation eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt und berücksichtigt werden muss.

Der Härtungsschrumpf wurde in zwei verschiedenen Szenarien als zeit- bzw. reaktionsabhängige Last aufgebracht. Durch dieses Vorgehen konnten einerseits die Relaxationsmessungen validiert werden, andererseits wurde dadurch die Wichtigkeit der Erweiterung des Rheometers um den Lastdistanzsensor verdeutlicht, ungeachtet des betrachteten Messszenarios. Die Spannungsberechnung mit Hilfe der ermittelten Eingangskennwerte in der FEA zeigte qualitativ sehr gute Übereinstimmung mit der

experimentellen Axialkraftmessung über den gesamten Härtingsverlauf für alle untersuchten Klebstoffe.

Die Forschungsziele dieser Dissertation wurden mit Hilfe der vier Teilbeiträge vollständig erreicht. So bilden die Publikationen einen vollumfänglichen Prozess ab, welcher mit der Methodenentwicklung zur Bestimmung aller spannungsrelevanten Kennwerte mit nur einem Messgerät beginnt und mit der validierten Vorhersage der härtingsbedingten Eigenspannungen in einem eigenen FE-Modell mit den ermittelten Eingangsdaten abschließt.

Die in der Dissertation vorgestellte Methodik bietet großen Nutzen. Sie kann zum Beispiel als Unterstützung dienen bei der Produktentwicklung von Klebstoffen oder Auslegung der Fügeiteile, um schrumpfinduzierte Eigenspannungen zu minimieren. Die Möglichkeiten der Verwendung des ExRheos gehen außerdem über die in dieser Arbeit gezeigte Anwendung hinaus. So kann der Sensor beispielsweise als Werkzeug zur Qualitätssicherung für Messungen im Rotationsrheometer genutzt werden, um Materialaustritt aus dem Messspalt zu verfolgen oder rheologische Besonderheiten wie "Edge Fracturing" zu beobachten.

Aufgrund ihrer Neuheit bietet die Messmethode aber auch vielseitige Möglichkeiten zur Optimierung. Das ExRheo erfordert derzeit noch großen Aufwand in der Datenverarbeitung. Die Automatisierung und Zusammenführung der Datenaufnahme beider Messeinheiten – des Rheometers in Verbindung mit dem Laserdistanzsensor – würde die Effizienz der Messung wesentlich steigern und könnte die entstehende Datenmenge reduzieren. Für die experimentelle Optimierung existieren bereits Ansätze, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, welche die Rotation des Sensors um die Probe beinhaltet. Das ExRheo ist nach dem derzeitigen Stand nur für opake oder wenig lichtdurchlässige Klebstoffe geeignet. Für transluzente Klebstoffe gilt es valide Messbereiche zu definieren, die mittels Korrekturen zu einer ebenso genauen Messung führen wie für die in der Arbeit gezeigten Klebstoffe. Andere Proben wie beispielsweise transparente Klebstoffe für die Optik durchstrahlt das Licht des Lasers. Überwunden werden könnte diese Einschränkung durch das Anfärben der Klebstoffe durch Rußpartikel, wobei nur die Oberfläche davon betroffen sein sollte, damit die Materialeigenschaften durch das Färbemittel nicht verändert werden.

Für feuchtehärtende Klebstoffe wäre die Messung in einer Konfiguration denkbar, bei der die Aushärtung dennoch symmetrisch verläuft, beispielsweise in einer ringförmigen Geometrie, welche die beidseitige Zuführung von Feuchtigkeit über die Luft zulässt. Neben diesen anisotrop härtenden Klebstoffen ist außerdem von Interesse, ob sich Volumenänderungen von Polykondensationsklebstoffen, wie bspw. manche Silikone, mit dem ExRheo messen lassen.

Speziell für den in der Arbeit gezeigten Versuch der Axialkraftmessung bei geometrisch fixierten Platten

gilt es zunächst den Grund für die Überbewertung der numerischen Ergebnisse zu identifizieren, um das Modell dementsprechend anzupassen. Aus Anwendersicht wäre es außerdem hilfreich, wenn die Steifigkeiten einzelner Bauteile im Rheometerversuch nachgestellt werden könnten. Dadurch wäre man in der Lage, den anwendungsbezogenen spannungsrelevanten Schrumpf zu bestimmen.

