

SIMULATION DES HÄRTUNGS- SCHRUMPFES VON KLEBSTOFFEN ZUR BERÜCKSICHTIGUNG BEI DER BAUTEILAUSLEGUNG

Die Ausgangssituation

Molecular Modelling ermöglicht es, eine Vielzahl an Werkstoffeigenschaften zu berechnen. Deshalb ist es ein wichtiges Hilfsmittel für die Entwicklung neuer Materialien und das Verständnis physikalisch-chemischer Prozesse. Ausgangspunkt für das Molecular Modelling ist dabei die exakte Materialstruktur auf atomarer Ebene. Diese ist bei polymeren Netzwerken – z. B. Klebstoffen – allerdings oft unbekannt und schwierig analytisch zu ermitteln. Zur Erzeugung der für das Modelling benötigten vernetzten Modellstrukturen wird ausgehend vom unvernetzten Polymer, also der reinen Mischung der Monomere, oftmals nur eine Verknüpfung der reaktiven Gruppen auf Basis eines Abstandskriteriums durchgeführt, ohne die Reaktionskinetik der jeweiligen Gruppe zu berücksichtigen. Das resultiert in vielen Fällen in Strukturen, die das reale Netzwerk des Polymers nicht verlässlich wiedergeben, da die konstruierten Modelle stark von der jeweiligen, oft willkürlichen Wahl des Abstandskriteriums abhängen.

Eine neue Methode, realistischere Polymerstrukturen zu generieren, ist die **Berücksichtigung der Makrokinetik bei der Erstellung des atomistischen Netzwerks über thermoanalytische Methoden**. Diese Herangehensweise wurde am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM entwickelt. Die so durch das Molecular Modelling generierten Netzwerkstrukturen werden

anschließend genutzt, um den durch die Härtingsreaktion bedingten Volumenschwupf des entsprechenden Modellklebstoffs zu berechnen, welcher sich bei vielen Anwendungen, wie im Folgenden erläutert, nachteilig auf das Bauteilverhalten auswirkt.

Reaktive Klebstoffe ändern während der Aushärtung Dichte und Volumen: Die Dichte nimmt zu, das Volumen ab. Dieses Phänomen ist als **Härtungsschwupf von Klebstoffen** bekannt und darauf zurückzuführen, dass Monomere und Oligomere zu einem Polymernetzwerk reagieren. Im Ausgangszustand liegen bewegliche Moleküle vor, die zueinander unterschiedliche Abstände haben. Die Abstände schrumpfen durch Reaktion der Moleküle miteinander auf das Maß einer Bindungslänge. Der Klebstoffformulierer kann zwar durch verschiedene Maßnahmen den Volumenschwupf reduzieren, es ist aber äußerst schwer, den härtingsbedingten Schwupf exakt vorauszusagen oder völlig zu eliminieren.

Die **Auswirkungen des Härtingsschwupfes** auf geklebte Bauteile können enorm sein und reichen von verformten Fügeteilen bis hin zu Fügeteilbrüchen. In der Optik oder Sensorik, in denen positionsgenau geklebt werden muss, können beispielsweise schon kleine volumenschwupfbedingte Bauteilbewegungen große Auswirkungen auf die Funktion des Bauteils haben. Daher sind hier besonders hochmodulige Klebstoffe trotz ihrer vielen positiven Eigenschaften in der Anwendbarkeit beschränkt, da sie die durch den Schwupf induzierten

Spannungen nicht ausgleichen und an die Fügepartner weitergeben. Wäre der härtungsbedingte Volumenschrumpf allerdings bekannt, so könnte er in der Phase der Bauteilauslegung bereits berücksichtigt werden.

