

1 Einleitung

Die moderne Materialwissenschaft stellt ungleichartige Werkstoffe mit ganz gezielten Eigenschaftsprofilen her, die durch Kleben miteinander verbunden werden. Die stark expandierenden Klebstoffanwendungen in der Industrie machen es notwendig, die Eigenschaften von Klebstoffen genauer zu untersuchen.

Mit stationären Scherungsversuchen kann die Viskosität des Materials in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit und von der Temperatur in einem Bereich erfaßt werden, in dem noch keine Vernetzungsreaktion eintritt. Aussagen über den Viskositätsverlauf ohne Zerstörung des Bauteils während der Vernetzung erhält man aus Versuchen mit oszillatorischer Scherung. Die oszillatorische Scherung mit kleiner Scheramplitude wirkt nur wie eine das Material abtastende Sonde. Die bestehenden Strukturen werden dadurch in ihrem Aufbau nicht beeinflußt, während die stationäre Scherung zur Zerstörung der entstehenden Strukturen führt. In Abb. 1 ist ein typischer Aushärteverlauf für ein Epoxidharz dargestellt. Der Temperaturverlauf wurde ausgehend von einer Temperatur $T = 37\text{ °C}$ kontinuierlich mit einer Aufheizrate von nahezu $\dot{T} = 5\text{ °C/min}$ erhöht. Der Viskositätsverlauf läßt sich folgendermaßen verstehen: Aufgrund der Temperaturerhöhung fällt die Viskosität zu Anfang ab. Nach der Zeit $t = 1500\text{ s}$ wird die durch die Temperaturerhöhung bedingte Abnahme der Viskosität durch die einset-

Beschrieben wird der Temperatur-, Frequenz- und Zeiteinfluß auf die Viskosität eines reaktiven Epoxidharz-Klebstoffes. Es zeigt sich, daß die Temperaturänderung mit der WLF-Gleichung wiedergegeben werden kann. Zur Erfassung der Frequenzabhängigkeit des nicht ausgehärteten Systems wird eine gebrochene rationale Funktion verwendet. Durch eine Erweiterung des Ansatzes von Roller erfolgt die Beschreibung der zeitabhängigen Viskositätsänderung bei der Aushärtung. Mit diesem Ansatz sind bei isothermen und nicht-isothermen Aushärteversuchen Voraussetzungen des zeitabhängigen Viskositätsverlaufs möglich.

The authors describe the temperature, frequency and time dependence of viscosity of an epoxy adhesive. It is shown that the change in temperature can be reproduced by the WLF equation. A broken rational function is used to determine the effect of frequency on the uncured system.

By expanding the equation proposed by Roller, it is possible to describe the time-dependent change in viscosity during curing. With this equation it is possible to predict the change of viscosity with time in isothermal and non-isothermal curing tests.

1 Introduction

Modern science produces many different materials with very individual properties, which can be joined by bonding. In view of the greatly expanding use of adhesives in industry, it is necessary to examine the properties of adhesives more closely. Filled reactive adhesives are rheologically complex substances and to describe their behaviour, it is necessary to determine basic rheological properties such as viscosity, plasticity and elasticity.

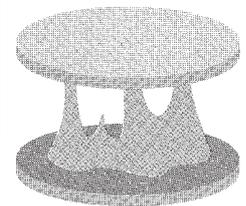
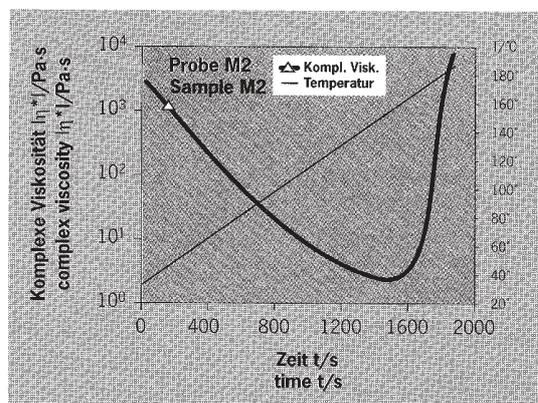
The effect of shear rate and temperature on adhesive viscosity can be determined by stationary shear tests before the crosslinking reaction commences, i.e. before the adhesive sets. Information about the viscosity profile can be obtained, without destroying the component, by vibratory shear tests. Vibrating

shear with low amplitude acts only like a probe which scans the material. The structures formed through crosslinkage are not affected, whereas stationary shear destroys them.