Anerkennung studentischer Arbeiten

In der vorliegenden Arbeit sind Ergebnisse enthalten, die im Rahmen der Betreuung der folgenden studentischen Arbeit entstanden ist:

Name	Titel der Arbeit	Jahr
Annika Butt & Jan Ilchmann	Konstruktion und Umsetzung einer Laserhalterung für ein Rheometer	2021
Saikiran Reddy Annumula	Modeling of shrinkage-induced residual stresses during the curing of reactive adhesives	2022

Referenzen

- [1] Adams, R. D. *Adhesive bonding: Science, technology and applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, Cambridge, 2005.
- [2] Kendall, K. Shrinkage and peel strength of adhesive joints. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1973**, *6*, 1782–1787. DOI: 10.1088/0022-3727/6/15/304.
- [3] De Bruyne, N. A.; Weiss, P. *Adhesion and cohesion*; Elsevier: Amsterdam, 1962.
- [4] Lange, J.; Toll, S.; Månson, J.-A. E.; Hult, A. Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass transition temperature. *Polymer* **1995**, *36*, 3135–3141. DOI: 10.1016/0032-3861(95)97876-H.
- [5] Ratsch, N.; Böhm, S.; Voß, M.; Adam, M.; Wirries, J.; Vallée, T. Accelerated curing of glued-in threaded rods by means of inductive heating – Part I: experiments. *The Journal of Adhesion* **2019**, *44*, 1–26. DOI: 10.1080/00218464.2019.1654864.
- [6] Schäfers, C. Einfluss klebstoffspezifischer Eigenspannungs- und Schädigungszustände auf das Festigkeits- und Beständigkeitsverhalten von Metallklebverbindungen. Dissertation, Universität Paderborn, Paderborn, 2004.
- [7] Takahashi, A.; Sekiguchi, Y.; Sato, C. Volume change and viscoelastic properties of UV-curable adhesives for precise positioning during curing process and their formulation. *The Journal of Adhesion* **2021**, 1–16. DOI: 10.1080/00218464.2021.1950538.
- [8] Prabhu, K. S.; Schmitz, T. L.; Ifju, P. G.; Daly, J. G. A survey of technical literature on adhesive applications for optics. In *New Developments in Optomechanics*; Hatheway, A. E., Ed.; SPIE, 2007; p 666507.
- [9] Pusatcioglu, S. Y.; Hassler, J. C.; Fricke, A. L.; McGee, H. A. Effect of temperature gradients on cure and stress gradients in thick thermoset castings. *Journal of Applied Polymer Science* **1980**, *25*, 381–393. DOI: 10.1002/app.1980.070250305.
- [10] Huang, X.; Denprasert, P. M.; Zhou, L.; Vest, A. N.; Kohan, S.; Loeb, G. E. Accelerated life-test methods and results for implantable electronic devices with adhesive encapsulation. *Biomed Microdevices* **2017**, *19*, 46. DOI: 10.1007/s10544-017-0189-9.
- [11] Corezzi, S.; Fioretto, D.; Santucci, G.; Kenny, J. M. Modeling diffusion-control in the cure kinetics of epoxy-amine thermoset resins: An approach based on configurational entropy. *Polymer* **2010**, *51*, 5833–5845. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.09.073.
- [12] Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Mechanism and Kinetics of Epoxy–Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1867–1873. DOI: 10.1021/ma951162w.

- [13] Vyazovkin, S. Model-free kinetics. *J Therm Anal Calorim* **2006**, *83*, 45–51. DOI: 10.1007/s10973-005-7044-6.
- [14] Arrhenius, S. Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1889**, *4U*, 96–116. DOI: 10.1515/zpch-1889-0408.
- [15] Kamal, M. R.; Sourour, S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.* **1973**, *13*, 59–64. DOI: 10.1002/pen.760130110.
- [16] Um, M.-K.; Lee, S.-K.; Hwang, B.-S. New model for characterising resin cure by dynamic differential scanning calorimetry. *Plastics, Rubber and Composites* **2002**, *31*, 196–200. DOI: 10.1179/146580102225005036.
- [17] Wisanrakkit, G.; Gillham, J. K. The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high-T_g amine/epoxy system: Chemical and diffusion-controlled reaction kinetics. *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *41*, 2885–2929. DOI: 10.1002/app.1990.070411129.
- [18] Cheng, S. Z. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Polymers and Plastics*; Elsevier Science: Oxford, 2002.
- [19] DiBenedetto, A. T. Prediction of the glass transition temperature of polymers: A model based on the principle of corresponding states. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, *25*, 1949–1969. DOI: 10.1002/polb.1987.090250914.
- [20] Aniol, A.; Grosse, T.; Fischer, F.; Böhm, S. Evaluation of kinetic parameter and mechanical Properties of biobased Epoxy Adhesives in Wood-based Composites for Automotive Applications. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2021**, *235*, 3224–3233. DOI: 10.1177/0954407020961900.
- [21] Wilson, P. S.; Simha, R. Thermal Expansion of Amorphous Polymers at Atmospheric Pressure. I. Experimental. *Macromolecules* **1973**, *6*, 902–908. DOI: 10.1021/ma60036a022.
- [22] Yates, B.; McCalla, B. A.; Phillips, L. N.; Kingston-Lee, D. M.; Rogers, K. F. The thermal expansion of carbon fibre-reinforced plastics. *J Mater Sci* **1979**, *14*, 1207–1217. DOI: 10.1007/BF00561306.
- [23] v. Antonucci; Cusano, A.; Giordano, M.; Nasser, J.; Nicolais, L. Cure-induced residual strain build-up in a thermoset resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, *37*, 592–601. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.016.
- [24] Meuwissen, M. H.; Boer, H. A. de; Steijvers, H. L.; Schreurs, P. J.; Geers, M. G. Residual stresses in microelectronics induced by thermoset packaging materials during cure. *Microelectronics Reliability* **2004**, *44*, 1985–1994. DOI: 10.1016/j.microrel.2004.05.001.