Der Lösungsansatz aus dem Fraunhofer IFAM

Ausgangspunkt ist die Ermittlung der Klebstoffzusammensetzung (Struktur der Monomere, Art und Konzentration der reaktiven Spezies) und der einzelnen Reaktionsabläufe (Kinetik) der Härtungsreaktion. Die kinetischen Konstanten der Einzelreaktionen können aus umsatzrelevanten Messungen ermittelt werden. Bei warm und heiß härtenden Systemen bieten sich

Messungen mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) an; es sind aber auch andere Methoden denkbar. Anhand der Kinetik lassen sich somit zu jedem Zeitpunkt die Zahl der vorhandenen reaktiven Gruppen und damit der Reaktionsumsatz berechnen. Diese Daten werden im Molecular Modelling verwendet, um realistische Netzwerke auf atomarer Ebene für verschiedene Zeitpunkte der Aushärtung zu erstellen. Die Netzwerke sind Ausgangspunkt für die Berechnung werkstoffspezifischer Kenndaten wie z. B. der Dichte. Bei einem Klebstoff mit bekannter Zusammensetzung kann also über eine Kombination entsprechender Methoden die härtungsbedingte Volumenänderung berechnet werden (Abb. 1). Aus diesen Volumenänderungen lassen sich dann bei der Auslegung geklebter Bauteile mittels Finiter Elemente direkt härtungsbedingte Spannungen ermitteln. Den Spannungen kann dadurch bereits bei der Bauteilplanung begegnet werden.

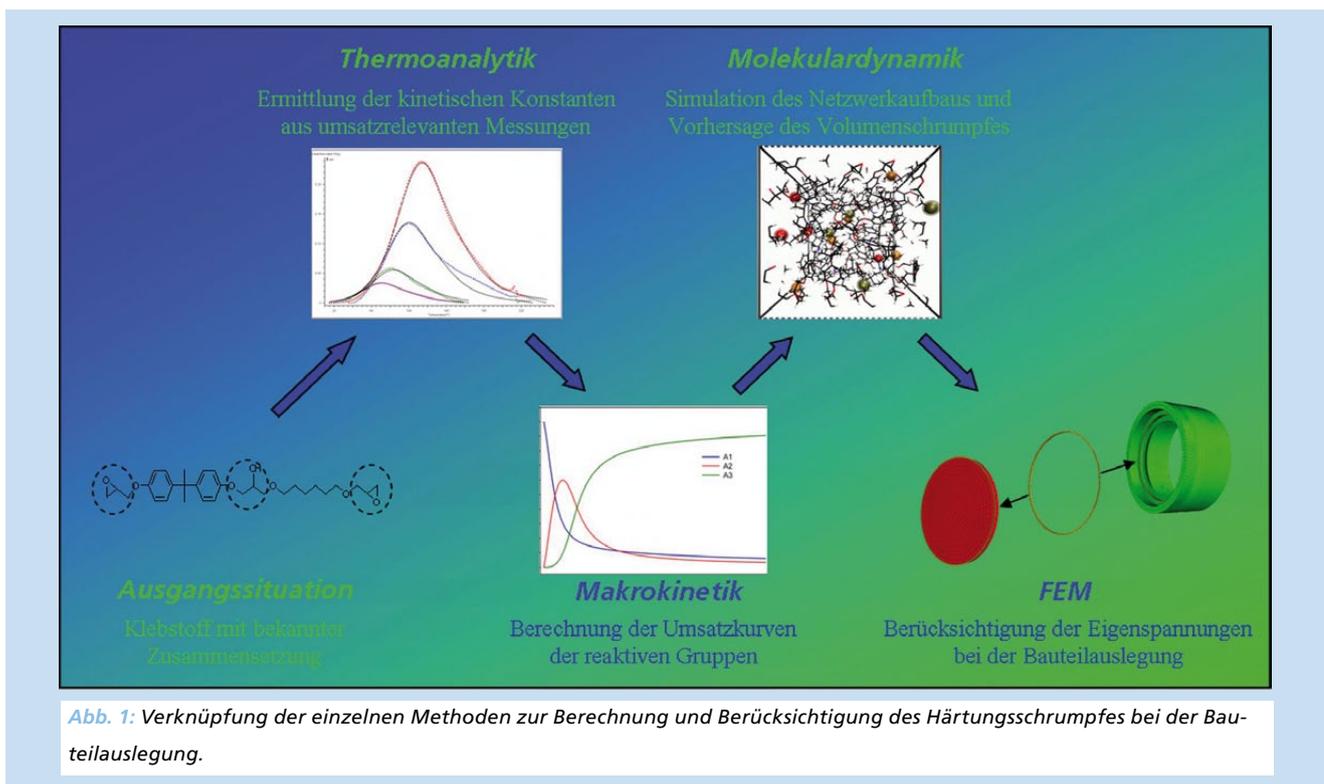


Abb. 1: Verknüpfung der einzelnen Methoden zur Berechnung und Berücksichtigung des Härtungsschrumpfes bei der Bauteilauslegung.

