

# **Charakterisierung der mechanischen Grenzschicht in Polymer-Metall- Klebungen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III  
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften  
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

**Dipl.-Biol. Jan Batal**

Saarbrücken  
2011

Tag des Kolloquiums: 13. Januar 2012

Dekan: Prof. Dr. W. F. Maier

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Possart  
Prof. Dr.-Ing. S. Diebels

Vorsitz: Prof. Dr. R. Busch

Akad. Mitarbeiter: Dr. J. Schmitt

---

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist das Ergebnis meiner Arbeit am Lehrstuhl Adhäsion und Interphasen in Polymeren (LAIP) der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe Strukturforschung Polymere Grenzschichten (ASPG) in den Jahren 2005 bis 2008 unter der Leitung und Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart.

An vorderster Stelle möchte ich mich ganz besonders bei meinem Betreuer Prof. Dr. rer. nat. habil. Wulff Possart bedanken, welcher mir schon während der Studienzeit die Gelegenheit gab, mich am LAIP mit spannenden wissenschaftlichen Fragestellungen auseinander zu setzen und vor allem anspruchsvolle experimentelle Herausforderungen zu meistern. Ich bedanke mich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die stets hervorragende fachliche Betreuung und das gute persönliche Verhältnis.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Diebels bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats, für die sehr gute Zusammenarbeit und für die großzügige Bereitstellung von Ressourcen während der experimentellen Phase des gemeinschaftlich bearbeiteten Forschungsprojektes.

Den Arbeitskolleginnen und Kollegen beider Lehrstühle danke ich für die fruchtbare und freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen schönen Augenblicke in Saarbrücken. Besonderer Dank gilt meinen engsten Kollegen Dr.-Ing. Michael Johlitz und Dr.-Ing. Andreas Meiser, mit welchen die tägliche Jagd auf die Interphase und die gemeinsame Arbeit im Labor und an den Messgeräten immer besonders viel Spaß machte.

Des Weiteren danke ich den "Altmeistern" der ASPG Dr.-Ing. Clemens Bockenheimer, Dr.-Ing. Carsten Wehlack, Dr.-Ing. Davis Fata und Dr.-Ing. Holger Neurohr, von welchen ich in meiner Anfangszeit am LAIP vieles über Klebstoffe und Probenpräparation lernen konnte.

Großer Dank gilt auch den studentischen Mitarbeitern und Diplomanden, die mich bei der experimentellen Arbeit unterstützt haben. Diese sind im Abschnitt „Vom Autor betreute Arbeiten“ nochmals ausführlich erwähnt.

---

---

Hr. Peter Kohl vom LAIP danke ich für seine äußerst pfiffigen und kreativen Ideen, nicht nur bei technischen Problemen.

Fr. Beate Epstein danke ich für die administrative Unterstützung.

Ich bedanke mich auch bei Dr.-Ing. Gerd Kalinka und den beteiligten Mitarbeitern von der BAM für die tatkräftige Unterstützung und die Bereitstellung des dortigen Nano-Indenters.

Mein persönlicher Dank gilt meiner Familie, besonders meiner Frau und den Kindern für das Verständnis und die Geduld während der Zeit, in der sie auf mich oft verzichten mussten.

Erlangen, Juli 2011

Jan Batal

---

---

## Kurzfassung

Vernetzende Klebstoffe können am Kontakt zu ihren Fügepartnern Randschichten/Interphasen bilden, deren Eigenschaften vom Substrat des Fügepartners derart beeinflusst werden, dass sie nicht mehr dem Bulk des Klebstoffes entsprechen. Dies hat zur Folge, dass je nach Art und Ausbreitung dieser Randzone die Klebschichtdicke Einfluss auf das makroskopische Verhalten der Klebung nimmt. In mechanischer Hinsicht können Effekte entstehen wie "dünner ist steifer" oder "dünner ist weicher". Diese verhindern die einfache Berechenbarkeit von Klebungen unterschiedlicher Schichtdicke, weil man nicht mehr von den Bulkeigenschaften ausgehen kann. Ein solcher Maßstabeffekt der Form "dünner ist weicher" wird experimentell mit Scherversuchen an Polyurethan-Aluminium-Klebungen unterschiedlicher Schichtdicke untersucht, nachdem das Polyurethansystem selbst in seinen Bulkeigenschaften charakterisiert wurde. Die Messdaten dienen dem Test eines neuen, erweiterten kontinuumsmechanischen Modells, welches im Sinne einer Mischungsregel zwischen der Interphase und dem Bulk interpoliert.

Flankierend werden ähnliche und andere Modellklebungen mit verschiedenen Polymeren auf unterschiedlichen Substraten mit DSC und Nanoindentation auf Randschichteffekte untersucht.

---

---

## Abstract

In contact to the substrates of mating parts reactive adhesives can develop interphases. Influenced by the substrate these interphases show altered properties and deviate from the polymer bulk far from the surface. Depending on the kind and the size of this volume the bondline thickness may influence the macroscopic characteristics of the joint. Mechanically it is possible to find effects like “thinner is less stiff” or “thinner is stiffer”. Such size-effects foil simple calculus of joints with varying bondline thickness, because bulk characteristics can no longer be attributed to thin bonds. Such a size-effect of the kind “thinner is less stiff” was examined by extensive shear-testing of anodized aluminum joints bonded with polyurethane in varying thicknesses. Together with measured bulk-properties the obtained data is used to test a newly developed model of continuum mechanics, which is able to account for such size effects by interpolating between the interphase and the bulk.

Additionally similar and other bonds with different polymers and different substrates are examined for interphase effects by DSC and Nanoindentation.

---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>4</b>
1.1.1	Interphasen, abberante Randschichten	4
1.1.2	Modelle	8
<b>1.2</b>	<b>VORGEHENSWEISE</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>POLYMERE UND PROBENPRÄPARATION</b>	<b>13</b>
2.1.1	Polyurethan	13
2.1.1.1	Historisches und Verwendung	13
2.1.1.2	Chemie der Polyurethane	17
2.1.1.3	Polyisocyanat-Chemie	17
2.1.1.4	Struktur von Polyurethanen	22
2.1.2	Komponenten des Polyurethan-Modell-Klebstoffs	24
2.1.2.1	Diisocyanat - DESMODUR <sup>®</sup> CD von BAYER AG (MDI)	24
2.1.2.2	Polyole	26
2.1.2.3	DESMOPHEN <sup>®</sup> 2060 BD (Diol) und 1380 BT (Triol)	27
2.1.3	Epoxide	29
2.1.3.1	Grundreaktionen	29
2.1.3.2	Komponenten der Epoxid-Modellklebstoffe	30
<b>2.2</b>	<b>PRÄPARATION DER REAKTIONSANSÄTZE</b>	<b>32</b>
2.2.1	Präparation des Polyurethan-Reaktionsansatzes	32
2.2.2	Präparation eines Epoxid-Reaktionsansatzes	34
<b>2.3</b>	<b>PROBENPRÄPARATION</b>	<b>36</b>
2.3.1	Probenpräparation - Polyurethan	36
2.3.1.1	Randbedingungen der Probenpräparation	37
2.3.1.2	Einfluss des Silikons	38
2.3.1.3	Einfluss feuchter Luft	40
2.3.1.4	Probentemperatur	46
2.3.2	Probenpräparation – Epoxide	47

---

2.3.3	Präparation von Zugproben (Polyurethan).....	48
2.3.4	Präparation von Scherproben (Polyurethan).....	50
2.3.4.1	Scherproben Variante 1 .....	53
2.3.4.2	Scherproben Variante 2.....	54
2.3.5	Oberflächenvorbehandlung.....	58
2.3.5.1	Beizen.....	58
2.3.5.2	Anodisation .....	61
2.3.6	Präparation von Polymer-Metall-Querschnittsproben für Nanoindentation .....	68
2.3.6.1	NI-Proben Polyurethan .....	68
2.3.6.2	NI-Proben DGEBA:DETA .....	72
2.3.7	Präparation dünner DSC-Proben .....	74
<b>2.4</b>	<b>MESSGERÄTE .....</b>	<b>78</b>
2.4.1	Zugmaschinen .....	78
2.4.1.1	Zugmaschine GALLUS.....	78
2.4.1.2	Zugmaschine SCORPION.....	81
2.4.2	Schergeräte .....	82
2.4.2.1	Rahmenschergerät GIESA RS5 simple shear .....	82
2.4.2.2	Rahmenschergerät GIESA RS5 mit High-Rate-Kit (HRK) .....	85
2.4.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC) - TA (T-Zero) .....	87
2.4.4	Nanoindentation.....	90
2.4.4.1	Theoretische Grundlagen - Nano-Indentation .....	92
2.4.4.2	TI 900 TriboIndenter™ .....	102
<b>3</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....</b>	<b>105</b>
<b>3.1</b>	<b>KLASSISCHE MECHANIK - RHEOLOGISCHES MODELL .....</b>	<b>105</b>
3.1.1	Feder -Element .....	106
3.1.2	Dämpfer-Element .....	107
3.1.3	Maxwell-Element.....	108
3.1.4	Generalisiertes Maxwell-Modell .....	111
3.1.5	Zener <sub>M</sub> -Modell.....	112
<b>3.2</b>	<b>KONTINUUMSMECHANIK .....</b>	<b>116</b>
3.2.1	Kinematik.....	116
3.2.2	Bilanzgleichungen .....	123

---

3.2.3	Konstitutivgleichungen .....	125
<b>3.3</b>	<b>ERWEITERTES KONTINUUMSMECHANISCHES MODELL .....</b>	<b>129</b>
3.3.1	Aufgabenstellung .....	130
3.3.2	Einführung des Strukturparameters.....	131
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTE .....</b>	<b>139</b>
<b>4.1</b>	<b>ZUGVERSUCHE.....</b>	<b>139</b>
4.1.1	Kontinuumsmechanische Beschreibung .....	139
4.1.2	Mooney-Rivlin-Gleichung als Materialgesetz .....	142
4.1.3	Messgrößen.....	144
4.1.4	Unsicherheiten der Messgrößen und Fehlerfortpflanzung .....	149
4.1.5	Zugversuche an Polyurethan im Bulk .....	152
4.1.5.1	Vorkonditionierung .....	152
4.1.5.2	Relaxation.....	155
4.1.5.3	Grundelastizität .....	156
<b>4.2</b>	<b>SCHERVERSUCHE .....</b>	<b>158</b>
4.2.1	Kontinuumsmechanische Beschreibung .....	158
4.2.2	Mooney-Rivlin-Gleichung als Materialgesetz .....	160
4.2.3	Messgrößen.....	161
4.2.4	Unsicherheiten der Messgrößen und Fehlerfortpflanzung .....	162
4.2.5	Versuchsvorbereitung und Durchführung .....	164
4.2.5.1	Vorkonditionierung .....	165
4.2.5.2	Scherversuche – Variante 2 (AlMg3   PU 80:20   AlMg3) .....	166
4.2.5.3	Scherversuche – Variante 1 (AlMg3(Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> )   PU 80:20   (Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> )AlMg3)...	172
4.2.5.4	Scherversuche – Variante 2 (AlMg3(Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> )   PU 80:20   (Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub> )AlMg3)...	175
<b>4.3</b>	<b>DSC .....</b>	<b>187</b>
4.3.1	Polyurethan .....	188
4.3.2	Epoxide .....	193
4.3.2.1	DGEBA:DETA, 100:12 (stöchiometrisch), 25 µm.....	194
4.3.2.2	DGEBA:DETA, 100:14, 100 µm.....	197
4.3.2.3	DGEBA:IPDA, 100:24,65 (stöchiometrisch), 25 µm.....	199
<b>4.4</b>	<b>NANOINDENTATION .....</b>	<b>204</b>
4.4.1	Polyurethan .....	204

---

---

4.4.1.1	PU Bulk.....	209
4.4.1.2	PU 80:20 auf metallischen Substraten.....	209
4.4.2	Epoxid .....	212
4.4.2.1	DGEBA:DETA, 100:14, Bulk .....	214
4.4.2.2	DGEBA:DETA, 100:14, Kupfer (PVD).....	215
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>219</b>
5.1	DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER ERZIELTEN ERGEBNISSE	219
5.2	AUSBLICK .....	222
	<b>VOM AUTOR BETREUTE ARBEITEN.....</b>	<b>224</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>225</b>
	<b>ANHANG .....</b>	<b>238</b>

# 1 Einleitung

In rund 3,5 Mrd. Jahren hat die Natur auf der Erde eine Vielfalt an verschiedenen Verbindungsmöglichkeiten hervorgebracht. Darunter dürfte das Kleben wohl die am weitesten verbreitete Füge-technik sein. Wie in vielen anderen Bereichen hat auch hier die Natur die Vorteile einer Technik „erkannt“. Zwar sind ihr andere Methoden, wie Schraub- oder Nietverbindungen, die wir aus der Technik kennen, bei genauerem Hinsehen und großzügiger Auslegung derer Definition nicht unbekannt, bilden aber dennoch eher die Ausnahmen unter den natürlichen Füge-techniken.

Auch der Mensch, selbst eine noch relativ junge Erfindung der Natur, übt sich seit einigen tausend Jahren in dieser Disziplin. In den Anfängen sicher meist von Zufällen, Empirie und vielen Misserfolgen geprägt, entdeckt der Mensch nun mit voranschreitendem Verständnis der immer zahlreicher werdenden Klebstoffe und der meist entscheidenden Regeln der Oberflächenvorbereitung der zu fügenden Partner, dass genau diese Technik eine der wohl vielversprechendsten ist, um den anspruchsvollen Anforderungen an zukünftige Fügeaufgaben gerecht zu werden. So kann z. B. eine Klebung sowohl thermisch als auch elektrisch isolierend, oder aber auch leitend sein, sie kann gezielt dämpfende Eigenschaften besitzen oder Kräfte sehr direkt übertragen, sie kann Jahrzehnte überdauern oder auch in wenigen Tagen biologisch abbaubar sein - um nur einige Beispiele zu nennen - die Vielseitigkeit dieser Technik scheint endlos. In vielen Bereichen sind die Vorteile des Klebens evident. Während beim Verschweißen von Metallen durch den Hitzeeinfluss Beeinträchtigungen in Form von Gefügeveränderungen auftreten, fügt das Kleben die Substrate thermisch schonend und überträgt, im Gegensatz zu Nieten und Schrauben, die Kräfte gleichförmig mit geringen Spannungskonzentrationen.

Darum ist es nicht verwunderlich, dass gerade die modernen Konstruktionen der Neuzeit, häufig Kombinationen unterschiedlichster Werkstoffe, wie Metall, Glas, Kunststoff oder Keramik, geradezu erst durch das Kleben möglich wurden.

Die moderne Klebetechnik hat es weit gebracht. Überall, selbst in den sicherheitsrelevanten Bereichen wird bereits erfolgreich geklebt, und es gibt keine Sparte im Bereich des Fahrzeugbaus, ob nun Automobil-, Schiff-, Flugzeug- oder Schienenfahrzeugbau, in dem die Klebetechnik nicht eingesetzt wird.

Dennoch scheinen in manchen Bereichen immer noch einige Wermutstropfen die weitere Verdrängung anderer Fügeverfahren zu verlangsamen. Ein häufig anzutreffender Grund hierfür ist die manchmal schwere Berechenbarkeit von Klebungen und das damit verbundene Misstrauen des Ingenieurs, weshalb dem Kleben häufig noch nicht die alleinige Verantwortung für die Integrität einer Struktur übertragen wird.

Das Fehlen umfassender Berechnungsgrundlagen, bereitet dem Ingenieur in der Regel Kopfzerbrechen, da er Selbigen bei Versagen seiner Konstruktion meist dafür hinhalten muss. Es ist dieser Zusammenhang, der im Volksmund (des Klebetechnikers) den immer noch häufig benutzten Begriff des „Angstniets“ entstehen ließ, was so viel bedeutet, wie „Kleben ja gerne, aber vorsichtshalber erst mal nur da, wo sowieso genietet wird.“

Das Ziel, den Einsatz der Klebetechnik weiter zu verbreiten und strukturelles Kleben voranzubringen, kann nur erreicht werden, wenn die sichere Berechenbarkeit gegeben ist.

Was macht aber nun die Berechnung einer Klebung im Einzelfall so schwierig?

Es ist eine allgemein anerkannte Weisheit unter Klebetechnikern, dass nicht ohne weiteres erwartet werden kann, dass sich Klebungen unterschiedlicher Dicke gleich verhalten. Potentiellen Maßstabeffekten wurde man bisher ganz pragmatisch gerecht, indem man jede Klebung mit einer anderen Schichtdicke als neu zu betrachtende Einheit sah, welche einzeln für sich mechanisch charakterisiert werden musste. Dies betrifft sowohl das Deformations-, als auch das Bruchverhalten der Klebung [1] und hebt damit den experimentellen Aufwand beträchtlich an. Das mit dieser Empirie verbundene „Time-to-Market“-Dilemma schmälert die Attraktivität der Klebung innerhalb der zur Wahl stehenden Fügeverfahren.

## 1.1 Stand der Forschung

### 1.1.1 Interphasen, abberante Randschichten

Ein mittlerweile verbreiteter Ansatz zur Erklärung genannter Maßstabseffekte liegt in der Betrachtung von Interphasen. Darunter versteht man, dass ein dem Substrat naher Volumenbereich des eingesetzten Polymers vom Substrat selbst in irgendeiner Form in seinen Eigenschaften beeinflusst wird und sich vom Bulk<sup>1</sup> unterscheidet. Auf diese Weise entstehen Gradienten der Eigenschaften innerhalb einer Randschicht als Funktion des Abstandes vom Substrat, welche erst mit ausreichend großem Abstand abklingt, d. h. sich in ihren Eigenschaften denen des Bulks nähert. Dies bedeutet für Klebungen unterschiedlicher Schichtdicke (siehe Abb. 1), dass eine in Relation zur Ausprägung der Interphase ausreichend dicke Klebung in ihren Eigenschaften denen des Bulks gleicht. Eine dünnere Klebung hingegen wird dann in ihrem Verhalten stark von den Eigenschaften der Interphase dominiert sein, da deren relativer Volumenanteil mit sinkender Schichtdicke steigt.

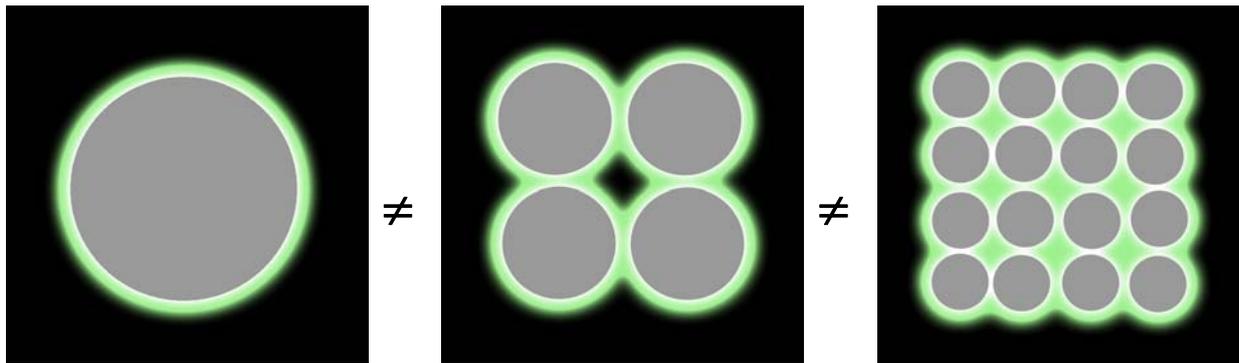


**Abb. 1:** Zunahme des relativen Volumenanteils einer Interphase im Falle einer Klebung bei sinkender Klebschichtdicke (Fügepartner = grau, Bulk = schwarz, Interphase: grün).

---

<sup>1</sup> Bulk = engl. für die Masse/der Hauptteil. Bulk-Eigenschaften bedeutet in diesem Falle, dass die Eigenschaften des unbeeinflussten Materials betrachtet werden. Einflüsse sind z. B. Wechselwirkungen mit anderen Materialien.

Betrachtet man gefüllte Polymere, so gilt dies ebenso. Hierbei bilden sich Randschichten um die eingebrachten Füllstoffe (siehe Abb. 2). Der Volumenanteil der so entstandenen Interphasen ist dann eine Funktion der Füllermenge und vor allem der relativen Fülleroberfläche, welche besonders in nano-gefüllten Polymeren die entscheidende Rolle spielt.



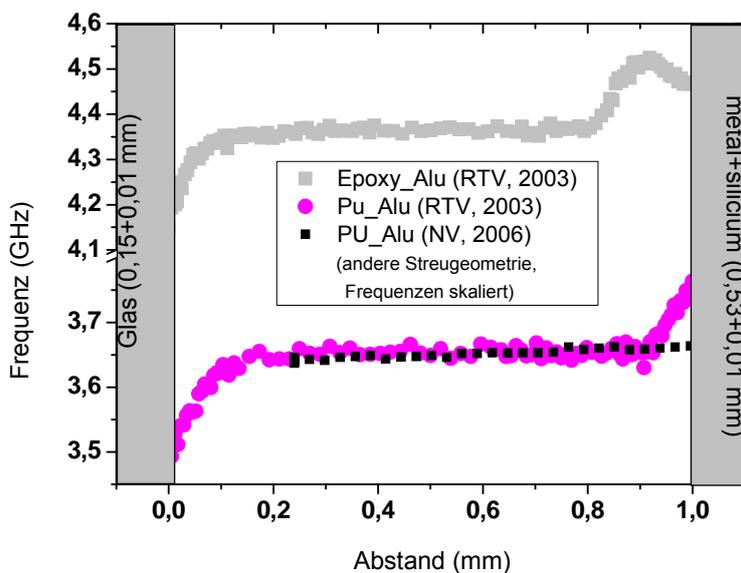
**Abb. 2:** Zunahme des relativen Volumenanteils einer Interphase in einem gefüllten Polymer, bei konstantem Füllervolumen und steigender Fülleroberfläche (Füller = grau, Bulk = schwarz, Interphase = grün).

In den vergangenen Jahren konnte die Existenz von Interphasen in dünnen Polymerschichten auf metallischen Substraten wiederholt nachgewiesen werden. Hervorzuheben sind hierbei die Arbeiten von W. Possart [2...18] und A. Roche [7,19...31] und Mitarbeitern, in welchen mit modernen Methoden der  $\mu$ ATR und DSC an Querschnitten und Modellklebungen in Form dünner Schichten Interphasen in vernetzenden Polymeren untersucht wurden. Die Forschungsergebnisse zeigen, dass Polymere an den Grenzen zu Substraten Randschichten in Form chemischer [6,14,17,32...34] und kalorimetrischer [35,36] Abweichungen bilden, welche die verschiedenen Eigenschaften der Klebung (Polymerschicht plus Substrat) deutlich beeinflussen können.

So konnten sogar in einem vormals als homogen betrachteten Epoxidsystem deutliche, substratspezifische Inhomogenitäten im Grenzbereich zu den verwendeten Substraten (Al, Cu, Mg, Au) festgestellt werden [9,14,15,37].

Der für die technische Auslegung von Klebungen wichtigste Aspekt ist hierbei der Einfluss einer Interphase auf das mechanische Verhalten einer Klebung. Dieser wurde bereits makroskopisch anhand eines Drei-Punkt-Biegeversuches nachgewiesen [38] und ist auch Kern der vorliegenden Arbeit.

Auf mikroskopischer Skala hingegen ist die von Krüger und Possart [3,4,9,12] erstmals auf Modellklebungen angewandte Mikro-Brillouin-Spektroskopie ( $\mu$ -BS) zu nennen, welche die Erfassung mechanischer Eigenschaften an Modellklebungen **in-situ** durch die Messung von Schallgeschwindigkeiten ermöglicht. Die gemessene Schallgeschwindigkeit aus der  $\mu$ -BS kann in einen Elastizitätsmodul umgerechnet werden.



**Abb. 3:** Hyperschallfrequenzen in Epoxid- und Polyurethan-Modellklebungen zwischen Aluminium (PVD) und Glas, aufgetragen über dem Abstand von der Glasoberfläche. Nach [13].

Je nach Materialkomposition der Systeme Epoxid- sowie Polyurethan auf Metall<sup>2</sup> und Glas konnten unterschiedlich stark ausgeprägte mechanische Interphasen mit bis zu 200  $\mu$ m Dicke (siehe Abb. 3) nachgewiesen werden. Diese zeigten sich in Relation zum Bulk sowohl steifer (auf Al<sub>PVD</sub>), als auch nachgiebiger (auf Glas). Diese Interphasen werden hauptsächlich auf die inneren mechanischen Spannungen zurückgeführt, die während der Vernetzung durch Schrumpfung in der adhäsiv gebundenen Schicht entstehen.

<sup>2</sup> mittels PVD metallisierte Siliziumwafer, siehe hierzu Abschn. 2.3.6.2

Interphasen können offenbar in vernetzenden Systemen besonders ausgeprägt sein. Die genauen Ursachen der Interphasenbildung in bisher untersuchten Systemen sind zwar auf molekularer Ebene nach wie vor nicht vollständig geklärt, aber aufgrund der materialspezifisch unterschiedlichen Ergebnisse muss von einem direkten Einfluss des jeweiligen Substrates, d. h. dessen Oberflächenbeschaffenheit, auf den Vernetzungsprozess ausgegangen werden.

Die Autoren diskutierten als mögliche Erklärung für dieses Phänomen die Bildung von organometallischen Komplexen, welche in einem Abstand von bis zu 1 µm von der metallischen Oberfläche nachweisbar sind und dort Einfluss auf Vernetzung und Alterung des Polymers nehmen [39]. Untersuchungen an mit Kupfer modifiziertem Härter erzeugtem Epoxid zeigen eine dem unmodifizierten Bulk gegenüber verringerte Glasübergangstemperatur [40,41].

Bezüglich der Reichweite abberanter Randschichten von der Oberfläche in die Klebung hinein zeigt die Literatur eine große Bandbreite, welche von wenigen Nanometern bis einigen  $10^2$  µm reicht. Einige der Resultate mit besonders ausgeprägten Interphasen in Epoxiden [7,29,30,42] sind in erster Linie auf Feuchtigkeit während der Präparation, bzw. nicht ausreichend trockene Substrate zurückzuführen, wie nachfolgende Untersuchungen an trocken präparierten Proben identischer Systeme [39,43] zeigten (siehe hierzu auch Abschn. 4.3.2 dieser Arbeit). Die Relevanz der Ergebnisse für die praktische Anwendung wird hiervon allerdings nicht geschmälert. Viele der kommerziell verfügbaren und vielfältig eingesetzten Systeme werden unter normalen Bedingungen, also auch unter normaler Luftfeuchtigkeit, angewendet.

Darüber hinaus gibt es, wie die vorliegende Arbeit zeigt, dennoch Systeme, welche, selbst unter trockenen Laborbedingungen präpariert, beachtliche Interphasen ausbilden, obgleich auch an deren Bildung wiederum andere als die eingangs erwähnten Mechanismen beteiligt sein mögen.

Die Vielfalt in Frage kommender Mechanismen ist ohnehin nicht abschließend zu bestimmen, da sie mit den nahezu unendlichen Kombinationsmöglichkeiten von Substraten, Klebstoffen und Präparationsbedingungen einhergeht.

Da auch mehrere Mechanismen gleichzeitig auftreten können, erzeugt letztlich erst die Summe aller im System aus Substrat, Klebstoff und Präparationsbedingen wirksamen Mechanismen die tatsächlichen Profile der Eigenschaften einer realen Klebung, aufgetragen über den Abstand zum Substrat.

Aus diesen Gründen ist für die technische Verwendbarkeit solcher Materialverbunde insbesondere im Hochleistungseinsatz, wie im Automobil- und Flugzeugbau, zu prüfen, inwieweit die mechanischen Eigenschaften der Klebungen durch die Randschicht zwischen Polymer und Substrat, der Interphase, in Form eines Maßstabeffektes beeinflusst werden.

In den einschlägigen Arbeiten zur rechnerischen Auslegung von Klebungen [44...53] wird die Bildung der Interphasen mit ihrer bedeutenden Auswirkung auf das makroskopische Verhalten des Materialverbundes nicht berücksichtigt. Sie zielen meist auf eine möglichst einfache Modellierung von Klebverbindungen für Zwecke der technischen Anwendung ab. Dabei werden makroskopische, homogenisierte Materialmodelle für das Bulkverhalten des Klebstoffpolymers verwendet und für die gesamte Klebfuge genutzt, obwohl diese den komplexen Einfluss einer Interphase auf das Deformationsverhalten der gesamten Klebung nicht erfassen können.

### **1.1.2 Modelle**

Auf Ebene der klassischen kontinuumsmechanischen Beschreibung gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der thermomechanischen Modellierung gummielastischer Materialien beschäftigen.

In diesem Zusammenhang sind z. B. neben den Pionierarbeiten von Tobolsky [54] und Ferry [55] die kontinuumsmechanischen Arbeiten von Keck [56], Miehe & Keck [57], Reese , Reese & Govindjee [58,59], Reese & Wriggers [60,61], Lion [62...66] und Sedlan [67] zu nennen. In diesen Arbeiten werden die elastischen, viskosen und plastischen Eigenschaften von Elastomeren und Thermoplasten mittels makroskopischer Kontinuumsmodelle beschrieben.

Die Materialparameter der entwickelten Modelle werden durch Optimierungsverfahren unter Bezug auf experimentelle Daten bestimmt. Dabei kommen unterschiedliche Verfahren der Parameteridentifikation bzw. der Optimierung zur Anwendung, vgl. z. B. die Arbeiten von Mahnken [52], Scheday [68], Rechenberg [69] und Schwefel [70].

Neben den erwähnten makroskopischen Kontinuumsmodellen existieren zur Beschreibung der Eigenschaften polymerer Werkstoffe auch mikromechanische Zugänge auf der Basis von Ansätzen aus der statistischen Mechanik. In diesen Modellen werden Aussagen über das mittlere Verhalten von Molekülketten im Werkstoff getroffen. Als Beispiele hierzu seien die Arbeiten von Reese & Wriggers [60,61] und Lulei [71] genannt. In den umfangreichen Review-Artikeln von Boyce & Arruda [72] und Marckmann & Verron [73] werden die verschiedenen, teils statistisch basierten Modelle verglichen und ihre Tauglichkeit durch Vergleich mit den von Treloar [74...77] publizierten experimentellen Daten bewertet.

Da aber die ausschlaggebenden Effekte, welche auf mikroskopischer Skala im Polymer und insbesondere in den von Substraten beeinflussten Randschichten selbst ablaufen, kaum ausreichend bekannt sind, ist die Möglichkeit einer umfassenden Modellierung dieser Effekte auf der Skala der Mikrostruktur immer noch ausgeschlossen.

Neben den allgemeinen Überlegungen zu den Eigenschaften gummiartiger Materialien lassen sich speziell in der experimentell unterstützten Untersuchung von Klebverbindungen zwei unterschiedliche Zugänge ausmachen:

Auf der einen Seite sind Methoden zu nennen, welche sich in erster Linie mit dem Versagen der Klebung beschäftigen. Hier geht es primär um die Anwendung von Konzepten der Bruchmechanik im statischen oder dynamischen Fall. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen handelt es sich dabei meist um Zug-Scher-, Reiß- oder Schältests [1,78,79]. Die Kennwerte aus diesen Versuchen besitzen pauschale Aussagekraft über maximale Belastbarkeit des jeweils getesteten Klebverbundes unter den gewählten Testbedingungen. Ein offenes Kernproblem ergibt sich hier auch mit der Erfassung und Bewertung des Versagensortes in der Klebung. Zur Erstellung von Materialgesetzen sind diese Kennwerte daher eher ungeeignet und bieten dem Ingenieur nur wenige Inhaltspunkte bei der rechnerischen Dimensionierung einer zu entwerfenden Klebung.

Auf der anderen Seite existieren erste Ansätze zur kontinuumsmechanischen Beschreibung von Klebstoffen [47], welche auf der Basis von Zug-, Scher- und Torsionsexperimenten ermittelt worden sind. Diese meist elasto-plastischen Materialmodelle [80] sind ebenso nur für die jeweils getesteten Systeme, bestehend aus einem bestimmten Polymer und einem bestimmten Substrat, gültig und berücksichtigen keinerlei Mikrostruktur. Gerade die Mikrostruktur ist es aber, welche dem Werkstoffverbund seine besonderen Eigenschaften verleiht, wie es moderne Komposite und nanogefüllte Kunststoffe [81...89] eindrucksvoll beweisen.

Um also hinreichend allgemeine Materialgesetze zu formulieren, ist es dringend erforderlich, in einer makroskopisch-phänomenologischen Formulierung auch die Einflüsse der Mikrostruktur zu berücksichtigen.

Die Auswirkung der vorhandenen Mikrostruktur auf das Gesamtverhalten kann man zunächst über abstrakte Parameter erfassen. Entsprechende Möglichkeiten, Kontinuumstheorien um mikrostrukturelle Informationen zu erweitern, ergeben sich z. B. auf der Basis der theoretischen Überlegungen von Goodman & Cowin [90], Capriz [91] und Svendsen [92]. In diesen Arbeiten wird ein allgemeiner Strukturparameter mit einer zusätzlichen Bilanzgleichung eingeführt. Der Einfluss des Strukturparameters kann über die Vorgabe von Randbedingungen gesteuert werden.

Der entsprechende Zugang unterscheidet sich auf diese Weise deutlich von theoretischen Ansätzen, die eine Mikrostruktur mit internen Variablen beschreiben und dementsprechend nicht direkt beeinflusst werden können.

Alternativen, der Mikrostruktur des Systems Rechnung zu tragen, sind die so genannten kinematisch erweiterten Kontinua, wie das Cosserat-Kontinuum [93] oder die Kontinua im Sinne Eringens (mikropolares oder mikromorphes Kontinuum) [94]. Auch hier ist eine Beeinflussung über die Ränder möglich, jedoch gestatten physikalisch interpretierbare Randbedingungen für die zusätzlichen kinematischen Freiheitsgrade nur Lösungen, die gegenüber dem Standardkontinuum steifer sind.

Der in der Realität bereits beobachtete Effekt, dass die Interphasen je nach Substrat nachgiebiger oder steifer als das Bulkmaterial sein können [4], kann auf der Basis einer solchen Kontinuumsformulierung nicht erfasst werden. An dieser Stelle setzt nun das am LTM<sup>3</sup> der Universität des Saarlandes entwickelte Modell [10,16,18,95] an (siehe hierzu Abschn. 3.3), welches in der Lage ist, Übergänge von einer Randschicht in den Bulk thermodynamisch konsistent zu beschreiben. Das Modell vermag, sowohl nachgiebige als auch steife Randschichten abzubilden.

Auf das Modell soll im Kapitel Modellierung kurz eingegangen werden. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf die Dissertation von M. Johlitz [96] verwiesen, in welcher das Modell detailliert eingeführt, thermomechanisch konsistent formuliert und numerisch umgesetzt wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, aus Polymer-Substrat-Kombinationen, welche bereits in Vorversuchen oder in der Literatur [13] mit der Bildung von Randschichten in Verbindung gebracht wurden, ein System zu wählen, um dieses in seinen mechanischen Eigenschaften sowohl im Bulk als auch in Klebungen zu charakterisieren und so dem neu entwickelten Modell reale Daten zur Verfügung zu stellen, an welchen es eingehend getestet werden kann.

---

<sup>3</sup> Lehrstuhl Technische Mechanik

## 1.2 Vorgehensweise

Ein in Vorversuchen und der Literatur [13] bereits mit der Bildung von Randschichten in Verbindung stehendes System ist ein mit metallischen Oberflächen in Kontakt vernetztes, kommerziell verfügbares Polyurethan-System, welches am LAIP<sup>4</sup> bereits vorher in anderen Arbeiten eingehend charakterisiert wurde. Hier ist die Dissertation von C. Wehlack [97] zu nennen, welche die chemischen und reaktionskinetischen Aspekte dieses polymeren Klebstoffes ausführlich beleuchtet und die möglichen Einflüsse metallischer Substrate auf die Vernetzung diskutiert.

Die mechanischen Eigenschaften des Bulks und dünnschichtiger Klebungen sollen in der vorliegenden Arbeit in Versuchen eingehend studiert werden. Hierzu werden Zugversuche an Schulterproben und Scherversuche an Klebungen mit steigenden Dehnraten isotherm durchgeführt, um den elastischen Modul, bzw. den Schermodul und die Relaxationszeiten für unterschiedliche Klebschichtdicken zu bestimmen.

Flankierend sollen an ähnlichen Modellklebungen, auch mit anderen Klebstoffen aus dem Bereich der **Epoxide**, in Form dünner Schichten und Schnitte zusätzliche kalorimetrische und mikromechanische Tests durchgeführt werden, um weitere Ansatzpunkte zur Charakterisierung der Interphase zu erlangen.

---

<sup>4</sup> Lehrstuhl Adhäsion und Interphasen in Polymeren an der Universität des Saarlandes

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Polymere und Probenpräparation

#### 2.1.1 Polyurethan

Bei dem im Hauptteil dieser Arbeit verwendeten Polymer handelt es sich um ein Polyurethan<sup>5</sup>. Aus diesem Grund sollen im folgenden Abschnitt Polyurethane im Allgemeinen und das verwendete Polyurethan im Besonderen genauer betrachtet werden.

Bei der Auswahl des Polyurethans als Modellklebstoff war nicht zuletzt die Frage nach **technischer Relevanz** ausschlaggebend. So sollen die weite Verbreitung des Klebstoffes und dessen breites Anwendungsspektrum, insbesondere in technischen Klebungen des Fahrzeugbaus, die möglichen Konsequenzen eines durch Interphasen oder andere Phänomene erzeugten Maßstabeffektes unterstreichen.

##### 2.1.1.1 Historisches und Verwendung

Mit der Beschreibung der Umsetzung von Polyisocyanaten mit Polyolen (Gl. (3), s.u.) gab Otto Bayer in Form seiner Patentschrift im Jahre 1937 den Startschuss zur Entstehung eines neuen Zweiges der chemischen Industrie, der sich seitdem über stetiges Wachstum freut und durch die Vielseitigkeit der Polyurethane immer wieder frischen Wind durch neue Anwendungsmöglichkeiten erfährt.

Die Erscheinungsformen der Polyurethane (siehe Abb. 4), welche sich von weich bis hart, plastisch, viskoelastisch, duromer, kompakt oder geschäumt erstrecken, öffnen

---

<sup>5</sup> häufig auch kurz PU oder PUR genannt

dieser Kunststoffklasse Anwendungen auf breitester Ebene. So findet man Polyurethane in allen Bereichen des täglichen Lebens: Polstermaterialien, Integralschaumstoffe, Dämmschaumstoffe, Elastomerwerkstoffe, Lacke, Beschichtungen, elastische Fasern, Dichtmassen und Klebstoffe. Dieser Umstand brachte den Polyurethanen den Beinamen *tailor-made-plastics*, also sinngemäß maßgeschneiderte Kunststoffe, ein.