- [25] Plepys, A. R.; Farris, R. J. Evolution of residual stresses in three-dimensionally constrained epoxy resins. *Polymer* **1990**, *31*, 1932–1936. DOI: 10.1016/0032-3861(90)90019-U.
- [26] Sham, M.-L.; Kim, J.-K. Curing behavior and residual stresses in polymeric resins used for encapsulating electronic packages. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96*, 175–182. DOI: 10.1002/app.21384.
- [27] Franco, A.; Royer-Carfagni, G. Contact stresses in adhesive joints due to differential thermal expansion with the adherends. *International Journal of Solids and Structures* **2016**, *87*, 26–38. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2016.02.036.
- [28] Robert Humfeld, G.; Dillard, D. A. Residual Stress Development in Adhesive Joints Subjected to Thermal Cycling. *The Journal of Adhesion* **1998**, *65*, 277–306. DOI: 10.1080/00218469808012250.
- [29] Merzlyakov, M.; McKenna, G. B.; Simon, S. L. Cure-induced and thermal stresses in a constrained epoxy resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, *37*, 585–591. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.013.
- [30] Safaei, S.; Ayatollahi, M. R.; Akhavan-Safar, A.; Moazzami, M.; da Silva, L. F. M. Effect of residual strains on the static strength of dissimilar single lap adhesive joints. *The Journal of Adhesion* **2021**, *97*, 1052–1071. DOI: 10.1080/00218464.2020.1727744.
- [31] Motahhari, S.; Cameron, J. The Contribution to Residual Stress by Differential Resin Shrinkage. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. DOI: 10.1177/073168449901801104.
- [32] Pires-de-Souza, F. d. C. P.; Drubi Filho, B.; Casemiro, L. A.; Garcia, L. d. F. R.; Consani, S. Polymerization shrinkage stress of composites photoactivated by different light sources. *Brazilian dental journal* **2009**, *20*, 319–324. DOI: 10.1590/s0103-64402009000400010.
- [33] Tai, H.-J.; Chou, H.-L. Chemical shrinkage and diffusion-controlled reaction of an epoxy molding compound. *European Polymer Journal* **2000**, *36*, 2213–2219. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00278-5.
- [34] Yu, H.; Mhaisalkar, S. G.; Wong, E. H. Cure shrinkage measurement of nonconductive adhesives by means of a thermomechanical analyzer. *Journal of Elec Materi* **2005**, *34*, 1177–1182. DOI: 10.1007/s11664-005-0248-5.
- [35] Mantri, S. P.; Mantri, S. S. Management of shrinkage stresses in direct restorative light-cured composites: a review. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry ... [et al.]* **2013**, *25*, 305–313. DOI: 10.1111/jerd.12047.
- [36] Shah, D. U.; Schubel, P. J. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. *Polymer Testing* **2010**, *29*, 629–639. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2010.05.001.

- [37] Nawab, Y.; Shahid, S.; Boyard, N.; Jacquemin, F. Chemical shrinkage characterization techniques for thermoset resins and associated composites. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 5387–5409. DOI: 10.1007/s10853-013-7333-6.
- [38] Stansbury, J. W. Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* **2012**, *28*, 13–22. DOI: 10.1016/j.dental.2011.09.005.
- [39] Schmidt, C.; Scherzer, T. Monitoring of the shrinkage during the photopolymerization of acrylates using hyphenated photorheometry/near-infrared spectroscopy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 729–739. DOI: 10.1002/polb.23694.
- [40] Li, C.; Potter, K.; Wisnom, M. R.; Stringer, G. In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. *Composites Science and Technology* **2004**, *64*, 55–64. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00199-4.
- [41] Yu, H.; Adams, R. D.; da Silva, L. F. Development of a dilatometer and measurement of the shrinkage behaviour of adhesives during cure. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2013**, *47*, 26–34. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2013.09.005.
- [42] Minty, R. F.; Thomason, J. L.; Yang, L.; Stanley, W.; Roy, A. Development and application of novel technique for characterising the cure shrinkage of epoxy resins. *Polymer Testing* **2019**, *73*, 316–326. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.045.
- [43] Holst, M.; Schänzlin, K.; Wenzel, M.; Xu, J.; Lellinger, D.; Alig, I. Time-resolved method for the measurement of volume changes during polymerization. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2005**, *43*, 2314–2325. DOI: 10.1002/polb.20519.
- [44] Haider, M.; Hubert, P.; Lessard, L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 994–1009. DOI: 10.1016/j.compositesa.2006.06.020.
- [45] Abou Msallem, Y.; Jacquemin, F.; Boyard, N.; Poitou, A.; Delaunay, D.; Chatel, S. Material characterization and residual stresses simulation during the manufacturing process of epoxy matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 108–115. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.09.025.
- [46] Snow, A. W.; Armistead, J. P. A simple dilatometer for thermoset cure shrinkage and thermal expansion measurements. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *52*, 401–411. DOI: 10.1002/app.1994.070520305.