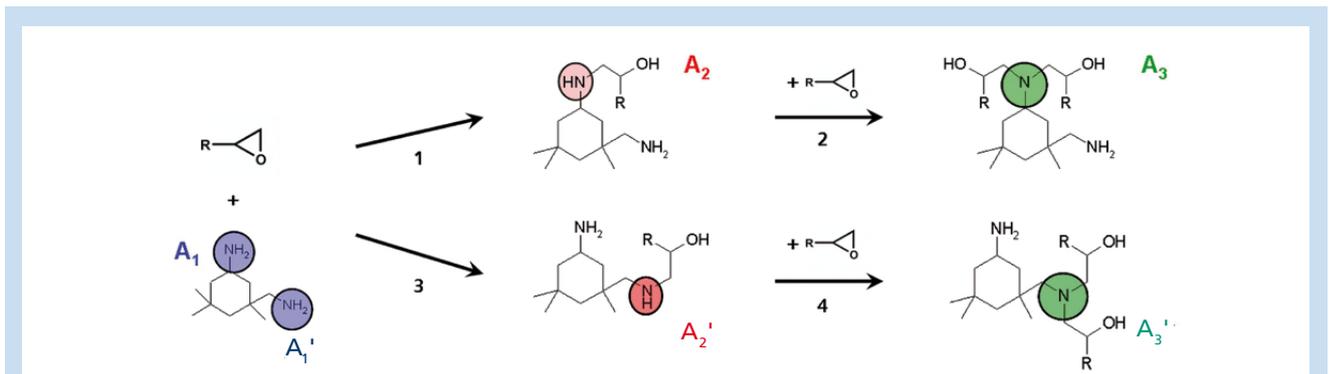


Abb. 2: Mögliche Reaktionen während der Härtung. Die primären Amine A1 und A1' und die vernetzenden Spezies A2 und A2' (sekundäre Amine) und A3 und A3' (tertiäre Amine) sind entsprechend hervorgehoben.

Am Fraunhofer IFAM wurde am Beispiel eines gefüllten Zwei-Komponenten-Epoxidharz-Modellklebstoffs der härtungsbedingte Volumenschwund bestimmt und bei der Bauteilauslegung berücksichtigt.

Bestimmung der Kinetik und des Umsatzes – Thermoanalytik und Makrokinetik

Ausgangspunkt für die Ermittlung der kinetischen Konstanten der Härtungsreaktion ist die Kenntnis der Anzahl und Art der reaktiven Gruppen. Sind diese unbekannt, können sie mit

verschiedenen Methoden der Strukturaufklärung bestimmt werden. Als Modellklebstoff wurde ein System aus einem hochreinen Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A (zwei Epoxidgruppen pro Molekül) und Isophorondiamin (IPD, zwei Amingruppen pro Molekül) gewählt. Der Klebstoff reagiert sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur. Abbildung 2 zeigt die vier möglichen Reaktionen während der Härtung, wobei die Reaktivität der beiden Amingruppen A1 und A1' als unabhängig voneinander angenommen werden kann.

Während der Vernetzungsreaktion reagieren die beiden Amingruppen mit den Epoxidgruppen des Harzes unter Ringöffnung. Bei jeder dieser Reaktionen wird Wärme frei,

	Beschreibung	m=1	m=2	m=3	m=4
A_m [$10^3/s$]	Geschwindigkeitskonstante	13,7	6,2	16,7	65,4
E_m [kJ/mol]	Arrhenius-Energie	51	51	51	51
n	Reaktionsordnung	2	2	2	2
K_{cat}	Katalysekonstante	15,5	12,3	44,7	0,7

Tabelle 1: Kinetische Konstanten der einzelnen Reaktionsschritte m = 1 bis 4 (Abbildung 2).

$$v_m = A_m \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}} \cdot a_m^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot X_m)$$