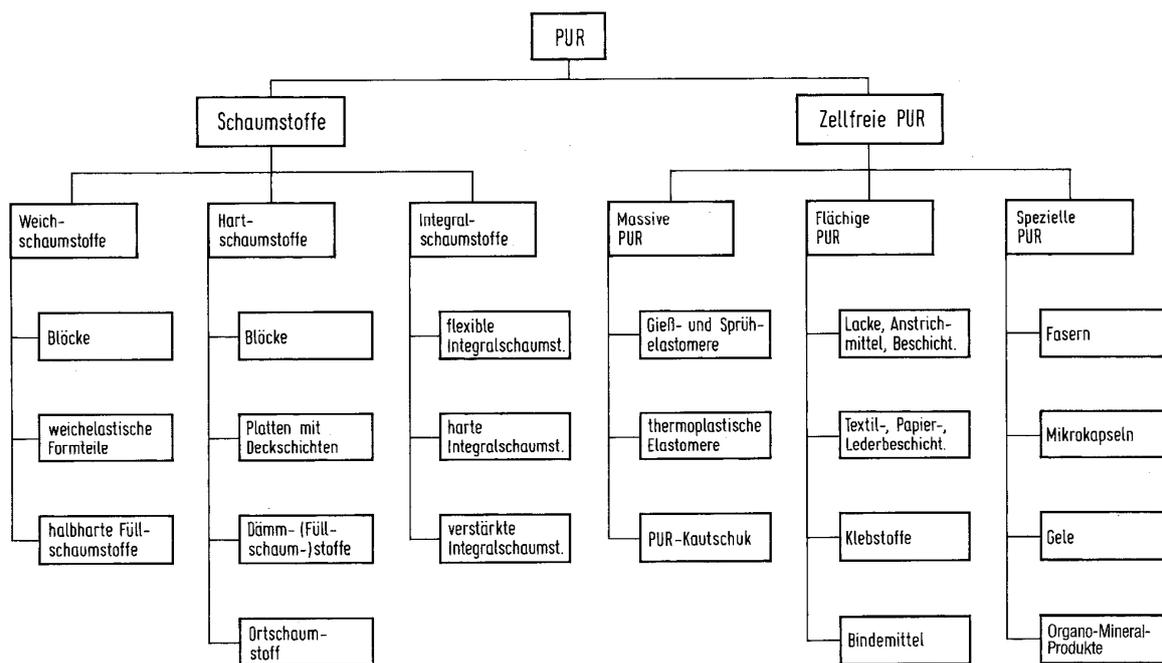
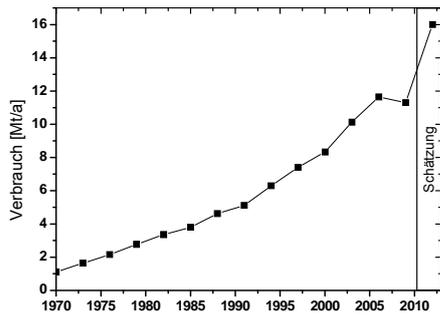
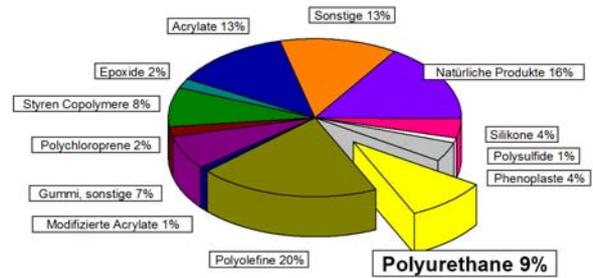


Abb. 4: Grafik Zustandsformen der Polyurethane, aus [98].

Die Verbrauchszahlen der Polyurethane (siehe Abb. 5) illustrieren die steigende Beliebtheit der Polyurethane in den letzten Jahrzehnten. Bis zum Jahr 2007 ist der weltweite Verbrauch auf rund 12 Millionen Tonnen Polyurethan angestiegen. Von einem kleinen Einbruch, welcher auf die Wirtschaftskrise in 2009 zurückzuführen ist, abgesehen stieg er bis Ende 2010 auf ca. 14 bis 15 Millionen Tonnen. Die jährliche Zuwachsrate beträgt derzeit ca. 5% [99], bei steigender Tendenz (siehe Abb. 5).



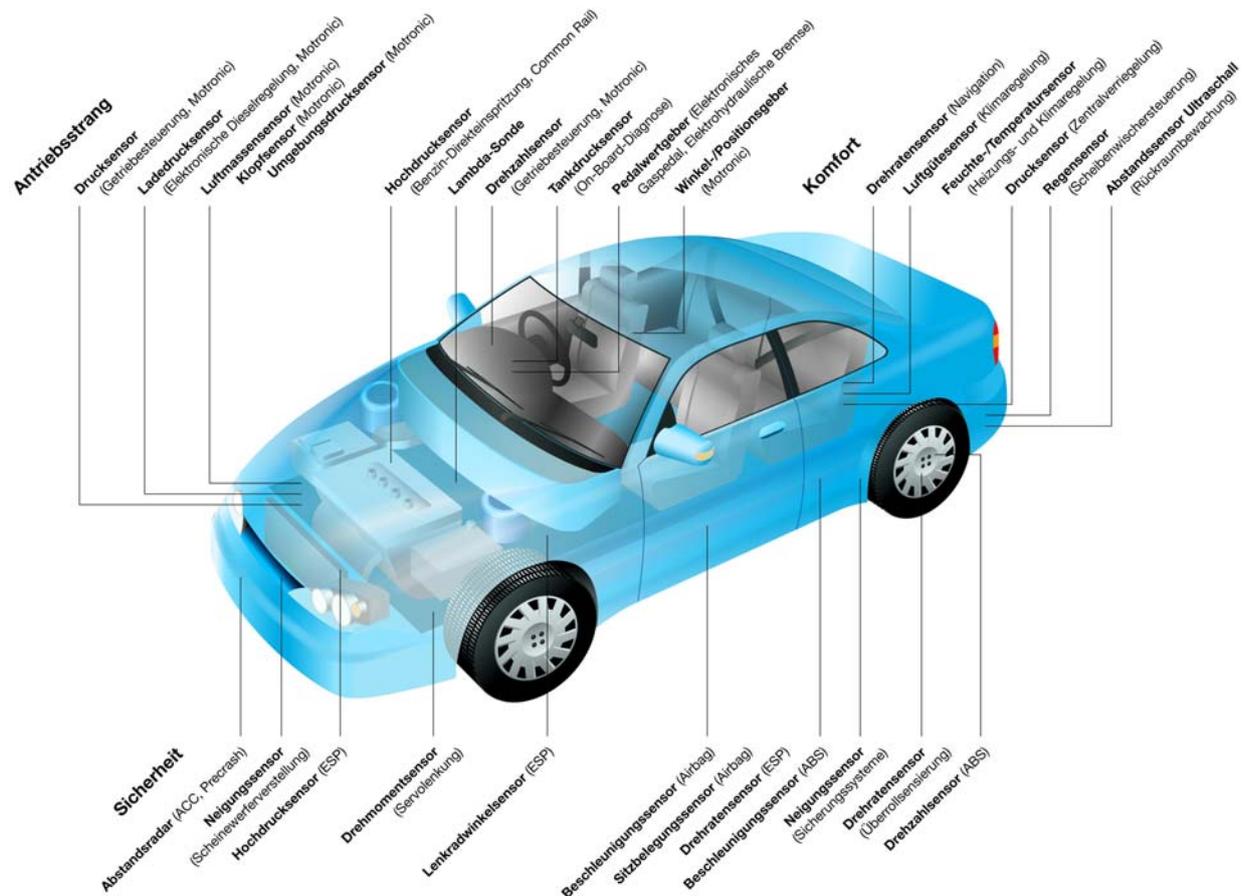
**Abb. 5:** Verbrauchszahlen von Polyurethan weltweit, nach [99].



**Abb. 6:** Verbrauchszahlen verschiedener Kleb- und Dichtstoffe Stand 2005, nach [100].

Aus der Perspektive der Klebstoffe und Dichtmassen fallen auf Polyurethane insgesamt 9% des weltweiten Gesamtverbrauches (siehe Abb. 6).

Nicht zuletzt auch im Fahrzeugbau steigt der Anteil von Polyurethanen. Mit ca. 30 bis 50 kg/PKW sind Polyurethane mittlerweile die meistverwendeten Kunststoffe im Fahrzeugbau. Von insgesamt mindestens 15 kg Klebstoffen in einem modernen Automobil [101] fallen hierbei allein rund **5 kg auf Klebungen aus Polyurethan** [98].



**Abb. 7:** Klebungen im Automobil (mit freundlicher Genehmigung von DELO Industrie Klebstoffe).

Der Einsatz von Klebstoffen im Fahrzeugbau (siehe Abb. 7) hat nicht nur in der Fertigung Vorteile, sondern trägt auch positiv zur strukturellen Integrität und damit zur Sicherheit des Fahrzeugs bei. Der zunehmende Leichtbau im Automobilsektor führt zur vermehrten Verwendung von Leichtmetallen im Karosseriebereich, insbesondere von Aluminium, welches somit auch häufig als Fügepartner in Verbindung mit Polyurethan auftritt. Im Falle eines Aufpralles werden die Kräfte gleichmäßig durch die Klebenaut verteilt. Dadurch verringert sich bei Unfällen das Ausmaß des Schadens und die Verletzungsgefahr für die Insassen sinkt. Gegenüber geklebten Modellen schneiden geschweißte Karossen in Crashtests oft schlechter ab [102].

### 2.1.1.2 Chemie der Polyurethane

Unter dem Sammelbegriff „Polyurethane“ wird etwas global eine ganze Vielzahl von Produkten zusammengefasst.

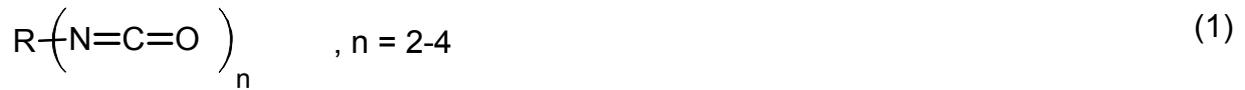
Die bei dieser Kunststoffklasse namensgebende Urethangruppe selbst ist im Makromolekül oft nur in geringem Maße vorhanden und einige der unter dem Begriff „PUR“ existierenden Produkte enthalten sogar keinerlei Urethangruppen, wie z. B. die Polyisocyanurate, die Polycarbodiimide, die Polyetherharnstoffe und die Polyharnstoffe.

Allen genannten Kunststoffen gemein ist die der Synthese zu Grunde liegende Isocyanat-Chemie, welche das breite Spektrum der Möglichkeiten aus der Reaktionsfähigkeit der **Isocyanatgruppe (-N=C=O)** umfassender beschreibt, als die historische Bezeichnung der „Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren“, obgleich diese die in den meisten Fällen vorkommende Kernreaktion von den anderen Polymersynthesen, wie Polymerisation und Polykondensation, richtig abgrenzt.

### 2.1.1.3 Polyisocyanat-Chemie

Der zunehmende Einsatz von Di- bzw. Polyaminen und Wasser als Reaktionspartner der Isocyanate hat zur Folge, dass immer mehr der technisch hergestellten Produkte Harnstoffgruppen enthalten, welche das Eigenschaftsbild wesentlich prägen [103]. Die wichtigsten Grundreaktionen der Polyisocyanate, welche beim Aufbau der heute verwendeten Polyurethane zum Tragen kommen, sind im Folgenden kurz aufgeführt.

Ausgangssubstanzen aller Polyurethane sind Polyisocyanate



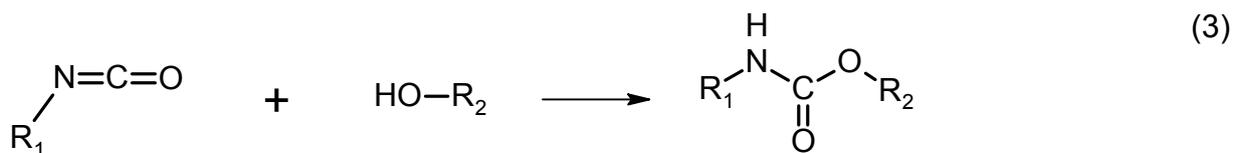
deren Herstellung erstmals 1848 von Charles-Adolphe Wurtz beschrieben wurde [104].

Die hohe Reaktionsfreudigkeit der NCO-Gruppe liegt am positiven Ladungscharakter des mesomeren Systems (2), an welchem der Substituent (R) teilhaben kann:

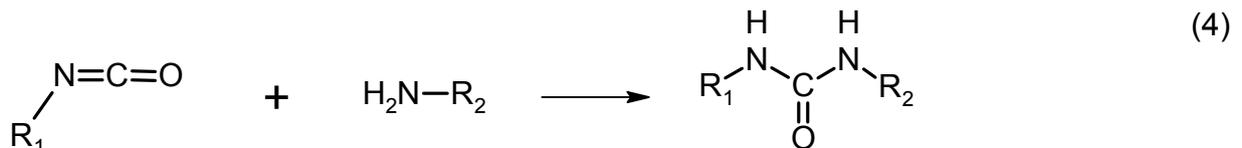


Je nach dessen elektronenanziehendem oder -drückendem Charakter kann die Reaktivität eingestellt werden.

Die wichtigste Reaktion der Isocyanate ist die Addition (3) nukleophiler Reaktionspartner (HX), worin wiederum die wichtigsten Additionspartner die OH-gruppenhaltigen sind.

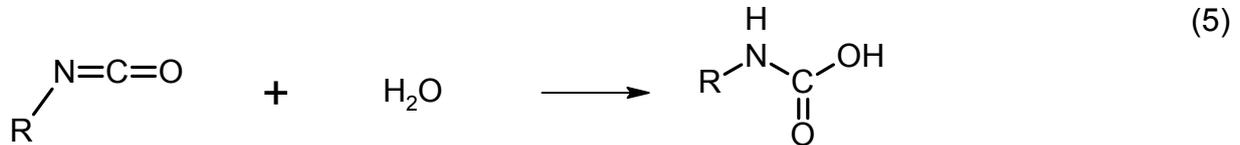


Noch größere Nukleophilie zeigen primäre und sekundäre Amine,

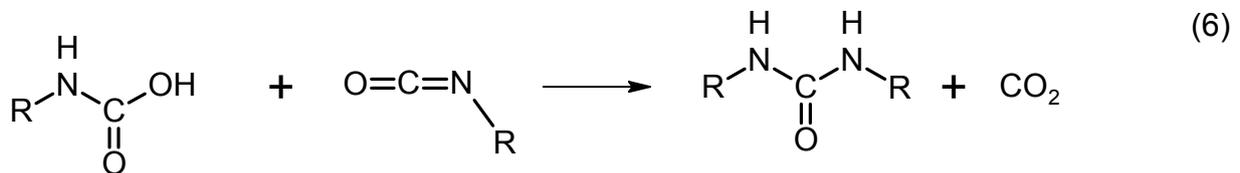


welche mit Isocyanaten zu Harnstoffen reagieren (4).

Für die technische Anwendung ebenso relevant ist die Reaktion mit Wasser (5). Das primäre Additionsprodukt (Carbaminsäure)

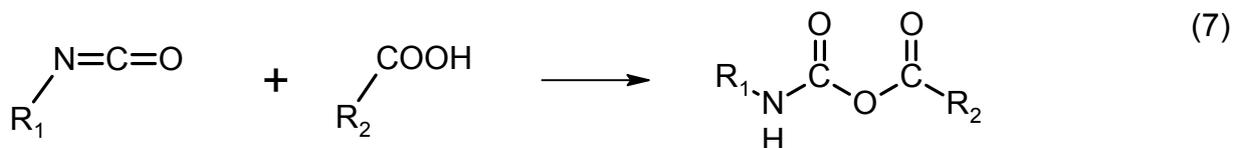


ist instabil und zerfällt unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu einem Amin, welches mit weiterem Isocyanat nach Gl. (6) sofort weiter zu einem Harnstoff reagiert.

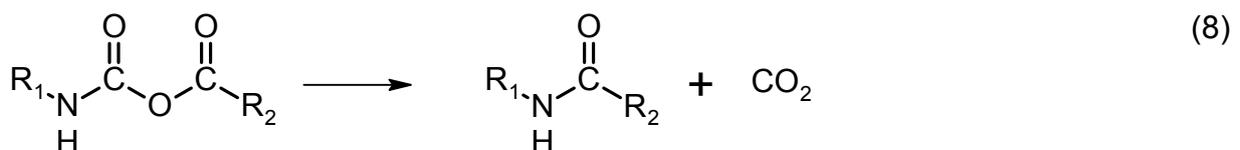


Daraus ergibt sich bereits eine Möglichkeit, einen Polyurethanschaum herzustellen. Während das  $\text{CO}_2$  als Treibgas fungiert, bildet der entstehende Polyharnstoff das Gerüst um die  $\text{CO}_2$ -Blasen - ein mechanisch belastbarer Schaum entsteht.

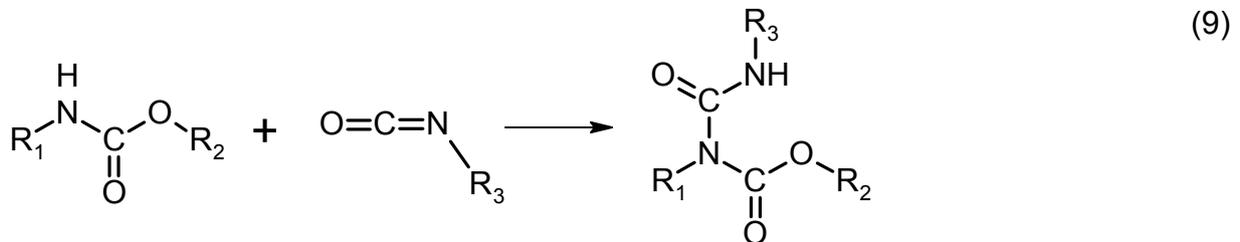
Der Wasseraddition nach Gl. (5) sehr ähnlich, ist auch eine Umsetzung mit Carbonsäuren gemäß Gl. (7)



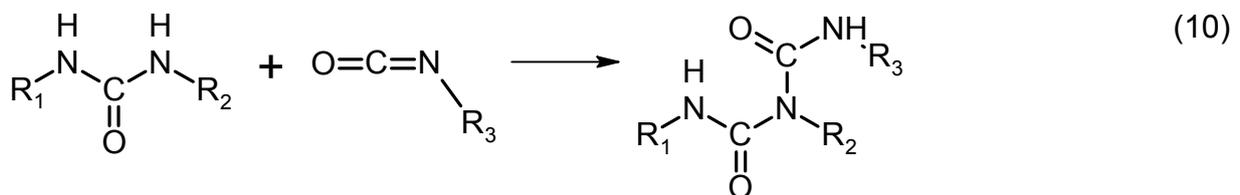
unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung möglich.



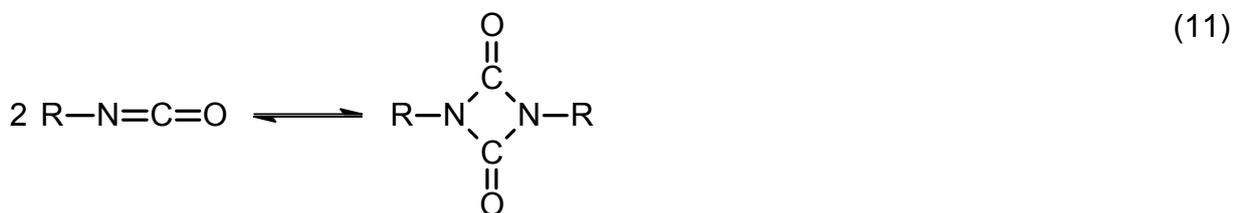
Die aus den Gleichungen (3) und (4) entstandenen Urethane und Harnstoffe besitzen selbst noch acide Wasserstoffatome, welche unter energischen Reaktionsbedingungen mit weiteren Isocyanaten zu Allophanaten (9)



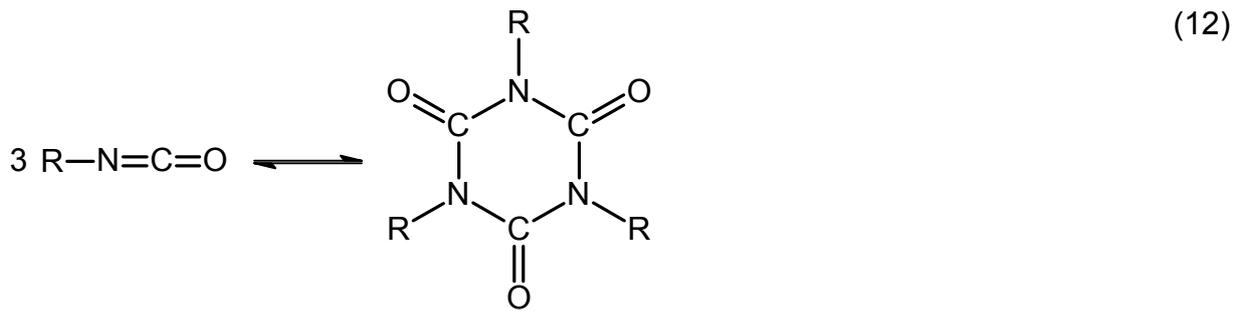
und Biureten (10) reagieren können.



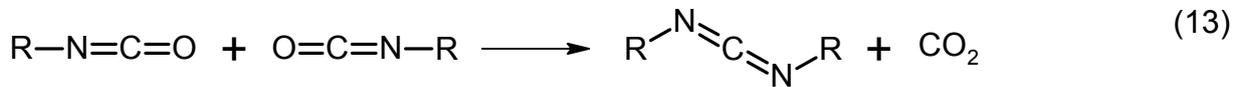
Auch eine Reaktion der Isocyanatgruppen miteinander ist möglich. Während die Polymerisate von Monoisocyanaten wegen deren Rückspaltungstendenz irrelevant sind, sind die Di- und Trimere von technischer Bedeutung. Die Dimere (11) (Uretidione) dienen zur Verkappung von Isocyanatgruppen, welche bei höherer Temperatur wieder zugänglich gemacht werden können.



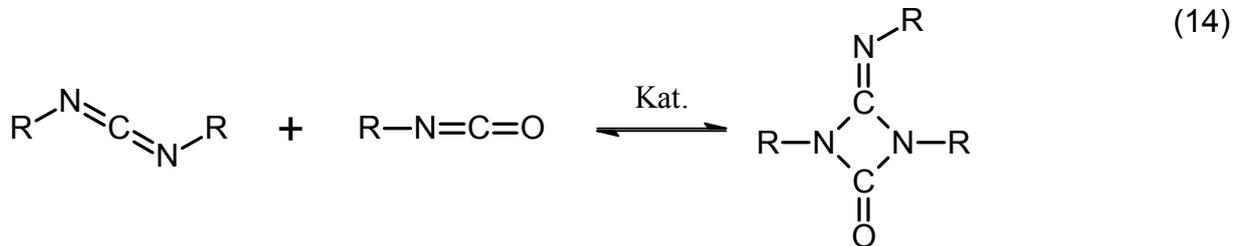
Die Trimere (12) (Isocyanurate) sind sehr stabil und bilden beim Einsatz von mehrfunktionellen Isocyanaten durch ihre Trifunktionalität hochverzweigte Polyisocyanurate.



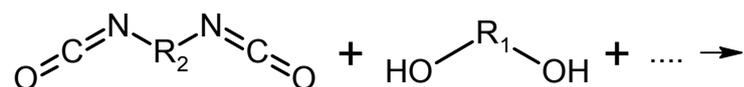
Eine weitere bedeutende Reaktion unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ist die Bildung von Carbodiimiden bei hohen Temperaturen (13).

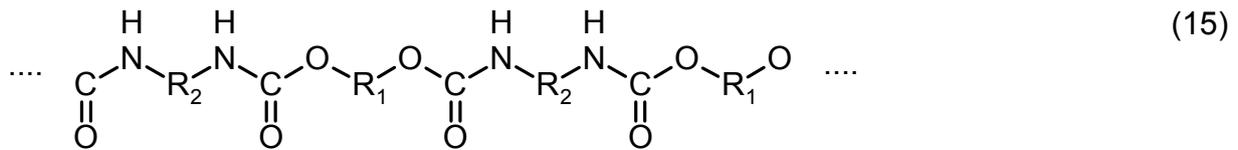


Diese Carbodiimide cycloaddieren mit überschüssigem Isocyanat zu Uretoniminen (14) und dienen auf diese Weise zur Modifikation von Polyisocyanaten.



Die Reaktionen (3) bis (14) erfassen die wichtigen Grundreaktionen der Isocyanatgruppe und ermöglichen beim Einsatz von multifunktionellen Reaktanten die Polyaddition zu Makromolekülen (15).





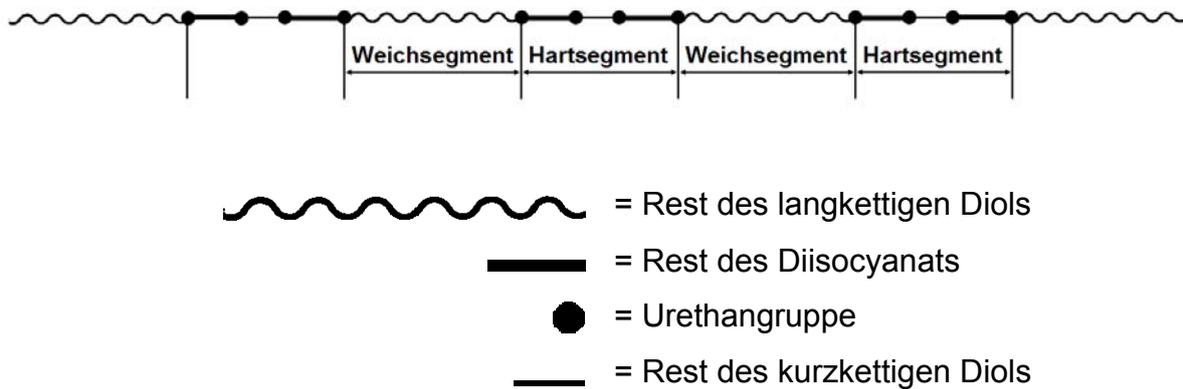
### 2.1.1.4 Struktur von Polyurethanen

Aus der beschriebenen Isocyanat-Chemie ergibt sich die Primärstruktur eines hergestellten Polyurethans. Für die mechanischen Eigenschaften des entstandenen Kunststoffes sind letztlich seine Morphologie, d. h. seine Sekundär- und Tertiärstruktur, und die damit verknüpfte makromolekulare Beweglichkeit ausschlaggebend. Die Primärstruktur bildet mit den entstandenen Domänen aus Hart- und Weichsegmenten (siehe Abb. 8) und deren inter- und intramolekularen Wechselwirkungen die Voraussetzung zur Bildung höherer Strukturen (siehe Abb. 9).

Die meisten technisch verwendeten Polyurethane sind aus mindestens drei Komponenten aufgebaut:

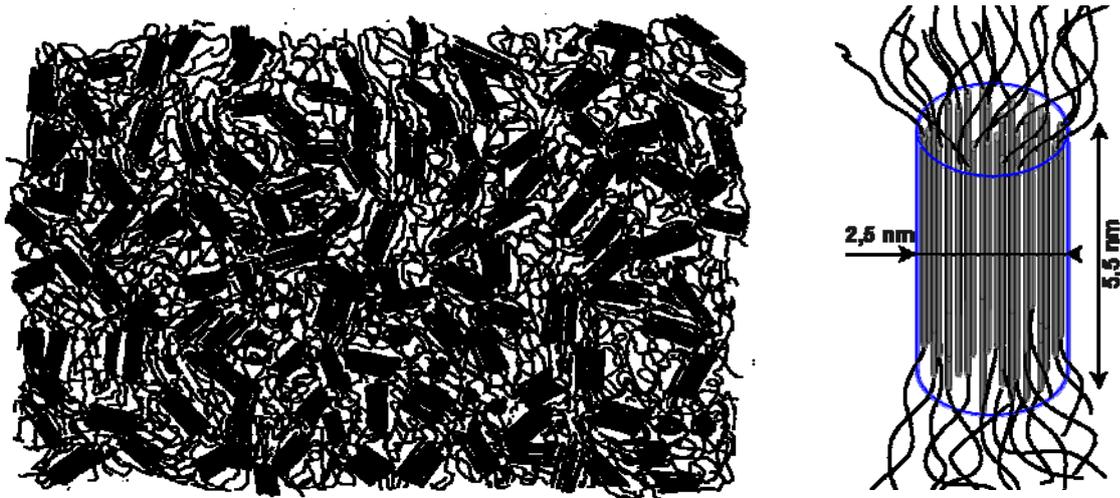
- „Härter“: Diisocyanat
- „Harze“: langkettige Polyether- oder Polyesterpolyole
- „Kettenverlängerer“: Glykol, Wasser, Diamine

Bei der Mischung von 1 Mol Diol (lang), 1 Mol Diol (kurz) und 2 Mol Diisocyanat ergäbe sich folgendes lineares Polyurethan (idealisiert).



**Abb. 8:** Idealisierte Primärstruktur eines Segmentpolyurethans, nach [103].

Die beweglichen, meist geknäuelten Reste der langkettigen Diole bilden die Weichsegmente und die starren Urethaneinheiten (Reste der Diisocyanate + Urethangruppen) bilden die Hartsegmente, welche untereinander durch interchenare Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen zusammenhalten. Während die flexiblen Weichsegmente eine kohärente Matrix bilden und dem Material seine Elastizität verleihen, sind die Moleküle in den entstandenen Glomeraten (siehe Abb. 9, rechts) der Hartsegmente physikalisch in ihrer Relativbewegung behindert. Temperaturerhöhung oder die Einwirkung von Lösemitteln können diese Verbindung reversibel trennen. Hierdurch wird eine gewisse Formgebung ermöglicht.



**Abb. 9:** Struktur eines segmentierten Polymers, nach [103].

Ist keine Segmentstruktur gewünscht, so entfallen die Kettenverlängerer.

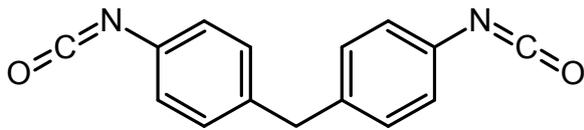
Bei der Herstellung für das in dieser Arbeit verwendete Polyurethan wird auf Kettenverlängerer verzichtet, um ein im Bulk homogenes und weitgehend unsegmentiertes Polyurethan zu erhalten [97,105]. Die Eigenschaften von steif bis weichelastisch können dennoch durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse der verwendeten Di- und Triole eingestellt werden. Durch Triole vernetzt das verwendete Polymer und ist durch Lösemittel zwar quellbar, eine dauerhafte Formgebung, bzw. -änderung ist aber nicht möglich. Eine Temperaturerhöhung bewirkt zwar eine erhöhte Beweglichkeit der Weichsegmente, führt aber ebenso zu keiner dauerhaften Formveränderung, da die relative Position der Ketten zueinander gleich bleibt, bzw. bei Veränderung nach ausreichend langer Wartezeit sich wieder einstellt.

### **2.1.2 Komponenten des Polyurethan-Modell-Klebstoffs**

Der in dieser Arbeit verwendete Polyurethan-Basisklebstoff wird aus einem Diisocyanat und dem Gemisch zweier Polyole, d. h. aus einem Diol und einem Triol, hergestellt. Gewünscht ist ein im Bulk einphasiges Elastomer von technischer Relevanz. Es werden daher die im Folgenden beschriebenen technischen Produkte der Fa. BAYER AG eingesetzt.

#### **2.1.2.1 Diisocyanat - DESMODUR<sup>®</sup> CD von BAYER AG (MDI)**

Neben TDI (Toluylendiisocyanat) ist 4,4'-MDI (4,4'-methylene diphenyl diisocyanate), d. h. Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (16) das zur Herstellung von Polyurethanen am häufigsten verwendete aromatische Polyisocyanat.



(16)

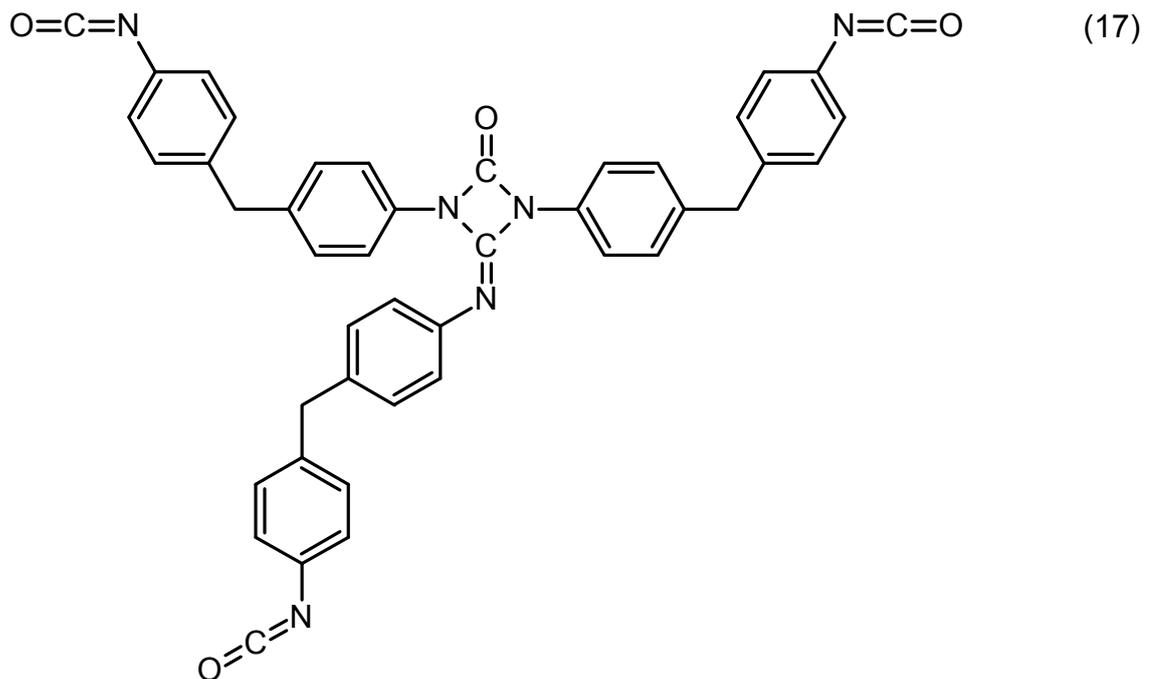
M=250,26 g/mol

Reines 4,4'-MDI wäre bei Raumtemperatur kristallin und müsste zur Verarbeitung bei  $T > 42^{\circ}\text{C}$  geschmolzen werden. Allerdings kommt es durch günstige Anordnung der Isocyanatgruppen im kristallinen Zustand bereits bei Raumtemperatur zu einer Dimerisierung der Isocyanatgruppen zu einer Uretdiongruppe. Diese Substanz scheidet sich auch im flüssigen Zustand als weißliches Sediment ab. Zwar kann das entstandene Uretdion bei  $T > 160^{\circ}\text{C}$  selbst wieder geschmolzen werden, die hohe Temperatur erhöht allerdings auch die Wahrscheinlichkeit für andere Reaktionen, wie zum Beispiel die Trimerisierung der verbliebenen Isocyanatgruppen.

Ein Monomer wie dieses hätte eine gänzlich unbestimmte und nicht reproduzierbare Mischung aus Isocyanaten, deren Dimeren, bzw. Trimeren und anderen Produkten zur Folge und kann deshalb nicht verwendet werden.

Die Fa. BAYER AG bietet mit dem DESMODUR<sup>®</sup> CD ein chemisch modifiziertes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat an, dessen Kristallisation durch die Anwesenheit von Uretonimin inhibiert ist und daher in dieser Arbeit verwendet wird. Zur Modifizierung wird das 4,4-MDI katalytisch zum Carbodiimid gemäß Gl. (13) umgesetzt. Bei Isocyanatüberschuss reagiert dieses wiederum nach Gl. (14) direkt weiter zu einem Uretonimin, durch welches eine Lagerung von DESMODUR<sup>®</sup> CD über einen Zeitraum von bis zu einem Jahr bei Raumtemperatur möglich wird.<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete DESMODUR<sup>®</sup> CD wurde zusätzlich lichtgeschützt, in dicht verschlossenen Braunglasflaschen in einem klimatisierten Handschuhkasten gelagert, welcher stets mit getrockneter Luft (r. F. < 5%) gespült wurde.



$M=706,77 \text{ g/mol}$

Da das Uretonimin selbst trifunktional ist, muss es bei der Angabe der Gesamtfunktionalität des Produktes DESMODUR<sup>®</sup> CD berücksichtigt werden. So ergibt sich bei einem Anteil von 11,1 % Uretonimin eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,11 für DESMODUR<sup>®</sup> CD, bei einer mittleren molaren Masse von 300,52 g/mol.

### 2.1.2.2 Polyole

Als Reaktionspartner der Polyisocyanate treten zumeist Verbindungen mit mehreren Hydroxylfunktionen auf. Die eingesetzten Produkte reichen von niedermolekularer Natur, wie z. B. Glykole, Glycerin, Butandiol oder Trimethylolpropan, bis hin zu Produkten mit Molmassen von bis zu 8000 g/mol, welche somit entscheidend das Erscheinungsbild der entstehenden Produkte prägen und eine schier endlose Bandbreite der Eigenschaften der Polyurethane ermöglichen.

Bei den höhermolekularen Produkten handelt es sich meist um Polyether- und Polyesterpolyole synthetischer Herkunft.

### 2.1.2.3 DESMOPHEN<sup>®</sup> 2060 BD (Diol) und 1380 BT (Triol)

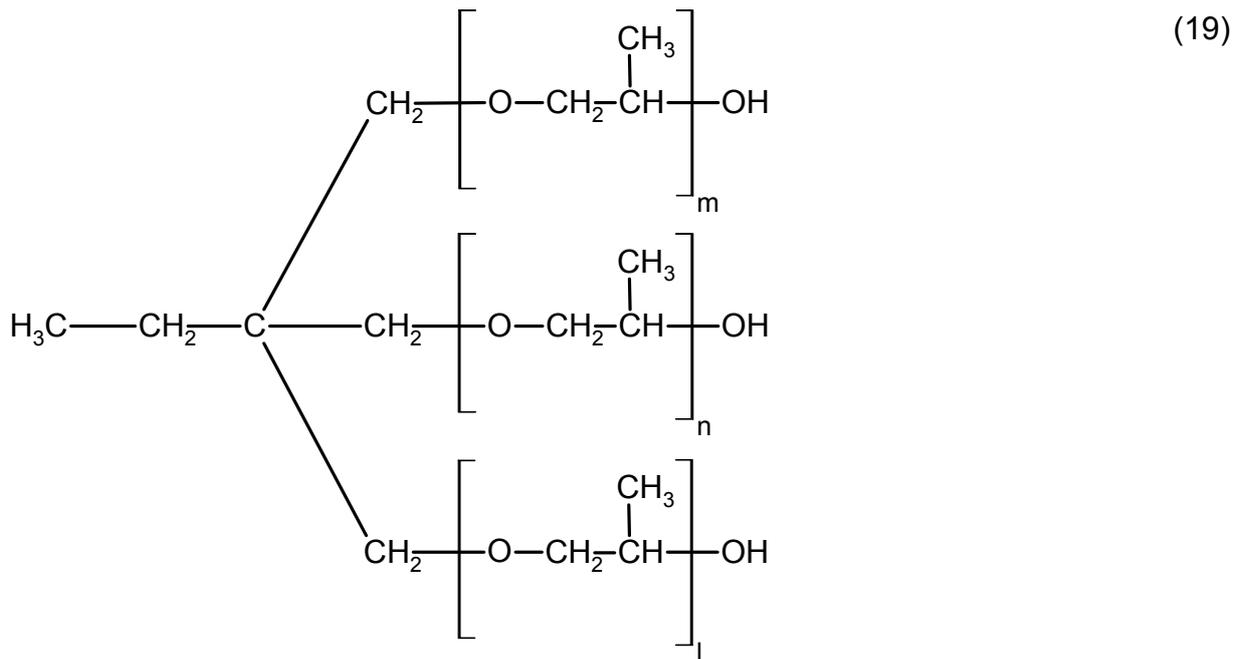
Die in dieser Arbeit verwendeten Polyetherpolyole DESMOPHEN<sup>®</sup> 2060 BD und DESMOPHEN<sup>®</sup> 1380 BT stammen ebenfalls von Fa. BAYER AG und sind mit mehreren DESMODUR<sup>®</sup>-Typen zur Herstellung von Beschichtungen und Klebstoffen kombinierbar. Durch ihre unterschiedlichen Funktionalitäten lassen sich durch verschiedene Mischungsverhältnisse die mechanischen Eigenschaften des hergestellten Polyurethans einstellen.