Fig. 1 shows a typical curing profile for an epoxy resin.

The temperature was raised continuously from 37 °C at the rate of 5 °C/min .

The viscosity profile can be explained as follows: increasing the temperature causes the viscosity to decrease initially. After 1500 s , this viscosity decrease is compensated by the commencing crosslinkage of the adhesive and its viscosity increases sharply.



M.H. Pahl und
D. Hesekamp,
Paderborn, Germany

Abb. 1: Viskositäts- und Temperaturverlauf bei einem nicht-isothermen Aushärteversuch; gefülltes Epoxidharz M 2

Fig. 1: Viscosity and temperature profile during a non-isothermal curing test on filled epoxy resin M 2

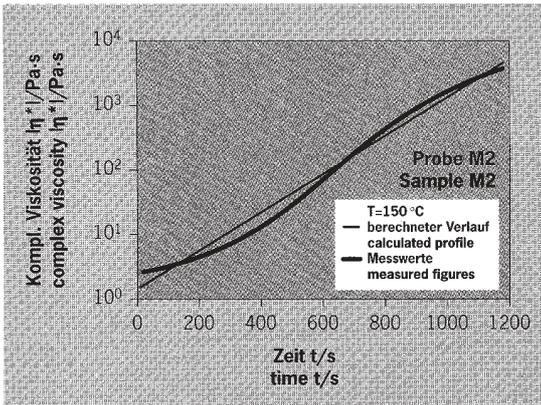


Abb. 8: Gemessener und berechneter Viskositätsverlauf für Probe M 2 bei T = 150 °C

Fig. 8: Measured and calculated viscosity profile for sample M 2 at 150 °C

folgt aus Gleichung (6) die Gleichung (9). Da für nicht ausgehärtete Epoxidharze die WLF-Gleichung die Temperaturabhängigkeit der Viskosität besser erfaßt als die Gleichung (7), werden die aus Abschnitt 4 vorgestellten experimentellen Daten zur Beschreibung von η^* herangezogen und es ergibt sich die Gleichung (10). Durch Einsetzen der Gleichungen (10) und (8) in Gleichung (9) folgt Gleichung (11).

Unbekannt sind in dieser Gleichung nur noch die Parameter k_∞ und ΔE_k . Zur Bestimmung müssen mindestens zwei isotherme Aushärteversuche vorliegen. Dazu wird der Klebstoff zwischen den Platte/Platte-Adapter gebracht, schnell auf eine definierte Temperatur aufgeheizt und dann für den Aushärteversuch auf dieser konstanten Temperatur belassen.

Mit der Meßapparatur konnte bei der verwendeten Geometrie die Viskosität bis $\eta^*_{l,max} = 4000$ Pa·s gemessen werden. Abb. 6 zeigt das Ergebnis. Aus der Steigung der durch die Viskositätskurven gelegten Regressionsgeraden in einer halblogarithmischen Auftragung der Viskosität über der Zeit wird ein zur jeweiligen Temperatur zugehöriger Reaktionskennwert k bestimmt.

In Abb. 7 sind die ermittelten Reaktionskennwerte k über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die aus der linearen Regression der Reaktionskennwerte erhaltene Steigung der Geraden entspricht der Aktivierungsenergie $\Delta E_k = -112,3$ kJ/mol. Für $T \rightarrow \infty$ berechnet man aus Gleichung (8) $k_\infty = 4,94 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Für isotherme Aushärteversuche ist das Integral in Gleichung (11) analytisch lösbar. Es gilt dann Gleichung (12). Diese erlaubt eine Berechnung der zeitabhängigen Viskosität bei konstanter Temperatur. Einen Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Viskositätsverläufen für das Epoxidharz M 2 bei der Temperatur $T = 150$ °C zeigt Abb. 8. Die relative Abweichung zwischen gemessenen und berechnetem Verlauf beträgt bei der Zeit $t = 0$ s ca. 48 %, bei $t = 380$ s ca. 48 % und bei $t = 880$ s ca. 23 %. Ein besseres Ergebnis ist nicht zu erwarten, weil der Viskositätsanstieg bei isothermer Aushärtung nicht linear verläuft. Eine Anpassung der Viskositätsverläufe in Abb. 6 durch eine nichtlineare Reaktionsfunktion wird zu genaueren Ergebnissen führen.