Gleichung 1: Autokatalytisches Modell für die Reaktionsgeschwindigkeiten v_m der einzelnen Teilreaktionen $m = 1$ bis 4 (siehe Abbildung 2). a_m sind die Konzentrationen der reaktiven Spezies, X_m der jeweilige Anteil an autokatalytisch wirkenden Spezies, andere Größen siehe Tabelle 1.

die mittels DSC messbar ist. Die detektierte Wärme ist dabei proportional zum Reaktionsumsatz. Für die Untersuchung der Kinetik wurden Wärmestromkurven mit verschiedenen Heizraten dynamisch mittels DSC aufgenommen und die kinetischen Konstanten für alle vier Teilreaktionen mithilfe des Programms »Thermokinetics« der Firma Netzsch bestimmt. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigte sich, dass die Reaktion der Epoxidgruppen durch Hydroxylgruppen katalysiert

wird, welche bei jeder der vier Teilreaktionen entstehen. Für die Bestimmung der kinetischen Konstanten ergab deshalb das autokatalytische Reaktionsmodell in Gleichung 1 die beste Übereinstimmung mit den Messdaten und führte zu einer guten Abbildung der Gesamtreaktion (Abb. 2).

Die ermittelten kinetischen Konstanten für alle vier Teilreaktionen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zu berücksichtigen ist allerdings noch, dass das System verglast, wenn die Glasübergangstemperatur des reagierenden Systems die Reaktionstemperatur überschreitet. Die Folge ist eine diffusionskontrollierte Reaktion. Der Zeitpunkt beziehungsweise der kritische Umsatz, ab dem das System bei Raumtemperatur verglast, und der Endumsatz wurden durch die Bestimmung der Restreaktionsenthalpie mittels DSC an Proben, die unterschiedlich lange bei Raumtemperatur lagerten, ermittelt. Damit konnte eine entsprechende Diffusionskontrolle in die kinetischen Gleichungen integriert und so konnten schließlich die Umsatzkurven aller reaktiven Spezies im Reaktionssystem mittels Makrokinetik zu jedem Zeitpunkt berechnet werden (Abb. 3, links oben).

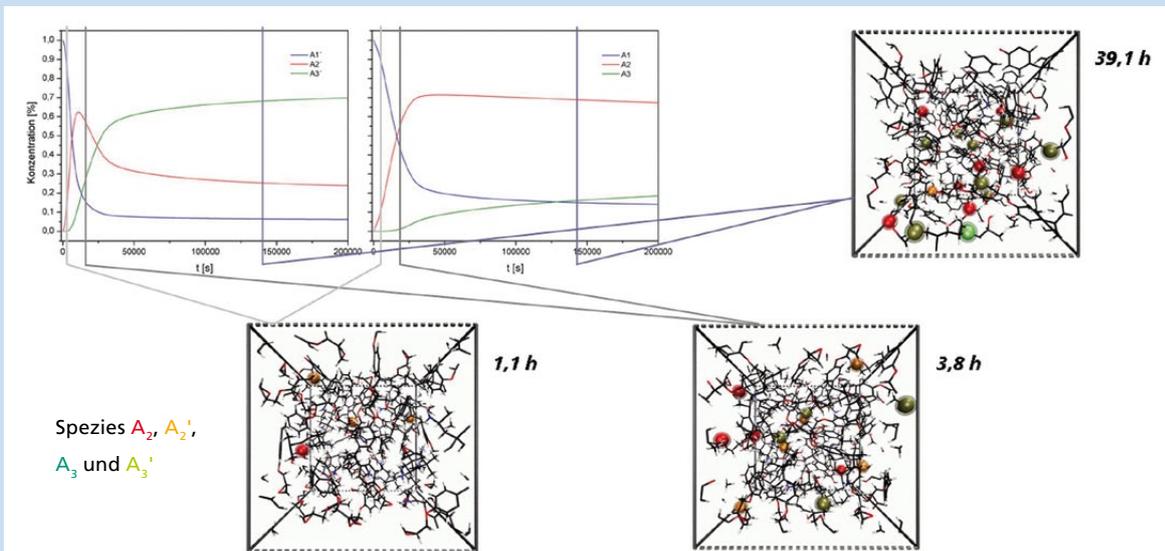


Abb. 3: Mittels der aus der Makrokinetik erhaltenen Daten (links oben) generierte vernetzte Zwischenstadien nach 1,1, 3,8 und 39,1 Stunden (h). Die vernetzenden Spezies A_2 und A_2' und A_3 und A_3' sind entsprechend hervorgehoben.