DESMOPHEN<sup>®</sup> 2060 BD ist ein lineares, difunktionelles Polyetherdiol („Diol“) mit einer relativ hohen mittleren molekularen Masse von 2000 g/mol. Das Molekül (18) bildet mit seinen durchschnittlich 34,2 Polyethereinheiten bei der Reaktion mit dem ebenfalls difunktionellen DESMODUR<sup>®</sup> CD lange lineare Polymerketten.



$$M \approx 2000 \text{ g/mol}, n \approx 34,2$$

DESMOPHEN<sup>®</sup> 1380 BT ist ein relativ kurzketziges trifunktionelles Polyethertriol (19) („Triol“) mit einer mittleren Molmasse von 444 g/mol. Hierdurch ist es in der Lage, Quervernetzungen im Polymer auszubilden.



$$M \approx 444 \text{ g/mol,}$$

$$m+n+l \approx 5,3$$

Beide Polyole liegen bei Raumtemperatur als farblose, niedrigviskose Flüssigkeiten vor und werden wie das DESMODUR<sup>®</sup> CD in verschlossenen Braunglasflaschen in getrockneter Luft im Handschuhkasten bei RT gelagert. Da die Polyole stark hygroskopisch sind, werden in die Flaschen stets einige Gramm Molsieb (3 Å) beigegeben, um evtl. in Spuren vorhandenes Wasser zu entfernen, da dieses in dem herzustellenden Modellklebstoff unerwünschte Nebenreaktionen (5) (6) (siehe hierzu auch Abschn. 2.3.1.3) zur Folge hätte. Das dabei entstehende CO<sub>2</sub> würde zu einer Bläschenbildung führen, welche die mechanischen Eigenschaften der Klebungen nicht reproduzierbar beeinflusst.

Bei der Herstellung der Polyurethan-Modellklebstoffe werden stets fertige Polyolmischungen mit den gewünschten Mischungsverhältnissen der Polyole eingesetzt. Um Mischungsfehler bei der Einwaage zu verringern, werden sie vorher in relativ großer Menge (ca. 1 bis 2 Liter) hergestellt.

Über die Trifunktionalität des DESMOPHEN<sup>®</sup> 1380 BT und die damit verbundene Fähigkeit zur Bildung von Netzwerkknoten, lässt sich über das Mischungsverhältnis der beiden Polyole die Steifigkeit des entstehenden Polymers variieren. Je höher der Triol-Anteil, umso steifer wird das Polyurethan nach der Vernetzung.

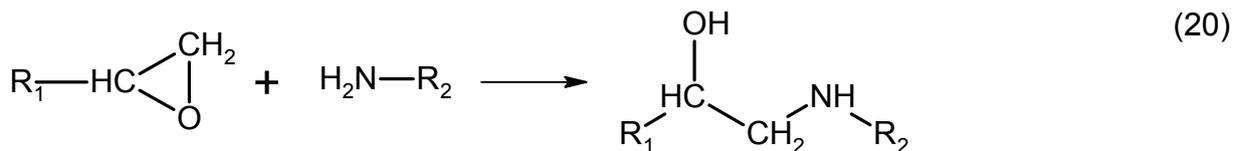
## 2.1.3 Epoxide

### 2.1.3.1 Grundreaktionen

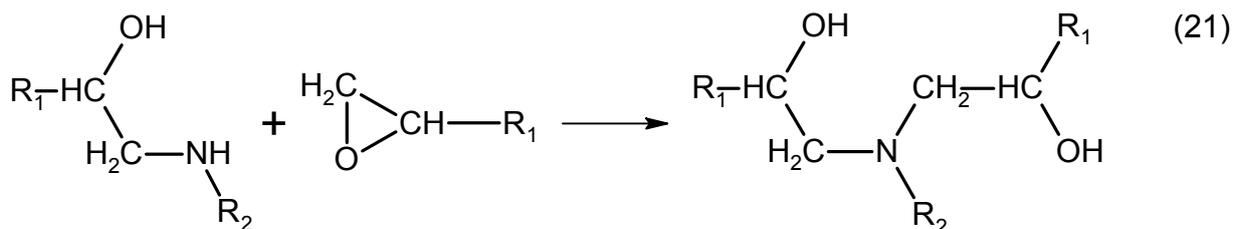
Eine weitere, insbesondere für Klebungen, technisch hochrelevante Polymerklasse sind die Epoxide.

Die namensgebende Epoxid- bzw. Oxirangruppe ist ein zyklischer Ether, dessen Ringschluss ein Sauerstoffatom bildet. Diese funktionelle Gruppe reagiert unter Ringöffnung mit Aminen und Alkoholen in einer nukleophilen Substitution.

Die Reaktion mit einem Amin



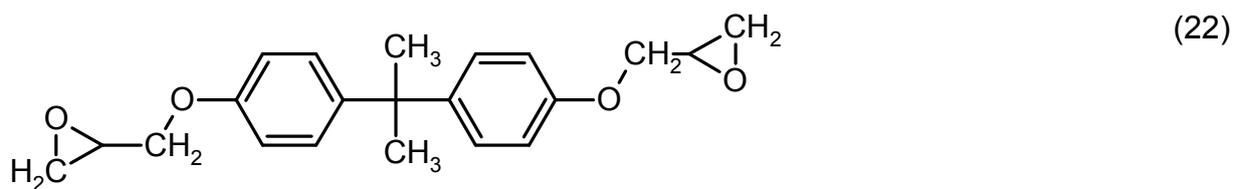
hat die Entstehung eines sekundärenamins zur Folge, welches mit einer weiteren Oxirangruppe zu einem tertiären Amin weiterreagiert.



Wegen dieser Sekundärreaktion muss die Funktionalität der primären Amine in der stöchiometrischen Berechnung mit 2 angesetzt werden. Tertiäre Amine hingegen haben keinen ausreichend nukleophilen Charakter für eine Addition an ein Epoxid und damit auch keine weitere Funktionalität.

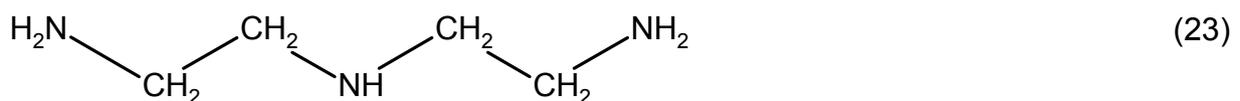
### 2.1.3.2 Komponenten der Epoxid-Modellklebstoffe

Die in dieser Arbeit für flankierende Messungen eingesetzten Epoxide entstehen durch die Vernetzung der Reaktionspartner DGEBA (Diglycidylether des Bisphenol A von DOW Epoxy Resins mit der Artikelbezeichnung DER 332)



$$M=340,42 \text{ g/mol}^7$$

mit DETA (Diethylentriamin von FLUKA Feinchemikalien GmbH) einerseits

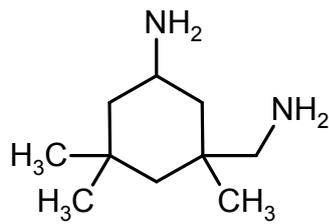


$$M=103,17 \text{ g/mol}$$

und IPDA (Isophorondiamin von FLUKA Feinchemikalien GmbH) andererseits.

---

<sup>7</sup> Der Hersteller gibt die Molmasse der verwendeten Charge mit 345,4 g/mol an.



(24)

M=170,3 g/mol

Diese Modellklebstoffe wurden bereits im Vorfeld in zahlreichen Untersuchungen zum Thema Interphasen verwendet. Für ausführliche Beschreibungen dieser Systeme sei an dieser Stelle auf die Dissertationen von A. Meiser [43] für DGEBA:DETA und M. Aufray [42] für DGEBA:IPDA verwiesen, in welchen das Verhalten dieser Klebstoffe in Anwesenheit metallischer Substrate eingehend untersucht wird.

## 2.2 Präparation der Reaktionsansätze

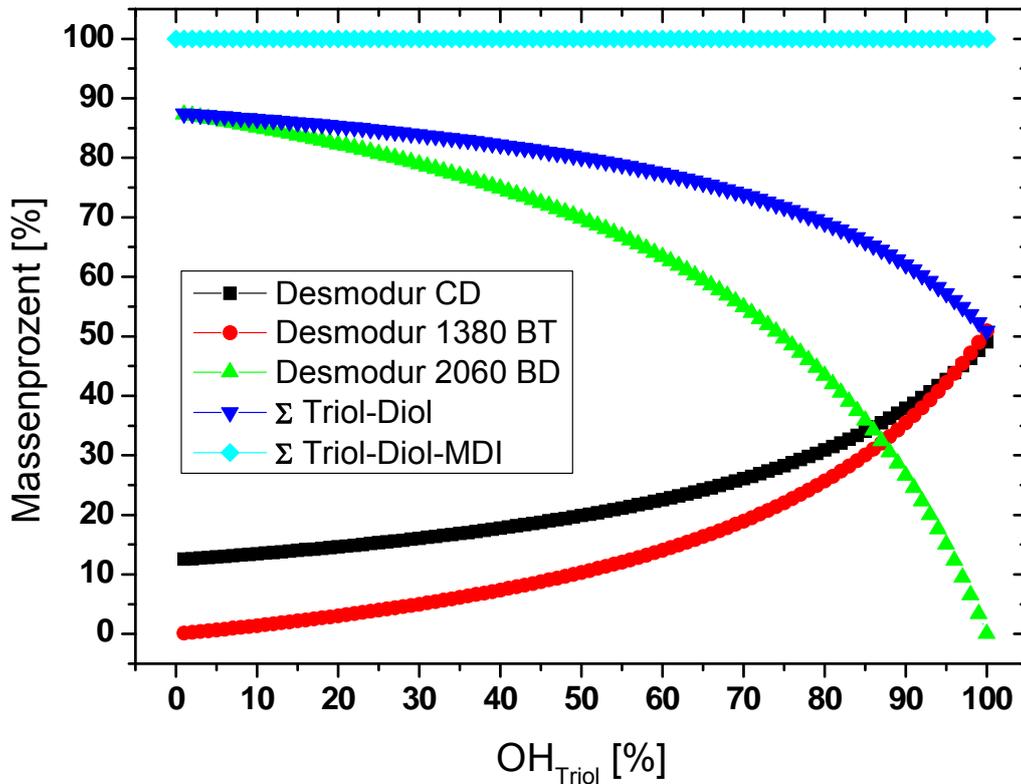
### 2.2.1 Präparation des Polyurethan-Reaktionsansatzes

Zur Präparation der Polyurethane werden die jeweiligen Polyolmischungen aus DESMOPHEN<sup>®</sup> 2060 BD und DESMOPHEN<sup>®</sup> 1380 BT mit der stöchiometrisch richtigen Menge des Diisocyanats DESMODUR<sup>®</sup> CD angesetzt. Unter Beachtung der mittleren Funktionalitäten und mittleren Molmassen der Komponenten ergibt sich folgende Mischungsregel:

$$\begin{aligned}
 m_{\text{PUR}} [\text{g}] &= & (25) \\
 &= m_{\text{MDI}} [\text{g}] + m_{\text{Triol}} [\text{g}] + m_{\text{Diol}} [\text{g}] = \\
 &= \frac{\text{NCO}_{\text{MDI}} [\%]}{2,11} \times 300,52 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] + \frac{\text{OH}_{\text{Triol}} [\%]}{3} \times 444 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] + \frac{\text{OH}_{\text{Diol}} [\%]}{2} \times 2000 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]
 \end{aligned}$$

worin  $\text{NCO}_{\text{MDI}}$ ,  $\text{OH}_{\text{Triol}}$  und  $\text{OH}_{\text{Diol}}$  die funktionalen Anteile in Prozent sind. Für einen stöchiometrischen Ansatz müssen für 100% NCO-Funktionalitäten in Summe auch 100% OH-Funktionalitäten zur Verfügung stehen, welche aus den jeweiligen Anteilen des Diols bzw. des Triols stammen.

Berechnet man die prozentualen Massen der drei Bestandteile und trägt diese über dem Anteil der aus dem Triol stammenden OH-Funktionalitäten in Prozent auf, so ergibt sich daraus folgendes Mischungsdiagramm:



**Abb. 10:** Massenverhältnisse der verwendeten Einzelkomponenten in Relation zum Anteil der aus dem Triol stammenden OH-Funktionalitäten bei konstanter Gesamtmasse.

Polymere aus Mischungsverhältnissen unterhalb von  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 60:40$  sind in ihrer Konsistenz mit Gelen vergleichbar und besitzen keine ausreichende Formstabilität mehr, während die Mischungen oberhalb von  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 90:10$  bei Raumtemperatur bereits zu steif sind, um mit den vorhandenen mechanischen Messgeräten sinnvolle Ergebnisse zu erzielen. Die im Hauptteil der Arbeit durchgeführten Messungen sind daher mit Proben aus einem Mischungsverhältnis von  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  durchgeführt worden, da diese für die verwendeten Messwertaufnehmer den besten Kompromiss aus gemessener Kraft und Dehnung darstellen.

Nach erfolgter Einwaage des gewünschten Ansatzes werden die Komponenten auf einem Magnetrührer bei Raumtemperatur für 15 min vermischt. Dies muss zur Vermeidung parasitärer Reaktionen mit Wasser gemäß Gl. (5) und (6) im Handschuhkasten in getrockneter Luft durchgeführt werden. Auf die Randbedingungen der Probenpräparation wird in Abschn. 2.3.1.1 noch detailliert eingegangen. Zu Beginn des Rührvorgangs entsteht eine trüb-milchige Emulsion des MDI im Polyolgemisch. Erst durch fortgesetztes Rühren (nach ca. 5 min) klart der Reaktionsansatz auf und wird zu einer homogenen, transparenten, leicht bernsteinfarbenen Flüssigkeit, welche niedrigviskos und gut zu verarbeiten ist. Die Topfzeit reicht, je nach gewähltem Polyolgemisch ( $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%]$ ), von ca. 20 min bei 90:10 bis zu ca. 90 min bei 60:40, während welcher die Fließeigenschaften des Reaktionsansatzes sich auch zur Füllung sehr kleiner Kavitäten, wie bei sehr dünnen Klebungen unterhalb 100  $\mu\text{m}$  Stärke, eignen.

Mit einem solchen Reaktionsansatz können nun die unterschiedlichen Proben gemäß der in Abschn. 2.3 folgenden Präparationsvorschriften hergestellt werden.

### **2.2.2 Präparation eines Epoxid-Reaktionsansatzes**

In einem Laborgläschen werden geringe Mengen ( $< 10 \text{ g}$ ) des DGEBA mit einer geregelten Heizplatte auf eine Temperatur von 55 °C erwärmt, um eine klare, gut mit dem Härter mischbare Schmelze zu erhalten, welche bei geschlossenem Deckel für 5 min mit dem Magnetrührer homogenisiert wird. Dies ist notwendig, da das DGEBA bei Raumtemperatur kristallin vorliegt.

In diesem Zustand wird dem DGEBA unter ständigem Rühren die entsprechende Menge des Härters hinzupipettiert, das Gläschen wieder mit dem Deckel verschlossen und nochmals fünf Minuten gerührt.

Die Menge des eingesetzten DETA ergibt sich hierbei zum einen aus einer vorangegangenen Parameterstudie zur Zugscherfestigkeit von Al-Klebungen mit

DGEBA:DETA [106], worin ein Mischungsverhältnis von DGEBA zu DETA von 100:14 Massenteilen die besten Resultate erzielte. Zum anderen kommt auch das stöchiometrische Verhältnis von 100:12,12 („100:12“) Massenteilen zum Einsatz.

IPDA wird nur in stöchiometrischer Menge, d. h. in einem Massenverhältnis von DGEBA:IPDA von 100:24,65 verwendet. IPDA ist bei RT flüssig und kann ebenso hinzupipettiert werden.

Nach 5-minütigem Rühren wird der jeweilige Reaktionsansatz im verschlossenen Laborgläschen in den Handschuhkasten transferiert. Die Verwendung eines Handschuhkastens mit getrockneter Luft<sup>8</sup>, bzw. Argon ist nötig, um parasitäre Reaktionen [107...110] des aminischen Härters mit Wasser zu unterbinden. Die während des Schleusengangs<sup>9</sup> verstreichende Zeit (ca. 20 Minuten) reicht aus, um die Ansätze auf RT abzukühlen.

Die Öffnung der Laborgläschen erfolgt erst im Handschuhkasten.

Die Ansätze des DGEBA:DETA wurden stets in getrockneter Luft, die Ansätze des DGEBA:IPDA stets in Argon 5.0 (> 99,999 %) zu den jeweiligen Proben weiterverarbeitet.

---

<sup>8</sup> relative Luftfeuchtigkeit < 5 %

<sup>9</sup> Spülung der Schleuse mit trockener Luft, bzw. Argon, kein Vakuum

## 2.3 Probenpräparation

### 2.3.1 Probenpräparation - Polyurethan

Bei allen Präparationsschritten ist es dringend notwendig, parasitäre Reaktionen des Isocyanats mit Wasser auszuschließen. Gerade bei dünnen Klebungen könnte der resultierende Polyharnstoff und die hierdurch gleichzeitig gemäß Gl. (6) entstehenden CO<sub>2</sub>-Bläschen das mechanische Verhalten der Klebstoffschicht verfälschen. Demzufolge müssen Einwaage, Rühren, Vergießen und die 72-stündige Vernetzung bei Raumtemperatur (RT) unter getrockneter Luft im Handschuhkasten stattfinden. Auch benötigte Gießtische oder Fügepartner sollten in jedem Fall über Nacht in einem Vakuumofen bei 120 °C ausgeheizt und mindestens 24 h vor Präparationsbeginn in den Handschuhkasten (HK) verbracht worden sein. Atmosphärische Lufteinschlüsse durch zu heftiges Rühren sollen vermieden bzw. durch die Vakuumentgasung des Reaktionsansatzes bei einem Schleusengang wieder entfernt werden. Sauberes Arbeiten und das Tragen puderfreier Latexhandschuhe sind beim Umgang mit den Fügepartnern und dem Präparationswerkzeug unerlässliche Voraussetzung.

Wie sich im Laufe der Arbeit zeigte, erhöht das rein RT-vernetzte Polymer trotz 72-stündiger Vernetzungsdauer und des bis dahin nahezu 100%-igen Isocyanatumsatzes (siehe Abb. 12) während der Lagerung im Handschuhkasten über einen Zeitraum von ca. sechs Wochen allmählich seine Steifigkeit. Ebenso schien der Zeitpunkt der Entnahme aus dem Handschuhkasten auf die endgültig erreichbare Steifigkeit des Polymers Einfluss zu nehmen, wenn die Proben danach an normaler, d. h. feuchter Raumluft von ca. 50 % rel. F. gelagert wurden. Die Feuchtigkeit der normalen Raumluft variiert über einen langen Zeitraum und ist keine definierte Größe. Wenn nun die Luftfeuchtigkeit während der Nachvernetzung, insbesondere in einer sensiblen Phase innerhalb der ersten Wochen nach der Präparation, Einfluss auf die final erreichbare Festigkeit des Polyurethans nimmt, so wäre dieser Einfluss auszuschließen, um auch Proben unterschiedlicher

Präparationen miteinander vergleichen zu können. Aus diesem Grund wurde neben weiteren Randbedingungen insbesondere der Einfluss der Luftfeuchtigkeit untersucht.

### **2.3.1.1 Randbedingungen der Probenpräparation**

Da die in vorweg durchgeführten Zugversuchen bestimmten Grundelastizitäten von Zugproben häufig um bis zu  $\pm 10\%$  variierten und in Einzelfällen um bis zu  $30\%$  geringer als die der Scherproben waren, wurden die Präparationsbedingungen und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Polyurethans im Detail untersucht.

Zum einen wurde eine Beeinflussung des Polyurethanansatzes zu Beginn und während der Vernetzung durch das Substrat vermutet.

Die zur Zugprobenherstellung benötigten PUR-Filme wurden anfangs stets auf Silikon<sup>10</sup> ausgegossen, welches die Oberfläche des Nivelliertisches bildete.

Die Gründe für die Verwendung des Silikons lagen einerseits in der hervorragenden Oberflächenglattheit, welche sich beim Vernetzen der PUR-Zugproben auch auf diese übertrug und somit später die computergestützte Erkennung von aufgetragenen Markierungen (siehe Abschn. 2.3.3) für die Dehnungsmessung erleichterte. Andererseits erwies sich die leichte Trennbarkeit der erzeugten PUR-Filme vom Silikon-Substrat als äußerst vorteilhaft.

Es fiel aber auf, dass bei den ersten Präparationen auf frischem Silikon stets eine milchige Trübung des Silikons eintrat. Diese Trübung musste durch eine Komponente des PUR-Ansatzes ausgelöst worden sein, welche dann eventuell im Ansatz fehlte und diesen nicht-stöchiometrisch werden ließ.

---

<sup>10</sup> Elastosil RT 625 A+B von Wacker Silicones im Mischungsverhältnis 90:10 Massen-%, vakuumentgast, mind. 24 Stunden RT vernetzt und anschließend über Nacht bei  $150\text{ °C}$  in Vakuum ausgeheizt.

Zum anderen bestand die Möglichkeit, dass nach der 72-stündigen RT-Vernetzungsphase und nach der Entnahme der Proben aus dem Handschuhkasten Wasser aus der Atmosphäre in die Proben hinein diffundieren und dort mit bis dahin nicht vernetztem Isocyanat reagieren könnte. Durch parallele Alterungsversuche war bekannt, dass PUR-Zugproben mit einem  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%]$ -Verhältnis von 80:20 bei Lagerung in 60 °C warmem Wasser über einen Zeitraum von einigen Wochen bis zu 3 % ihrer eigenen Masse an Wasser in ihr Netzwerk aufnehmen. Sollte dies mit atmosphärischem Wasser ähnlich möglich sein, so wären parasitäre Reaktionen unvernetzten Isocyanats mit Wasser zu erwarten, welche die Probensteifigkeit beeinflussen könnten.

### 2.3.1.2 Einfluss des Silikons

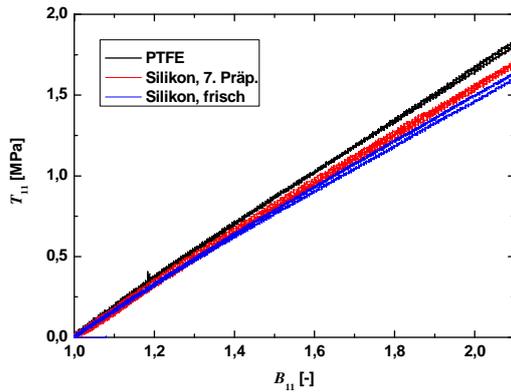
Um den Einfluss des Silikons zu ermitteln, wurden Zugproben zum Vergleich auf PTFE („Teflon“), auf frischem Silikon und auf bereits mehrfach verwendetem Silikon (nach sechs PU-Präparation) hergestellt. Die Proben wurden nach einer 72 stündigen RT-Vernetzungsphase nicht getempert oder einer Nachvernetzung unterzogen. Direkt nach der Entnahme aus dem Handschuhkasten wurden die Schubmoduln (Grundelastizität  $\mu_B$ <sup>11</sup>) der Proben im quasistatischen Zugversuch<sup>12</sup> ermittelt. Die experimentelle Vorgehensweise und die Methoden zur Ermittlung der Grundelastizität werden später in den Abschnitten 4.1 und 4.2 beschrieben.

In Relation zu dem auf PTFE gefertigten Polyurethan ist der Schubmodul des auf gebrauchtem Silikon erzeugtem Polyurethan um 6 % und der des auf frischem Silikon gefertigten Polyurethan um 11 % reduziert (siehe Tab. 1).

---

<sup>11</sup> „B“ für Bulk

<sup>12</sup> mit einer Deformationsrate  $\lambda_1 = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (siehe hierzu Abschn. 2.4.1 + 4.1)



**Abb. 11:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Polyurethan-Zugproben, welche in Kontakt zu unterschiedlichen Substraten vernetzt wurden [111].  $T_{11}$  ist die Spannungskomponente des Cauchy’schen Spannungstensors  $\mathbf{T}$  in Zugrichtung,  $B_{11}$  ist die Komponente des linken Cauchy-Green’schen Deformationstensors  $\mathbf{B}$  in Zugrichtung (Genauere Erläuterung folgt in Abschn. 3.2).

Substrat	PTFE	Silikon, 7. Pröp.	Silikon, frisch
Schubmodul $\mu$ [MPa]	1,28 ±0,01	1,20 ±0,01	1,14 ±0,02

**Tab. 1:** Schubmoduln der auf unterschiedlichen Substraten hergestellten Zugproben.

In einem weiteren Versuch wurden die Einzelbestandteile des Polyurethans auf frischem Silikon ausgegossen. Hierbei ist deutlich erkennbar, dass allein die Isocyanatkomponente DESMODUR<sup>®</sup> CD zu der milchigen Trübung des sonst transparenten Silikons führt.

### Interpretation und Bewertung

Das verwendete Silikon Elastosil RT 625 A+B ist in seiner Netzwerkstruktur weitmaschig genug, um Moleküle des Isocyanathärters DESMODUR<sup>®</sup> CD einzulassen. Diese Moleküle fehlen bei der Vernetzung und der entstandene Polyurethanfilm wird im Bereich des Silikonkontaktes unterstöchiometrisch. Es kommt durch diese Verarmung an Härter an der Kontaktfläche zum Silikon zu einer Interphasenbildung innerhalb des Polyurethanfilmes. Der unterstöchiometrische Ansatz in diesem Randbereich der Zugproben enthält im Ergebnis weniger

Netzwerkknoten und ist dadurch weniger steif, was sich auch reduzierend auf die Gesamtsteifigkeit der Zugprobe auswirkt.<sup>13</sup>

Die schlechte Reproduzierbarkeit der Grundelastizitäten von Zugproben aus unterschiedlichen Präparationen ist hiermit erklärbar.

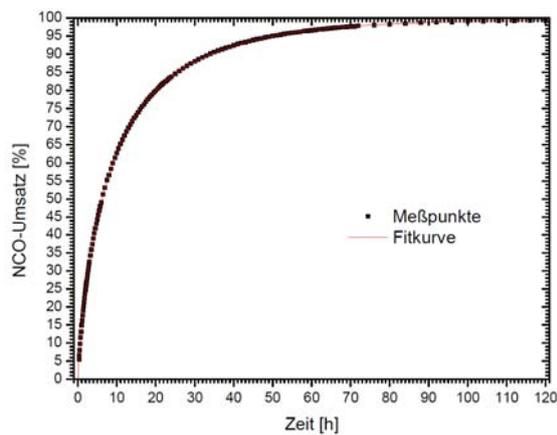
Für die Erklärung der Unterschiede zwischen den Grundelastizitäten von Zug- und dicken Bulk-Scherproben reicht dieses Phänomen quantitativ nicht aus.

### **2.3.1.3 Einfluss feuchter Luft**

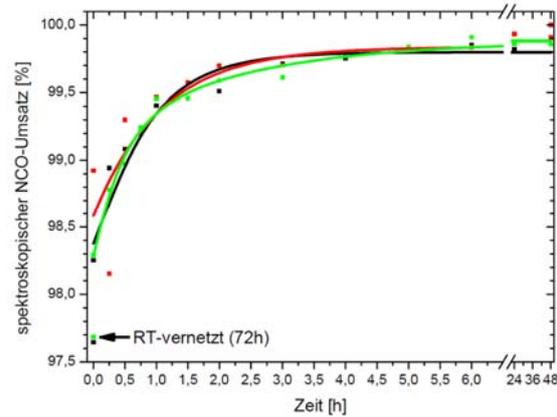
Zu Beginn der Untersuchungen ging man davon aus, dass eine 97,6 %-ige Umsetzung der Isocyanatgruppen mit einem entsprechend hohen Vernetzungsgrad gleichzusetzen ist [112,113]. Deshalb sah die ursprüngliche Präparationsvorschrift eine an die 72 stündige RT-Vernetzung (siehe Abb. 12) anschließende Nachvernetzung bei 90 °C für eine Dauer von 4 h vor. Im damit erreichten Zustand waren IR-spektroskopisch praktisch keine Isocyanatgruppen mehr zu detektieren, d. h. der NCO-Umsatz lag dann bei 99,9 % (siehe Abb. 13).

---

<sup>13</sup> A. Meiser konnte ebenso eine Interphase bei in Silikon gegossenen Proben des DGEBA : DETA nachweisen. Diese äußert sich im stark reduzierten spektroskopischen EP-Umsatz eines etwa 100 µm dicken Bereiches an der Kontaktfläche zum Silikon [43].



**Abb. 12:** spektroskopischer NCO-Umsatz während der Raumtemperaturvernetzung [112].



**Abb. 13:** spektroskopischer NCO-Umsatz während der Nachvernetzung, gemessen an drei Proben. Den Messpunkten wurden gleichfarbige Splines angefügt [112].

Trotz dieser Nachvernetzung waren immer wieder Schwankungen des Materialverhaltens in Bezug auf die Steifigkeit feststellbar. Es lag der Verdacht nahe, dass eine bis dahin nicht identifizierte Größe den Zustand des Polyurethans nach der Entnahme aus dem Handschuhkasten beeinflusst, obwohl wegen des vollständigen NCO-Umsatzes davon auszugehen war, dass das Polyurethan nahezu endgültig vernetzt war und somit einen stabilen chemischen Zustand erreicht haben sollte.

Die Proben erfuhren allesamt keine ungewollten extremen Temperaturschwankungen, bzw. -gradienten oder waren sonst auffälligen Umweltbedingungen ausgesetzt. Die einzige Einflussgröße, welche außerhalb des Handschuhkastens natürlichen Schwankungen unterliegt, ist die Luftfeuchtigkeit.

Aus diesem Grund wurden zum Vergleich Proben nach der RT-Vernetzung

- 1 Stunde bei 50 °C im HK getempert (a),
- 4 Stunden bei 90 °C im HK nachvernetzt (b)

und anschließend bei normal feuchter Raumluft gelagert.

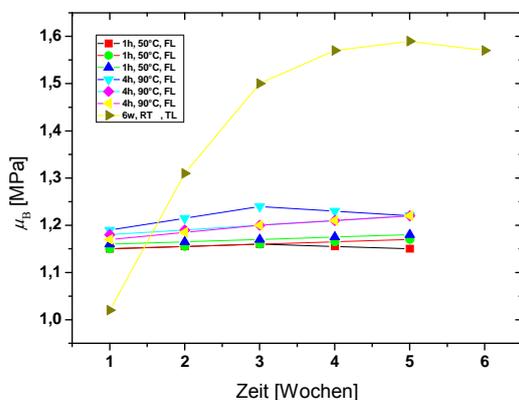
Weitere Proben wurden

6 Wochen bei RT im HK nachvernetzt (c)

und auch danach weiterhin in trockener Luft gelagert.

Während der Lagerung aller Varianten wurden wöchentlich deren Schubmodul im quasistatischen Zugversuch ermittelt.

Der Schubmodul der feucht gelagerten Proben bewegt sich fast unabhängig von der Art der Nachvernetzung bzw. Temperatur im Bereich von  $\mu_B \approx 1,15 - 1,25$  MPa und bleibt dort auch nach mehreren Wochen, während die trocken gelagerten Proben in einem Zeitraum von etwa 5 Wochen stetig steifer werden und im Vergleich zu den feucht gelagerten Proben einen rund 30 % höheren Schubmodul erreichen (siehe Abb. 14).



**Abb. 14:** Entwicklung des Schubmoduls über der Zeit für die verschiedenen Vernetzungsregime.

a) ■ ● ▲ (1 h bei 50°C, feuchte Luft)

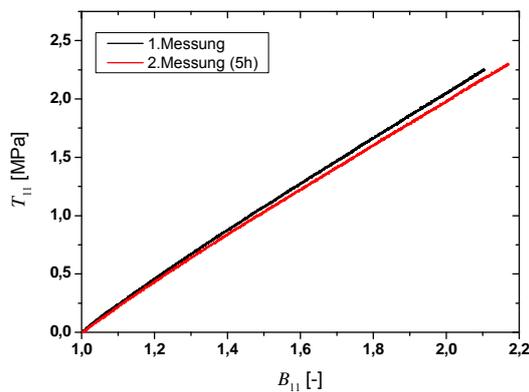
b) ▼ ◆ ◀ (4 h bei 90°C, feuchte Luft)

c) ▶ (6 w bei RT, trockene Luft)

Es zeigt sich hier auch deutlich, dass der Effekt einer 4-stündigen Nachvernetzung an feuchter Luft (b) eine eher untergeordnete Rolle spielt. Offenbar existiert aber ein zweiter, sehr viel langsamerer Prozess, welcher Einfluss auf das Netzwerk des Polymers und damit auch auf dessen mechanische Eigenschaften nimmt, wenn dieser während 6 Wochen in getrockneter Luft ungestört ablaufen kann (c). Bei den

während dieser Zeit in normaler, d. h. feuchter Raumluft gelagerten Proben (a und b) scheint dieser Prozess nicht mehr stattzufinden.

Misst man die Steifigkeit einer 6 Wochen trocken gelagerten Probe direkt nach der Entnahme aus dem Handschuhkasten und nochmals nach 5 Stunden Lagerung in normaler Raumluft, so stellt man eine geringe Abnahme der Steifigkeit fest.



**Abb. 15:** Spannungs-Deformationskurven einer Zugprobe direkt nach Entnahme aus dem Handschuhkasten (schwarz) und 5 Stunden nach der Entnahme aus dem Handschuhkasten (rot).

Die Einwirkung der feuchten Luft bewirkt eine Steifigkeitsabnahme von 3,6 % im Schubmodul der Grundelastizität (siehe Abb. 15).

Von diesem Augenblick an ist bei Lagerung an normaler Raumluft bei Raumtemperatur über den Zeitraum von mindestens einem Jahr keine weitere Änderung im Schubmodul der Grundelastizität feststellbar.

### Interpretation und Bewertung

Das zur Modifikation des MDI verwendete Uretonimin ist ein aus dem dimeren Carbodiimid katalytisch nach Gl. (14) erzeugtes Trimer des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanates, Gl. (16). In der Rückreaktion setzt das Uretonimin diese Gruppen wieder frei. Für den Fall eines bereits in einem Netzwerk eingebauten Uretonimins ergibt sich daraus eine freie Isocyanatgruppe, welche ihrerseits wieder mit einer freien Hydroxylgruppe reagieren kann. Nicht ohne Grund werden die Funktionalitäten des Uretonimins stöchiometrisch berücksichtigt. Idealerweise stammt diese

Hydroxylgruppe nun von einem der beiden Polyole und das Netzwerk wird um einen stöchiometrisch vorgesehenen Netzwerkknoten erweitert. Allerdings findet das NCO im Netzwerk nicht ohne weiteres zu einem der übrigen OH, weil die Diffusionswege weit und die Selbstdiffusion der Netzwerkketten durch die weiter voranschreitende Vernetzung immer stärker behindert ist.

Bei der Lagerung in feuchter Luft hingegen, hat das Wasser wegen seiner in Relation zu den Polyolen geringen Molekülgröße und der damit einhergehenden Beweglichkeit einen kompetitiven Vorteil gegenüber den Makromolekülen der Polyole und wandelt vermehrt die aus dem Zerfall des Uretonimins stammenden Isocyanatgruppen in primäre Amingruppen um.

Über einen Zwischenschritt mit einem weiteren Isocyanat entsteht eine Harnstoffgruppe als zusätzliche Vernetzungsstelle. Damit wäre die relativ zum trocken gelagerten Polyurethan im Bereich bis zu einer Woche höhere Steifigkeit erklärbar, da das Wasser die Gleichgewichtsreaktion (14) vom Uretonimin zum Carbodiimid rasch auf die Seite des in letzter Konsequenz nach Gl. (5) entstehenden Polyharnstoffes zieht. Zwar entsteht hier auch eine Kette, allerdings geht das zweite Isocyanat aus der Sicht der Polyole für das zu bildende Netzwerk verloren. Durch die plastifizierende Wirkung des Wassers wird dieser Vorgang weiter beschleunigt, bis die Entstehung des Polyharnstoffes mit voranschreitender Vernetzung und geringer werdender Beweglichkeit der Molekülketten zum Erliegen kommt. Bis dahin gebildete Amine, welche keine NCO-Partner gefunden haben, reagieren ebenfalls mit Wasser. Wenn also das Wasser die gebildeten Amine rascher „vernichtet“ als diese zu NCO-Gruppen finden, dann ergibt sich ein weitmaschigeres Netzwerk und damit eine auf niedrigem Niveau stagnierende Steifigkeit in dem von Wasser vermehrt penetrierten Randbereich der Probe.

Gleichzeitig steht dieser Prozess im Wettbewerb mit der ebenso weiterlaufenden Nachvernetzung zwischen den Isocyanatfunktionen aus geöffneten Uretoniminknoten und bis dahin unvernetzten Hydroxylfunktionen der Polyole. Dies gilt vor allem für den

vom Wasser weniger betroffenen Kern der Probe, wodurch sich in diesem Bereich die relative Steifigkeit erhöht.

Es wird angenommen, dass die Steifigkeit bei in feuchter Luft gelagerten Proben wegen der sich rasch bildenden Harnstoffvernetzungen kurzfristig schnell ansteigt<sup>14</sup> und sich die verschiedenen Effekte nach Ablauf der ersten Woche dynamisch ausgleichen und zuletzt das mobile Wasser alle verbliebenen potentiellen Vernetzungspartner in Parasitärreaktionen vernichtet, wodurch die Nettosteifigkeit ab dann in etwa gleich bleibt.

Der so erreichte Zustand ist für sich betrachtet dann auch chemisch stabil, da keine freien Funktionalitäten mehr vorhanden sind. Allerdings hängt die Reproduzierbarkeit der erreichten Steifigkeit der Proben stark von der bis dahin während der Lagerung vorhandenen Luftfeuchtigkeit, der für Diffusion des Wassers frei zugänglichen Oberfläche und damit nicht zuletzt auch vom Durchmesser der Probe ab.

Weiteres Wasser, welches sich nun nach dem Ende aller Vernetzungs-, bzw. Nebenreaktionen noch zwischen den Ketten des Polyurethannetzwerkes befindet, oder nach Entnahme aus dem Handschuhkasten in das Volumen diffundiert, findet zwar keine weiteren Reaktionspartner mehr, wirkt aber dennoch plastifizierend, wie die Steifigkeitsabnahme nach Entnahme aus dem Handschuhkasten zeigt (siehe Abb. 15).

Deutlich wird dieser Effekt nur bei Proben, welche 6 Wochen im Handschuhkasten nachvernetzen konnten. Bei jüngeren, noch nicht vollständig vernetzten Proben wird dieses Phänomen stets von den beschriebenen anderen Effekten überdeckt.

Folglich liegt der Hauptgrund für Variationen in der Steifigkeit von Polyurethan-Zugproben in atmosphärischem Wasser, welches vor der vollständigen Vernetzung in

---

<sup>14</sup> Die Steifigkeit von trocken gelagerten Proben wird innerhalb der ersten 1 ½ Wochen sogar übertroffen. Im Bereich des Schnittpunktes der Kurven sind die Schubmodule gleich, was bei Messungen in diesem Zeitraum auch fälschlicherweise gleiches Bulk-Material vortäuscht.

die Proben diffundiert und mit dort aus der Gleichgewichtsreaktion (14) des Uretonimins freigesetzten Isocyanaten reagiert. Die Annahme, dass der fast vollständige NCO-Umsatz mit dem endgültigen Vernetzungsgrad gleichzusetzen ist, ist falsch, da die Isocyanatgruppen, die in den Uretonimin-Knoten „geschützt“ sind, dabei nicht berücksichtigt werden. Besser wäre es, den Vernetzungsgrad am Umsatz der Hydroxyl-Funktionen fest zu machen, was aber in den IR-Spektren diffizil ist.

### **Fazit**

Eine vorzeitige Entnahme aus dem Handschuhkasten ermöglicht es atmosphärischem Wasser, in die Proben zu diffundieren und dort mit freiem Isocyanat aus MDI oder aus Uretonimin zu reagieren. Dieser Vorgang wirkt sich negativ auf die maximal erreichbare Steifigkeit aus. Für die Praxis bedeutet dies: Um einen stabilen Zustand möglichst hohen Vernetzungsgrades und hoher Steifigkeit zu erreichen, muss der Reaktionsansatz 6 Wochen<sup>15</sup> trocken gelagert werden.