- [47] Rubens, L. C.; Skochdopole, R. E. Continuous measurement of polymerization rates over the entire conversion range with a recording dilatometer. *Journal of Applied Polymer Science* **1965**, *9*, 1487–1497. DOI: 10.1002/app.1965.070090423.
- [48] Verbelen, L.; van Humbeeck, J.; van Puyvelde, P. Development of a method for pressure-free volumetric dilatometry of polymer melts and solids. *Polymer Testing* **2018**, *69*, 219–224. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.05.022.
- [49] Watts, D. C.; Cash, A. J. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible-light-cured materials: methods development. *Dental Materials* **1991**, *7*, 281–287. DOI: 10.1016/S0109-5641(05)80030-2.
- [50] Singer, G.; Sinn, G.; Lichtenegger, H. C.; Veigel, S.; Zecchini, M.; Wan-Wendner, R. Evaluation of in-situ shrinkage and expansion properties of polymer composite materials for adhesive anchor systems by a novel approach based on digital image correlation. *Polymer Testing* **2019**, *79*, 106035. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106035.
- [51] Exner, W.; Kühn, A.; Szewieczek, A.; Opitz, M.; Mahrholz, T.; Sinapius, M.; Wierach, P. Determination of volumetric shrinkage of thermally cured thermosets using video-imaging. *Polymer Testing* **2016**, *49*, 100–106. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.11.014.
- [52] Khoun, L.; Hubert, P. Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods. *Polym Compos* **2010**, *31*, 1603–1610. DOI: 10.1002/pc.20949.
- [53] Khoun, L.; Centea, T.; Hubert, P. Characterization Methodology of Thermoset Resins for the Processing of Composite Materials — Case Study: CYCOM 890RTM Epoxy Resin. *Journal of Composite Materials* **2010**, *44*, 1397–1415. DOI: 10.1177/0021998309353960.
- [54] v. Fano; Ortalli, I.; Pizzi, S.; Bonanini, M. Polymerization shrinkage of microfilled composites determined by laser beam scanning. *Biomaterials* **1997**, *18*, 467–470. DOI: 10.1016/S0142-9612(96)00171-8.
- [55] Lewoczko-Adamczyk, W.; Marx, S.; Schröder, H. Shrinkage Measurements of UV-Curable Adhesives. *Optik & Photonik* **2017**, *12*, 41–43. DOI: 10.1002/opph.201700026.
- [56] Billotte, C.; Bernard, F. M.; Ruiz, E. Chemical shrinkage and thermomechanical characterization of an epoxy resin during cure by a novel in situ measurement method. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 3548–3560. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.013.
- [57] Schwedat, S.; Hartmann, A.; Pawlik, K.; Grünler, B.; Schimanski, A. Schrumpfmesszelle und Verfahren zum gleichzeitigen Erfassen von Volumenschwund und Modul beim Härten eines Reaktionsharzes.
- [58] Schwedat, S.; Hartmann, A.; Pawlik, K.; Grünler, B. Kleben verspannt — entspannt kleben. *Adhaes Kleb Dicht* **2017**, *61*, 44–46. DOI: 10.1007/s35145-017-0060-4.