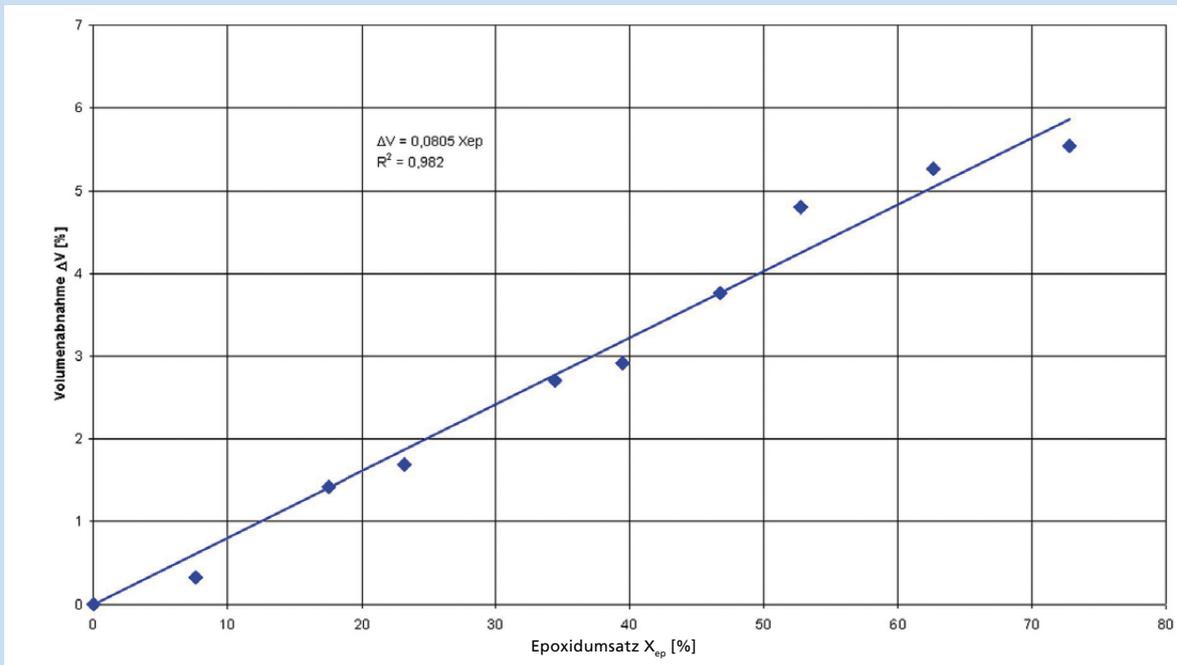


Abb. 4: Korrelation des Volumenschumpfes ΔV mit dem Epoxidumsatz X_{ep} .

Berechnung des Härtungsschumpfes mittels Molecular Modelling

Ziel des Molecular Modelling ist das Erstellen realistischer Strukturen des vernetzten Klebstoffs und die Berechnung des Härtungsschumpfes. Ausgehend von der Zusammensetzung des Klebstoffs im Anfangszustand wurde zunächst ein Strukturmodell des unvernetzten Klebstoffs auf atomarer Skala erstellt. Dieses diente als Ausgangspunkt für die Generierung vernetzter Modelle bis hin zum ausgehärteten Zustand und zudem als Referenzsystem für die Berechnung der Volumenänderung. Die Anzahl der einzelnen vernetzenden Spezies zu verschiedenen Zeitpunkten der Aushärtung wurde mittels der Makrokinetik berechnet. Somit wurde die chemische Reaktivität der funktionellen Gruppen beim Netzwerkaufbau berücksichtigt,