Nach 6 Wochen RT-Vernetzung in getrockneter Luft erreicht das Polymer einen statischen mechanischen Zustand, welcher dann über den Zeitraum von mindestens einem Jahr stabil bleibt.

#### **2.3.1.4 Probertemperatur**

Am Ende des 6-wöchigen Vernetzungszeitraums wird abschließend eine Temperung für 1 h bei 50 °C vorgenommen. Diese nivelliert lediglich den physikalischen Zustand aller Proben unter Bedingungen, welche über der möglichen Wirkung normaler äußerer Einflüsse (z. B. eines warmen Tages) liegt. Es handelt sich hierbei nicht um eine gezielte Nachvernetzung.

---

<sup>15</sup> dies gilt für RT, andere Temperatur-Zeit-Regime sind möglich, wurden aber in dieser Arbeit nicht angewandt

Bei der Präparation von Zugproben erfolgt dies zwischen zwei geregelten Heizplatten<sup>16</sup> im Handschuhkasten. Da mit den vorhandenen Heizplatten nicht alle 30 bis 40 Scherproben eines Fertigungsloses zeitgleich getempert werden können, werden sie zu diesem Zweck in den auf 50 °C vorgeheizten Trockenschrank<sup>17</sup> bei Normaldruck überführt. Im Trockenschrank befindet sich zwar normale Raumluft, da aber die Proben zu diesem Zeitpunkt bereits 6 Wochen nachvernetzen konnten, findet das Wasser keine weiteren Reaktionspartner. Darüber hinaus ist die Angriffsfläche zur Diffusion des Wassers bei den Scherproben nur über den Probenrand gegeben, welcher im Vergleich zu den Folien der Zugprobenherstellung äußerst klein ist. So ist z. B. die der Atmosphäre zugängliche Oberfläche einer 1 mm starken Zugprobe fast sechs mal größer als die einer gleich dicken Klebung einer Scherprobe.

### **2.3.2 Probenpräparation – Epoxide**

Alle während der Präparation mit den Klebstoffen in Kontakt kommenden Oberflächen (Magnetrührer, Glasstäbchen, etc.) sind vor der Präparation gründlich auszuheizen, um Feuchtigkeit zu minimieren, da auch hier parasitäre Reaktionen mit Wasser störend wirken können [97,107...110]. Alle Substrate, welche bei der Herstellung der Modellklebungen verwendet werden, sind 24 Stunden vor Präparationsbeginn in den jeweiligen Handschuhkasten zu transferieren, um dort ebenfalls in einen reproduzierbaren Trockenzustand gelangen zu können.

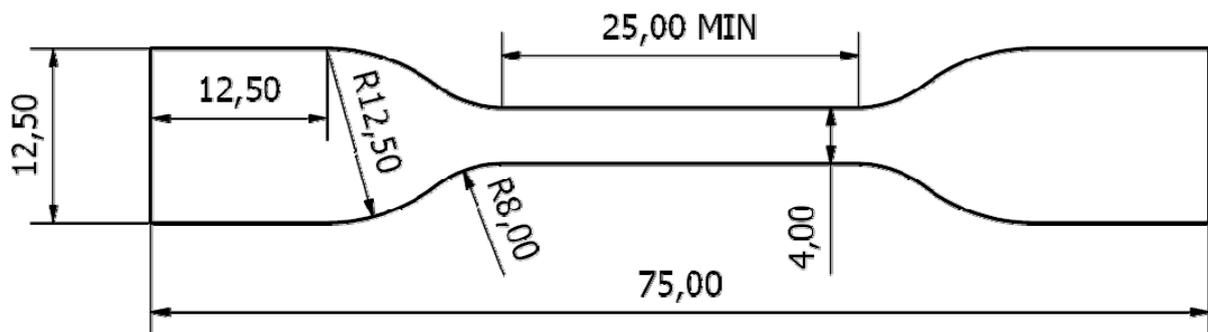
---

<sup>16</sup> Präzitherm PZ 28-2 SR, Harry Gestigkeit GmbH

<sup>17</sup> Heraeus Vacuotherm VT 6130 P

### 2.3.3 Präparation von Zugproben (Polyurethan)

Die zur mechanischen Charakterisierung des PUR-Bulks verwendeten Zugproben haben die in ISO 527 A:1996 empfohlene Geometrie (siehe Abb. 16).



**Abb. 16:** Schulterprobe nach ISO 527 A : 1996, alle Maße in [mm]. Die Stärke der Proben ergibt sich aus der Dicke der gegossenen Platte und liegt zwischen 1,2 und 1,6 mm.

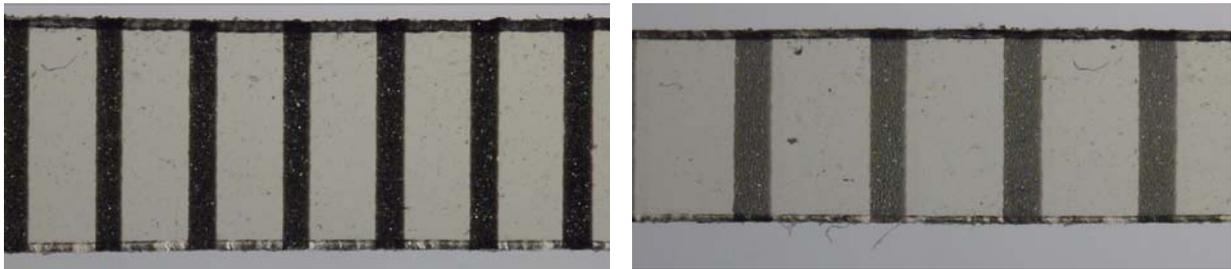
Hierzu wird der präparierte Reaktionsansatz (vgl. Abschn. 2.2.1) auf einem nivellierten Gießtisch ausgegossen. Die Flüssigkeit breitet sich gleichmäßig auf der Oberfläche aus und bildet bei Beachtung der Präparationsvorschrift in Abhängigkeit vom verwendeten Mischungsverhältnis der Monomere einen etwa 1,2 bis 1,6 mm dicken Film, welcher während 72 h bei Raumtemperatur vernetzt. Anschließend, oder nach der jeweils gewählten Nachvernetzungsvariante, werden aus der entstandenen Folie mit einer Kniehebelpresse und einer Stanze nach ISO 527 A (Abb. 16) die Zugproben ausgestanzt.

Um während des Zugversuches die Dehnung und die Querkontraktion mit Hilfe einer einfachen Bildanalyse oder eines Videoextensometers (siehe Abschn. 2.4.1) erfassen zu können, müssen die Proben mit flexiblen Markierungen versehen werden, welche die Dehnung der Probe mitmachen und gleichzeitig auch bei hoher Dehnung noch genug Kontrast für die optische Bildauswertung des Videoextensometers bieten. Je nach Verfügbarkeit kann die Probe mit einer Farbpaste markiert, oder wie zumeist in dieser Arbeit, mit Aluminium bedampft werden.

Hierzu wird die Probe in eine passende Schablone eingelegt, welche die mit einer Markierung zu versehenen Fläche freilässt.

Diese freien Flächen werden dann in einer PVD-Anlage<sup>18</sup> (ähnl. Abschn. 2.3.6.2, Abs. 2) mit Aluminium bedampft und bilden

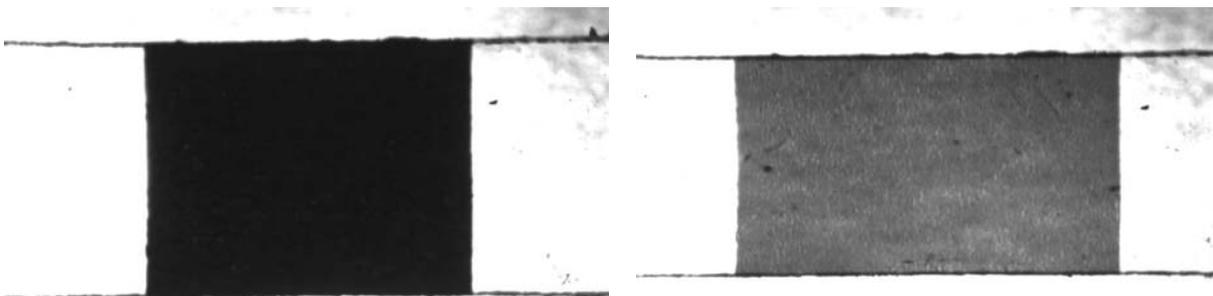
- a) über die gesamte Probe einen Raster von ca. 1mm breiten Streifen  
(für GALLUS 1, siehe hierzu Abschn. 2.4.1.1)



**Abb. 17:** Markierungsstreifen (im Durchlicht dunkel) zur Dehnungsmessung (GALLUS 1) im ungedehnten (a) und gedehnten Zustand (b) des Schulterstabes.

oder

- b) in Probenmitte ein Quadrat von ca. 4 x 4 mm  
(für SCORPION, siehe hierzu Abschn. 2.4.1.2)



**Abb. 18:** Markierte Fläche (dunkel) zur Dehnungsmessung (SCORPION und GALLUS 2) im ungedehnten (a) und gedehnten Zustand (b) des mittigen Bereiches des Schulterstabes.

<sup>18</sup> Emitech K975X, Turbo-Pumped Thermal Evaporator

Die Aluminiummarkierungen bieten der Bildauswertung des Videoextensometers auch bei großen Dehnungen (bis  $\varepsilon \approx 3$ ) noch einen sehr guten Kontrast.

### 2.3.4 Präparation von Scherproben (Polyurethan)

Die bei den Scherversuchen dieser Arbeit eingesetzten Scherproben und deren Präparationstechniken unterlagen einer stetigen Entwicklung und Verbesserung. Prinzipiell lassen sich aber zwei Arten von Scherproben differenzieren:

Die zu Beginn verwendeten Scherproben der **Variante 1** (Abschn. 2.3.4.1, Abb. 25) zeigten sich gerade bei der Präparation als äußerst knifflig. Die Positionierung der Fügepartner zueinander und die Konservierung der erreichten Einstellung während des Einfüllens des Polyurethans gestaltete sich schwer, worunter letztlich auch die Qualität der Messdaten litt.

Die Probengeometrie wurde mit **Variante 2** (Abschn. 2.3.4.2, Abb. 26) dahingehend deutlich verbessert, was zum einen die Präparation von großen Stückzahlen bei hoher Präzision und zum anderen schnelle und sehr gut reproduzierbare Messungen ermöglichte.

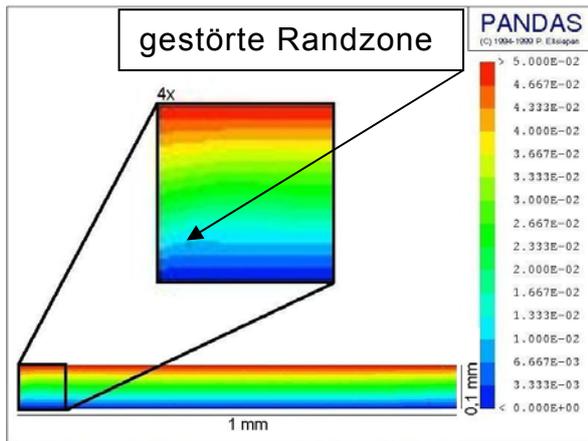
Die Füge Teile beider Varianten werden aus 20 mm starken Tafeln AlMg3 angefertigt. Die Rohlinge werden dabei mit einer Fräse ausgeschnitten und anschließend gratfrei mit Funkenerosion in zwei punktsymmetrische Hälften getrennt, wobei sich die Klebflächen von 20 x 100 mm ergeben. Um die richtige Paarung der aus einem Rohteil per Funkenerosion geschnittenen Fügepartner beim Kleben sicherzustellen, werden diese Paare mit identischen Schlagzahlen markiert.

Bei den durchgeführten Scherversuchen wird eine homogene Deformation im Sinne eines einfachen Schubversuches (siehe Abschn. 4.2.1) unterstellt. Da diese Homogenität an den Rändern einer realen Klebung nicht gegeben ist, wurde der

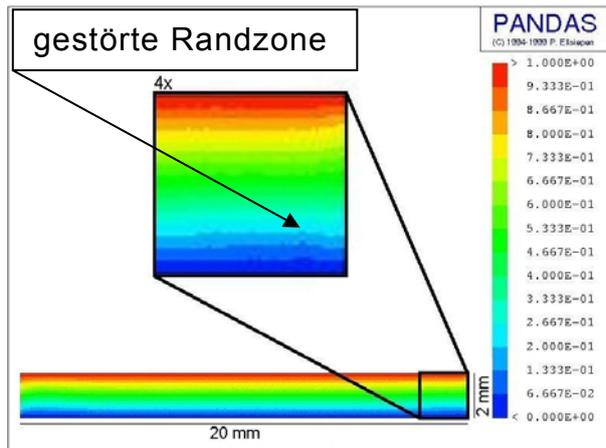
Einfluss von den Klebschichträndern und die daraus resultierende Inhomogenität in Scherrichtung mit einer FE-Simulation (PANDAS) zweier virtueller Klebungen mit Schichtdicken von 100  $\mu\text{m}$  und 2 mm untersucht.

Die Längen der dabei simulierten PU-Klebungen entsprechen immer dem zehnfachen ihrer Höhe, also 1 mm und 20 mm. Dieses Verhältnis wurde gewählt, da bei Verwendung der vollen Länge von 100 mm der realen Proben die Randbereiche in der graphischen Darstellung nicht mehr sichtbar wären. Einem Scherwinkel von  $45^\circ$  entsprechend, betragen die zugehörigen relativen Verschiebungen der Klebflächen 50  $\mu\text{m}$  und 1 mm (siehe Abb. 19 und Abb. 20). Sowohl hier, als auch in den Scherungen (siehe Abb. 21 und Abb. 22) und den resultierenden Spannungen (siehe Abb. 23 und Abb. 24) sind in den Randbereichen durchaus Inhomogenitäten feststellbar, allerdings sind diese in allen Fällen nach maximal 200  $\mu\text{m}$  bei der 100  $\mu\text{m}$  hohen Klebung, bzw. maximal 2 mm vom Rand der 2 mm hohen Klebung vollständig abgeklungen.

Höhe:	0,1 [mm]	Höhe:	2 [mm]
Länge:	1 [mm]	Länge:	20 [mm]
Verschiebung:	0,05 [mm]	Verschiebung:	1 [mm]



**Abb. 19:** Verschiebung der 0,1 mm dicken Klebung, Bildmitte: 4-fache Vergrößerung des linken Randbereichs, Einheit der Skala: mm.



**Abb. 20:** Verschiebung der 2 mm dicken Klebung, Bildmitte: 4-fache Vergrößerung des rechten Randbereichs, Einheit der Skala: mm.

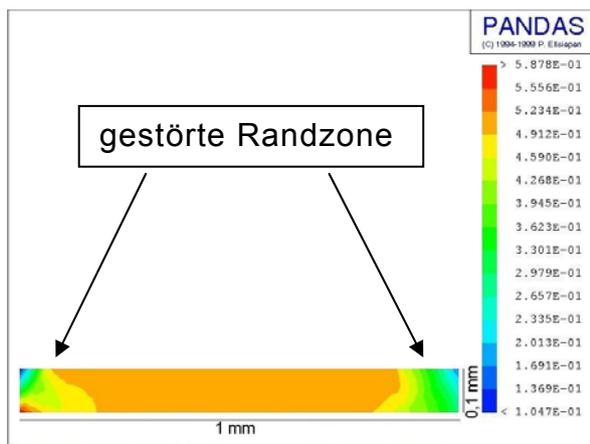


Abb. 21: Scherung der 0,1 mm dicken Klebung.

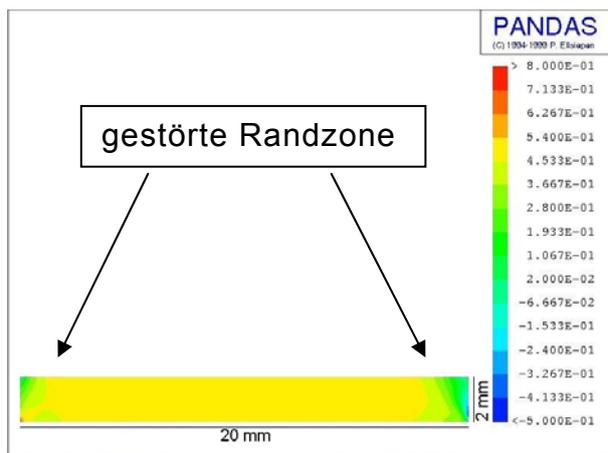


Abb. 22: Scherung der 2 mm dicken Klebung.

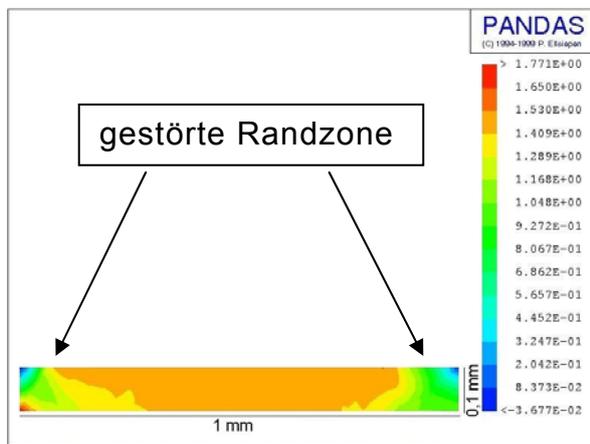


Abb. 23: Resultierende Spannung innerhalb der 0,1 mm dicken Klebung, Einheit der Skala: MPa.

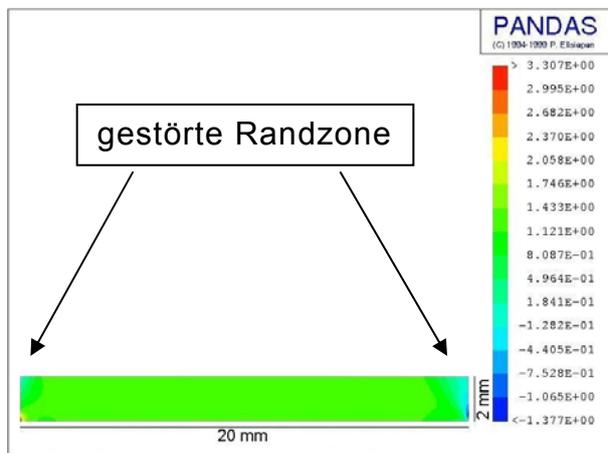


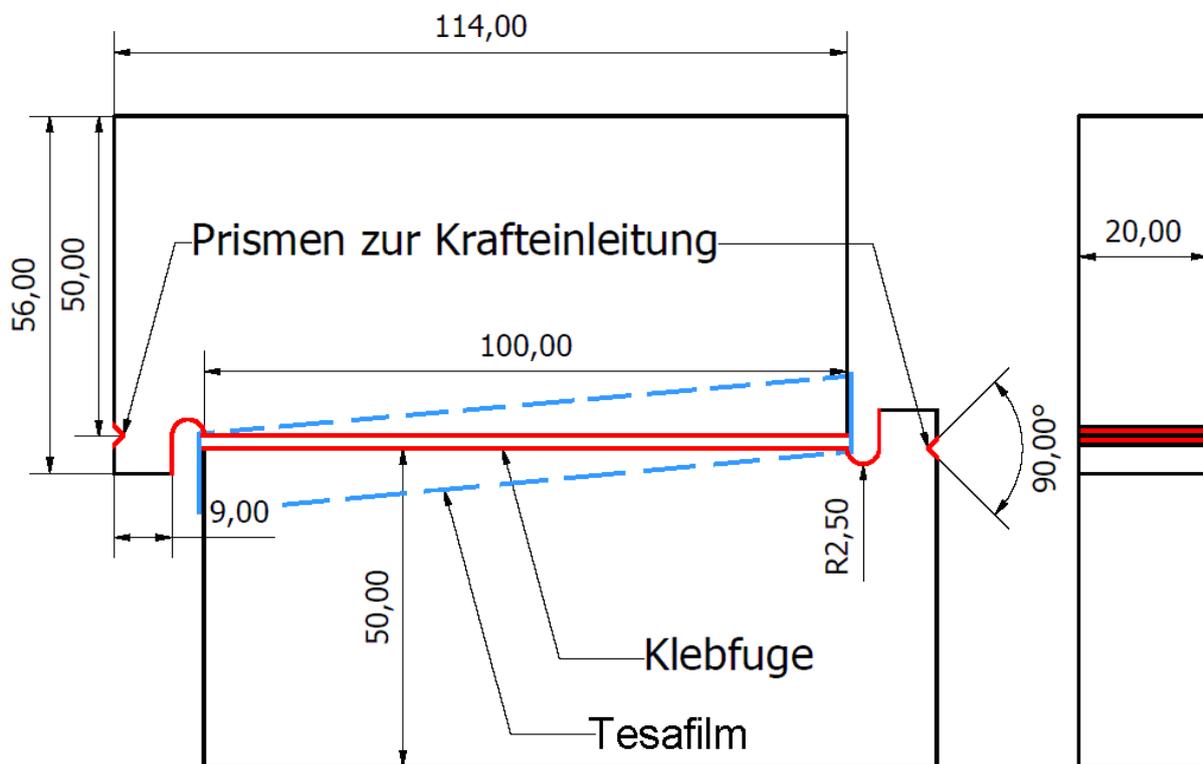
Abb. 24: Resultierende Spannung innerhalb der 2 mm dicken Klebung, Einheit der Skala: MPa.

Um den Einfluss der Randschicht möglichst gering zu halten, wurde die im folgenden Abschnitt vorgestellte Probengeometrie mit ihrer großen Seitenlänge von 100 mm in Scherrichtung und der relativ [114...116] großen Klebfläche von 2000 mm<sup>2</sup> gewählt.

Überträgt man die in den Randbereichen der Simulation bei maximaler Scherung von 45° festgestellten Störungen auf die 100 mm langen Klebungen der realen Proben, so wird klar, dass der Einfluss der Randbereiche bei Scherung in Richtung der 100 mm langen Kante der Proben vernachlässigbar ist.

### 2.3.4.1 Scherproben Variante 1

Eine Besonderheit der Probengeometrie von Variante 1 sind die Krafteinleitungsprismen (siehe Abb. 25 und Abb. 63) auf Höhe der Klebfläche des jeweiligen Fügepartners, welche bei den Messungen über passende Hartmetalldreiecke die Kraft übertragende Verbindung zum Rahmenschergerät herstellen (siehe hierzu auch Abschn. 2.4.2.1, Abb. 63).



**Abb. 25:** Scherprobengeometrie Variante 1, Kanten der durch Funkenerosion erzeugten Flächen sind rot gekennzeichnet. Blau: Position des Klebstreifens vor dem Befüllen, alle Maße in [mm].

Die Präparation dieser Scherproben der Variante 1 setzt sich nach der für alle Probenvarianten gleichen Oberflächenvorbereitungen (nur gebeizt oder gebeizt und anodisiert) fort, indem die Probenhälften liegend auf einer glatten Oberfläche (Glas) zueinander positioniert werden. Hierzu wird zwischen die Klebflächen ein Teflonspace in der Stärke der für die jeweilige Probe gewünschten Klebschichtdicke eingebracht und die Probenhälften um den Spacer mit einer Schraubzwinde

zusammengepresst und damit fixiert (Die Spaltbreiten der Scherproben in Variante 1 wurden nicht mit dem Mikroskop vermessen, sondern lediglich die Breite des verwendeten Spacers dem Spalt als nominelle Breite zugewiesen.). Der Spalt zwischen beiden Probenkörpern wird auf drei Seiten (unten und seitlich, siehe Abb. 25) mit einem Klebstreifen<sup>19</sup> abgedichtet. Die vorbereitete Scherprobe wird in diesem Zustand mit der Schraubzwinde auf eine Silikonoberfläche transferiert, welche rutschhemmend wirkt und somit die relative Position der Probenhälften konserviert. Die Schraubzwinde wird vorsichtig entfernt und zuletzt der Teflonspace aus dem Klebspalt entnommen. Die Proben werden in diesem Zustand in den Handschuhkasten transferiert und dort für mindestens 24 Stunden vor dem Fügen in trockener Luft gelagert.

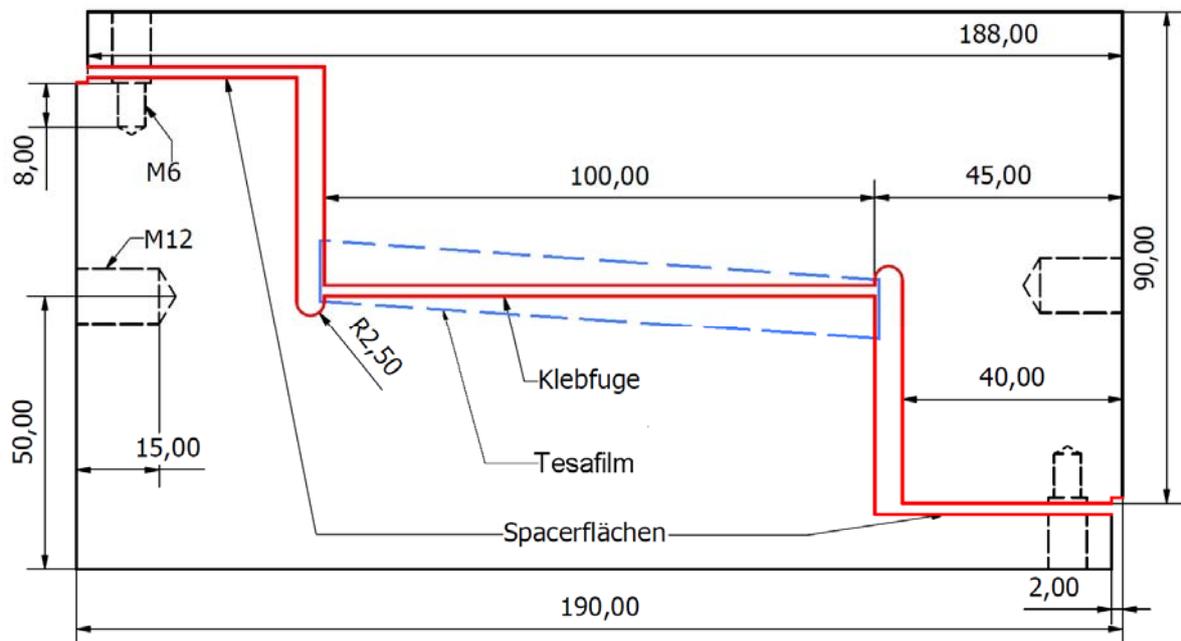
### 2.3.4.2 Scherproben Variante 2

Beim Entwurf dieser Variante galt es, zwei weiteren Ansprüchen gerecht zu werden. Die Präparation sollte deutlich schneller, mit größeren Chargen<sup>20</sup> und mit höherer Präzision als bei Variante 1 erfolgen, sollte in Verbindung mit dem gleichzeitig entwickelten High-Rate-Kit (HRK) des Rahmenschergerätes GIESA RS5 (siehe Abschn. 2.4.2) funktionieren und die schwierige Justage der Proben auf den Kraffteinleitungsprismen während der Versuchsvorbereitung sollte wegfallen. Möglich wurde dies, indem die Geometrie der Variante 1 an den Enden der Probenhälften entsprechend erweitert wurde (siehe Abb. 26).

---

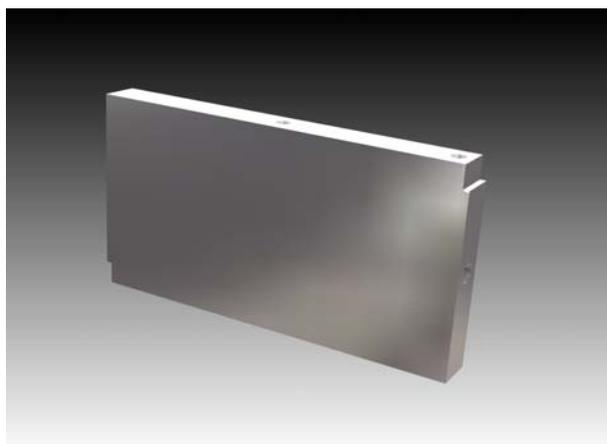
<sup>19</sup> tesafilm®

<sup>20</sup> Die Topfzeit begrenzt die Anzahl der mit einem PUR-Ansatz fertigmachen Scherproben. Die schwierige Handhabung im Handschuhkasten verlangsamt die Präparation zusätzlich.

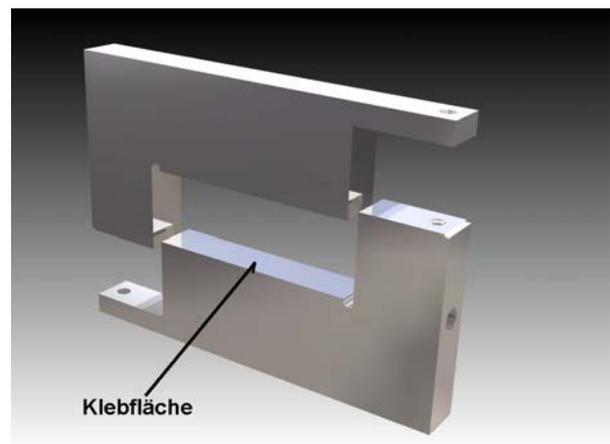


**Abb. 26:** Scherprobengeometrie Variante 2. Probenstärke 20 mm, wie Variante 1. rot: Kanten der durch Funkenerosion erzeugten Flächen, blau: Position des Klebebandes, alle Maße in [mm].

Diese verbesserte Geometrie ermöglicht die Fixierung der Proben mit eingestelltem Klebspalt ohne Schraubzwingen. Stattdessen verbinden Schrauben beide Hälften direkt miteinander bis zum Ende der Vernetzung.

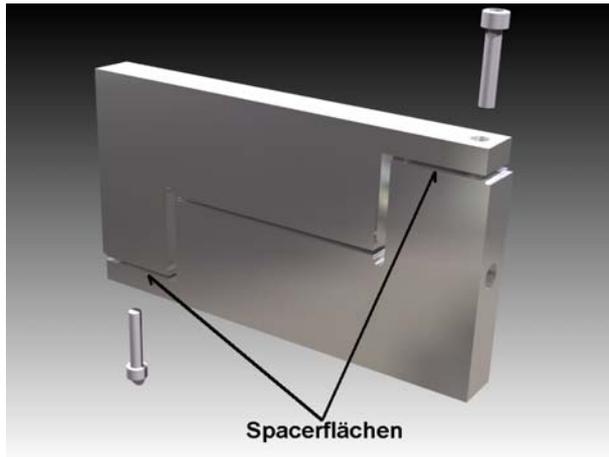


**Abb. 27:** CNC gefräster Rohling einer AlMg3-Scherprobe mit Gewindebohrungen.



**Abb. 28:** Durch Funkenerosion getrennte Probenhälften.

Um die Breite des Klebspaltes zwischen den Klebflächen (siehe Abb. 28) einzustellen, werden die Spacer nicht wie bei Variante 1 im Klebspalt selbst, sondern zwischen den dafür vorgesehenen Flächen neben den Schraubverbindungen eingeklemmt (siehe Abb. 29). Als Spacer eignen sich Abschnitte von Edelstahlfolie in den jeweils gewünschten Stärken.



**Abb. 29:** Zur Montage der Scherproben werden die entsprechenden Spacer zwischen den Spacerflächen eingelegt und die Probenhälften mit 2 x M6 verschraubt. **Abb. 30:** Scherprobe mit gefülltem Klebspalt (gelb).

In diesem Zustand werden alle Spaltbreiten der Proben an den Enden der 100 mm breiten Klebflächen unter dem Messmikroskop<sup>21</sup> bestimmt und ggf. durch Anziehen oder Lösen der neben den Spacern befindlichen Schrauben korrigiert. Die Schrauben verbleiben während der gesamten Präparation und bis zum Ende der Vernetzungsphase in den Proben und konservieren so die eingestellte Position der Probenhälften zueinander, was das Handling der Proben deutlich erleichtert. Der Parallelitätsfehler konnte so stets unter 1 % der Klebschichtdicke gehalten werden. Danach wird der Klebspalt, wie bei Variante 1, unten und seitlich mit einem Klebstreifen abgedichtet und die Proben für 2 Stunden im Vakuumschrank bei 80 °C getrocknet, um danach möglichst im noch warmen Zustand in den Handschuhkasten

---

<sup>21</sup> Kreuztisch mit integrierter Wegmessung (QuadraCheck), Genauigkeit  $\pm 1\mu\text{m}$

überführt zu werden. Dieser Transfer beinhaltet einen 20 minütigen Schleusengang mit wiederholter Evakuierung und Trockenluft-Spülung.

Vor der Präparation werden die Proben nochmals über Nacht im Handschuhkasten gelagert, um sie auf RT abkühlen zu lassen und um sie von evtl. während des Transfers aus der Atmosphäre adsorbiertem Wasser zu trocknen.

Der Reaktionsansatz wird nach der in Abschn. 2.2.1 beschriebenen Präparationsvorschrift hergestellt und mit einer Pipette blasenfrei in den Klebspalt eingebracht. Auf den entsprechend vorbehandelten Oberflächen (gebeizt oder gebeizt und anodisiert, siehe hierzu Abschnitte 2.3.5.1 und 2.3.5.2) spreitet der Reaktionsansatz und kriecht ganz von selbst in die Fuge. Atmosphärische Einschlüsse (in diesem Fall getrocknete Luft) werden mit Hilfe eines Schleusengangs mit Vakuum entfernt<sup>22</sup>. Überschüssiger Ansatz kriecht wiederum von selbst in den Spalt und füllt das Volumen erneut auf, so dass zuletzt eine gasfreie Klebung entsteht. Abschließend wird der Spalt von oben mit einer vollständig ausgeheizten<sup>23</sup> Silikonmatte abgedeckt, um einen glatten Klebungsrand ohne Überstand zu erhalten, welcher mit den Aluminiumprobenkörpern bündig abschließt.

Das bei dieser Probenform gegenüber Variante 1 verbesserte Handling ermöglicht es, etwa 30 - 40 Proben innerhalb der Topfzeit von ca. 30 Minuten ( $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$ ) herzustellen.

Da sich bei Variante 2 die Spacer nun nicht mehr zwischen den Klebflächen, sondern außerhalb, zwischen den extra dafür vorgesehenen Flächen neben den Fixierungsschrauben befinden, können diese bis zum Ende der Vernetzung in der fixierten Probe verbleiben.

---

<sup>22</sup> Ein Abdampfen der Komponenten wurde in gravimetrischen Messungen auch nach mehrstündigem Vakuum ausgeschlossen.

<sup>23</sup> und bereits vorher mehr als 30 Mal in der Zugprobenherstellung wiederverwendeten

Nach der Vernetzung werden die Proben aus dem Handschuhkasten (HK) genommen, von Schrauben, Spacern und Klebstreifen befreit und sind zur Messung bereit.

Die Gewindebohrungen M 12 an den kleinen Seitenflächen der Proben ermöglichen nun, ohne Krafteinleitungsprismen, den schnellen Anschluss an das HRK.

### **2.3.5 Oberflächenvorbehandlung**

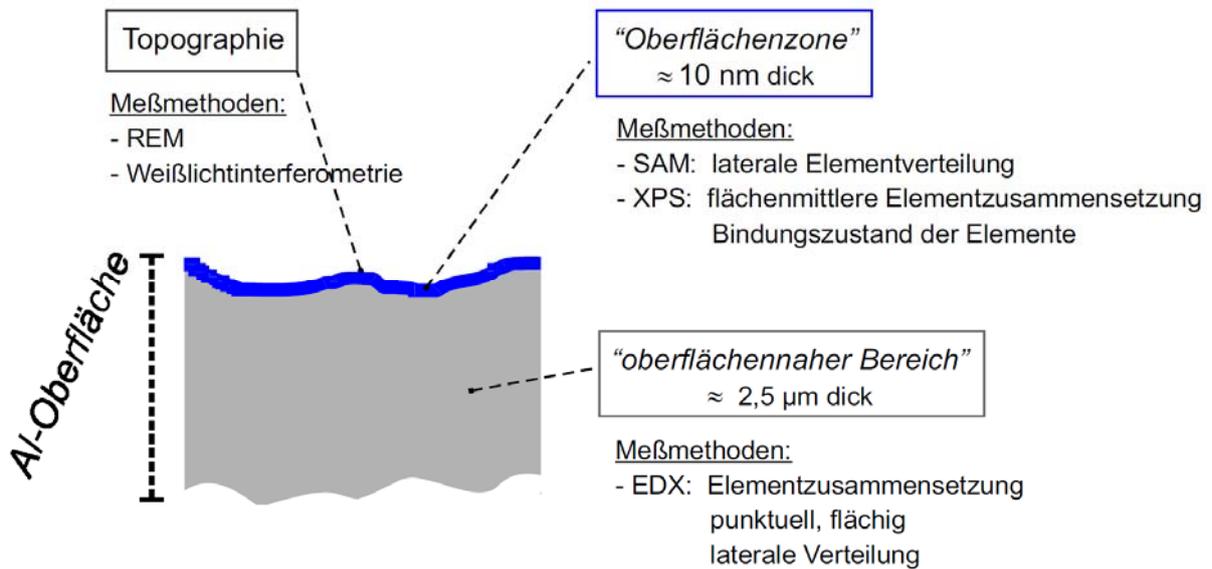
Um die Adhäsion des Polyurethans auf den Klebflächen der Aluminiumprobekörper zu verbessern und reproduzieren zu können, werden diese immer einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen. Im einfachsten Fall werden die Klebflächen der Scherproben gebeizt. In einer weiteren Variante der Oberflächenvorbehandlung werden die Proben vor dem Fügen zusätzlich anodisiert.

#### **2.3.5.1 Beizen**

Die Aluminiumprobekörper werden in Aceton für 15 Minuten ultraschallgereinigt. Alle Probekörper erhalten eine Oberflächenvorbehandlung, indem sie 10 Minuten in 1 molarer Natronlauge gebeizt, weitere 10 Minuten in Leitungswasser gespült, dann in 25 %-iger Salpetersäure dekapiert und wiederum 10 Minuten unter fließendem Leitungswasser von der Säure befreit werden. Es folgen jeweils 5 minütige Bäder in destilliertem Wasser und Ethanol, bevor die Probenhälften in den Vakuumschrank verbracht werden, wo sie über Nacht bei 120 °C trocknen.

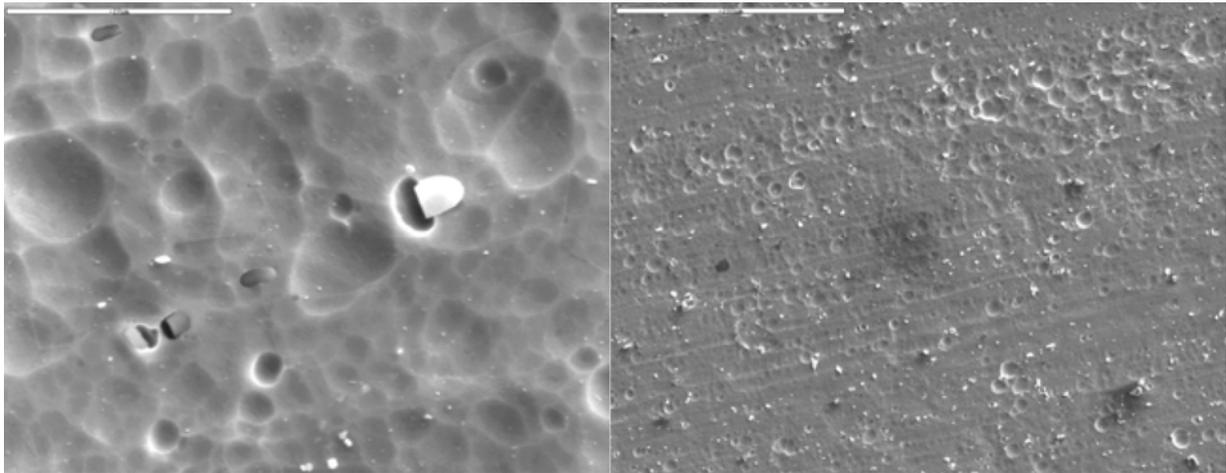
Eine eingehende Charakterisierung der Topographie und der Elementverteilung in der Oberflächenzone und dem darunter liegenden oberflächennahen Bereich der AlMg<sub>3</sub>-Oberfläche nach dieser Art der Vorbehandlung wurde in [117] durchgeführt.