- [59] Yin, X.; Goudriaan, J.; Lantinga, E. A.; Vos, J.; Spiertz, H. J. A flexible sigmoid function of determinate growth. *Annals of Botany* **2003**, *91*, 361–371. DOI: 10.1093/aob/mcg029.
- [60] Kolbe, J.; Wirts-Rütters, M.; Amkreutz, M.; Hoffmann, M.; Nagel, C.; Knaack, R.; Schneider, B. Volumenschumpf vorhersagen und rechtzeitig einplanen. *Adhaes Kleb Dicht* **2009**, *53*, 38–42. DOI: 10.1007/BF03243884.
- [61] Amkreutz, M.; Knaack, R.; Kolbe, J.; Nagel, C.; Wirts-Rütters, M. *Entwicklung eines Simulationstools zur Vorhersage des Härtungsschrumpfes und Quellverhaltens von Klebstoffen: Abschlussbericht*; Fraunhofer IFAM: Bremen, 2010. *Final report for the 'Virtual Material Development' program under the framework program "Material innovations for industry and society (WING)" of the Bundesministerium für Bildung und Forschung, reporting period: April 1, 2007 - March 31, 2010. Funding reference: BMBF 03X0502D.*
- [62] Lapique, F.; Redford, K. Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, *22*, 337–346. DOI: 10.1016/S0143-7496(02)00013-1.
- [63] Aronhime, M. T.; Gillham, J. K. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram of thermosetting polymeric systems. In *Epoxy resins and composites*; Dušek, K., Dušek, K., Eds.; Springer: Berlin, 1986; pp 83–113.
- [64] Dumont, V.; Badulescu, C.; Stamoulis, G.; Adrien, J.; Maire, E.; Lefèvre, A.; Thévenet, D. On the effect of the curing cycle on the creation of pores in structural adhesive joints by means of X-ray microtomography. *The Journal of Adhesion* **2021**, *97*, 1073–1106. DOI: 10.1080/00218464.2020.1728257.
- [65] Xie, M.; Zhang, Z.; Gu, Y.; Li, M.; Su, Y. A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis. *Thermochimica Acta* **2009**, *487*, 8–17. DOI: 10.1016/j.tca.2009.01.001.
- [66] Stark, W. Investigation of the curing behaviour of carbon fibre epoxy prepreg by Dynamic Mechanical Analysis DMA. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 231–239. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.11.004.
- [67] Adolf, D.; Martin, J. E. Time-cure superposition during crosslinking. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3700–3704. DOI: 10.1021/ma00217a026.
- [68] Simon, S. L.; McKenna, G. B.; Sindt, O. Modeling the evolution of the dynamic mechanical properties of a commercial epoxy during cure after gelation. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *76*, 495–508. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000425)76:4<495:AID-APP7>3.0.CO;2-B.
- [69] Mravljak, M.; Šernek, M. The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives. *Drvna ind.* **2011**, *62*, 19–25. DOI: 10.5552/drind.2011.1042.

- [70] Bidstrup, S. A.; Macosko, C. W. Chemorheology relations for epoxy-amine crosslinking. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1990**, *28*, 691–709. DOI: 10.1002/polb.1990.090280508.
- [71] O'Brien, D. J.; Mather, P. T.; White, S. R. Viscoelastic Properties of an Epoxy Resin during Cure. *Journal of Composite Materials* **2001**, *35*, 883–904. DOI: 10.1177/a037323.
- [72] Davidson, C. L.; Feilzer, A. J. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *Journal of Dentistry* **1997**, *25*, 435–440. DOI: 10.1016/S0300-5712(96)00063-2.
- [73] Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*, 19. print; Cornell Univ. Press: Ithaca, NY, 1953.
- [74] O'Brien, D. J.; White, S. R. Cure kinetics, gelation, and glass transition of a bisphenol F epoxide. *Polym. Eng. Sci.* **2003**, *43*, 863–874. DOI: 10.1002/pen.10071.
- [75] Zhu, Z.; Sun, X.; Yuan, H.; Song, C.; Cao, Y.; Li, X. Determination of gel time and gel point of epoxy-amine thermosets by in-situ near infrared spectroscopy. *Polymer Testing* **2018**, *72*, 416–422. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2018.11.001.
- [76] Teixeira, P.; Akhavan-Safar, A.; Carbas, R. J. C.; da Silva, L. F. M. Influence of the cure state on mechanical properties of an epoxy-based adhesive: Experimental characterization and numerical simulation. *Polymers for Advanced Techs* **2022**, *33*, 1163–1170. DOI: 10.1002/pat.5589.
- [77] Reghunadhan Nair, C. P.; Ninan, K. N. Rheological cure characterization of phosphazene-triazine polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, *88*, 908–914. DOI: 10.1002/app.11705.
- [78] Puentes, J.; Colon Quintana, J. L.; Chaloupka, A.; Rudolph, N.; Osswald, T. A. Moduli development of epoxy adhesives during cure. *Polymer Testing* **2019**, *77*, 105863. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.04.010.
- [79] Hoa, S. V.; Ouellette, P.; Ngo, T. D. Determination of Shrinkage and Modulus Development of Thermosetting Resins. *Journal of Composite Materials* **2009**, *43*, 783–803. DOI: 10.1177/0021998308102035.
- [80] Min, S.-H.; Ferracane, J.; Lee, I.-B. Effect of shrinkage strain, modulus, and instrument compliance on polymerization shrinkage stress of light-cured composites during the initial curing stage. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials* **2010**, *26*, 1024–1033. DOI: 10.1016/j.dental.2010.07.002.
- [81] Nawab, Y.; Casari, P.; Boyard, N.; Jacquemin, F. Characterization of the cure shrinkage, reaction kinetics, bulk modulus and thermal conductivity of thermoset resin from a single experiment. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 2394–2403. DOI: 10.1007/s10853-012-7026-6.
- [82] López, J.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M. J.; Barral, L.; Cano, J.; Díez, F. J. Isothermal curing by dynamic mechanical analysis of three epoxy resin systems: Gelation and vitrification. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 78–85. DOI: 10.1002/app.10023.