anstatt einfach nur ein Abstandskriterium für die Vernetzung zu verwenden. Mithilfe eines am Fraunhofer IFAM entwickelten Strukturgenerators, der die Vernetzung der atomistischen Modelle auf Basis dieser Daten durchführt, wurden Strukturen der Zwischenstadien und des ausgehärteten Klebstoffsystems generiert. Damit war es möglich, die gesamte Zeitspanne der Klebstoffaushärtung anhand von atomistischen Modellen abzubilden, wozu das normalerweise auf Zeiträume von mehreren Nanosekunden beschränkte Molecular Modelling allein nicht in der Lage wäre. Die Optimierung dieser Strukturen erfolgte mittels Molekulardynamik-Techniken, wie sie in der Software LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) der Sandia National Labs bereitgestellt werden. Abbildung 3 zeigt optimierte Modellstrukturen des Klebstoffs zu verschiedenen Zeitpunkten.

Die gewonnenen Modellstrukturen des Klebstoffs erlauben die Berechnung der jeweiligen Dichten. Aus den Dichteänderungen kann so der Volumenschwund während der Härungsreaktion bestimmt werden. Sowohl die Dichte als auch der Schwund nehmen mit dem Umsatz zu. In Abbildung 4 ist die Volumenabnahme in Abhängigkeit vom Umsatz dargestellt. Diese ist an einen linearen Funktionsverlauf angepasst und es ist deutlich erkennbar, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Schwund und Umsatz besteht. Basierend auf den kinetischen Daten ist somit anhand des Molecular Modelling die Berechnung des Volumenschwundes zu jedem beliebigen Zeitpunkt bis zum ausgehärteten Zustand möglich. Durch Weiterverarbeitung der Daten mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) können die durch den Schwund induzierten Spannungen bestimmt werden.

Bauteilauslegung mit FEM

In geklebten Bauteilen wird dem Bestreben des Klebstoffs, unter der Härtung sein Volumen zu verringern, durch die Haftung an den Fügeteilen ein Widerstand entgegengesetzt. Hierdurch bauen sich in der Klebverbindung Eigenspannungen auf, die zu Deformationen in den Fügeteilen führen. Das wird in Abbildung 5 schematisch für eine Aluminium-Glas-Klebung gezeigt. Es ist erkennbar, dass sich die Klebfuge am freien Rand zusammenzieht, während die Behinderung dieser Bewegung durch das anhaftende Fügeteil zu einer Wölbung des Glases führt.

Wichtig für das Bauteilverhalten ist die Volumenabnahme ab dem Zeitpunkt, ab dem Spannungen in der Klebfuge entstehen können. Liegt der Klebstoff noch flüssig vor, so induziert eine Volumenänderung zunächst keine Spannungen im Bauteil. Erst wenn eine Netzwerkstruktur entstanden ist, die das