Die Topographie wurde mit dem REM und dem Weißlichtinterferometer untersucht (Definition der untersuchten Bereiche siehe Abb. 31).



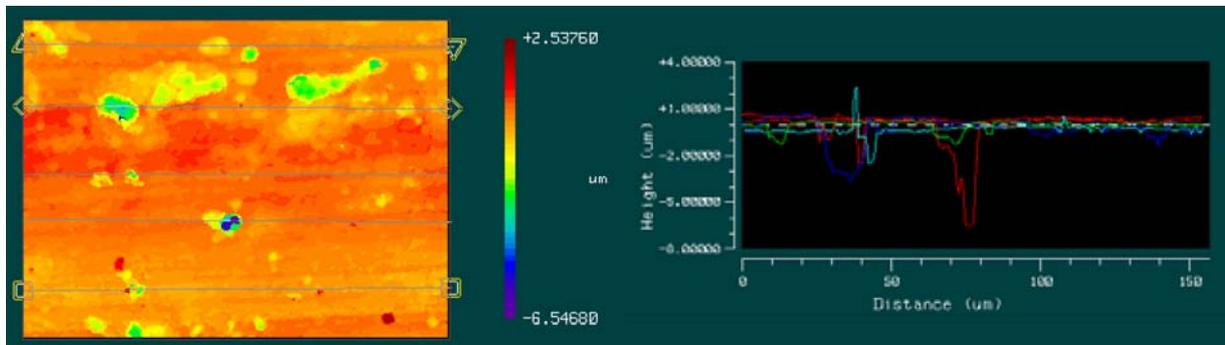
**Abb. 31:** Schematische Darstellung der Aluminiumoberfläche mit ihrer Unterteilung in „Oberflächenzone“ (obere 10 nm) und den „oberflächennahen Bereich“ (obere 2 µm) sowie den entsprechenden Methoden zur Charakterisierung. Die Dicke der „Oberflächenzone“ ist gegenüber dem „oberflächennahen Bereich“ zur Darstellung stark vergrößert [117].

Die Oberfläche zeigt demnach kalottenartige Ätzgruben mit einem Durchmesser von 1 - 10 µm, welche die Oberfläche vollständig bedecken. Ebenso wurden durch den Beizprozess freigelegte Einschlüsse von einigen µm Größe beobachtet, welche fest auf der Oberfläche haften (siehe Abb. 32). Ätzgruben und Einschlüsse ordnen sich in parallelen Linien an, wobei angenommen wird, dass diese der Walzrichtung folgen.



**Abb. 32:** REM-Aufnahme der gebeizten Aluminiumoberfläche. Balkenlänge links 200 µm, Balkenlänge rechts 20 µm [117].

Vereinzelt lassen sich aus dem topographischen Abbild der Oberfläche mit Weißlichtinterferometrie Ätzgruben mit Tiefen von bis zu 8 µm nachweisen. Diese werden auf intermetallische Phasen oder Oxide zurückgeführt, welche während des Walzprozesses ausgeschieden wurden. Da diese „unedler“ sind, als die umgebende Aluminiummatrix, werden sie vom Beizangriff verstärkt abgetragen.



**Abb. 33:** Weißlichtinterferometer-Aufnahmen der gebeizten Aluminiumoberfläche. Links Topographieabbild einer Fläche von 154 x 116 µm<sup>2</sup>, rechts: 5 Linienprofile aus Topographie [117].

Die gemessenen Rauheitswerte betragen  $R_a = 0,43 \pm 0,13 \mu\text{m}$  und  $R_{\text{max}} = 10,49 \pm 2,39 \mu\text{m}$ .

Mit EDX (Energy Dispersive X-Ray) wurde der chemische Zustand des oberflächennahen Bereiches untersucht. In der Elementzusammensetzung sind

neben Al und O das Hauptlegierungselement Mg und die Begleitelemente Si, Fe, und Mn vorhanden (siehe Tab. 2).

Al	O	Mg	Si	Fe	Mn
88,1 ±0,5	7,8 ±0,3	3,4 ±0,03	0,6 ±0,06	0,2 ±0,03	0,1 ±0,01

**Tab. 2:** Elementzusammensetzung aus EDX-Flächenscan (500 x 350 µm<sup>2</sup>) im oberflächennahen Bereich. Angaben in Atom-% [117].

Die Analyse der Oberflächenzone mit SAM (Scanning Auger Microscopy) zeigt, dass die Oberfläche mit einer gleichmäßigen, geschlossenen C-Schicht bedeckt ist, welche aus atmosphärischen Verunreinigungen resultiert.

Die XPS-Spektren liefern die Elementzusammensetzung der Oberflächenzone (siehe Tab. 3).

Al	O	Mg	Si	C
27,6	42,3	0,08	1,8	26,6

**Tab. 3:** Konzentration wichtiger Elemente [117].

### 2.3.5.2 Anodisation

Anodisation folgt auf das Beizen. Sie ist die elektrolytische Oberflächenbehandlung von Aluminium, üblich auch unter dem Namen Eloxal (Elektrolytische Oxidation v. Aluminium) bekannt. Hierzu werden die Fügeteile in einem Elektrolytbad als Anode an Gleichstrom angeschlossen. Dabei wandelt sich die Metalloberfläche in eine zunehmend dickere, poröse Oxidschicht um. Das Elektrolytbad dient lediglich dem Ladungstransport und ist an der chemischen Gesamtreaktion selbst nicht beteiligt.

Die nach dem Beizen anfänglich gebildete Oxid-Sperrschicht wirkt isolierend, wodurch die Spannung bei geregelterm Strom steigt. Der Elektrolyt greift die Oxidschicht an und der Strom schlägt bei steigender Spannung an den schwächsten Stellen durch. Die punktuell erhöhte Stromdichte führt zu einer lokalen Erwärmung, welche wiederum bewirkt, dass der Elektrolyt in diesem Bereich die Oxidschicht verstärkt angreift. Hierdurch wird in den immer tiefer werdenden Kapillaren der Ladungsaustausch mit dem Elektrolyten aufrecht erhalten, bis je nach Dauer und Stromdichte entsprechend tiefe Kanäle, wie sie in Abb. 34 schematisch dargestellt sind, entstehen. Für industriell erzeugte Gebrauchsoberflächen liegt diese Tiefe in der Regel bei ca. 20 - 30  $\mu\text{m}$  (Türbeschläge, MP3-Player, Fahrzeuginterieur, etc.), wobei aus technischer Sicht wesentlich größere Tiefen machbar, aber wegen des Energieverbrauchs auch teurer sind.



**Abb. 34:** Ausschnitt aus einer Eloxal-Schicht mit idealer, wabenförmiger Struktur.

Je nach Wahl der Parameter für Anodenspannung, Säureart, Temperatur und gewählter Anodisierungsdauer lässt sich auch der Durchmesser der Poren zwischen 10 und 400 nm einstellen [118...122].

Häufig werden anschließend die Poren beim sog. Verdichten oder „Sealing“ wieder geschlossen. Hierbei werden unter Einwirkung von Wasserdampf die oberen Ränder der Poren zum Teil in Aluminiumhydroxid umgewandelt, welches die Poren deckelt und eingebrachte Farbstoffe oder auch Metallsalze darin konserviert.

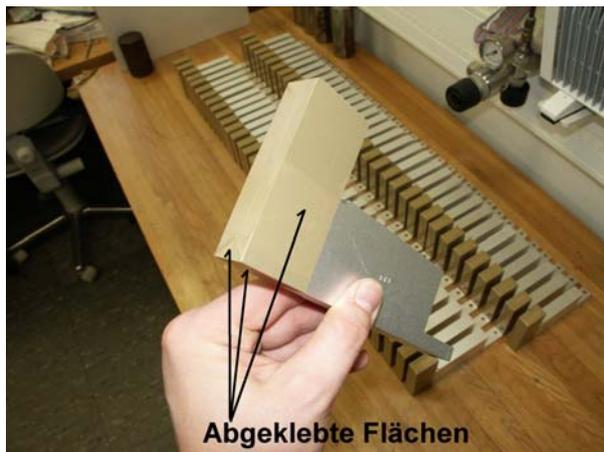
Das Verfahren ist für Aluminiumoberflächen sehr beliebt, da es in unterschiedlichen Einsatzbereichen entscheidende Vorteile bietet [39].

#### Die Oberfläche

- wird deutlich härter als die native Aluminiumoberfläche (bis zu 450 HV) und damit widerstandsfähiger gegen mechanische Beanspruchung
- erhält einen seidig-metallischen Glanz und je nach Wahl von Aluminiumlegierung, Elektrolyt und Anodisationsart eine gewisse Eigenfarbe, wie das sogenannte „Gold-Eloxal“
- wird aufnahmefähig gegenüber Farbstoffen und lässt sich demnach dauerhaft färben
- wird aufnahmefähig gegenüber Klebstoffen, was die Adhäsionseigenschaften deutlich verbessert.

Letztgenannte Eigenschaft einer Eloxal-Oberfläche ist der Grund für die im Folgenden beschriebene Anodisation der Probenhälften der Scherproben vor dem Fügen.

Hierzu werden vorbereitend die gebeizten (siehe Abschn. 2.3.5.1) Probenteile an den nicht zu anodisierenden Stellen mit Klebeband abgeklebt (siehe Abb. 35). Dies soll unnötigen Strombedarf und damit verbundene Erwärmung des Elektrolytbades während der Anodisation vermeiden. Die Hälften werden dann mit Aluminiumschrauben an einer Halterung (ebenso aus AlMg3) befestigt (siehe Abb. 36).



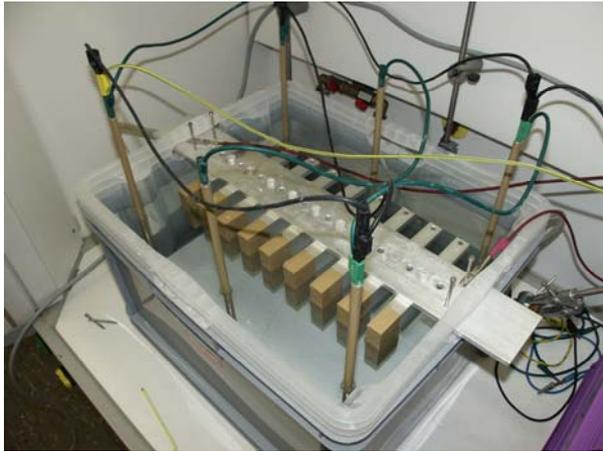
**Abb. 35:** Hälfte einer Scherprobe. Flächen welche nicht anodisiert werden müssen, aber während der Anodisation ebenfalls im Elektrolyt hängen werden mit Klebeband abgeklebt und somit isoliert.

**Abb. 36:** An Halterung (Anode) festgeschraubte Probenhälften. Alle Bauteile, inkl. Schrauben sind aus Aluminium.

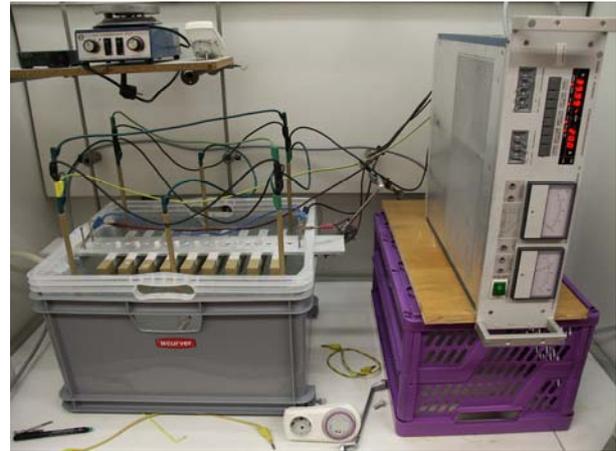
Es ist darauf zu achten, dass kein Materialmix in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Würden z. B. statt der Aluminiumschrauben Schrauben aus anderen Metallen, verwendet und würden diese während der Anodisation vom Elektrolyten benetzt, so käme es rund um die Schraube zu elektrolytischem Lochfraß und der Probenkörper wäre schnell unbrauchbar. Alle anderen Strom führenden Metalle außerhalb der Reichweite des Elektrolyten können unterschiedlich sein.

Die mit einfachsten Mitteln aufgebaute Anodisationsanlage verfügt über eine großflächige Kathode aus AlMg3 (30 x 45 cm), welche parallel in einigen Zentimetern Abstand zu den Klebflächen am Grund der Anodisierwanne (einfache

Kunststoffwanne) liegt und über sechs aus dem Elektrolytbad ragenden Aluminiumstangen mit dem Netzteil verkabelt wird (siehe Abb. 37). Die Anodisierwanne selbst ist von einer weiteren, größeren Kunststoffwanne umgeben. Der dazwischen liegende Hohlraum wird von Leitungswasser durchströmt, um die während der Anodisation entstehende Wärme abführen zu können.



**Abb. 37:** Anodisierwanne mit über sechs Aluminiumstangen verkabelter Kathode in Form einer am Grund liegenden Aluminiumplatte.



**Abb. 38:** Gesamte Anlage im Überblick, Netzteil mit 25A/40V Gleichstrom von Rhode & Schwarz.

Das zur Verfügung stehende Labornetzteil (Rhode & Schwarz, siehe Abb. 38) erreicht bei einer Spannung von 40 V maximal 25 A. Diese Leistung reicht aus, um 9 Probenhälften in 2 Stunden bis zur Hälfte der nicht mit Klebeband abgeklebten Fläche zu anodisieren. Hierzu werden die Probenkörper mit deren Halterung als Anode angeschlossen und die innere Wanne mit dem Elektrolyten (5 %-ige wässrige Oxalsäure<sup>24</sup>) gefüllt, bis die zu anodisierenden Flächen benetzt sind. Der Füllstand des Bades wird hierbei so gehalten, dass die benetzte Fläche mit dem durch das Netzteil begrenzt vorhandenen Strom eine konstante Stromdichte von ca.  $0,1 \text{ A/cm}^2$  erfährt. Nach dem Einschalten des Netzteiles wird der Wasserstrom zwischen den Wannern so reguliert, dass die Temperatur des Bades  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreitet.

<sup>24</sup> Die Verwendung von Oxalsäure gründet im relativ gefahrlosen Umgang im Labor.



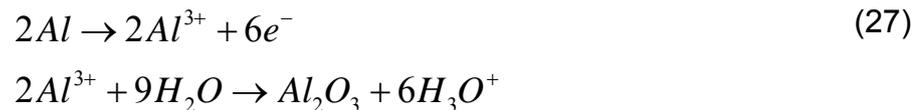
**Abb. 39:** Probenkörper während der Anodisation. Das Bad wird durch den an der Kathode entstehenden gasförmigen Wasserstoff milchig trüb. Die Anodisation ist deshalb und wegen der ebenso aufsteigenden Säuredämpfe nur unter dem Abzug vorzunehmen.

Die ablaufenden chemischen Reaktionen lauten wie folgt.

Kathodenreaktion:



Anodenreaktion:



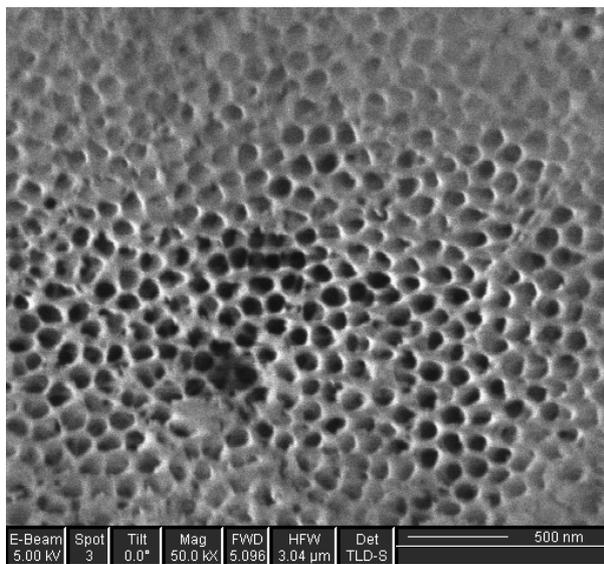
Gesamtreaktion:



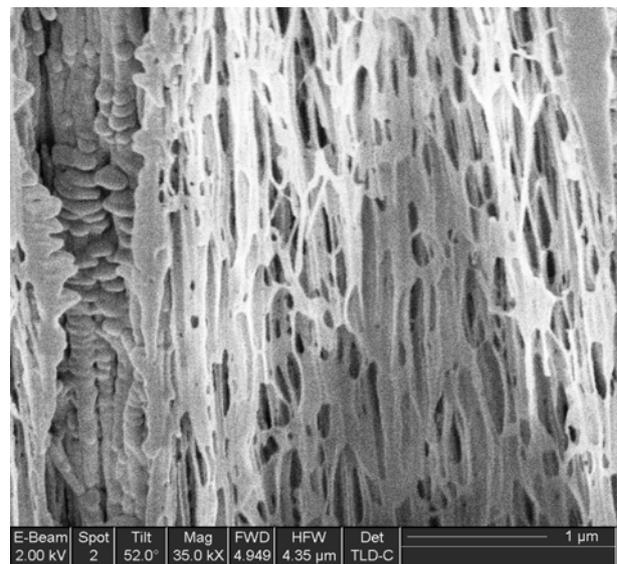
Nach der Anodisation werden die Proben unter fließendem Wasser abgespült und in destilliertes Wasser überführt, so dass die Oxalsäure ausgewaschen wird, ehe sie kristallisieren und die Poren verstopfen kann.

Es folgt dann eine zweistufige Ultraschallreinigung mit destilliertem Wasser und Ethanol für jeweils 15 Minuten um den Elektrolyten weitgehend aus den entstandenen Poren der Oxidschicht zu entfernen und diese für das Polyurethan beim Fügen zugänglich zu machen.

Wasser und Ethanol wiederum werden durch Trocknung über Nacht bei 120 °C im Vakuum aus den Poren entfernt.



**Abb. 40:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Eloxalporen in Aufsicht.



**Abb. 41:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Eloxalporen im mittels FIB (focussed ion beam) erzeugten Querschnittes.

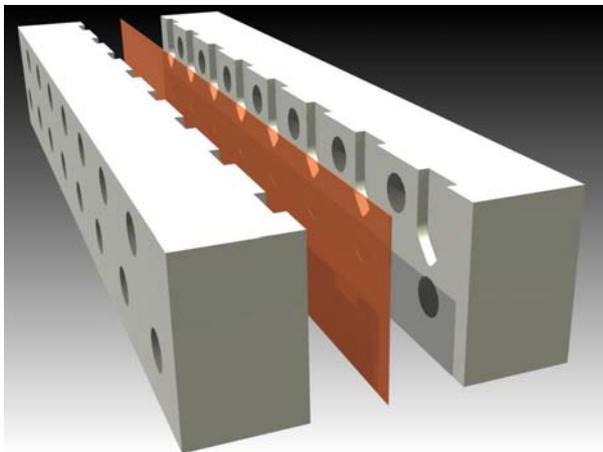
Die Poren der so entstandenen, hochporösen Oberfläche haben einen Durchmesser von durchschnittlich 100 – 150 nm. Unterhalb der Oberfläche entspricht die Geometrie der Poren eher der Substantia spongiosa eines Knochens als dem wabenförmigen Ideal einer Eloxaloberfläche (Abb. 34), sie erfüllt aber den Zweck der verbesserten Klebstoffaufnahme.

## 2.3.6 Präparation von Polymer-Metall-Querschnittsproben für Nanoindentation

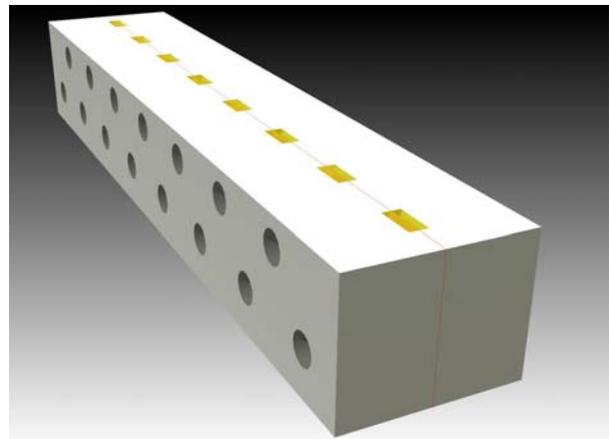
Querschnittsproben sollen der Nanoindentation den Übergang von Metall-Polymer auf einer ausreichend glatten Oberfläche messtechnisch zugänglich machen. Hierzu werden Modellklebungen der jeweiligen Metall-Polymer-Kombinationen in Probenformen gegossen, vernetzt und rechtwinklig zu den Klebflächen ultramikrotomiert.

### 2.3.6.1 NI-Proben Polyurethan

Die Gießform für diese Probenart besteht aus zwei identischen Hälften, welche aus Polyoxymethylen (POM) CNC-gefräst werden. Ein dünner ( $\leq 100 \mu\text{m}$ ) Folienstreifen des jeweiligen Substrates wird zwischen beiden Hälften eingelegt (siehe Abb. 42).



**Abb. 42:** Substratfolie zwischen POM-Formen.

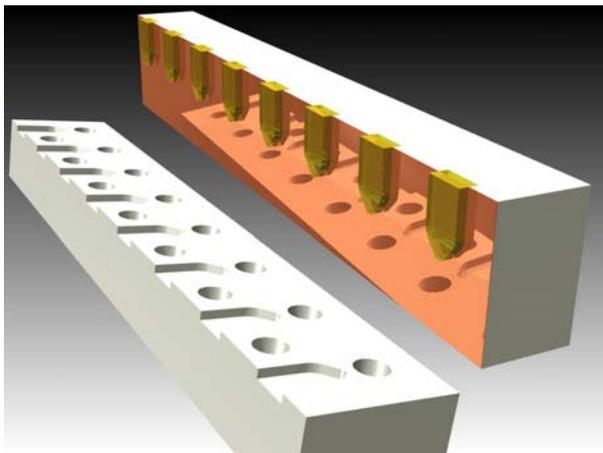


**Abb. 43:** Befüllte Form (Schrauben und Muttern nicht dargestellt.).

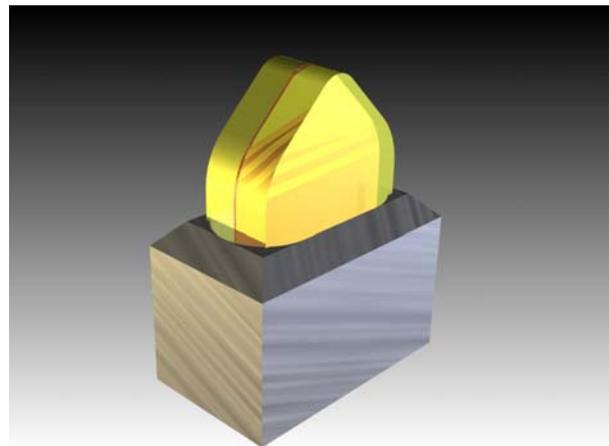
Anschließend werden Schrauben durch die Durchgangslöcher der Gießform gesteckt und mit Muttern angezogen. Auf diese Weise entstehen Kavitäten, durch deren

räumliche Mitte eine dünne Metallmembran verläuft. Beim Einfüllen des vernetzenden Polymers (Abb. 43) wird diese in den Proben eingeschlossen.

Bei den untersuchten Substraten handelt es sich um Kupfer-Folie<sup>25</sup> und anodisierte AlMg3-Folie<sup>26</sup>. Die Kupfer-Folie wurde vor der Präparation in Aceton ultraschallgereinigt und vakuumgetrocknet. Die Oberflächenvorbehandlung der anodisierten AlMg3-Folie gleicht vom Prinzip der in Abschn. 2.3.5 beschriebenen Vorgehensweise. Lediglich das Anodisationsbad ist der Größe der Folie (10 x 10 cm) angepasst und die Anodisationsdauer wird auf 15 Minuten begrenzt, da der in Aluminiumoxid umgewandelte Teil bei längerer Anodisation die Folie so spröde werden lässt, dass die mechanische Stabilität nicht mehr gegeben ist. Die anderen Parameter, wie z. B. die Stromdichte, sind identisch.



**Abb. 44:** Entformung der Probenrohlinge.



**Abb. 45:** In Probenhalter eingebetteter Probenrohling.

Nach der Vernetzung werden die Proben der Form entnommen, von überstehender Metallfolie befreit und in Probenhalter (Abb. 45) mit einem Tropfen Cyanacrylat („Sekundenkleber“) eingeklebt.

<sup>25</sup> CU000410 Kupfer Folie Dicke : 0.025 mm, hochrein : 99.99+%, Härtegrad : wie gewalzt (GoodFellow)

<sup>26</sup> AL010240 Aluminium/Magnesium (AlMg3) Folie Dicke : 0.1 mm, Härtegrad : wie gewalzt (GoodFellow)

Da das Polyurethan bei Raumtemperatur weich und nachgiebig ist<sup>27</sup>, kann die weitere Bearbeitung nur in Form von Kryomikrotomie bei  $T < -120\text{ °C}$  vorgenommen werden.



**Abb. 46:** Reichert-Jung FC 4D.



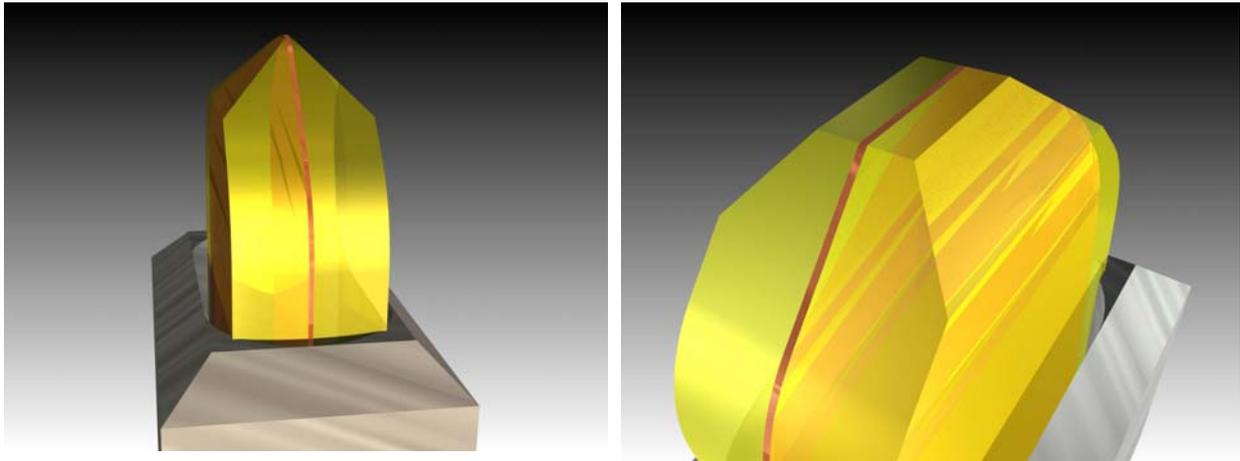
**Abb. 47:** Cryo AFM Messer v. DIATOME.

Beim eingesetzten Kryomikrotom handelt es sich um ein Reichert-Jung FC 4D (siehe Abb. 46), ausgestattet mit einem 3 mm breiten cryo AFM Ultramikrotomie-Messer von DIATOME (siehe Abb. 47). Geschnitten wurde mit einem Freiwinkel von  $6^\circ$ , bei einer Geschwindigkeit von 1 mm/s und einem von 1000 bis 100 nm sukzessive kleiner werdendem Vorschub.

Die Proben werden mit dem Glasmesser zu einem spitzen Dach von  $2 \times 45^\circ$  vorgetrimmt und abschließend mit dem Diamantmesser im rechten Winkel zur Metalloberfläche mikrotomiert.

---

<sup>27</sup> Die Konsistenz ist in etwa vergleichbar mit der von Gummibärchen.



**Abb. 48:** Freigestellte und mit dem Glasmesser auf  $2 \times 45^\circ$  vorgetrimmte PU-Cu-PU Probe in Probenhalter. **Abb. 49:** Fertig mikrotomierte NI-Probe.

Die dabei entstehende Fläche (ca.  $0,5 - 0,8 \text{ mm} \times 2 - 3 \text{ mm}$ ) präsentiert einen geeigneten Zugang zur mechanischen Charakterisierung des Klebungsquerschnittes und darin evtl. enthaltener mechanischer Gradienten mittels Nanoindentation.

Offensichtlicher Nachteil der Kryomikrotomie ist die durch den hohen Temperaturgradienten verursachte Entstehung von Kondenswasser und starken Vereisungen rund um die Schneidekammer, bzw. die Entstehung hoher Luftfeuchtigkeit beim Abtauen des Gerätes. Eine trockene Bearbeitung der Polyurethanproben konnte mit dem vorhandenen Kryomikrotom (FC 4D v. Reichert-Jung) nicht sichergestellt werden.

### 2.3.6.2 NI-Proben DGEBA:DETA

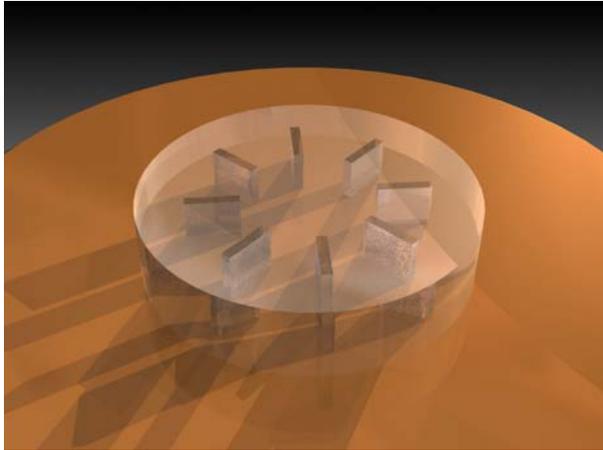
Die Proben des Epoxids DGEBA:DETA sollten nicht nur mittels Nanoindentation auf Gradienten mechanischer Eigenschaften, sondern in erster Linie im Rahmen einer anderen Arbeit [43] mit  $\mu$ -ATR auf Gradienten des Umsatzes oder chemischer Abweichungen untersucht werden. Da die laterale Auflösung der  $\mu$ -ATR Technik mit dem zur Verfügung stehenden ATR-Kristall geringer ist als die der Nanoindentation, wurde hierfür eine spezielle Probenform gewählt, welche durch einen sehr flachen Schnittwinkel von  $2^\circ$  zur Metallfläche die Randschicht mit darin evtl. enthaltenen Gradienten streckt.

Um diese Proben herzustellen, werden Siliziumwafer zuerst mit Gold und dann mit dem/n jeweiligen Substratmetall/en bedampft. Hierzu wird in einer PVD-Anlage (Emitech K975X, Turbo-Pumped Thermal Evaporator) bei gutem Vakuum ( $5 \times 10^{-4}$  mbar) Reinstmetall in einer Wolfram-Glühwendel soweit erhitzt, dass dieses verdampft und auf einem darunter liegenden 4“-Siliziumwafer wieder kondensiert. Die so entstehenden polykristallinen Metalloberflächen entsprechen in ihrer Reinheit dem Ausgangsmaterial und sind von sehr geringer Rauheit ( $R_{\text{RMS}} < 7,5$  nm). Die Mengen der Reinstmetalle werden so eingestellt, dass die Metallschichten eine Stärke von ca.  $> 100$  nm erhalten.

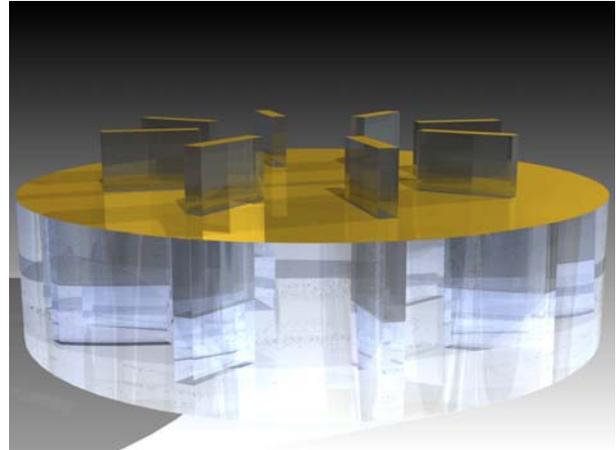
Gold hat hierbei die Funktion eines Trennmittels, da es selbst nur schlecht an dem Siliziumwafer haftet und die Proben, wie in der folgenden Präparation beschrieben, wieder vom Wafer entfernt werden müssen. Als Besonderheit bei der Präparation von Aluminium-Substraten muss die zusätzliche Grundierung mit einer Kupferschicht zwischen Gold und Aluminium genannt werden, welche eine Legierungsbildung von Aluminium und Gold verhindert. Die Legierung von Kupfer mit den beiden anderen Metallen wurde nicht beobachtet. Eingehende Charakterisierungen der so entstandenen Metallsubstrate sind in [5,97] zu finden.

Eine Silikonform mit Hohlräumen der gewünschten Probengeometrie (12 x 8 x 1,5 mm), welche nach unten geöffnet sind, wird auf den bedampften Siliziumwafer gestellt und die Hohlräume mit dem Reaktionsansatz des DGEBA:DETA

(Abschn. 2.1.3.2) gefüllt. Das Polymer vernetzt am Grund des Hohlraumes nun in Kontakt mit dem Metallsubstrat.

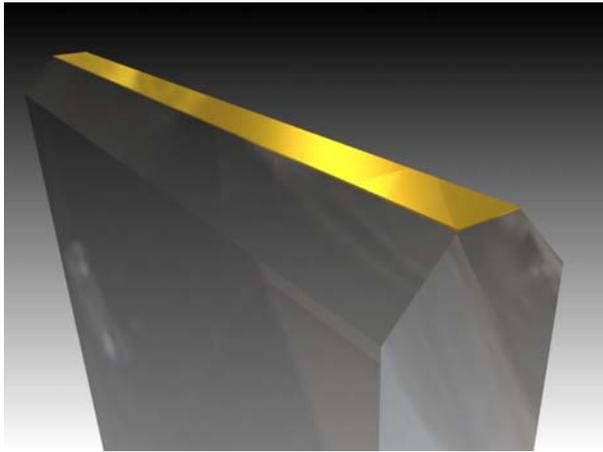


**Abb. 50:** Mit Epoxid gefüllte Silikonform auf mit Kupfer bedampftem Siliziumwafer.

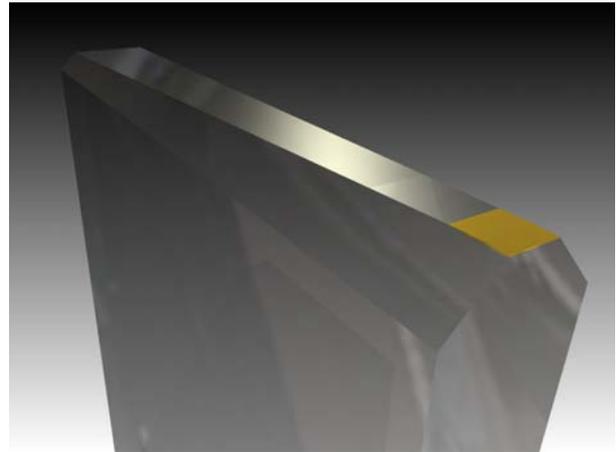


**Abb. 51:** Vom Wafer entfernte Silikonform; die Proben zeigen auf der Unterseite die Goldgrundierung.

Nach der Vernetzung des EP wird der Silikonblock mit den darin enthaltenen Proben vom Siliziumwafer abgesprengt, indem dieser auf einen vorher in flüssigem Stickstoff gekühlten Metallblock gelegt wird. Die thermisch induzierten Spannungen bewirken eine rasche Trennung, so dass sich die Proben im Silikonblock mit der anhaftenden Goldschicht leicht vom Wafer abheben lassen. Anschließend werden die Proben mit einer Pinzette aus der Form entnommen, die seitlichen Kanten im Mikrotom mit dem Glasmesser im Winkel von  $45^\circ$  gefast und zuletzt die Messoberfläche in einem flachen Winkel von ca.  $2^\circ$  zur anhaftenden Metalloberfläche bei Raumtemperatur mikrotomiert. Details zur Mikrotomie dieser Proben sind in [43] beschrieben.



**Abb. 52:** Mit 45° seitlich angefasste Probe.



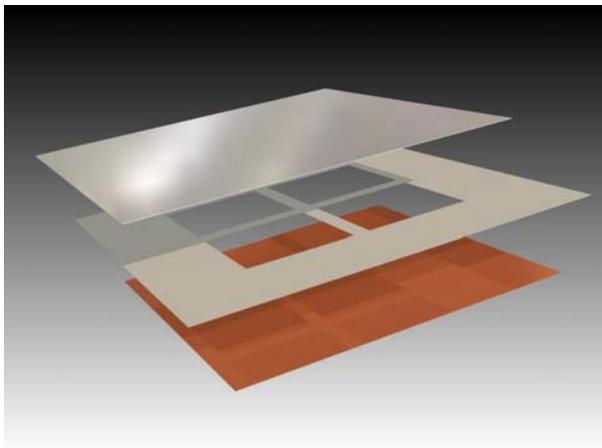
**Abb. 53:** Mit 2° zur Metalloberfläche fertig mikrotomierte Probe.

Die auf diese Weise freigelegte Fläche präsentiert die Eigenschaften potentieller Interphasen wegen des 2° kleinen Winkels in erhöhter lateraler Auflösung. Dies ist insbesondere wichtig für die spektroskopischen Untersuchungen der Oberfläche mit der  $\mu$ -ATR [43]. Die höhere Auflösung wird allerdings mit einem verringerten Maximalabstand von der Metalloberfläche erkauft. Bei 2° entspricht der letztmögliche Messpunkt der Fläche einem Abstand von ca. 250  $\mu\text{m}$  zum Substrat.

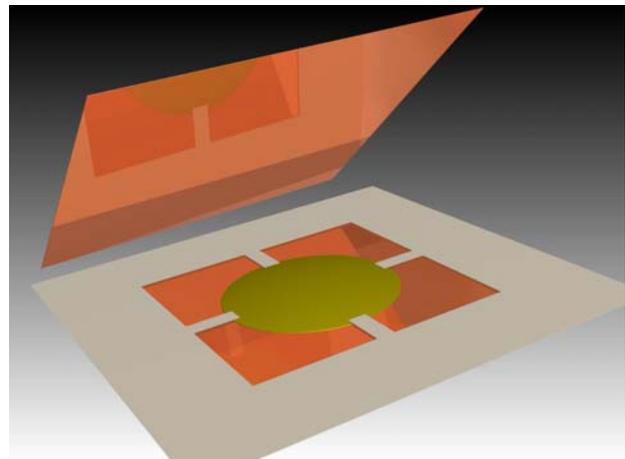
### 2.3.7 Präparation dünner DSC-Proben

Um zu überprüfen, ob bestimmte Metalloberflächen die verwendeten Modellklebstoffe in deren Glasübergangstemperatur beeinflussen, werden diese mit Differential-Scanning-Calorimetry (DSC, Prinzip und experimentelles Vorgehen siehe Abschn. 2.4.3) untersucht. Da es sich hierbei um eine integrale Methode handelt, die stets das Verhalten der gesamten Probe erfasst, müssen möglichst dünnschichtige Proben erzeugt werden, in welchen der Substrateinfluss, bzw. das damit verbundene, möglicherweise abberante, Materialverhalten der Grenzschicht gegenüber dem Bulk mehr Einfluss auf das Gesamtverhalten nehmen kann, als dies in dickeren Proben möglich wäre.