- [83] Yu, H.; Mhaisalkar, S. G.; Wong, E. H. Observations of Gelation and Vitrification of a Thermosetting Resin during the Evolution of Polymerization Shrinkage. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1483–1487. DOI: 10.1002/marc.200500333.
- [84] Laukkanen, O.-V. Small-diameter parallel plate rheometry: a simple technique for measuring rheological properties of glass-forming liquids in shear. *Rheol Acta* **2017**, *56*, 661–671. DOI: 10.1007/s00397-017-1020-5.
- [85] Liu, C.-Y.; Yao, M.; Garritano, R. G.; Franck, A. J.; Bailly, C. Instrument compliance effects revisited: linear viscoelastic measurements. *Rheol Acta* **2011**, *50*, 537–546. DOI: 10.1007/s00397-011-0560-3.
- [86] Dessi, C.; Coppola, S.; Vlassopoulos, D. Dynamic mechanical analysis with torsional rectangular geometry: A critical assessment of constrained warping models. *Journal of Rheology* **2021**, *65*, 325–335. DOI: 10.1122/8.0000207.
- [87] Yu, H.; Adams, R. D.; da Silva, L. F. M. Development of a torsion pendulum and its application to measuring the dynamic modulus of adhesives from pre-gelation to the cured state. *Meas. Sci. Technol.* **2014**, *25*, 55603. DOI: 10.1088/0957-0233/25/5/055603.
- [88] Diani, J.; Gilormini, P. On necessary precautions when measuring solid polymer linear viscoelasticity with dynamic analysis in torsion. *Polymer Testing* **2017**, *63*, 275–280. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.08.025.
- [89] Levitsky, M.; Shaffer, B. W. Thermal Stresses in Chemically Hardening Elastic Media With Application to the Molding Process. *Journal of Applied Mechanics* **1974**, *41*, 647–651. DOI: 10.1115/1.3423364.
- [90] Shaffer, B. W.; Levitsky, M. Thermoelastic Constitutive Equations for Chemically Hardening Materials. *Journal of Applied Mechanics* **1974**, *41*, 652–657. DOI: 10.1115/1.3423365.
- [91] Tseng, S.-C.; Osswald, T. A. Prediction of Shrinkage and Warpage of Fiber Reinforced Thermoset Composite Parts. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **1994**, *13*, 698–721. DOI: 10.1177/073168449401300803.
- [92] Saseendran, S.; Wysocki, M.; Varna, J. Cure-state dependent viscoelastic Poisson's ratio of LY5052 epoxy resin. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science* **2017**, *3*, 92–100. DOI: 10.1080/20550340.2017.1348002.
- [93] Brinson, H. F.; Brinson, L. C. *Polymer engineering science and viscoelasticity: An introduction*; Springer: New York, NY, 2008.
- [94] Malkin, A. Y. *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*, 4th ed.; ChemTec Publishing: San Diego, 2022.

- [95] Thomson, W. IV. On the elasticity and viscosity of metals. *Proc. R. Soc. Lond.* **1865**, *14*, 289–297. DOI: 10.1098/rspl.1865.0052.
- [96] Wiechert, E. Gesetze der elastischen Nachwirkung für constante Temperatur. *Ann. Phys.* **1893**, *286*, 335–348. DOI: 10.1002/andp.18932861011.
- [97] Bergström, J. Linear Viscoelasticity. In *Mechanics of solid polymers: Theory and computational modeling*, First edition; Bergstrom, J., Ed.; William Andrew is an imprint of Elsevier: Amsterdam, 2015; pp 309–351.
- [98] Meuwissen, M.; Boer, H. A. de; Steijvers, H.; Jansen, K.; Schreurs, P.; Geers, M. Prediction of mechanical stresses induced by flip-chip underfill encapsulants during cure. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2006**, *26*, 212–225. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2005.03.012.
- [99] Hossain, M.; Possart, G.; Steinmann, P. A small-strain model to simulate the curing of thermosets. *Comput Mech* **2009**, *43*, 769–779. DOI: 10.1007/s00466-008-0344-5.
- [100] Soussou, J. E.; Moavenzadeh, F.; Gradowczyk, M. H. Application of Prony Series to Linear Viscoelasticity. *Transactions of the Society of Rheology* **1970**, *14*, 573–584. DOI: 10.1122/1.549179.
- [101] Plaseied, A.; Fatemi, A. Deformation response and constitutive modeling of vinyl ester polymer including strain rate and temperature effects. *J Mater Sci* **2008**, *43*, 1191–1199. DOI: 10.1007/s10853-007-2297-z.
- [102] Luo, R.; Lv, H.; Liu, H. Development of Prony series models based on continuous relaxation spectrums for relaxation moduli determined using creep tests. *Construction and Building Materials* **2018**, *168*, 758–770. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.036.
- [103] Hojjati, M.; Johnston, A.; Hoa, S. V.; Denault, J. Viscoelastic behavior of Cytec FM73 adhesive during cure. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 2548–2557. DOI: 10.1002/app.13416.
- [104] Mottahedi, M.; Dadalau, A.; Hafla, A.; Verl, A. Numerical Analysis of Relaxation Test Based on Prony Series Material Model. In *Integrated Systems, Design and Technology 2010*; Fathi, M., Holland, A., Ansari, F., Weber, C., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 79–91.
- [105] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707. DOI: 10.1021/ja01619a008.
- [106] Kim, Y. K.; White, S. R. Stress relaxation behavior of 3501-6 epoxy resin during cure. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 2852–2862. DOI: 10.1002/pen.10686.