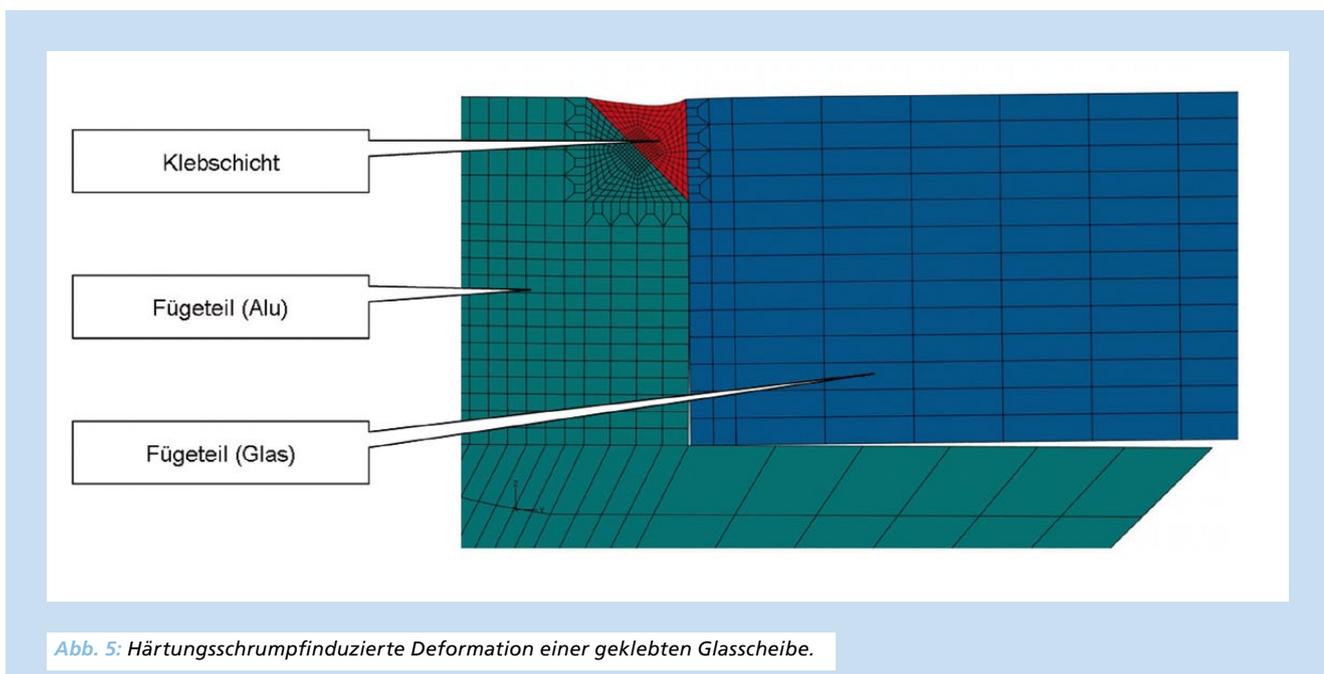


Abb. 5: Härtungsschwindinduzierte Deformation einer geklebten Glasscheibe.

gesamte Klebstoffvolumen durchzieht, ist eine Kraftübertragung möglich. Dies ist frühestens ab dem Gelpunkt, der mit einem Rheometer ermittelt wird, erreichbar.

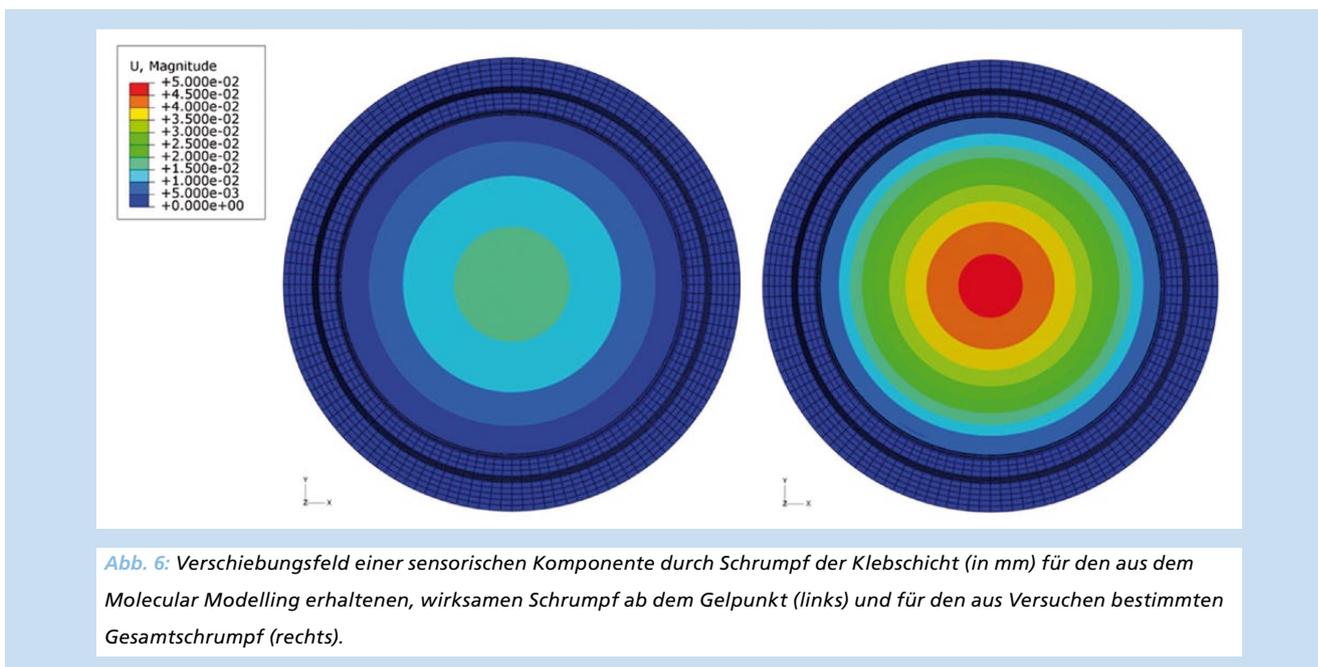
Für den Modellklebstoff tritt die Vergelung nach 6,8 Stunden ein. Zu dem Zeitpunkt liegt der Umsatz bei 49 Prozent und der Volumenschwupf beträgt bereits etwa 4 Prozent (Abb. 4) Aufgrund der fehlenden Kraftübertragung bewirken diese 4 Prozent Schwupf jedoch noch keine Eigenspannungen. Erst der zwischen Vergelung und Reaktionsende, das heißt zwischen 49 Prozent und 75 Prozent Umsatz, auftretende Schwupf von etwa 2 Prozent wird in Form von Eigenspannungen wirksam.