Hierzu werden 100 µm dünne Aluminiumfolien (ca. 10 x 10 cm) nach einer 15-minütigen Ultraschallreinigung in Aceton und anschließender Trocknung zuerst mit Gold und darüber nochmals mit dem jeweils interessierenden Metall (Au, Al oder Cu) in der PVD-Anlage mit dem in Abschn. 2.3.6.2 beschriebenen Verfahren bedampft oder in einer kleinen Anodisationsanlage, ähnlich wie in Abschn. 2.3.5.2 beschrieben, mit einer Eloxalschicht überzogen. Lediglich die Anodisationsdauer wird auf wenige Minuten begrenzt. Da die verwendeten AlMg3-Folien selbst nur eine Stärke von 100 µm besitzen, werden die Oberflächen nur mit einer etwa 5 bis 10 µm dünnen Eloxalschicht versehen, da die Folien sonst spröde werden und keine ausreichende Stabilität mehr aufweisen. Zuerst wird eine derart vorbereitete Aluminiumfolie auf einer nivellierten POM-Platte ausgelegt und mit einer etwas über den Rand der Al-Folie ragenden Teflon-Folie (12 x 12 cm) von 25 oder 100 µm Stärke bedeckt. Aus dieser Teflon-Folie wurden zuvor 4 quadratische Löcher (27 x 27 mm) ausgeschnitten, so dass sich auf der Mitte der darunter liegenden Al-Folie ein kreuzförmiger Steg ergibt, welcher im Folgenden als Spacer dient (siehe Abb. 54).



**Abb. 54:** Schichtweiser Aufbau der Folien.



**Abb. 55:** Ausbringung des Reaktionsansatzes zwischen metallisierten, bzw. anodisierten Al-Folien.

Anschließend wird der Reaktionsansatz des Polymers darüber gegossen und mit einer zweiten, mit Metall bedampften bzw. anodisierten Al-Folie abgedeckt (siehe Abb. 55). Dieses Sandwich wird zuletzt mit einer geschlossenen Teflon-Folie

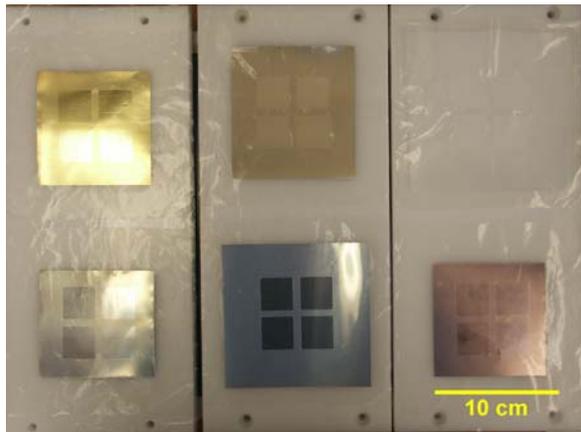
abgedeckt und mit Gewichten<sup>28</sup> beschwert, welche bewirken, dass überschüssiger Reaktionsansatz seitlich herausgedrückt und die quadratischen Hohlräume zwischen den Al-Folien auf die Stärke des eingelegten Spacers zusammengedrückt werden. In diesen Bereichen steht nun das Polymer während seiner Vernetzung in engem **beidseitigem** Kontakt mit dem gewählten Substrat. Nach der Vernetzung werden die Aluminiumfolien vorsichtig voneinander getrennt und man erhält vier dünne Membranen des Polymers. Die Haftung der mittels PVD aufgetragenen Goldgrundierung auf der Aluminiumfolie ist sehr schwach, so dass die PVD-Metallschichten (Au und 2. Metall) beim Ablösen der Folie an den Polymermembranen verbleiben. Aus diesen werden die DSC-Proben dann mit einer Lochstanze (7 mm Durchmesser) ausgestanzt. Die Proben besitzen durch diese Präparationstechnik ein für die DSC günstiges Flächen/Volumen-Verhältnis zur Untersuchung von substratinduzierten Randschichteffekten und bieten durch ihre metallische Oberfläche einen guten wärmeleitenden Kontakt, wenn sie zuletzt in die DSC-Pfännchen eingepresst werden.

Die so hergestellten Proben fallen in der Regel etwas dicker aus, als die nominelle Dicke des Teflon-Spacers<sup>29</sup>, z. B. liegen die effektiven Schichtdicken aller gefertigten PU-Proben zwischen 28 und 67  $\mu\text{m}$ . Mit ihren Massen von ca. 1,2 bis 3 mg geben sie während der DSC-Messung auch noch ein ausreichend deutliches und reproduzierbares Signal ab.

---

<sup>28</sup> etwa 10 kg pro Folie

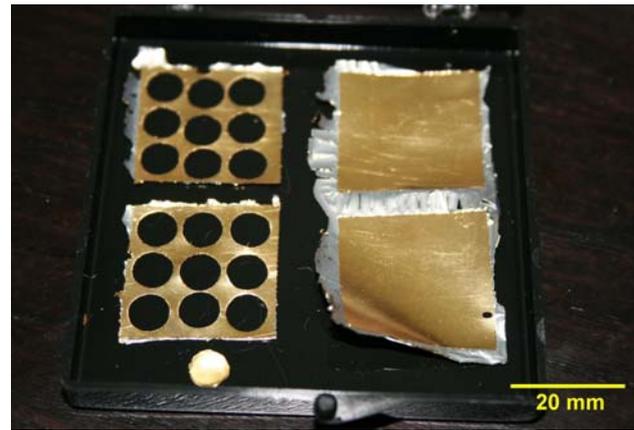
<sup>29</sup> Dies trifft insbesondere für das höher viskose PU zu. Die Epoxid-Proben entsprechen wegen der niedrigeren Viskosität der Ansätze in etwa den nominellen Schichtdicken der verwendeten Spacer.



**Abb. 56:** Substrate für DSC-Proben;

oben (von links nach rechts): Gold(PVD) , AlOx (Eloxal), Teflon;

unten (von links nach rechts): Aluminium (PVD), AlMg3, Kupfer (PVD)



**Abb. 57:** fertige PU-Membran mit Metallbeschichtung; li. u.: Ausgestanzte DSC-Probe (Al-PU-Al).

Die Goldgrundierung ist ebenfalls sichtbar.

Die Sandwiches der eloxierten Aluminium-Folien sind nach der Vernetzung nicht mehr trennbar. Die Proben werden daher direkt aus dem geklebten Sandwich ausgestanzt und mit der haftenden Aluminium-Folie in die DSC-Pfännchen eingepresst. Das DSC-Pfännchen der zugehörigen Referenzprobe enthält zwei ausgestanzte Scheibchen derselben anodisierten Aluminium-Folie, ohne Polymer.

Die flankierend ebenso gemessenen Epoxide sind zu spröde, um sie mit der Stanze aus einer Membran zu lochen. Hier wird der verwendete Teflon-Spacer zuvor selbst gelocht, wodurch die Proben bereits beim Gießen eine kreisrunde Form erhalten. Diese müssen allerdings nach dem Entformen noch vorsichtig von Überständen befreit werden, bevor sie in das DSC-Pfännchen eingepresst werden.

## 2.4 Messgeräte

### 2.4.1 Zugmaschinen

Für die mechanischen Tests an Bulkproben wurden in dieser Arbeit mehrere Zugmaschinen erdacht, gebaut und kontinuierlich weiterverbessert. Ausgehend von den Komponenten eines am LAIP vorhandenen Haftkraftmessgerätes [123] wurden diese den neuen Anforderungen angepasst. Die Steuerung aller Messgeräte erfolgt stets über eigens mit LabVIEW (National Instruments) programmierten VIs<sup>30</sup>.

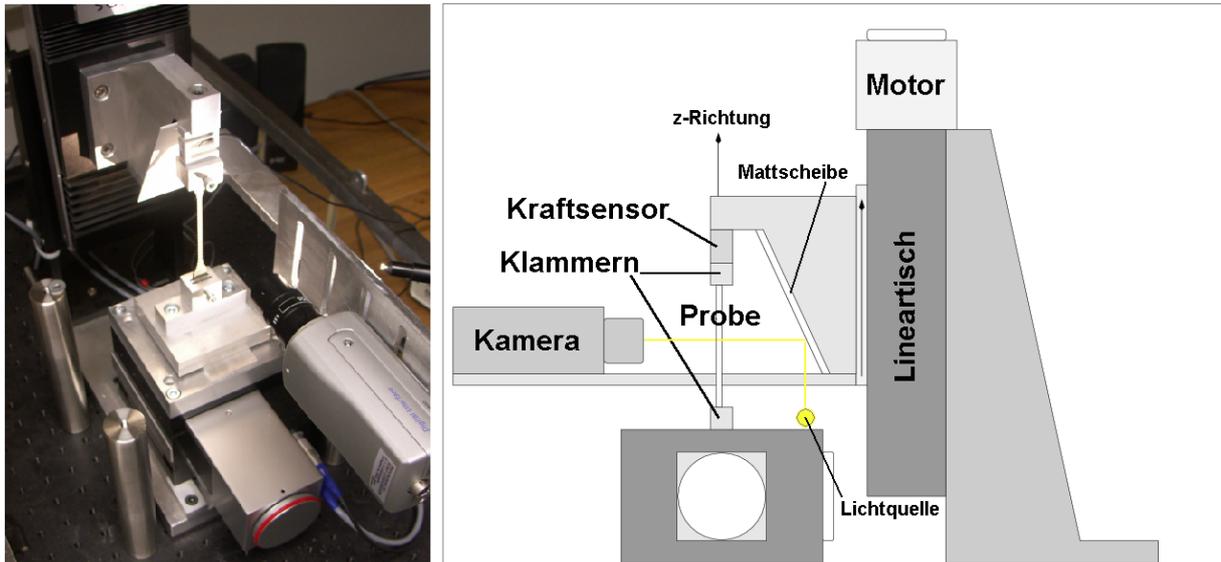
#### 2.4.1.1 Zugmaschine GALLUS

Die zuerst gebaute Zugmaschine GALLUS (Abb. 58) ist von ihrer Bauweise grundsätzlich vergleichbar mit den im Bereich der Materialprüfung üblichen, kommerziellen Geräten.

Auf einer stabilen Grundplatte wird die z-Achse in Form eines vertikalen Lineartisches montiert. Über einen Träger werden daran der Kraftsensor und die obere Probenklammer befestigt. In derselben Achse direkt darunter befindet sich die untere Probenklammer.

---

<sup>30</sup> VI = „virtual instrument“, entspr. Programm, welches mit LabVIEW erstellt wird.



**Abb. 58:** Aufbau der Zugmaschine GALLUS, Foto und Schema.

Zur Dehnungsmessung befindet sich am Träger ebenso eine Halterung für die Kamera, deren optische Achse auf die aufgedampften Aluminiummarkierungen der Zugprobe ausgerichtet wird. Auf diese Weise wird eine unkomplizierte, d. h. übersetzungsfreie Kamera-Nachführung realisiert, da die Kamera während des Zugversuches durch den Lineartisch in z-Richtung mit angehoben wird. Der Träger befindet sich in der optischen Achse der Kamera hinter der Zugprobe und wird hier mit einer mattweißen Kontrastplatte versehen, welche von einer darunterliegenden Lichtquelle ausgeleuchtet wird. Die auf der transparenten Polyurethan-Probe befindlichen Aluminiummarkierungen bieten vor diesem Hintergrund einen sehr guten Kontrast, wodurch eine zuverlässige Dehnungsmessung mittels computergestützter Bildanalyse ermöglicht wird. Die Kernkomponenten und deren technische Spezifikationen sind im Anhang aufgeführt.

Obwohl die Maschinensteifigkeit bei der Möglichkeit zur separaten optischen Dehnungsmessung in der Auswertung keine Rolle spielt, wird sie ermittelt, um die Dehnung ggf. auf eine zweite Weise bestimmen zu können. Zur Messung der Maschinensteifigkeit wird anstelle der Probe ein Stück Edelstahl (4 x 12 x 75 mm) formschlüssig zwischen den Probenklammern befestigt und die Maschine bis an die durch den Kraftsensor vorgegebene Grenze von 20 N belastet. Dabei ergibt sich eine

lineare Deformation der Maschine, inklusive Sensor, von  $2,8 \mu\text{m}/\text{N}$ , was im Verhältnis zur Deformation der zu messenden Polyurethanproben (siehe Abschn. 2.3.3) ca.  $1,3 \text{ ‰}$  entspricht. Die Maschinensteifigkeit von GALLUS kann demnach bei Zugversuchen mit weich-elastischen Proben wie dem verwendeten Polyurethan vernachlässigt werden.

Eine weitere Vereinfachung der Messungen ergibt sich aus der immer gleichen Einspannlänge der Proben innerhalb der Klammern, da diese über einen Anschlag verfügen. Bei konstanter Probengeometrie nach DIN 527 (gem. Abschn. 2.3.3) lässt sich mit wenigen Vorversuchen ein Dehnungsfaktor  $s_\lambda$ <sup>31</sup> ermitteln, welcher das Verhältnis aus Maschinenweg  $x$  und Probendehnung  $\varepsilon$  (siehe Abschn. 3.1) definiert. Hierzu werden die Zugproben mit den Klammern in der Zugmaschine befestigt, und anschließend wird die Dehnung  $\varepsilon$  anhand der Längenänderung der aufgetragenen Markierungen für bestimmte Maschinenwege bestimmt. Zwischen den Größen ergibt sich aus der Messung der lineare Zusammenhang

$$\varepsilon = s_\lambda \cdot x. \quad (29)$$

Hierdurch wird die Dehnungsmessung während des Versuches obsolet, da sie als Funktion des Maschinenweges  $x$  ohnehin zu jedem Zeitpunkt der Messung bekannt ist. Dies ist von Vorteil, wenn z. B. bei zunehmenden Dehnraten die Bildrate des Kamerasystems nicht mehr ausreicht und so zu wenige Messpunkte entstünden. Der Maschinenweg hingegen ist mit einer Auflösung von 100 Messpunkten pro Sekunde bekannt.

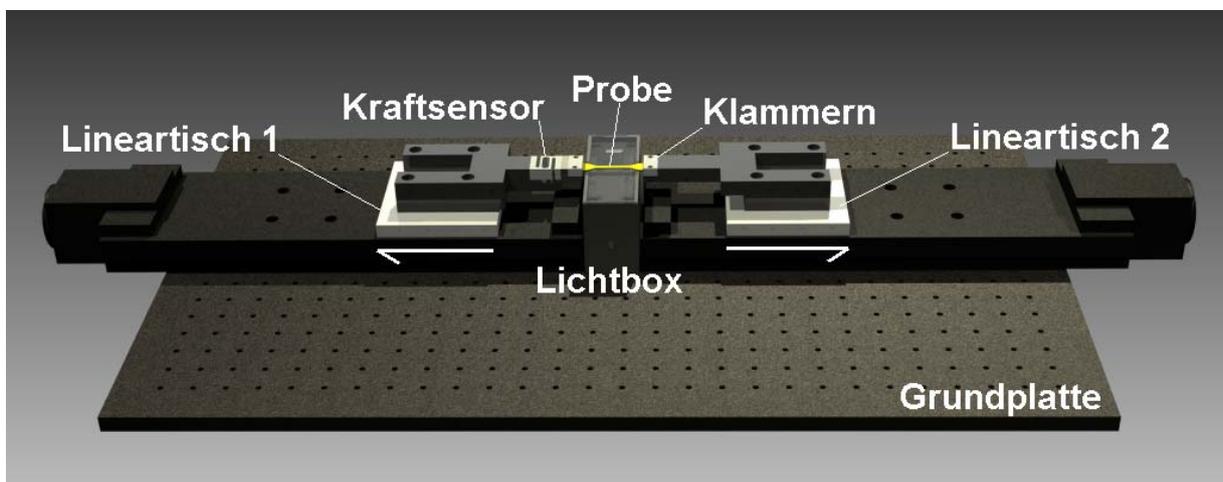
Die in [96] verwendete Zugmaschine des LTM stellt, abgesehen von der manuellen Nachführung der Kamera, die Kopie dieses Aufbaus dar.

---

<sup>31</sup> Für GALLUS wurde dieser Faktor zu  $s_\lambda = 0,0259 \text{ 1/mm}$  bestimmt.

### 2.4.1.2 Zugmaschine SCORPION

SCORPION verfügt über zwei gegenüberliegende, synchron betriebene Lineartische, welche gleichzeitig an der Probe ziehen – Abb. 59. Deshalb verändert die Mitte der Zugprobe ihre Position während der Dehnung nicht, wodurch keine Kameranachführung benötigt wird. Die Tische werden vertikal auf einer Grundplatte montiert. Auf den beweglichen Teilen der Tische befinden sich Adapterstücke mit den Probenklammern und einseitig der Kraftsensor.

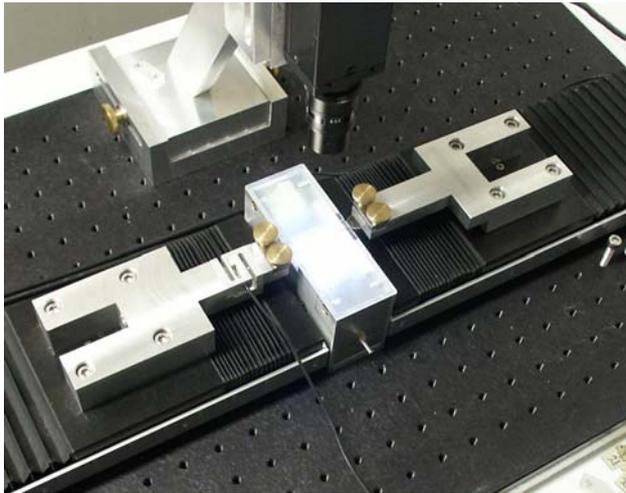


**Abb. 59:** SCORPION in CAD-Darstellung ohne Kamera, die sich über der Probe befindet.

Direkt unter der Probenmitte befindet sich eine Lichtbox mit integrierter, regelbarer LED-Beleuchtung.

Die Oberfläche des Deckels besteht aus mit Lösemittel mattiertem Acrylglas und sorgt damit für eine gleichmäßige, diffuse Hintergrundbeleuchtung unterhalb der Probe. Die Kamera wird mit einem Kreuztisch über der Probenmitte positioniert und die Probenmarkierung in Fokus gebracht (Abb. 60).

In einer späteren Ausbaustufe umschließt die Lichtbox die Probe und verfügt über eine temperierte Gaszufuhr, was Messungen bei einstellbaren Temperaturen von  $-30\text{ °C}$  bis  $+110\text{ °C}$  ermöglicht.



**Abb. 60:** SCORPION mit positionierter Kamera für die Bildanalyse.

## 2.4.2 Schergeräte

### 2.4.2.1 Rahmenschergerät GIESA RS5 simple shear

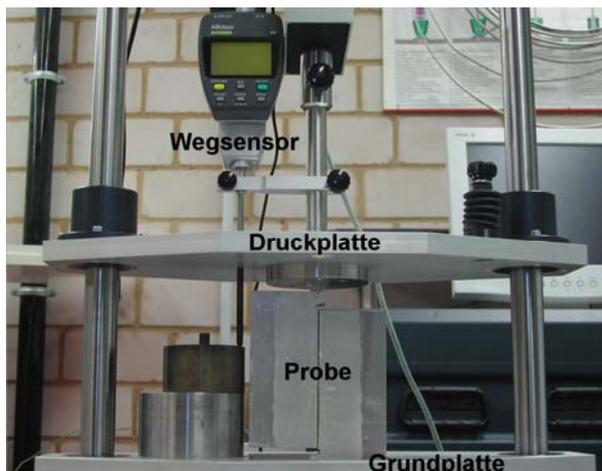
Das Rahmenschergerät RS5 (Abb. 61) der Firma GIESA [124] ist dafür ausgelegt, Proben simultan mit einer Normalkraft von bis zu 10 kN und einer Scherkraft von bis zu 5 kN zu scheren.



**Abb. 61:** GIESA RS5 simple shear [124].

Das Gerät verfügt über elektromechanische Präzisionsantriebe für beide Achsen und eine Traverse zur Normalkraftübertragung, in deren Achse Wechsel-Kraftmessbügel zur Anpassung des Messbereichs der Auflast mit 1 kN, 2 kN, 5 kN oder 10 kN montiert werden können. Ebenso kann eine zweistufige Kraftmessdose für die Auflast (1 kN / 10 kN) zur Erhöhung der Messgenauigkeit im unteren Messbereich eingesetzt werden. Diese Kraftmessdose wird bei den Messungen in Abschn. 4.2.5.3 durchgehend verwendet.

Im Auslieferungszustand des RS5 wird die sog. Setzung, d. h. der Fahrweg, mit einer digitalen Messuhr (Mitutoyo, Auflösung 1  $\mu\text{m}$ ) erfasst, welche am oberen Teil der Druckplatte angebracht und durch eine Öffnung bis auf die Grundplatte verlängert ist (siehe Abb. 62).

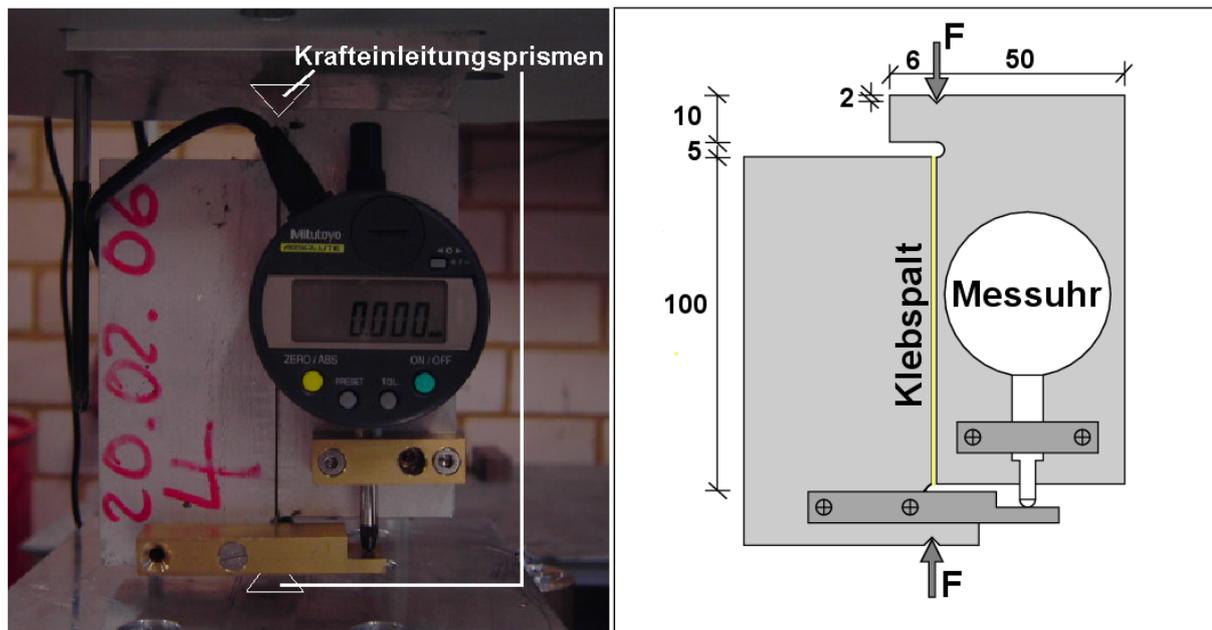


**Abb. 62:** Standardausführung des RS5. Setzungsmessung zwischen Druck- und Grundplatte mit verlängerter Messuhr.

Steuerung und Messdatenerfassung erfolgen über eine serielle Schnittstelle mit einem PC und der Steuersoftware GeoLAB<sup>®</sup>. Der gewünschte Versuchsablauf wird in Form einer EXCEL<sup>®</sup>-Tabelle konfiguriert, welche während des Versuches von GeoLAB<sup>®</sup> abgearbeitet wird.

Für diese Arbeit wird stets die vertikale Auflastachse als Scherachse verwendet, während die horizontale, vom Hersteller eigentlich als „Scherachse“ vorgesehene Achse des RS5 unbenutzt bleibt. Die Proben werden stehend, d. h. mit dem Klebspalt in der Vertikalen, unter der Druckplatte positioniert.

Um die Scherung von anderen Einflüssen zu isolieren, wird eine digitale Messuhr so an der Probe montiert, dass diese nur die Relativbewegung zwischen den Hälften der Probenkörper erfasst (siehe Abb. 63). Auf diese Weise entfällt eine Kalibrierung von Maschinenweg zu Scherung.



**Abb. 63:** Messaufbau der GIESA RS5 mit direkter Messung der Scherung, d. h. der Relativbewegung zwischen den Hälften der Probenkörper bei Scherproben der Variante 1 (Schema rechts und Abb. 25). Die Krafteinleitung erfolgt über zwei Hartmetallprismen.

Wegen der geringen zeitlichen Auflösung der Messwerterfassung des Gerätes von lediglich  $1 \text{ s}^{-1}$  können in der Originalkonfiguration nur quasistatische Versuche mit geringer Geschwindigkeit durchgeführt werden. Um diese Schwäche des RS5 zu überwinden, wird es für die Messung von ratenabhängigem Materialverhalten um das in dieser Arbeit entwickelte High-Rate-Kit (HRK) erweitert, welches im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird.

### 2.4.2.2 Rahmenschergerät GIESA RS5 mit High-Rate-Kit (HRK)

Primär ist das HRK als Erweiterung des RS5 gedacht, um mit diesem auch Versuche mit moderaten bis hohen Scherraten durchführen zu können. Da es sich aber um eine Weiterentwicklung der Originalkonfiguration handelt, sind die bis dahin bekannten Schwächen und Schwierigkeiten, insbesondere im Bereich der Probenpräparation gemäß Abschnitt 2.3.4.1, bei dessen Entwicklung ebenfalls beseitigt worden. Demnach sind Messungen mit dem HRK nur in Verbindung mit den Proben der Variante 2 aus Abschnitt 2.3.4.2 möglich.

Das HRK setzt sich zusammen aus:

- einem eigenen Kraftsensor KD9363S von ME-Systeme (10 kN @ 1 N) mit zugehörigem Messverstärker GSV 3 USB,
- einem induktiven Wegsensor von ASM GmbH (1 mm @ 1 µm) mit Messverstärker S7M,
- einem externen IO-Gerät NI cDAQ-9172 von National Instruments zur Digitalisierung des analogen Ausgangssignals des S7M

Zum HRK gehören ebenso zwei Adapterplatten (siehe Abb. 65). Eine Platte verbindet den Kraftsensor mit der Probentaverse des Scherrahmens. Der zweite Adapter verbindet die anzuschraubende Probe mit dem Kraftsensor. Die Fläche, über welche die Krafteinleitung stattfindet, bleibt dank dieser Adapterscheibe immer gleich, unabhängig vom Auslauf der Gewinde und des damit verbundenen relativen Drehwinkels zwischen Probe und Kraftsensor. Die Wegmessung wird mittels zweier Spangen angebracht, welche direkt an der Probe mit jeweils einer Inbusschraube M6 fixiert werden. Die Spangen werden so angebracht, dass sich der Kontaktpunkt der unteren Spange vom Wegsensor während der Messung wegbewegt. Dies ermöglicht unbeaufsichtigte Langzeitversuche, da der Wegsensor im Falle eines Versagens der

Klebung keinen Schaden nehmen kann. Die Kernkomponenten des HRK und deren technische Spezifikationen sind im Anhang aufgeführt.

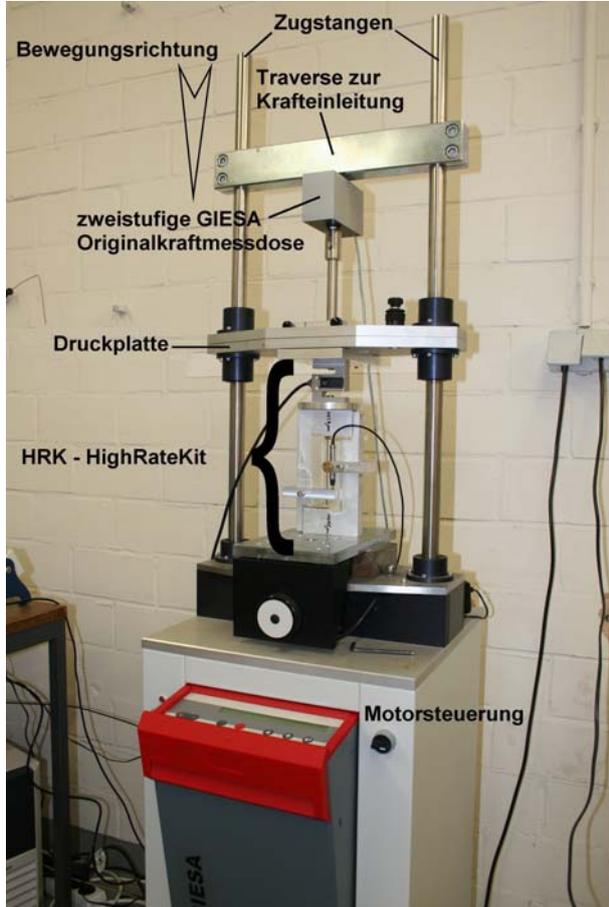


Abb. 64: GIESA RS5 mit HRK.

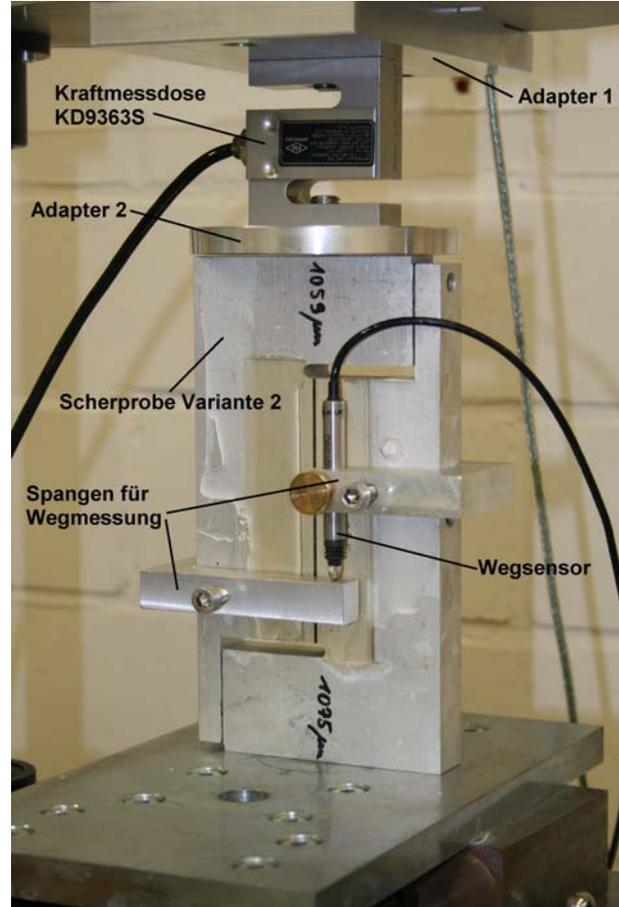


Abb. 65: HRK mit Scherprobe der Variante 2.

Die Messdatenerfassung wird wiederum mit einem VI in LabVIEW<sup>®</sup> (National Instruments) realisiert und enthält neben den aus Kalibrierungsmessungen erhaltenen Faktoren für die Sensorik auch die Kalibrierfunktion der Maschinengeschwindigkeit des RS5 zur Messung der effektiven Schergeschwindigkeit an Scherproben unterschiedlicher Klebschichtdicke  $h$ . Diese Kalibrierung ist notwendig, da der Antrieb von GIESA RS5 nicht im geschlossenen Regelkreis mit der Schermessung steht und gleichzeitig der Zusammenhang zwischen eingestellter Vorschubgeschwindigkeit und der effektiv resultierenden Scherrate der Probe vom Widerstand abhängt, welchen die Probe der Maschine

entgegenbringt. Deshalb wurden mit allen Kategorien von Schichtdicken Testmessungen vollzogen, um diesen Zusammenhang für unterschiedliche Klebschichtdicken berechenbar zu machen. Die hierbei erhaltene Formel Gl. (30) ermöglicht es, die einzustellende Vorschubgeschwindigkeit für eine bestimmte Scherrate bei beliebiger Klebschichtdicke zu bestimmen.

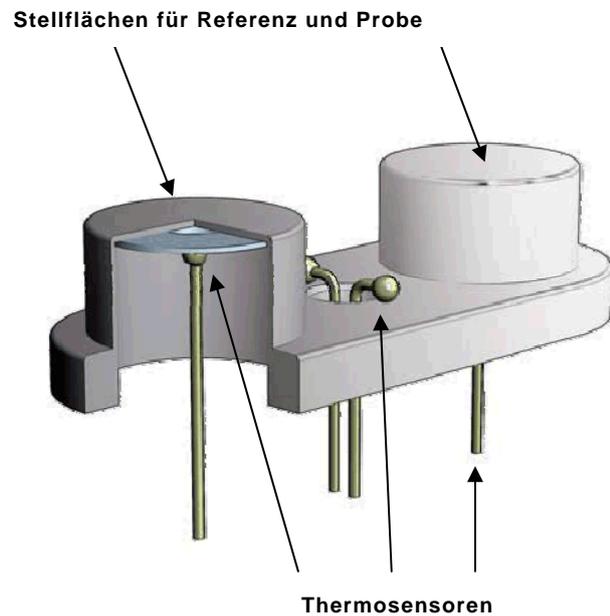
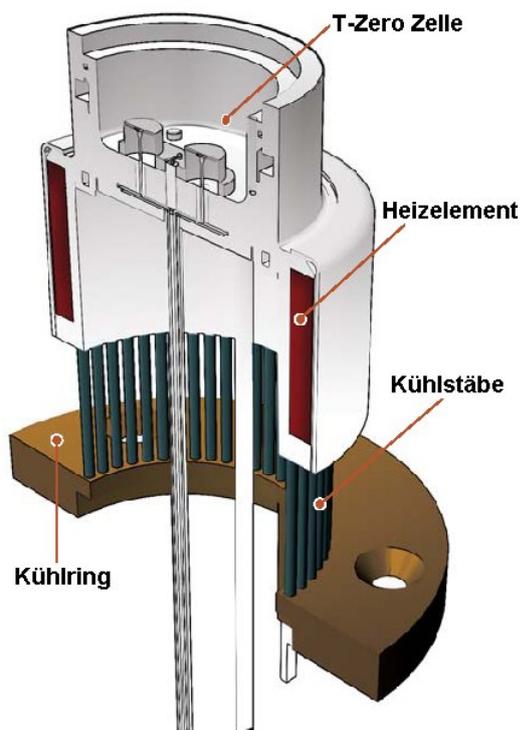
$$v_{GIESA} \left[ mm \ min^{-1} \right] = Rate_{soll} \left[ s^{-1} \right] \cdot \frac{h \left[ \mu m \right] \cdot 60 \left[ s \ min^{-1} \right]}{1,69767} \cdot \left( 4,68786 e^{\frac{h \left[ \mu m \right]}{445,12672 \left[ \mu m \right]}} \right) \quad (30)$$

Der Bereich der Maschinengeschwindigkeit von GIESA RS5 ermöglicht es mit den vorhandenen Scherproben Scherraten von  $0,00004 \ s^{-1}$  bis  $0,04 \ s^{-1}$  zu erreichen. Die Erweiterung durch das HRK ermöglicht es, durch die verbesserte zeitliche Auflösung, auch bei der höchsten Scherrate von  $0,04 \ s^{-1}$ , noch ausreichend Messpunkte für die Werte Kraft und Scherung zu erfassen.

### 2.4.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC) - TA (T-Zero)

Differential Scanning Kalorimeter wie das verwendete Q100 von TA-Instruments messen Temperaturen und Wärmeflüsse, die mit thermischen Umwandlungen in einem Material verbunden sind. So wird die Wärmetönung von Phänomenen wie Glasübergängen, Phasenumwandlungen, oder chemischen Reaktionen quantitativ messbar.

Hierzu werden ein Probenpfännchen und ein leeres Referenzpfännchen auf den dafür vorgesehenen Stellflächen in der Zelle positioniert. Unter diesen Flächen befinden sich zwei Thermosensoren, welche die Temperaturen beider Pfännchen erfassen (siehe Abb. 66 und Abb. 67).



**Abb. 66:** Thermokammer der Q100 von TA-Instruments [125]. **Abb. 67:** Vergrößerung der T-Zero Zelle [125].

Die DSC ermittelt stets die Differenz dieser Werte. Durch Integration dieser ( $\Delta T - T_{\text{Ref}}$ )-Kurve wird der Wärmestrom berechnet. Finden bei einem T-Scan mit bestimmtem Temperatur-Zeit-Programm (TZP) in der Zelle die Enthalpie betreffende Änderungen, wie z. B. Kristallisationen oder Glasübergänge statt, so können diese als Wärmestromkurve über Temperatur aufgetragen und identifiziert werden.

T-Zero ist eine patentierte Entwicklung von TA-Instruments und liefert bedeutende Verbesserungen in der Grundlinienflachheit und der Auflösung gegenüber Standard-DSC Geräten. Möglich wird dies durch zwei zusätzliche Thermosensoren zwischen dem Referenz- und dem Probenpfännchen (siehe Abb. 67), welche die Grundlinie und alle darin enthaltenen Geräteasymmetrien während der Messung erfassen und diese so rechnerisch in einer Gleichung von vier Termen eliminieren lassen.

$$q = -\frac{\Delta T}{R_{\text{Probe}}} + \Delta T_0 \left( \frac{1}{R_{\text{Probe}}} - \frac{1}{R_{\text{Referenz}}} \right) + (C_{\text{Referenz}} - C_{\text{Probe}}) \frac{dT_{\text{Probe}}}{dt} - C_{\text{Referenz}} \frac{d\Delta T}{dt} \quad (31)$$

Die Messungen werden mit einer konstanten Heiz-/Kühlrate von 10 K/min bei kontinuierlicher Stickstoffspülung (20 ml/min) und folgenden TZPs durchgeführt:

### **TZP für Polyurethan**

1. Temperatur einregeln bei -60,00 °C
2. Bei -60,00 °C isotherm für 20,00 min
3. Linear aufheizen mit 10,00 K/min bis 60,00 °C
4. Schnellstmöglich abkühlen und Temperatur einregeln bei -60,00 °C

(3 Zyklen)

### **TZP für DGEBA:DETA**

1. Temperatur einregeln bei -10,00 °C
2. Bei -10,00 °C isotherm für 5,00 min
3. Linear aufheizen mit 10,00 K/min bis 200,00 °C
4. Schnellstmöglich abkühlen und Temperatur einregeln bei -10,00 °C

(2 Zyklen)

### **TZP für DGEBA:IPDA**

1. Temperatur einregeln bei -10,00 °C
2. Bei -10,00 °C isotherm für 5,00 min
3. Linear aufheizen mit 10,00 K/min bis 200,00 °C
4. Schnellstmöglich abkühlen und Temperatur einregeln bei -10,00 °C

(2 Zyklen)

Um die Glasübergangstemperatur des vernetzten Polymers zu erhalten, wird immer der Aufheizschritt im jeweils letzten Zyklus jeder Probe zur Auswertung herangezogen. Hierbei kommt die in der Originalsoftware des Messgerätes enthaltene Tangentenmethode zum Einsatz. Im Einzelfall werden auch die Enthalpien während des Aufheizens im ersten Zyklus ausgewertet, um ggf. Aussagen über die Enthalpieretardation und die Vernetzungsenthalpie während der Weitervernetzung machen zu können. Die Auftragung der Kurven erfolgt stets nach der Konvention „endo-up“, d. h. endotherme Ereignisse werden im Diagramm über der Temperatur nach oben hin aufgetragen.