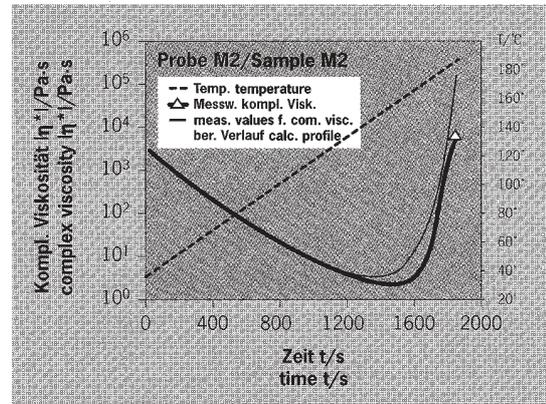


Abb. 9: Gemessener und berechneter Viskositätsverlauf für das gefüllte Epoxidharz M 2

Fig.9: Measured and calculated viscosity profile for the filled epoxy resin M 2

6 Curing tests with non-isothermal temperature profiles

Adhesives are processed at very different temperatures. If one replaces the constant temperature T by a time-dependent temperature $T(t)$, equation (11) will become equation (13). By specifying the temperature profile, equation (13) can be used to calculate the change of viscosity with time.

To check the viscosity function from Fig. 1, the measured temperature profile was modelled with a polynomial because the measuring apparatus had not kept strictly to the set temperature increase of 5 °C/min. The approximation polynomial is calculated using equation (14).

This can be generally used to describe any temperature profile encountered. For the profile in this instance, n was chosen to be 5. The temperature profile modelled thus is max. 0.7 % below the measured temperature at 200 seconds.

The integral in equation (13) was calculated numerically, using the program MathCad, marketed by softline, Oberkirch. Fig. 9 shows the curing test already depicted in Fig. 1, expanded by the time-dependent viscosity profile calculated using equation (13). There is satisfactory agreement.

In the region of ≤ 1200 s, the relative difference between the measured and calculated viscosity figures at 400 s is greatest, being about 30 %. The minimum viscosity differs by about 35 %, and the time belonging to the minimum viscosity about 8 %.

If one compares calculated and measured viscosities for other temperature profiles one obtains curves such as those shown in Fig. 9. The viscosity minimum and the relevant time minimum are described relatively satisfactorily. One can estimate when a bonded component can be subjected to further steps in the pro-



Dipl.-Ing. Dietger Hesekamp

studierte Maschinenbau mit Schwerpunkt Verfahrenstechnik an der Universität-GH Paderborn, wo er derzeit in der Fachgruppe Mechanische Verfahrenstechnik als wissenschaftlicher Mitarbeiter auf dem Gebiet der Klebstoffrheologie tätig ist.

studied mechanical engineering at Paderborn University, with special emphasis on industrial process engineering and plastics engineering. He is currently working in the technical group "Mechanical Process Engineering" as scientific staff member at Paderborn University, with special reference to adhesives rheology.

Der Fall isothermer Aushärtung ist praktisch jedoch nicht so interessant, deshalb soll im weiteren auf nicht-isotherme Aushärteverläufe eingegangen werden.

6 Aushärteversuche bei nicht-isothermer Temperaturführung

Bei der Klebstoffverarbeitung in der Praxis werden sehr unterschiedliche Temperaturprofile auftreten. Ersetzt man die konstante Temperatur T durch einen zeitabhängigen Term T(t), so wird aus Gleichung (11) die Gleichung (13). Durch Vorgabe des Temperaturverlaufs kann mit Gleichung (13) der zeitabhängige Viskositätsverlauf berechnet werden.