Der aus dem Molecular Modelling erhaltene wirksame Schwupf und die Materialdaten des Modellklebstoffs wurden in die Finite-Elemente-Software ABAQUS implementiert und die Deformation aufgrund der induzierten Eigenspannungen für eine geklebte sensorische Komponente berechnet. Abbildung 6 zeigt das sich aufgrund des Volumenschwupfes von

2 Prozent ergebende Verschiebungsfeld. Legt man hingegen den Schwupf über den gesamten Reaktionsverlauf von etwa 6 Prozent zugrunde, den man aus Dichtemessungen vor und nach der Reaktion erhalten würde, ergeben sich zu hohe Eigenspannungen und die Verschiebung wird deutlich überschätzt. Der vorgestellte Ansatz gestattet somit eine wesentlich genauere Vorhersage der schwupfbedingten Eigenspannungen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die hier dargestellte Verknüpfung von experimentellen Methoden und Simulation auf verschiedenen Ebenen (Molekülebene bis zum geklebten Bauteil) zur computergestützten Vorhersage des Härtungsschwupfes ist erfolgreich implementiert und kann für die Lösung anwendungsrelevanter Probleme genutzt werden. Der Vorteil dieses Ansatzes ist, dass



die makroskopischen Eigenspannungen und -verformungen geklebter Bauteile direkt auf die molekulare Netzwerkstruktur zurückgeführt werden, welche implizit den Einfluss der realen Reaktionskinetik berücksichtigt.

Durch die Generierung realistischer Netzwerkstrukturen können mithilfe des Molecular Modelling zudem eine Vielzahl an Kenndaten berechnet werden – beispielsweise das Quellverhalten, die mechanischen Eigenschaften oder die thermische Ausdehnung.

Auftraggeber

Die vorgestellten Arbeiten werden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung in dem Projekt »Entwicklung eines Simulationstools zur Vorhersage des Härtungsschrumpfes und Quellverhaltens von Klebstoffen« (Förderkennzeichen: 03X0502D; Laufzeit: 1.4.2007 bis 31.3.2010) gefördert.

Projektpartner

Projektpartner sind die Carl Zeiss Jena GmbH in Jena, die Sartorius AG in Göttingen, die Wellmann Technologies GmbH in Friedelsheim und die Bergische Universität Wuppertal.

KONTAKT

Dr. Mark Amkreutz
Adhäsions- und Grenzflächenforschung
Telefon +49 421 2246-647
mark.amkreutz@ifam.fraunhofer.de

Dr. Jana Kolbe
Klebtechnische Fertigung
Telefon +49 421 2246-446
jana.kolbe@ifam.fraunhofer.de

Dr. Christof Nagel
Werkstoffe und Bauteile
Telefon +49 421 2246-477
christof.nagel@ifam.fraunhofer.de

Institut

*Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und
 Angewandte Materialforschung IFAM,
 Bereich Klebtechnik und Oberflächen, Bremen*