### **2.4.4 Nanoindentation**

In der hergebrachten Messvorschrift wird ein Indentationskörper bekannter Geometrie mit definierter Kraft in die Oberfläche des zu untersuchenden Materials gedrückt. Anschließend wird die Diagonale der Fläche des verbleibenden Eindrucks gemessen und daraus die Härte berechnet. Die Auswertung der Kraft-Endring-Kurve einer Tiefenregistrierenden Härtemessung (engl. Depth Sensing Indentation, DSI) eröffnet den Zugriff auf weitere mechanische Eigenschaften der untersuchten Probe.

Die noch junge, aber seit etwa 1983 [126...128] stets weiterentwickelte Methode der Nano-Indentation ist mittlerweile eine weit verbreitete Methode, um die mechanischen

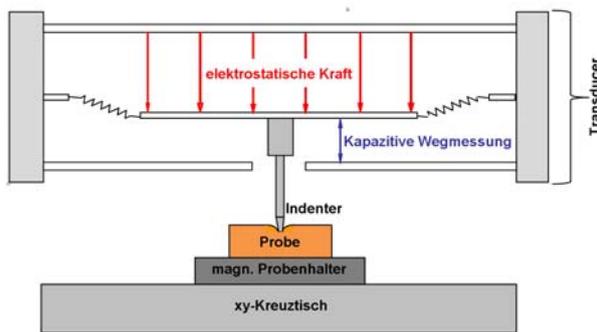
Eigenschaften von Materialien zu charakterisieren, auch wenn sie in der Durchführung und in der Auswertung der Daten oft nicht trivial ist. Insbesondere für viskoelastische Polymere gibt es bis dato kein allgemein gültiges Messprotokoll, welches mechanische Eigenschaften zuverlässig liefert. Die Nano-Indentation erfreut sich dennoch wachsenden Interesses, da sie zur Messung nur sehr kleine Volumina, bzw. geringe Eindringtiefen ( $< 100$  nm) benötigt und sich damit hervorragend für die Messung an sehr kleinen Bauteilen eignet, wie in der Mikrosystemtechnik oder bei der Herstellung neuer Materialien, wenn nur sehr geringe Mengen zur Verfügung stehen oder diese nur in sehr dünnen Schichten (Filme und Lacke) vorhanden sind. Mit sinkendem Radius der Indenterspitze sinkt das Messvolumen und folglich steigt die mögliche laterale, bzw. räumliche Auflösung, wodurch die ortsaufgelöste mechanische Charakterisierung von Gradientenwerkstoffen möglich wird.

Einst von der klassischen Härtemessung [129] abgeleitet, ist diese Methode bislang insbesondere für elasto-plastische Materialien, wie Metalle etabliert. Die konsequente Weiterentwicklung der Methode für viskoelastische Materialien, wie z. B. vielen Kunststoffen oder Biomaterialien, kam erst im letzten Jahrzehnt verstärkt hinzu. Es zeigt sich jedoch, dass hier nach wie vor viele Probleme existieren [130...132], wie z. B. Driftkorrekturen der Apparaturen während der Indentierung viskoser Materialien, die zu diesem Zeitpunkt noch nicht zufriedenstellend gelöst sind. Da auch das in dieser Arbeit vordergründig untersuchte Polyurethan und viele andere Polymere einen stark viskoelastischen Charakter zeigen, treten gerade bei dieser Werkstoffklasse die meisten Schwierigkeiten auf.

Dennoch sollen die in Abschnitt 2.1 vorgestellten Polymere im Polymer-Metall-Verbund als Modellklebung mit der Nanoindentation untersucht werden, um die Aussagemöglichkeiten der Methode für unsere Arbeiten abzustecken.

### 2.4.4.1 Theoretische Grundlagen - Nano-Indentation

Kernstück des Messgerätes ist der sog. Transducer, ein Dreiplattenkondensator, welcher gleichzeitig die Funktionen des Aktuators und des Sensors übernimmt. Charakteristisch für diese Art von Transducer sind die drei Platten, wie in Abb. 68 dargestellt.



**Abb. 68:** Funktionsschema des Dreiplattenkondensators des Transducers eines Nanoindenters, nach [133].

Eine elektrische Spannung am Kondensator erzeugt eine Kraft auf die mittlere Kondensatorplatte. Diese ist federnd aufgehängt und bewegt sich gemäß der Stärke der elektrostatischen Kraft in z-Richtung und vermag so einen Stift mit einer Diamantspitze in die zu prüfende Oberfläche einer darunter liegenden Probe zu drücken. Die erreichte Auslenkung  $\Delta d$

$$\Delta d = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A_C \cdot \frac{1}{\Delta C} \quad (32)$$

der mittleren Kondensatorplatte bewirkt eine Kapazitätsänderung  $\Delta C$ , welche zu dieser umgekehrt proportional ist und sie mit den Konstanten  $\varepsilon_0$  (absolute Dielektrizitätskonstante),  $\varepsilon_r$  (relative Dielektrizitätszahl des zwischen den Kondensatorplatten vorhandenen Mediums, i.d.R. Luft) und der Kondensatorfläche  $A_C$  gemäß (32) berechenbar macht.

Die ersten Nano-Indentationsversuche [126], durchgeführt auf den Metallen Nickel, Gold und Silizium, ähnelten in Ihrer Ausführung noch sehr dem klassischen Härtetest, wie er zur Ermittlung der Brinell-, Vickers- oder Rockwell-Härte auch heute noch üblich ist (DIN EN ISO 6506-1, DIN EN ISO 6507-1 bis 4 und DIN EN 10109). Die aus diesen ersten Versuchen resultierenden nano-Eindrücke wurden wegen der geringen Eindringtiefe im sub-Mikrometerbereich im Raster- oder Transmissions-elektronenmikroskop vermessen, um schließlich die Härte zu berechnen.

Die moderne Depth-Sensing-Indentation (DSI) geht an dieser Stelle etwas anders vor. Die Indenterspitze wird kraft- oder weggesteuert in die Probe gedrückt. Meist schließt dann eine kurze Haltezeit an, nach welcher der Indenter, ebenfalls kraft- oder weggesteuert, wieder herausgezogen wird. Bei manchen Geräten werden auch Haltezeiten während der Indentationsphase eingebaut, um die thermische Drift zu bestimmen und ggf. zu korrigieren.<sup>32</sup> Die Kontaktfläche des Indenters mit der Oberfläche der Probe kann direkt aus der dabei erhaltenen Kraft-Weg-Kurve (siehe Abb. 69) der Retraktion ermittelt werden, wie erstmals von Loubet et al. vorgeschlagen [127]. Sie hielten sich hierbei an die Sneddon'sche [134] Formel (33)

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P_{\max}} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (33)$$

worin  $P$  die Kraft,  $h$  die Eindringtiefe,  $A$  die Kontaktfläche,  $S$  die Kontaktsteifigkeit, d. h. die Steigung der *Entlastungskurve*, und  $E_r$  den reduzierten elastischen Modul bezeichnen. Während das Deformationsverhalten der *Belastung* in Abhängigkeit von der Indentergeometrie variiert, setzt man voraus, dass die Kontaktfläche im ersten Augenblick der *Entlastung* konstant bleibt, sich also verhält wie bei der Entlastung von einem zylindrischen Indenter mit einer flachen Spitze. Pharr et al. zeigten, dass diese Lösung auch für rotationssymmetrische, konische Indentergeometrien gilt [135].

<sup>32</sup> Hierbei entstehen bereits erste Schwierigkeiten mit visko-elastischen Polymeren, da deren Verhalten während der Haltezeit für das Gerät nicht von thermischer Drift zu trennen ist.

Der dimensionslose Korrekturfaktor  $\beta$  wurde für die Verwendung der Formel bei nicht achsensymmetrischen Indentergeometrien hinzugefügt und bewegt sich nach Oliver und Pharr [136] im Bereich  $1,0226 \leq \beta \leq 1,085$ .

Der reduzierte Modul  $E_r$ , Gl. (34), enthält neben der Elastizität des indentierten Materials auch die Elastizität des Indenters selbst, welche bei der Indentierung steifer Materialien nicht vernachlässigt werden darf, und ergibt sich aus

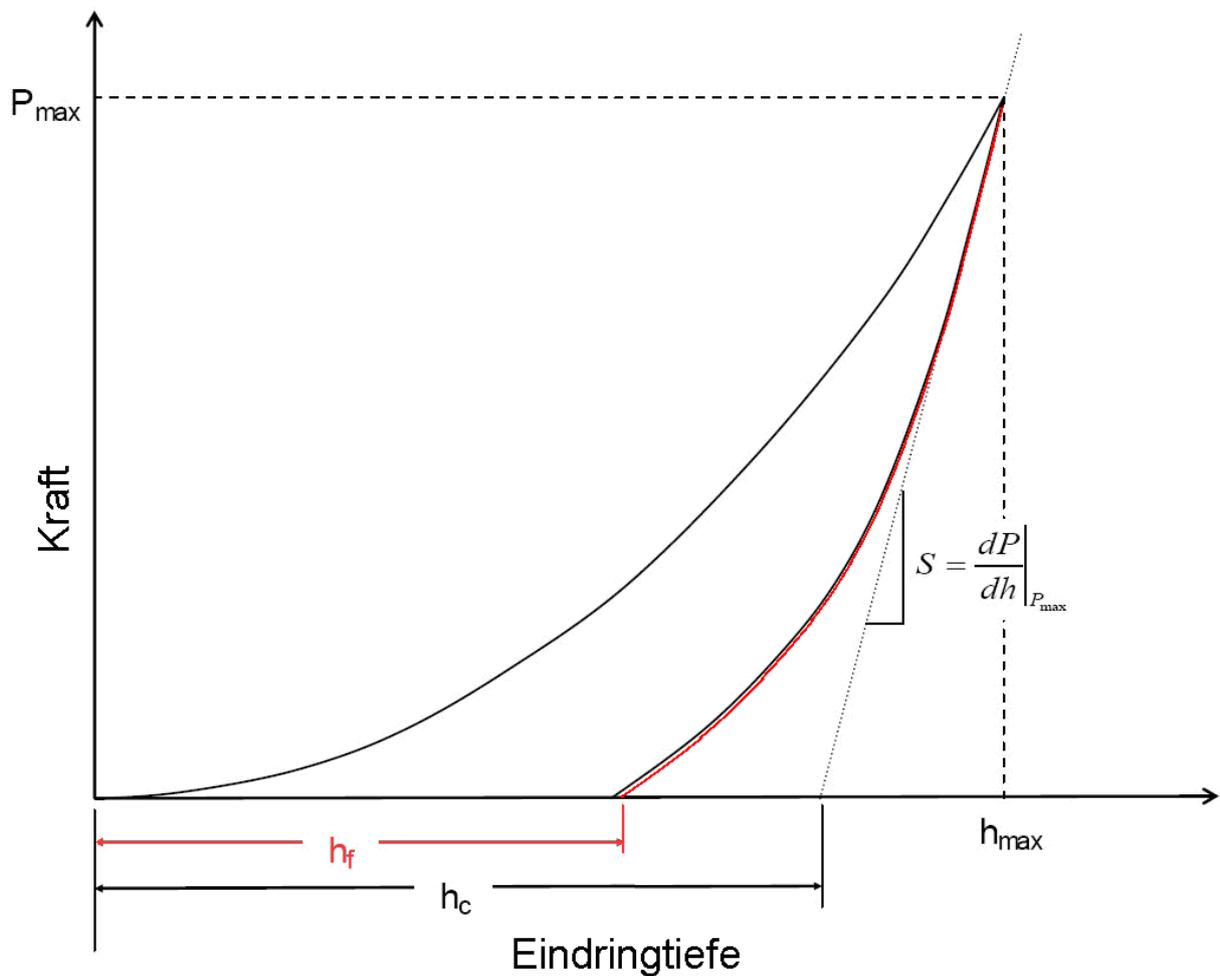
$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (34)$$

worin  $E_s$  und  $\nu_s$ , bzw.  $E_i$  und  $\nu_i$  der elastische Modul und die Poisson-Zahl des indentierten Materials ( $s = \text{sample}$ ), bzw. des Indenters ( $i = \text{indenter}$ ) sind.<sup>33</sup>

Doerner und Nix [128] schlugen vor, den Beginn der Entlastungskurve linear zu extrapolieren („linear-fit“) und den so auf die x-Achse gefällten  $h_c$ -Wert zur Flächenbestimmung heranzuziehen (siehe Abb. 69 und Abb. 70).

---

<sup>33</sup> Es ist allerdings offensichtlich, dass hier stark vereinfacht wird, da das von einem Indenter erzeugte, dreidimensionale Deformationsfeld in jedem Fall inhomogen und nicht mit einem einachsigen Zug gleichzusetzen ist.



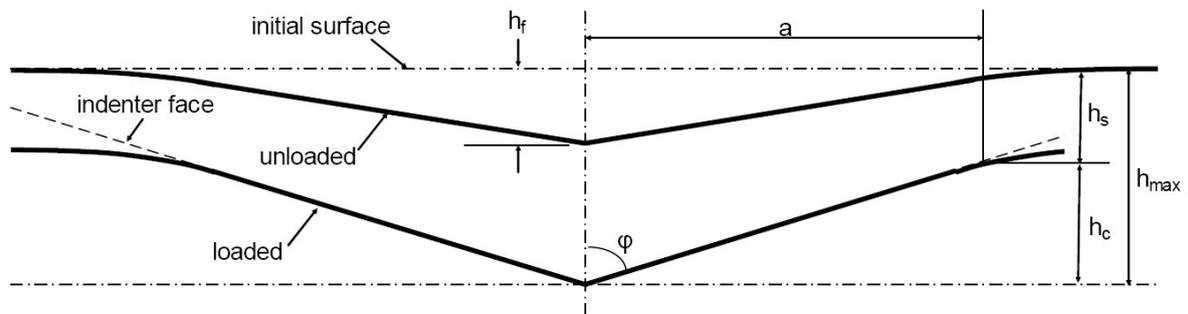
**Abb. 69:** Exemplarische Kraft-Weg-Kurve. Die Steifigkeit  $S$  wird anhand der Steigung der Entlastungskurve im Umkehrpunkt ermittelt [136]. Rote Kurve : „power-law-fit“ gemäß Gl. (35) an der Entlastungskurve.

Oliver und Pharr [136] zeigten, dass diese lineare Extrapolation den meisten Fällen nicht gerecht wird und schlugen daher den sog. „power-law-fit“ vor

$$P = \alpha (h - h_f)^m . \quad (35)$$

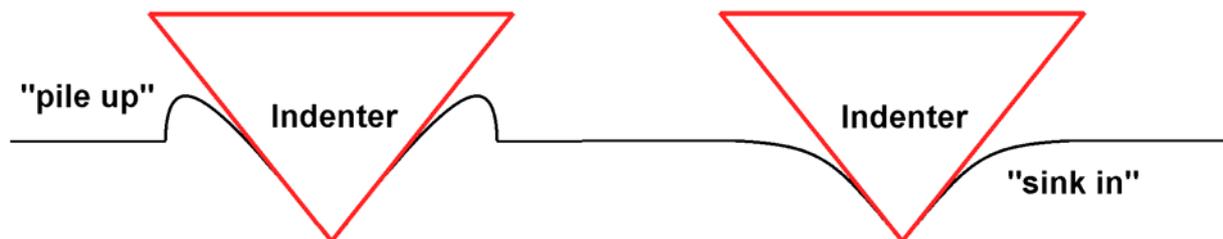
In  $\alpha$  stecken in nicht genauer spezifizierter Weise der reduzierte Modul und geometrische Konstanten.  $h_f$  ist die verbleibende Indentationstiefe nach vollständiger Entlastung und der Exponent  $m$  stellt eine geometrische Konstante des

verwendeten Indenters dar. Die Funktion wird den Messdaten iterativ angefitet, indem die Parameter  $\alpha$ ,  $h_f$  und  $m$  variiert werden.



**Abb. 70:** Darstellung der Geometrien vor und während des Indentationsvorganges, aus [136].

Generell wird immer von einer rein elastischen Reaktion des Materials während der Entlastung ausgegangen. In der Realität kommt es aber bei der Indentation in vielen Fällen neben einem Materialeinsinken (genannt „Sink-In“) auch zu einem plastischen Materialaufwurf (genannt „Pile-Up“) im Randbereich um die Indentation (siehe Abb. 71). Dies wird aber in den meisten Betrachtungen, sowie auch in dieser Arbeit, vernachlässigt.



**Abb. 71:** Illustration von möglichem Materialaufwurf, bzw. Einsinken von Material unter dem Eindruck eines Indenters.

Die Einsinktiefe  $h_s$  ergibt sich, abgeleitet von Gl. (33), zu

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} = h_{\max} - h_c, \quad (36)$$

worin  $\varepsilon$  die Geometriekonstante darstellt. Diese dimensionslose Konstante nimmt für den Zylinder („flat punch“) den Wert 1, für parabolische Rotationskörper und den Berkovich-Indenter (siehe Abb. 72 und Abb. 73) 0,75 und für konische Indenter 0,72 an.

Kein Indenter hat ideale Geometrie. Kleine Imperfektionen, wie z. B. ein Radius oder kleine Ausbrüche an der Spitze eines Berkovich-Indenters sind normal und werden deshalb im Rahmen der Gerätekalibrierung in Form der Flächenfunktion  $A(h_c)$  berücksichtigt. Hierzu wird ein Referenzmaterial indentiert, dessen Modul  $E_s$  und Poissonkonstante  $\nu_s$  in anderen Versuchen bereits genau bestimmt wurde. Kenntnis der Geräteparameter vorausgesetzt, lässt sich der reduzierte E-Modul nach Gl. (34) ermitteln. Gl. (33) lässt sich nach dem reduzierten Modul

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (37)$$

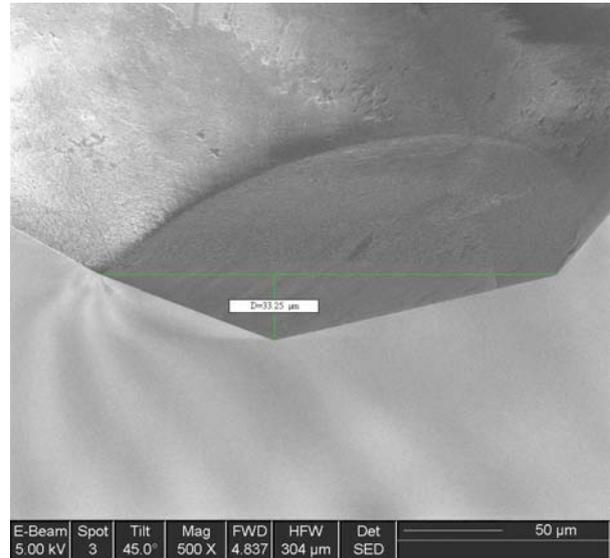
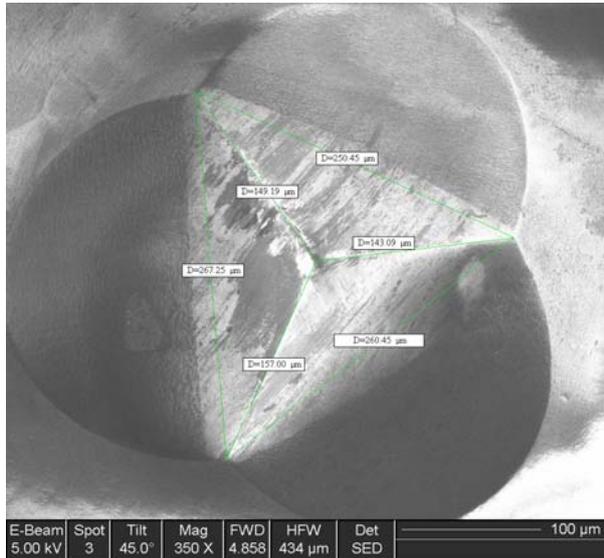
umformen. Für verschiedene  $h_c$  muss Gl. (37) erfüllt sein. Im Falle eines theoretisch perfekten Berkovich-Indenters wäre dies für

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 \quad (38)$$

immer korrekt. Im Falle eines realen, fehlerbehafteten Berkovich-Indenters (siehe Abb. 72 und Abb. 73) bedarf die Funktion  $A(h_c)$  der Korrektur, welche Gl. (37) auch bei verschiedenen  $h_c$  erfüllt. Dies geschieht über eine polynomielle Erweiterung von Gl. (38)

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2^{1/2} h_c^2 + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (39)$$

deren Parameter  $C_1$  bis  $C_n$  iterativ bestimmt werden.



**Abb. 72:** REM-Aufnahme eines Berkovich-Indenters (Fa. CSEM) von oben.

**Abb. 73:** REM-Aufnahme eines Berkovich-Indenters (Fa. CSEM) von der Seite.

$C_1$  bis  $C_8$  sind variable Fitparameter ohne physikalische Bedeutung, welche die Abweichungen des verwendeten Indenters von dessen theoretischer Idealgeometrie beschreiben.

Auch die Indentationshärte<sup>34</sup> kann nun mit Hilfe der Gleichung

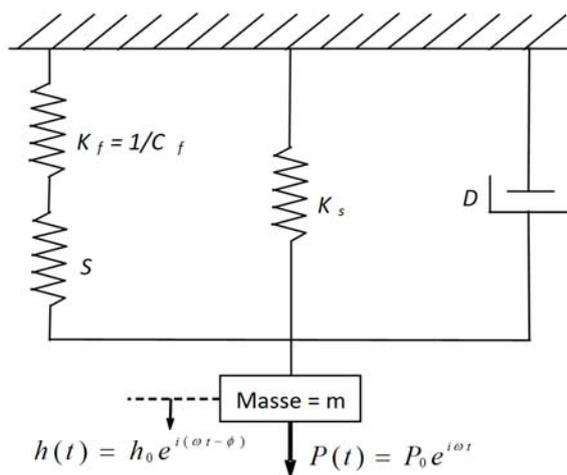
$$H_{IT} = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (40)$$

berechnet werden. Setzt man in (40) anstelle der tatsächlichen Kontaktfläche die Maximalfläche  $A(h_{\max})$  ein, so erhält man die Universal- bzw. Martens-Härte.

<sup>34</sup> Widerstandsfähigkeit gegen plastische Deformation.

In einer anderen, technisch erst später verwirklichten Herangehensweise, genannt Continuous Stiffness Measurement (CSM<sup>35</sup>), wird die Steifigkeit während der Indentation kontinuierlich ermittelt. Hierzu wird der Kraft<sup>36</sup> eine hochfrequente oszillatorische Komponente mit sehr kleiner Amplitude überlagert. Die erzeugte Änderung der Eindringtiefe und deren Phasenverschiebung zur erregenden Kraft können mit einem Lock-In Verstärker erfasst werden.

Das Gesamtsystem lässt sich vereinfacht als Parallelschaltung der mit der Kontaktsteifigkeit  $S$  seriell verknüpften Rahmensteifigkeit  $K_f$  des Gerätes, der Federkonstanten  $K_s$  der Indenteraufhängung, der Masse  $m$  des Indenters und einem aus der Luft zwischen den Kondensatorplatten resultierenden Dämpfungskoeffizienten  $D$  darstellen (siehe Abb. 74).



**Abb. 74:** Einfaches mechanisches Modell eines Indenters, nach [133].

Die Kontaktsteifigkeit  $S$  kann somit entweder aus dem Verhältnis der Amplituden von Kraft und Weg

<sup>35</sup> Nicht zu verwechseln mit der Schweizer Firma csm instruments, welche Indenter-Messgeräte herstellt.

<sup>36</sup> Die verfügbaren Geräte sind zumeist kraftgesteuert.

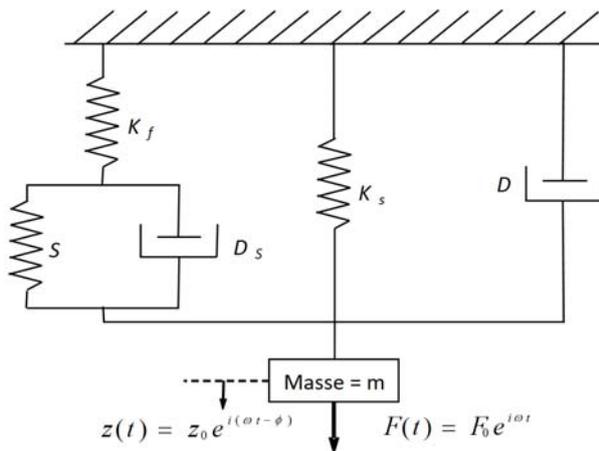
$$\left| \frac{F_0}{z_0} \right| = \sqrt{\left[ (S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s - m\omega^2 \right]^2 + \omega^2 D^2}, \quad (41)$$

oder aus deren Phasenverschiebung

$$\tan \phi = \frac{\omega D}{(S^{-1} + K_f^{-1})^{-1} + K_s - m\omega^2} \quad (42)$$

berechnet werden. Die Rahmensteifigkeit  $K_f$ <sup>37</sup> und die Flächenfunktion des Indenters werden mit der von Oliver & Pharr in [136] eingeführten Methode bestimmt. Die Federsteifigkeit  $K_s$  und die Dämpfungskonstante  $D$  können durch Oszillation des frei und ohne Probenkontakt schwingenden Systems mit  $S = 0$  in Gl. (41) und (42) ermittelt werden.

Das in Abb. 74 dargestellte Modell unterstellt eine rein elastische Probe ohne Dämpfung. Um viskoelastische Materialien zu berücksichtigen, wird das Modell gemäß Abb. 75 erweitert,



**Abb. 75:** Erweitertes mechanisches Modell eines Indenters, nach [133].

<sup>37</sup> „load frame compliance“

indem die Dämpfung des Kontaktes mit dem Faktor  $D_S$  eingeführt wird. Durch diese Erweiterung lassen sich auch viskoelastische Eigenschaften des Kontaktes mit einbeziehen. Es sei aber klar darauf hingewiesen, dass hierbei nicht zwingend die viskoelastischen Materialeigenschaften, sondern alle inelastischen Effekte, wie zum Beispiel auch die Adhäsion zwischen Oberfläche und Indenter beteiligt sind.

Das Modell ermöglicht nun die Angabe einer komplexen Kontaktsteifigkeit  $S^*$

$$S^* = S + i\omega D_S, \quad (43)$$

worin

$$S = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \cos \phi + \omega^2 m - K_S \quad (44)$$

und

$$\omega D_S = \left| \frac{F_0}{z_0} \right| \sin \phi - \omega D_i \quad (45)$$

sind.

Der reduzierte Modul aus (33) wird nun zu einem komplexen Modul

$$E_r^* = E_r' + iE_r'', \quad (46)$$

worin  $E_r'$  der Speichermodul

$$E_r' = \frac{S}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (47)$$

und  $E''$  der Verlustmodul

$$E_r'' = \frac{\omega D_s}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (48)$$

sind. Der Verlustfaktor ist gleich dem Tangens des Phasenwinkels  $\varphi$

$$\tan \varphi = \frac{E_r''}{E_r'} = \frac{\omega D_s}{S} \quad (49)$$

#### 2.4.4.2 TI 900 TriboIndenter™

Beim dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein TI 900 TriboIndenter™ von Hysitron mit feedback control.

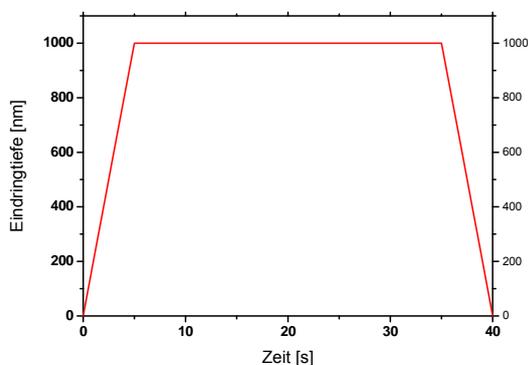
Die Spezifikation des Transducers wird von Hysitron wie folgt angegeben:

	Auflösung	Rauschen	Maximum
Kraft [ $\mu\text{N}$ ]	0,0010	0,1	10.000
Weg [nm]	0,0004	0,2	5.000

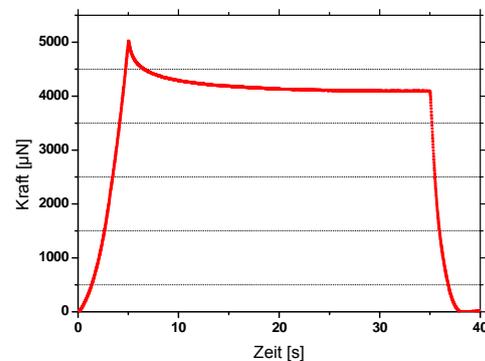
**Tab. 4:** Transducerspezifikation des verwendeten TI 900 TriboIndenter.

Die Auswertung der Messdaten erfolgt zum einen mittels eines LabVIEW® VI gemäß der Oliver & Pharr Methode unter Benutzung der Gleichungen (33...40) und zum anderen über die interne Auswertungssoftware des Gerätes mit Hilfe der Gleichungen (43) und (49). Die Schwächen dieser Methoden bei der Bestimmung von Absolutwerten mechanischer Eigenschaften von Polymeren sind bekannt und werden in [132,137,138] aufgezeigt und diskutiert. Für vergleichende Messungen an den in Abschn. 2.3.6 beschriebenen Proben sollen diese Auswertungen aber

dennoch genügen. Eine detaillierte Charakterisierung des Gerätes ist in [133] zu finden, wonach das Gerät für Langzeit-Versuche in Polymeren wegen seiner mangelnden Driftstabilität nicht geeignet ist. Zwar verfügt das Gerät über eine Driftkorrektur, für ausgeprägt visko-elastische Materialien ist diese allerdings ungeeignet, da sie zum einen nicht zwischen eigener Drift und viskosem Fließen des Materials unterscheiden kann und zum anderen eine lineare Drift unterstellt. Wie ein Indentationsversuch auf Quarzglas<sup>38</sup> [133] zeigte, ist die Drift des Gerätes aber deutlich nichtlinear und wechselt innerhalb der ersten 1500 Sekunden sogar zweimal die Richtung. Um diesem Problem bei der Untersuchung von Gradienten mechanischer Eigenschaften an den Proben aus Abschn. 2.3.6 weitest möglich aus dem Weg zu gehen und die Vergleichbarkeit innerhalb dieser Messungen zu gewährleisten, wurden hierfür nur einfache, weggesteuerte Kurzzeit-Messprogramme ( $10^2$  s) bei deaktivierter Driftkorrektur durchgeführt. Hierbei werden die Parameter Be- und Entlastungsgeschwindigkeit, maximale Eindringtiefe und die Haltezeit vorgegeben (siehe das Beispiel in Abb.76 und Abb.77).



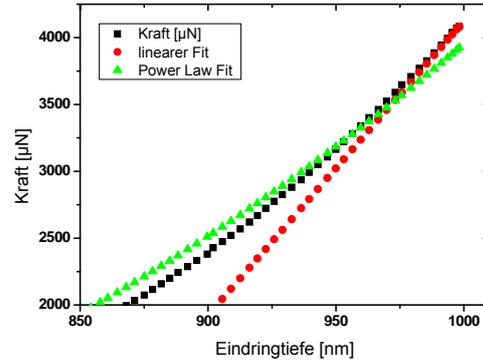
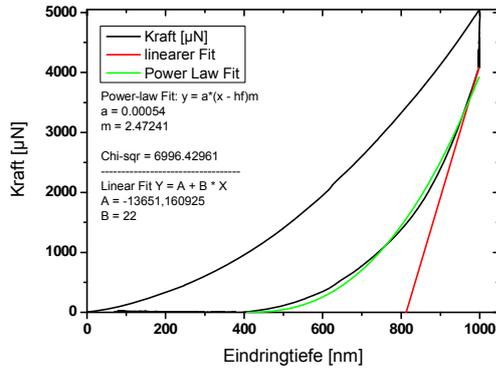
**Abb.76:** Weg-Zeit-Diagramm eines Indentationsversuches mit  $v_{\text{Be/Entlastung}} = 200 \text{ nm/s}$ ,  $h_{\text{max}} = 1000 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{halt}} = 30 \text{ s}$ .



**Abb.77:** Zu Abb.76 korrespondierendes Kraft-Zeit-Diagramm (DGEBA:DETA = 100:12, Bulk).

<sup>38</sup> Kraftgesteuert,  $F_{\text{max}} = 100 \text{ µN}$ ,  $t = 1 \text{ h}$

Die zugehörigen Kraft-Weg-Entlastungskurven werden zu Vergleichszwecken gemäß Gl. (33...40) sowohl linear, als auch mit einer Potenzfunktion<sup>39</sup> angefitet und ausgewertet (siehe Abb. 78 und Abb. 79),



**Abb. 78:** Kraft-Weg-Diagr. (DGEBA:DETA = 100:12, Bulk) **Abb. 79:** Kraft-Weg-Diagr., Vergrößerung des Fitbereiches am Beginn der Entlastung

wodurch man die Steifigkeit  $S$ , den reduzierten Modul  $E_R$ , die Indentationshärte  $H_{IT}$  und die Martenshärte  $H_M$  erhält.

<sup>39</sup> „power-law-fit“

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Klassische Mechanik - Rheologisches Modell

Rheologische Modelle bauen sich aus einfachen, dem mechanischen Verständnis leicht zugänglichen Elementen auf. Die Basis hierfür bilden lineare Federelemente, lineare Dämpferelemente sowie Coulomb'sche Reibelemente. Durch Kombination dieser Grundelemente in Reihen- bzw. Parallelschaltungen lässt sich das makroskopische mechanische Verhalten nahezu beliebig komplexer Werkstoffe in einer Dimension modellieren. Die aus diesen Elementen zur Materialbeschreibung abgeleiteten Gleichungen sind allerdings nur im Rahmen einer geometrisch linearen Theorie anwendbar, die nur für kleine Deformationen gilt. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit ist auch linear. Zur Beschreibung physikalischer Nichtlinearitäten können die linearen Feder- und Dämpferelemente durch nichtlineare Elemente ersetzt werden. Trotz dieser Einschränkungen motiviert die Struktur dieser Modelle dreidimensionale, kontinuumsmechanische Stoffgleichungen.

Das in dieser Arbeit untersuchte Polyurethan zeigt in Zugversuchen mit steigender Dehnrate ein ausgeprägt viskoelastisches Verhalten. Dies äußert sich beispielsweise darin, dass die Hysterese fläche der Kraft-Verschiebungs-Kennlinie mit steigender Dehnrate wächst. Findet nach einem beliebigen Deformationsprozess ein hinreichend langer Entlastungsvorgang statt (spannungsfrei), so kriecht das Material wieder vollständig in den ursprünglichen Zustand zurück. Führt man mit diesem Material Relaxationsversuche bei konstanter Deformation durch, so stellt sich unabhängig von der gewählten Dehnrate, mit der die Deformation angefahren wurde, immer wieder die gleiche Spannung ein. Die Voraussetzungen dafür sind jedoch hinreichend lange Haltezeiten. Außerdem darf das Elastomer durch die Belastungen keine Schädigung erfahren. Diese ratenunabhängige Elastizität bezeichnet man als Grundelastizität.

In der Literatur wird für diese Art viskoelastischer Festkörper zumeist ein Modell verwendet, welches die Grundelastizität in Form einer Feder in Kombination mit parallel geschalteten Feder-Dämpfer-Systemen darstellt. Aufgrund der besseren Anschaulichkeit werden im Folgenden alle Grundelemente und deren Kombinationen bis hin zu dem rheologischen Modell beschrieben, welches dem zuletzt verwendeten kontinuumsmechanischen Modell zu Grunde liegt. Das kontinuumsmechanische Modell berücksichtigt darüber hinaus auch nicht-lineares Materialverhalten, wie es zum Beispiel in Zugversuchen mit großen, d. h. finiten Dehnungen zu beobachten ist.

### 3.1.1 Feder -Element

Das Feder-, oder auch Hooke-Element (Abb. 80), wird durch eine Feder symbolisiert, welcher ein konstanter Modul  $M$  zugeschrieben wird. Je nach Versuch und Art der Belastung kann  $M$  der Elastizitätsmodul  $E$  (Zugversuch, Dehnung), der Kompressionsmodul  $K$  (Kompressionstest, Volumendehnung) oder der Schermodul  $G$  (Scherversuch, Scherung) sein. Um das im Folgenden herangezogene Beispiel zu unterstützen, wird im Weiteren der Elastizitätsmodul  $E$  verwendet.

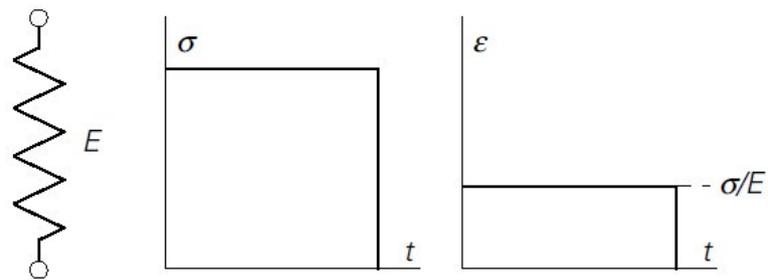
Eine Spannung  $\sigma$  beantwortet eine Feder mit der Steifigkeit  $E$  mit einer proportionalen Deformation  $\varepsilon$  über den linearen Zusammenhang<sup>40</sup>

$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (50)$$

Die Antwort erfolgt instantan und ist bei Entlastung ebenso vollständig reversibel.

---

<sup>40</sup> oder: „Eine erzwungene Deformation  $\varepsilon$  erzeugt in einer Feder mit der Steifigkeit  $E$  die Spannung  $\sigma$ .“



**Abb. 80:** Federsymbol für das Hooke-Element, Spannung und Dehnung über der Zeit [139].

### 3.1.2 Dämpfer-Element

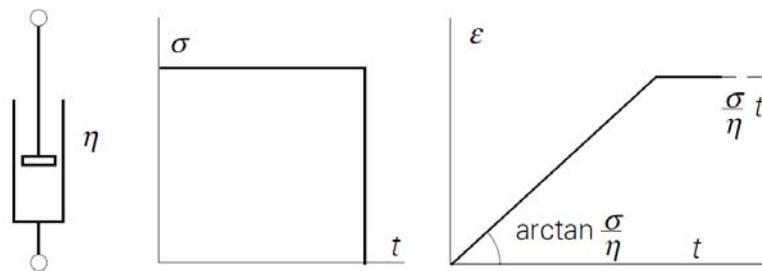
Das Dämpfer-, oder Newton-Element, beschreibt eine ideale Flüssigkeit. Die Spannung  $\sigma$  verhält sich proportional zur Rate der Deformation

$$\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt \quad (51)$$

Der Proportionalitätsfaktor zwischen beiden ist die dynamische Viskosität  $\eta$ .

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (52)$$

Das Element wird durch einen Zylinder symbolisiert, in dessen Innenraum ein Kolben mit Reibung bewegt wird.



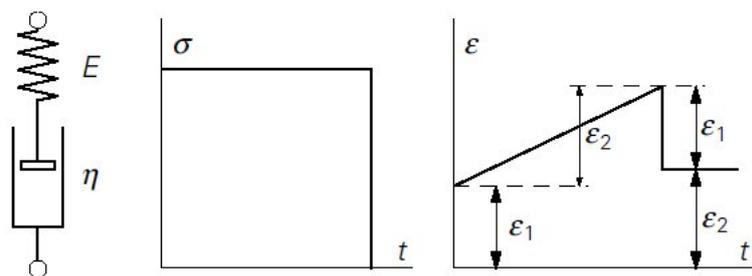
**Abb. 81:** Dämpfersymbol für das Newton-Element, Spannung und Dehnung über der Zeit, nach [139].

Die aktuelle Deformation  $\epsilon$  ist proportional der Zeit und bleibt bei Entlastung konstant.

Um viskoelastische Materialien zu beschreiben, bedarf es der Kombination beider Grundbausteine. Diese Kombination kann sowohl serieller, als auch paralleler Form sein.

### 3.1.3 Maxwell-Element

Das Maxwell-Element ist die serielle Kombinationsvariante, d. h. Reihenschaltung, eines Feder- und eines Dämpfer-Elements.