Zur Überprüfung der Viskositätsfunktion aus Abb. 1 wurde der gemessene Temperaturverlauf mit einem Polynom modelliert. Das Approximationspolynom, Gleichung (14), kann ganz allgemein zur Beschreibung beliebiger technisch auftretender Temperaturverläufe verwendet werden. Für den hier angepaßten Verlauf wurde n = 5 gewählt. Der so modellierte Temperaturverlauf liegt maximal mit ca. 0,7 % bei der Zeit t = 200 s unterhalb der gemessenen Temperatur.

Die Berechnung des Integrals in Gleichung (13) erfolgte numerisch mit dem Programm MathCad, welches von der Firma softline, Oberkirch, vertrieben wird. Abb. 9 zeigt den in Abb. 1 schon vorgestellten Aushärteversuch, erweitert um den mit Gleichung (13) berechneten zeitabhängigen Viskositätsverlauf. Man erkennt eine befriedigende Übereinstimmung.

Im Bereich t ≤ 1200 s ist die relative Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Viskositätswerten bei t = 400 s mit ca. 30 % am größten. Das Viskositätsminimum weicht ca. 35 % und die zum Viskositätsminimum zugehörige Zeit ca. 8 % voneinander ab.

Eine Überprüfung zwischen gemessenen und berechneten Viskositätsverläufen für andere Temperaturprofile zeigt ähnlich den in Abb. 9 dargestellten Verlauf. Das Viskositätsminimum und das zugehörige Zeitminimum wird relativ gut beschrieben. Eine Abschätzung, wann ein geklebtes Teil dem weiteren Fertigungsprozeß zugeführt werden kann, ist anhand der berechneten Verläufe zulässig. Somit kann mit Gleichung (13) eine Optimierung zwischen Aufheiztemperatur und Aushärtezeit erreicht oder die Temperatur an eine bestimmte Zykluszeit angepaßt werden.



Formelzeichen/Explanation of symbols

a	Polynomkonstanten polynomial constant
a _T	Temperaturverschiebefaktor temperature displacement factor
i	Laufvariable motion variable
k	Reaktionskennwert reaction constant
k _∞	berechn. k für T → ∞ calculated k for T → ∞
n	Grenze, Steigung limit, slope
t	Zeit time
A ₀ - A _∞	Konstanten der gebr. rat. Funktion constants of used rat. functions
C ₁ , C ₂	Konstanten der WLF-Gleichung constants of WLF equation
ΔE _{np} , ΔE _k	Aktivierungsenergien energies of activation
R	Gaskonstante (= 8.314 J·K/mol) gas constant (= 8.314 J·K/mol)
T	Temperatur temperature
T ₀	Bezugstemperatur reference temperature
γ̇	Schergeschwindigkeit shear rate
η	Scherviskosität shear viscosity
η _∞	Berechn. Viskosität für T → ∞ calculated viscosity for T → ∞
η _{t=0}	Viskosität zur Zeit t = 0 s viscosity at t = 0 s
η*	Komplexe Viskosität complex viscosity
η* _{t=0}	Komplexe Viskosität zur Zeit t = 0 s complex viscosity at t = 0 s
τ*	Komplexe Schubspannung complex shear stress
ω	Kreisfrequenz cyclic frequency

cessing cycle, using the above relationships. Equation (13) can therefore be used to optimise the heating-up temperature and curing time, or to match the temperature to a specified cycle time.



[1] Pahl, M.H., Gleißle, W., Laun, H.-M.: „Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere“, VDI-Verlag, Düsseldorf 1991

[2] Cox, W.P., Merz, E.H.: Polym. Sci., 28, p. 619-622

[3] Hollands, K.M., Kalnin, I.L.: "The Kinetics of Gelation of some Accelerated Acid Anhydride Cured Epoxy Resins", ACS Advances in Chemistry Series No. 92, (1970), p. 60-69

[4] White, R.P., Jr.: Polymer Eng. and Sci., 14, (1974), p. 50-57

[5] Roller, M.B.: Polymer Eng. and Sci., 15, (1975) p. 406-414

[6] Roller, M.B.: Polymer Eng. and Sci., 26, (1986) p. 432-440