- [107] Bogetti, T. A.; Gillespie, J. W. Process-Induced Stress and Deformation in Thick-Section Thermoset Composite Laminates. *Journal of Composite Materials*, 26(5), 626-660. *Journal of Composite Materials* **1992**, 26, 626–660. DOI: 10.1177/002199839202600502.
- [108] Courtois, A.; Hirsekorn, M.; Benavente, M.; Jaillon, A.; Marcin, L.; Ruiz, E.; Lévesque, M. Viscoelastic behavior of an epoxy resin during cure below the glass transition temperature: Characterization and modeling. *Journal of Composite Materials* **2019**, 53, 155–171. DOI: 10.1177/0021998318781226.
- [109] Agha, A.; Abu-Farha, F. Numerical implementation and validation of a viscoelastic-plastic material model for predicting curing induced residual stresses in adhesive bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2022**, 118, 103195. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2022.103195.
- [110] Saseendran, S.; Wysocki, M.; Varna, J. Evolution of viscoelastic behavior of a curing LY5052 epoxy resin in the glassy state. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science* **2016**, 2, 74–82. DOI: 10.1080/20550340.2016.1236223.
- [111] McHugh, J. Ultrasound technique for the dynamic mechanical analysis (DMA) of polymers. Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin, 2007.
- [112] Müller-Pabel, M.; Rodríguez Agudo, J. A.; Gude, M. Measuring and understanding cure-dependent viscoelastic properties of epoxy resin: A review. *Polymer Testing* **2022**, 114, 107701. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107701.
- [113] Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*; Vincentz Network: Hannover, 2016.
- [114] Ehrenstein, G. W. *Thermische Analyse: Brandprüfung, Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, DSC, DMA, TMA*; Hanser, Carl: München, 2020.
- [115] Eom, Y.; Boogh, L.; Michaud, V.; Sunderland, P.; Manson, J.-A. Time-cure-temperature superposition for the prediction of instantaneous viscoelastic properties during cure. *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40, 1281–1292. DOI: 10.1002/pen.11256.
- [116] Li, H.; Wang, K.; Chen, G.; Sun, L.; Yang, J. Internal stress analysis of epoxy adhesively-bonded joints based on their thermomechanical properties at cryogenic temperature. *Journal of Applied Polymer Science* **2020**, 137, 49311. DOI: 10.1002/app.49311.
- [117] Adolf, D. B.; Chambers, R. S.; Caruthers, J. M. Extensive validation of a thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic model for glassy polymers. *Polymer* **2004**, 45, 4599–4621. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.04.022.

- [118] da Silva, L. F.; das Neves, P. J.; Adams, R. D.; Spelt, J. K. Analytical models of adhesively bonded joints—Part I: Literature survey. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, *29*, 319–330. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2008.06.005.
- [119] da Silva, L. F.; das Neves, P. J.; Adams, R. D.; Wang, A.; Spelt, J. K. Analytical models of adhesively bonded joints—Part II: Comparative study. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, *29*, 331–341. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2008.06.007.
- [120] Volkersen, O. Die Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten Nietverbindungen mit Konstanten Laschenquerschnitten. *Luftfahrtforschung* **1938**, *15*, 41–47.
- [121] Hart-Smith, L. J. *Developments in Adhesives —2* (ed. A. J. Kinloch), p. 1; London, 1981. *Applied Science Pub.*
- [122] da Silva, L. F. M., Ed. *Modeling of Adhesively Bonded Joints*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- [123] Ferreira, C. L.; Campilho, R.; Moreira, R. D. Experimental and numerical analysis of dual-adhesive stepped-lap aluminum joints. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering* **2020**, *234*, 454–464. DOI: 10.1177/0954408920905747.
- [124] Silva, N. D.; Machado, J. J.; Marques, E. A.; Moreira, P.; da Silva, L. F. Experimental and numerical study of the dynamic response of an adhesively bonded automotive structure. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* **2020**, *234*, 3385–3397. DOI: 10.1177/0954407020931699.
- [125] Harsch, M.; Herzog, F.; Karger-Kocsis, J. Cure-induced Normal Force Development in Unfilled and Filled Epoxy Resins. *Journal of Composite Materials* **2008**, *42*, 2299–2309. DOI: 10.1177/0021998308094969.
- [126] Hahn, O.; Jendry, J. Evaluation of Simulation Models for the Estimation of Deformation of Adhesively Bonded Steel Sheets during Curing. *Weld World* **2003**, *47*, 31–38. DOI: 10.1007/BF03266392.
- [127] Jendry, J.; Hahn, O.; Mahnken, R. Simulation der Fügeteilverformung während der Warmaushärtung von Klebstoffen: Modellierung und experimentelle Untersuchungen an einem Schiebedachdeckel. *22nd CAD-FEM Users' Meeting, International Congress on FEM Technology, Dresden, Germany* **2004**.
- [128] Brauner, C.; Frerich, T.; Herrmann, A. S. Cure-dependent thermomechanical modelling of the stress relaxation behaviour of composite materials during manufacturing. *Journal of Composite Materials* **2017**, *51*, 877–898. DOI: 10.1177/0021998316656924.

- [129] Zobeiry, N.; Forghani, A.; Li, C.; Gordnian, K.; Thorpe, R.; Vaziri, R.; Fernlund, G.; Poursartip, A. Multiscale characterization and representation of composite materials during processing. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences* **2016**, *374*, 20150278. DOI: 10.1098/rsta.2015.0278.
- [130] Hossain, M.; Possart, G.; Steinmann, P. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part II. Viscoelasticity and shrinkage. *Comput Mech* **2010**, *46*, 363–375. DOI: 10.1007/s00466-010-0479-z.
- [131] Landgraf, R.; Rudolph, M.; Scherzer, R.; Ihlemann, J. Modelling and simulation of adhesive curing processes in bonded piezo metal composites. *Comput Mech* **2014**, *54*, 547–565. DOI: 10.1007/s00466-014-1005-5.
- [132] Agha, A.; Abu-Farha, F.; Alturk, R.; Welters, T.; Romanos, G. Cure History Dependent Viscoelastic Modeling of Adhesively Bonded Joints using MAT_277 in LS-DYNA®. Conference Paper. *15th International LS-DYNA Users Conference*, 2018.
- [133] Hossain, M.; Possart, G.; Steinmann, P. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: elasticity. *Comput Mech* **2009**, *44*, 621–630. DOI: 10.1007/s00466-009-0397-0.
- [134] Ausiello, P.; Dal Piva, Amanda Maria de Oliveira; Borges, A. L. S.; Lanzotti, A.; Zamparini, F.; Epifania, E.; Mendes Tribst, J. P. Effect of Shrinking and No Shrinking Dentine and Enamel Replacing Materials in Posterior Restoration: A 3D-FEA Study. *Applied Sciences* **2021**, *11*, 2215. DOI: 10.3390/app11052215.
- [135] Grunwald, C.; Vallée, T.; Fecht, S.; Bletz-Mühldorfer, O.; Diehl, F.; Bathon, L.; Myslicki, S.; Scholz, R.; Walther, F. Rods glued in engineered hardwood products part I: Experimental results under quasi-static loading. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2019**, *90*, 163–181. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2018.05.003.
- [136] Dvornic, P. R.; Jacovic, M. S. The viscosity effect on autoacceleration of the rate of free radical polymerization. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21*, 792–796. DOI: 10.1002/pen.760211209.
- [137] Cowie, J. M. G.; Arrighi, V. *Polymers: Chemistry and physics of modern materials*, Third edition; CRC Press Taylor & Francis group: Boca Raton, 2007.
- [138] Lees, D. E.; Hutchinson, A. R. Mechanical characteristics of some cold-cured structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1992**, *12*, 197–205. DOI: 10.1016/0143-7496(92)90054-Y.
- [139] DE102011112529A1 - Optisches Messsystem zum Bestimmen von Abständen - Google Patents. <https://patents.google.com/patent/DE102011112529A1/de?q=WO2012075978#patentCitations> (accessed January 5, 2023).

[140] Likhoshvai, V.; Ratushny, A. Generalized hill function method for modeling molecular processes. *Journal of bioinformatics and computational biology* **2007**, *5*, 521–531. DOI: 10.1142/s0219720007002837.