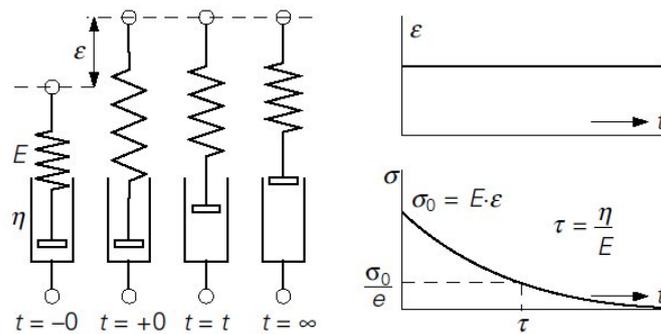


**Abb. 82:** Kombination Feder-Dämpfersymbol für das Maxwell-Element, Spannung und Dehnung über der Zeit, wobei  $\epsilon_1$  die Dehnung des Feder- und  $\epsilon_2$  die Dehnung des Dämpfer-Elements [139].

Die Deformationsantwort  $\varepsilon_{ges}$  zum Zeitpunkt  $t$  auf konstante Spannung  $\sigma \neq 0$  ergibt sich aus der Summe der Einzelantworten der Feder  $\varepsilon_1$  und des Dämpfers  $\varepsilon_2$

$$\varepsilon_{ges}(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \cdot t = \sigma \left( \frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right), \quad (53)$$

also aus einer instantanen, rein elastischen und einer viskosen Deformation. Auf einen Deformationsprung reagiert das System mit einem Spannungssprung und anschließender Relaxation, d. h. mit Spannungsabbau über viskose Deformation im Dämpfer, der durch seine Deformation die in Serie geschaltete Feder entlastet.



**Abb. 83:** Verhalten eines Maxwell-Elements über der Zeit nach einem Dehnungs-Sprung, [139].

Am Ende dieses Relaxationsvorgangs ist die Deformation der Feder und damit auch die Spannung wieder gleich Null. Es gilt:

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (54)$$

Die Spannung ist im gesamten System gleich (55).

$$\sigma_1 = \sigma_2 \quad (55)$$

$$E \cdot \varepsilon_1 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \eta \frac{d(\varepsilon - \varepsilon_1)}{dt} = -\eta \frac{d\varepsilon_1}{dt}$$

$$-\eta \frac{d\varepsilon_1}{dt} = E \cdot \varepsilon_1$$

$$\frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} = -\frac{E}{\eta} dt$$

$$\ln \varepsilon_1 = -\frac{E}{\eta} \cdot t + C$$

$$\varepsilon_1 = \exp\left(-\left(\frac{E}{\eta}\right) \cdot t\right) \cdot C^*$$

Mit (55) ergibt sich  $\sigma(t)$  zu

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon \cdot \exp\left(-\left(\frac{E}{\eta}\right) \cdot t\right). \quad (56)$$

Mit

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (57)$$

(worin  $\tau$  die Relaxationszeit<sup>41</sup>) kann man (56) zu

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (58)$$

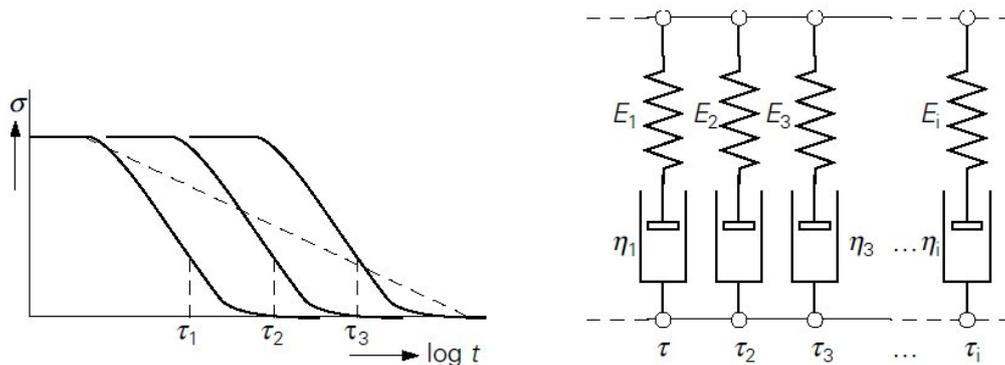
umformulieren.

---

<sup>41</sup> Die Relaxationszeit entspricht der Zeit, in welcher sich die Anfangsspannung auf den 1/e-ten Teil, also auf ca. 37% verringert.

### 3.1.4 Generalisiertes Maxwell-Modell

Um Prozesse mit mehreren Relaxationszeiten zu beschreiben, werden mehrere Maxwell-Elemente zum „generalisierten“ Maxwell Modell parallel geschaltet.



**Abb.84:** Parallelschaltung mehrerer Maxwell-Elemente, [139].

Jedes Maxwell-Element hat hierin seine eigene Relaxationszeit und seine eigene Federsteifigkeit. Die Gesamtantwort des Systems auf einen Deformationssprung setzt sich zusammen aus der Summe der Einzelspannungen (59) und (60).

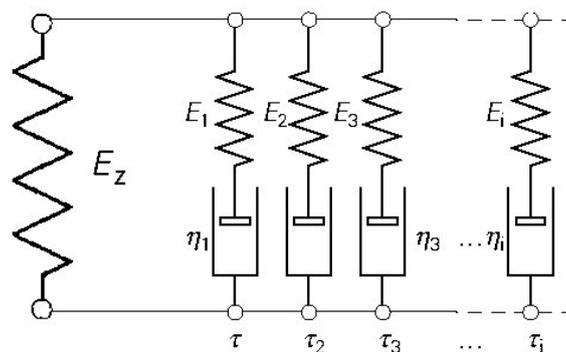
$$\sigma(t) = \varepsilon \cdot E_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \varepsilon \cdot E_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + \dots + \varepsilon \cdot E_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (59)$$

oder

$$\sigma(t) = \varepsilon \cdot \sum_l^n E_l \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_l}\right). \quad (60)$$

### 3.1.5 Zener<sub>M</sub>-Modell

Wird dem in 3.1.4 beschriebenen System nach einem Dehnungssprung ausreichend Zeit gegeben, so baut sich die anfangs entstandene Spannung gänzlich ab. Dies wäre bei Flüssigkeiten der Fall, doch polymere Netzwerke wie das in dieser Arbeit untersuchte Polyurethan zeigen ein anderes Verhalten. So stellt man im einfachen Zugversuch fest, dass die Anfangsspannung aus einem Deformationssprung nur zum Teil abgebaut wird, indem sie sich nach ausreichend langer Zeit  $t$  asymptotisch einem Grenzwert  $>0$  annähert. Innerhalb eines kleinen Deformationsbereichs stellt man ebenso fest, dass das Verhältnis aus Dehnung und dem jeweiligen Grenzwert der Spannung für große  $t$  konstant ist. Für das betrachtete Polyurethan muss also noch die Grundelastizität  $E_Z$  in das rheologische Modell aufgenommen werden, welches dann, neben zahlreichen anderen, auch unter dem Namen „Zener<sub>M</sub>“ bekannt ist.



**Abb. 85:** Zener<sub>M</sub> als Feder-Dämpfer-Modell, nach [139].

Eine dem System aufgebraachte Dehnung  $\varepsilon(t)$  mit der Funktion

$$\varepsilon(t) = a + \dot{\varepsilon} \cdot t , \quad (61)$$

worin  $a$  die anfängliche Deformation bei  $t_0 = 0$  und  $\dot{\varepsilon}$  die Dehnrade bezeichnen, erzeugt im System eine Spannung  $\sigma(t)$  mit der Funktion

$$\sigma(t) = E_Z \cdot \varepsilon(t) + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \quad (62)$$

mit

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i} \quad (63)$$

oder mit (61)

$$\sigma(t) = E_Z \cdot a + E_Z \cdot \dot{\varepsilon} \cdot t + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right). \quad (64)$$

Durch Umformen erhält man die Spannungs-Dehnungs-Funktion

$$\sigma(\varepsilon) = E_Z \cdot \varepsilon + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon - a}{\dot{\varepsilon} \tau_i}} \right), \quad (65)$$

welche eine Belastung des Zener<sub>M</sub>-Materials unter konstanter Dehnrade  $\dot{\varepsilon}$ , ausgehend von einem Anfangswert  $a$  beschreibt.

Geht man nun von einem einfachen Zugversuch mit konstanter Dehnrade  $\dot{\varepsilon}$  bis  $t_1 > 0$  und anschließender Spannungsrelaxation aus, so ist zum Zeitpunkt  $t_1$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon(t_1) = a + \dot{\varepsilon} \cdot t_1 \quad (66)$$

und

$$\begin{aligned} \sigma_1 = \sigma(t_1) &= E_Z \cdot \varepsilon_1 + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_i}} \right) \\ &= E_Z \cdot \varepsilon_1 + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( 1 - e^{-\frac{\varepsilon_1 - a}{\dot{\varepsilon} \cdot \tau_i}} \right). \end{aligned} \quad (67)$$

Diese Werte bilden die Startwerte für die nun folgende Spannungsrelaxation bei konstanter Dehnung im Bereich von  $t \geq t_1$ .

Die Funktion der Spannung über der Zeit für  $t \geq t_1$  während der Relaxation ergibt sich zu

$$\sigma(t \geq t_1) = E_Z \cdot \varepsilon_1 + \dot{\varepsilon} \cdot \sum_i^n \eta_i \cdot \left( e^{\frac{t_1}{\tau_i}} - 1 \right) e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (68)$$

Aus den Gleichungen (65) und (68) lassen sich leicht geeignete Fitfunktionen für kommerzielle Fitting-Tools, wie z. B. Origin<sup>®</sup> oder TableCurve<sup>®</sup> ableiten.

Wie in Vorversuchen [13,140] gezeigt, ist das beschriebene Zener<sub>M</sub>-Modell gut geeignet, um das in Zugversuchen ermittelte mechanische Verhalten des betrachteten Polyurethans im Bereich geringer Deformation anzufitten, d. h. im geometrisch linearen Bereich, anzufitten, indem es im Fit geringe Abweichungen von den realen Messkurven zeigt.

Das Grundprinzip des später verwendeten kontinuumsmechanischen Modells (siehe Abschnitte 3.2 bis 3.3 und [16,18,96]) leitet sich vom grundsätzlichen

Aufbau des Zener<sub>M</sub>-Modells ab. Das dort verwendete Konstitutivgesetz wird geometrisch nichtlinear formuliert, indem Ansätze vom Mooney-Rivlin- bzw. Neo-Hooke-Typ [141...144] für sämtliche Federn verwendet werden.

## 3.2 Kontinuumsmechanik

Um das mechanische Verhalten des untersuchten Materials auch im Bereich finiter Deformationen angemessen beschreiben zu können, bedarf es eines kontinuumsmechanischen Modells. Dieses beinhaltet neben der Kinematik und den Bilanzgleichungen auch die passenden Konstitutivgleichungen (= mechanische Materialgesetze), welche den Zusammenhang zwischen Deformation und Spannung beschreiben.

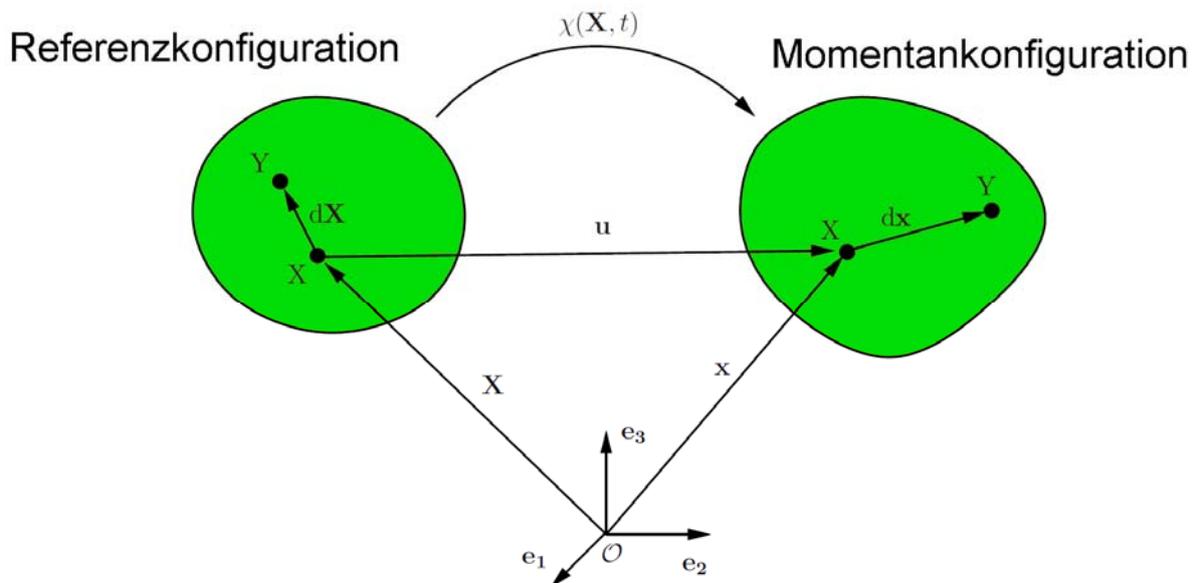
Es wird im Folgenden ein kurzer Einblick in diese Themen gegeben, um die **grundsätzliche** Idee des erweiterten Materialmodells, welches in Abschn. 3.3 ebenfalls nur in **groben Zügen** dargestellt wird, verstehen zu können. Für einen tieferen Einstieg in die Kontinuumsmechanik muss auf die Literatur [145,146] verwiesen werden.

### 3.2.1 Kinematik

Die Kinematik beschreibt die Bewegung und Deformation materieller Körper im Raum. Die Körper werden dabei als Einheiten unendlich vieler materieller Punkte verstanden. Diese Punkte sind gleichzeitig Träger physikalischer Eigenschaften.

Um die Bewegungsfunktion eines Körpers festlegen zu können, werden Konfigurationen eingeführt, welche den Zustand eines Körpers in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  definieren. Die Konfiguration zum Zeitpunkt  $t=t_0$  wird als Referenzkonfiguration und zu allen späteren betrachteten Zeitpunkten  $t > t_0$  als Momentankonfiguration bezeichnet.

Betrachtet man zwei Punkte  $X$  und  $Y$ , welche beide Bestandteil des materiellen Körpers sind, so ist deren Abstand in der Referenzkonfiguration  $d\mathbf{X}$  und in der Momentankonfiguration  $d\mathbf{x}$ . Der Punkt  $X$  besitzt einen Ortsvektor  $\mathbf{X}$  in der Referenz- und einen Ortsvektor  $\mathbf{x}$  in der Momentankonfiguration.



**Abb. 86:** Bewegungsfunktion zwischen Referenz- und Momentankonfiguration

Diese sind eineindeutig, d. h. in beide Richtungen verknüpft über die Bewegungsfunktion

$$\mathbf{x} = \chi(\mathbf{X}, t), \quad \mathbf{X} = \chi^{-1}(\mathbf{x}, t). \quad (69)$$

In der Kontinuumsmechanik werden die eulersche Betrachtungsweise und die lagrangesche Betrachtungsweise unterschieden:

Bei der eulerschen (räumlichen) Betrachtungsweise bleibt der Beobachter an einem festen Ort und die Eigenschaften des materiellen Systems werden als Funktion des Ortes und der Zeit betrachtet, also als zeitliche Veränderung einer Feldfunktion in

einem festen Kontrollvolumen beschrieben. Diese Betrachtungsweise wird zumeist in der Fluidmechanik verwendet.

Bei der lagrangeschen (materiellen oder auch referenzbezogenen) Betrachtungsweise bleibt der Fokus des Beobachters auf einem materiellen Punkt und misst die Eigenschaftsänderungen des Punktes mit der Zeit. Bei Festkörpern ist meist die Referenzkonfiguration bekannt und die Momentankonfiguration soll berechnet werden. Deshalb bietet sich die lagrangesche Betrachtungsweise in der Festkörpermechanik an.<sup>42</sup>

Erste und zweite Ableitung der Bewegungsfunktion (69) nach der Zeit ergeben die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des materiellen Punktes.

$$\dot{\mathbf{x}}(\mathbf{X}, t) = \frac{d\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{dt}, \quad \ddot{\mathbf{x}} = \frac{d^2\boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{dt^2} \quad (70)$$

Die Positionen  $\mathbf{X}(t_0)$  und  $\mathbf{x}(t)$  sind über den Verschiebungsvektor

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} \quad (71)$$

des materiellen Punktes  $\mathbf{X}(\mathbf{x}, t)$  miteinander verbunden.

Aus der Ableitung der Bewegungsfunktion nach dem Ortsvektor der Referenzkonfiguration erhält man den Deformationsgradienten<sup>43</sup>

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \boldsymbol{\chi}(\mathbf{X}, t)}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{x}. \quad (72)$$

---

<sup>42</sup> Bei bekannter Bewegungsfunktion eines materiellen Punktes können die Betrachtungsweisen ineinander überführt werden.

<sup>43</sup> Zur Schreibweise: Bezug auf Referenzkonfiguration „groß“ Grad  $\mathbf{x}$ , Bezug auf Momentankonfiguration „klein“ grad  $\mathbf{x}$ .

Linielemente  $d\mathbf{X}$  der Referenzkonfiguration werden mit diesem Zweifeldtensor auf Linielemente  $d\mathbf{x}$  der Momentankonfiguration (73)

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \quad (73)$$

abgebildet.

Die Determinante des Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$  (Jacobideterminante  $\mathbf{J}$ ) stellt die Änderung des Volumens des Körpers durch die Abbildung aus der Referenzkonfiguration in die Momentankonfiguration dar.

$$\det \mathbf{F} = J, \quad dv = JdV \quad (74)$$

Die Jakobideterminante nimmt den Wert 1 an, wenn das Volumen eines Materials während der Deformation konstant bleibt. Man spricht dann von einem inkompressiblen Materialverhalten.

Der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$  lässt sich polar zerlegen in einen orthogonalen Rotationstensor  $\mathbf{R}$  und einen symmetrischen Strecktensor  $\mathbf{U}$  („rechter“), bzw.  $\mathbf{V}$  („linker“),

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}. \quad (75)$$

Durch Eliminierung der Starrkörperrotation ergeben sich zwei symmetrische Deformationstensoren. Das ist zum einen der rechte Cauchy-Green-Deformationstensor

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} = \mathbf{U}^2, \quad (76)$$

welcher sich auf die Referenzkonfiguration bezieht, und zum anderen der linke Cauchy-Green-Tensor

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{V}^2, \quad (77)$$

welcher ein Deformationsmaß der Momentankonfiguration darstellt.

Es ist im Ingenieurwesen üblich, Verzerrungstensoren zu verwenden, welche im undeformierten Zustand den Wert Null annehmen. Dies sind der Green-Lagrange'sche Verzerrungstensor in der Referenzkonfiguration

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{I}) = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} \quad (\text{"pull back"}) \quad (78)$$

und der Euler-Almansi'sche Verzerrungstensor

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) = \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{F}^{-1} \quad (\text{"push forward"}) \quad (79)$$

in der Momentankonfiguration, welche über die „pull back“- und „push forward“-Operationen ineinander überführt werden können.

Diese beiden Verzerrungstensoren beinhalten geometrisch nichtlineare Deformationen. Im Falle einer linearen Theorie folgt aus ihnen durch konsistente Linearisierung der lineare Verzerrungstensor  $\boldsymbol{\varepsilon}$ .

Zur Beschreibung zeitabhängigen Verhaltens benötigt man auch die Deformationsgeschwindigkeiten, also die Zeitableitungen des Deformationsgradienten. Diese Geschwindigkeitsgradienten lauten

$$\dot{\mathbf{F}} = \text{Grad } \mathbf{v}(\mathbf{X}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{X}} \quad (80)$$

in der materiellen Darstellung und

$$\mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{x}} \quad (81)$$

in der räumlichen Darstellung.

Der Geschwindigkeitsgradient ist additiv zerlegbar in den symmetrischen Deformationsgeschwindigkeitstensor  $\mathbf{D}$  und den antisymmetrischen Drehgeschwindigkeitstensor  $\mathbf{W}$ .

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) + \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = \mathbf{D} + \mathbf{W} \quad (82)$$

Im Falle einer finiten Viskoelastizitätstheorie reichen zwei Konfigurationen nicht mehr aus. Man führt eine so genannte fiktive Zwischenkonfiguration ein. Was im rheologischen Modell bei der linearen Viskoelastizität eingeführt wurde, kann nun auf finite Deformationen übertragen werden. Die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$  in einen elastischen Anteil  $\mathbf{F}_e$  und einen inelastischen Anteil  $\mathbf{F}_i$  führt auf eine Zwischenkonfiguration, in der sich die aus dem rheologischen Modell (Abschn. 3.1.5) bekannte Aufspaltung der Deformation in elastische und inelastische Anteile ergibt. Dies ist eine rein konstitutive Annahme [147, 148].

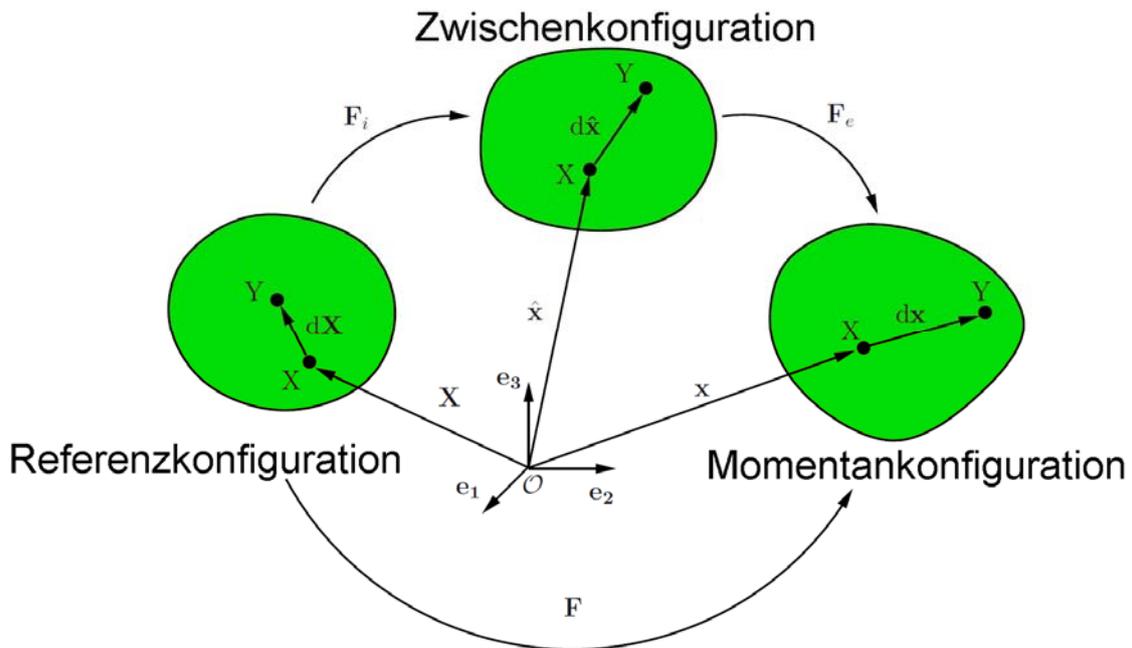


Abb. 87: Einführung einer Zwischenkonfiguration.

Somit kann man das eindimensionale rheologische Modell mit seiner additiven Zerlegung der Deformation formal übertragen.

Der rechte elastische Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_e$  und der linke inelastische Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_i^{-1}$  definieren die Deformationsmaße von Feder und Dämpfer auf dieser Konfiguration.

$$\mathbf{C}_e := \mathbf{F}_e^T \cdot \mathbf{F}_e, \quad \mathbf{B}_i^{-1} := \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}_i^{-1}, \quad (83)$$

Durch entsprechende „push-forward“ und „pull-back“ Operationen lassen sich auf der Referenzkonfiguration der rechte inelastische Deformationstensor  $\mathbf{C}_i$  und auf der Momentankonfiguration der linke elastische Deformationstensor  $\mathbf{B}_e$  angeben

$$\mathbf{C}_i := \mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i, \quad \mathbf{B}_e := \mathbf{F}_e \cdot \mathbf{F}_e^T. \quad (84)$$

Des Weiteren wird noch die inelastische Rate des rechten Cauchy-Green-Deformationstensors

$$\dot{\mathbf{C}}_i := (\mathbf{F}_i^T \cdot \mathbf{F}_i) \dot{\quad} \quad (85)$$

benötigt, mit der später für jedes Maxwell-Element eine Evolutionsgleichung aufgestellt und gelöst werden wird.

### 3.2.2 Bilanzgleichungen

Neben der Kinematik bedarf es zur Beschreibung eines Systems Gleichungen, welche dessen Zustandsvariablen einschließen. Diese axiomatisch eingeführten Gleichungen heißen Bilanzgleichungen. Aus mechanischer Hinsicht sind hier die Massenbilanz, die Impulsbilanz und die Drehimpulsbilanz zu nennen. Um darüber hinaus auch thermodynamisch konsistent zu sein, müssen der erste und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ebenfalls in Form von Bilanzgleichungen berücksichtigt werden (siehe hierzu auch [149...151]). Von diesen Bilanzen gibt es einerseits globale bzw. integrale Formulierungen und andererseits dazu äquivalente lokale bzw. differentielle Formulierungen. Die in den lokalen Formulierungen bilanzierten Größen sind daher volumenbezogene Masse-, Impuls-, Energie- und Entropiedichten. Eine globale Bilanzgleichung bilanziert die mit der Massendichte multiplizierte zeitliche Änderung der betreffenden physikalischen Größe.

Grundsätzlich sind alle verwendeten Bilanzen zu einer Masterbilanz der Art

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \psi(\mathbf{x}, t) dv = \int_{\partial \mathcal{B}} \varphi(\mathbf{x}, t) da + \int_{\mathcal{B}} \sigma(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) dv \quad (86)$$

zu generalisieren, worin  $\rho$  die Massedichte eines Körpers,  $\psi$  die bilanzierte physikalische Größe,  $\varphi$  der Fluss dieser Größe über den Körperperrand  $\partial \mathcal{B}$ ,  $\sigma$  einen von außerhalb des Körpers zugeführten  $\psi$ -Strom und  $\hat{\psi}$  ein Produktionsterm von  $\psi$  im Körper bezeichnen.

Über Zwischenschritte [96] ergibt sich die lokale Form<sup>44</sup> der Massenbilanz [145]

$$\dot{\rho} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (87)$$

mit  $\rho$  als Massedichte der Momentankonfiguration und  $\mathbf{v}$  als Geschwindigkeit.

Um aus der Masterbilanz (86) die lokale Form der Impulsbilanz [145]

$$\rho \ddot{\mathbf{x}} = \operatorname{div} \mathbf{T} + \rho \mathbf{b} \quad (88)$$

in räumlicher Darstellung zu erhalten, benötigt man neben der Fernwirkungskraft  $\mathbf{b}$  das Cauchy-Theorem<sup>45</sup>

$$\mathbf{t} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \quad (89)$$

---

<sup>44</sup> Dies besagt, dass die zugehörige Bilanz nicht nur im Integralmittel erfüllt sein muss, sondern an jedem materiellen Punkt.

<sup>45</sup> Dies besagt, dass jeder Spannungstensor  $\mathbf{T}$  durch den Einheitsnormalenvektor  $\mathbf{n}$  auf einen Vektor  $\mathbf{t}$  abgebildet wird.  $\mathbf{t}$  ist der Spannungsvektor in einem beliebigen Punkt des Körpers bezogen auf die Schnittrichtung, die über  $\mathbf{n}$  dargestellt wird.

mit dem Cauchy'schen Spannungstensor  $\mathbf{T}$ <sup>46</sup>. Dieser ist von der physikalischen Interpretation her ein Maß der Momentankonfiguration und bezieht die aktuelle Kraft auf das aktuelle Flächenelement.

Aus der Drallbilanz folgt die Symmetrie des Spannungstensors

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^T. \quad (90)$$

Die mit der Dichte multiplizierte Bilanz der inneren Energie pro Masseinheit,  $e$ , worin  $\mathbf{T} : \mathbf{D}$  die Spannungsleistung,  $\mathbf{q}$  die Wärmeflußdichte und  $\rho r$  die volumenverteilte Wärmezufuhr pro Zeit- und Volumeneinheit sind, wird auch als erster Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.

$$\rho \dot{e} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r \quad (91)$$

Zuletzt wird die lokale Form der Entropiebilanz, worin  $s$  die Entropie pro Masseinheit,  $\hat{s}$  die Entropieproduktion pro Volumeneinheit durch irreversible Prozesse und  $\theta$  die absolute Temperatur darstellen, bereitgestellt. In Form der Ungleichung stellt diese den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik dar

$$\rho \dot{s} + \operatorname{div} \left( \frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) - \frac{\rho r}{\theta} = \hat{s} \geq 0. \quad (92)$$

### 3.2.3 Konstitutivgleichungen

Ein thermodynamisch konsistentes Materialgesetz muss die freie Energie  $\Psi$  und die in Abschn. 3.2.2 eingeführten Größen  $s$ ,  $\mathbf{T}$  und  $\mathbf{q}$

---

<sup>46</sup> „Wahre Spannung“, benannt nach Augustin Louis Cauchy, bezieht Kraft der aktuellen Konfiguration auf aktuelle Querschnittsfläche.

$$\mathcal{R}\{\Psi, s, \mathbf{T}, \mathbf{q}\} \quad (93)$$

als Funktion der Bewegung  $\mathbf{x} = \chi(\mathbf{X}, t)$  und der Temperatur  $\theta$  berücksichtigen.

Nimmt man die Temperatur  $\theta$  als konstant an und setzt die entsprechende Legendre-Transformation der freien Energie pro Masseneinheit  $\Psi$ , nach  $s$  aufgelöst und zeitlich abgeleitet in die Bilanzgleichung der Entropie  $s$  Gl. (92) ein, so folgt mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik

$$\hat{s} \geq 0 \quad (94)$$

die Clausius-Planck-Ungleichung zu

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0. \quad (95)$$

Die spezifische freie Energie ist eine skalare Größe und wird als Funktional von sogenannten Prozessvariablen formuliert. Im Falle der Hyperelastizität können dies beispielsweise der linke oder rechte Cauchy-Green Deformationstensor bzw. deren skalarwertige Invarianten sein<sup>47</sup>. Die zeitliche Ableitung  $\dot{\Psi}$  erhält man über die Ableitung der freien Energie als Funktion der Prozessvariablen  $\mathbf{B}$  nach der Zeit

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \dot{\mathbf{B}} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : 2\mathbf{D} \cdot \mathbf{B} = 2\mathbf{B} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{B}} : \mathbf{D}. \quad (96)$$

Setzt man Gl. (96) in (95) ein und wertet die Entropieungleichung nach Coleman und Noll Gl. (97)

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0 \quad (97)$$

---

<sup>47</sup> Unter Invarianten versteht man charakteristische Größen eines Tensors, die sich im Rahmen euklidischer Transformationen nicht ändern.

aus [152], so ergibt sich die grundsätzliche Form der Cauchy-Spannung für hyperelastische, d. h. nicht-linear elastische Materialien zu

$$\mathbf{T} = 2\rho\mathbf{B} \cdot \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{B}}. \quad (98)$$

Um die Isotropie des Materialgesetzes zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die freie Energiefunktion mit den Invarianten des linken Cauchy-Green-Tensors aufzubauen, welche man durch Aufstellung der charakteristischen Gleichung

$$\lambda^3 - I_{\mathbf{B}}\lambda^2 + II_{\mathbf{B}}\lambda - III_{\mathbf{B}} = 0 \quad (99)$$

erhält. Die darin enthaltenen Hauptinvarianten sind

$$\begin{aligned} I_{\mathbf{B}} &= \text{tr } \mathbf{B} = \mathbf{B} : \mathbf{I} \\ II_{\mathbf{B}} &= \frac{1}{2} \left( (\mathbf{B} : \mathbf{I})^2 - \mathbf{B}^T : \mathbf{B} \right). \\ III_{\mathbf{B}} &= \det \mathbf{B} = (\det \mathbf{F})^2 \end{aligned} \quad (100)$$

Da die freie Energie in Gl. (96) als abgeleitete Größe erscheint, müssen die Invarianten ebenfalls nach der Prozessvariablen  $\mathbf{B}$  abgeleitet werden. Bei inkompressiblen Materialien, wie dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Polyurethan, wird die dritte Invariante zu 1. Damit kann die freie Energiefunktion als Funktion der ersten beiden Invarianten formuliert werden, während die Inkompressibilität über einen Lagrange-Multiplikator  $p$  erzwungen wird. Die zu  $\det \mathbf{F} = 1$  gleichwertige Aussage  $\text{div } \mathbf{v} = 0$  wird in der Funktion durch das mathematische äquivalent  $\mathbf{I} : \mathbf{D}$  repräsentiert.

$$p\mathbf{I} : \mathbf{D} - \rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} \geq 0 \quad (101)$$

Unter Anwendung des Cayley-Hamilton-Theorems<sup>48</sup> auf das totale Differential der freien Energiefunktion  $\Psi(I_B, II_B)$  nach der ersten und zweiten Invarianten des linken Cauchy-Green Deformationstensors  $\mathbf{B}$  ergibt sich die allgemeingültige Konstitutivgleichung des Cauchy-Spannungstensors für inkompressible Materialien zu

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + 2J^{-1}\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial I_B} \mathbf{B} - 2J^{-1}\rho_0 \frac{\partial\Psi}{\partial II_B} \mathbf{B}^{-1}. \quad (102)$$

Mit Gl. (102) ist ein allgemeines Konstitutivgesetz für elastische Materialien bereitgestellt worden, welches den Zusammenhang zwischen Deformations- und Spannungsgrößen beschreibt. Aufbauend auf dieser allgemeinen Aussage zur Modellierung inkompressiblen, elastischen Materialverhaltens wird nun im Weiteren sukzessive das finite, viskoelastische, erweiterte Materialmodell entworfen.

---

<sup>48</sup> „Jede quadratische Matrix ist Nullstelle ihres charakteristischen Polynoms.“

### 3.3 Erweitertes kontinuumsmechanisches Modell

Im folgenden Abschnitt soll das am LTM entwickelte, erweiterte, phänomenologische, kontinuumsmechanische Modell erläutert werden. Dies soll in möglichst kompakter Form geschehen, indem der Fokus weniger auf den mathematischen Feinheiten, als auf den grundsätzlichen Ideen dahinter liegt. Kontinuumsmechanisch versierte Leser müssen an dieser Stelle auf die Dissertation von Jöhlich [96] und die zugehörigen Veröffentlichungen [16,18] verwiesen werden.

Das phänomenologische, kontinuumsmechanische Modell basiert auf dem rheologischen Grundmodell (siehe Abschn. 3.1), welches formal auf dreidimensionale, geometrisch nichtlineare Deformationsmaße übertragen wird. Aus den skalaren Größen des eindimensionalen rheologischen Modells werden somit Tensoren 2. Stufe mit allgemein neun Komponenten, von denen drei aufgrund der Symmetrie der Tensoren bekannt sind. Aus den eindimensionalen Gesetzen des rheologischen Modells werden nun dreidimensionale Gesetze.

Die Materialparameter könnten dabei problemlos übertragen werden, die Deformationsmaße hingegen nicht. Es wird deshalb nicht der Versuch unternommen, eine einheitliche Nomenklatur zwischen dem rheologischen Modell und dem kontinuumsmechanischen Modell herzustellen.

Diese Gesetze beinhalten geometrische Nichtlinearitäten, die zur Beschreibung des nichtlinearen Materialverhaltens unter finiten Deformationen nötig sind. Erst durch Linearisierung kann man aus dem geometrisch nichtlinearen, dreidimensionalen Modell ein geometrisch lineares, dreidimensionales Modell für kleine Deformationen entwickeln.

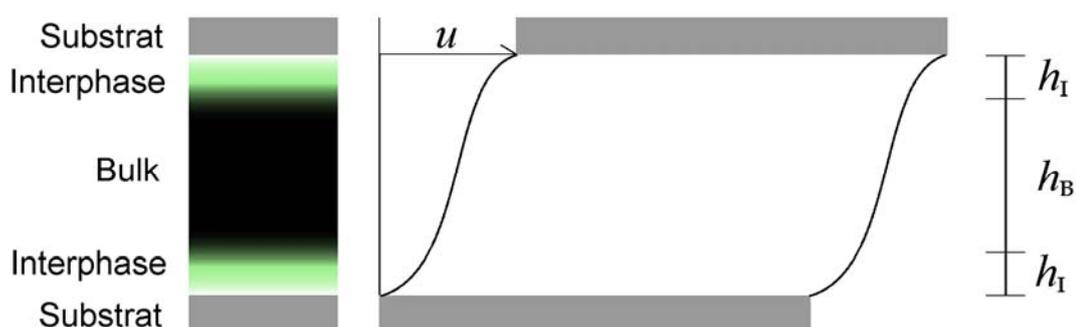
Vereinfacht man dann dieses Modell weiter, d. h. vernachlässigt man auch noch die Querdehnungen des Körpers, dann erhält man wieder die

eindimensionalen, rheologischen Gleichungen, die natürlich nur in grober Näherung eine Aussage über die Materialeigenschaften zulassen.

### 3.3.1 Aufgabenstellung

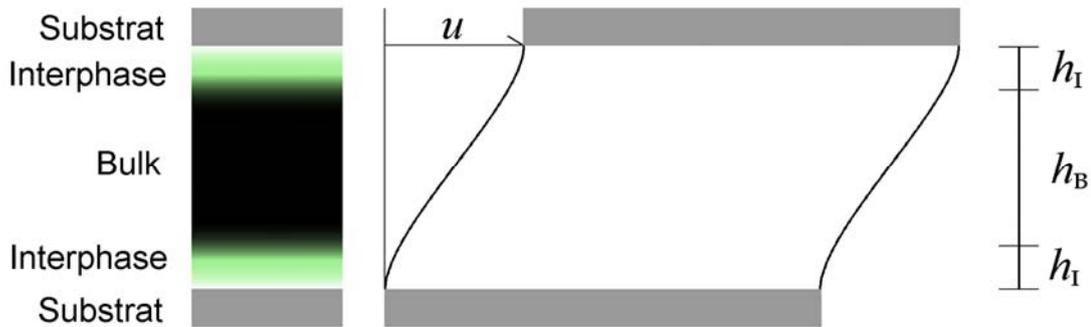
Es gilt, eine Erweiterung zu schaffen, welche es gestattet, eine sich mechanisch äußernde Interphase in Form eines Übergangs von unbeeinflusstem Bulkmaterial zu einer vom Substrat beeinflussten Grenzschicht, mit beiderseits unterschiedlichen Materialeigenschaften zu modellieren. Für Klebungen identischer Substrate, bei welchen ein symmetrischer Einfluss der Oberflächen auf die Steifigkeit des polymeren Klebstoffes vorausgesetzt wird, können folgende Fälle auftreten:

Zum einen kann die Steifigkeit des Klebstoffes im Randschichtbereich in Relation zum Bulk geringer sein (vgl. Abb. 88). Das hat zur Folge, dass in Klebungen mit abnehmender Schichtdicke der Einfluss der Randschicht auf das globale Verhalten der Klebung zunimmt und für diesen Fall weniger steif werden lässt. Für diese Art der Klebung gilt dann in Bezug auf deren Schichtdicke die Faustregel „dünner ist nachgiebiger“.



**Abb. 88:** Deformationsbild einer Klebung mit Randschicht, die nachgiebiger ist als der Bulk.  $u$  ist die Verschiebung,  $h_1$  die Höhe der Randschicht und  $h_B$  die Höhe des Bulk.

Zum anderen kann das Substrat den Klebstoff in der Randschicht so beeinflussen, dass dort die Steifigkeit in Relation zum Bulk erhöht ist (vgl. Abb. 89). Für diese Art der Klebung gälte dann die Faustregel „dünner ist steifer“.



**Abb. 89:** Deformationsbild einer Klebung mit steiferer Randschicht.

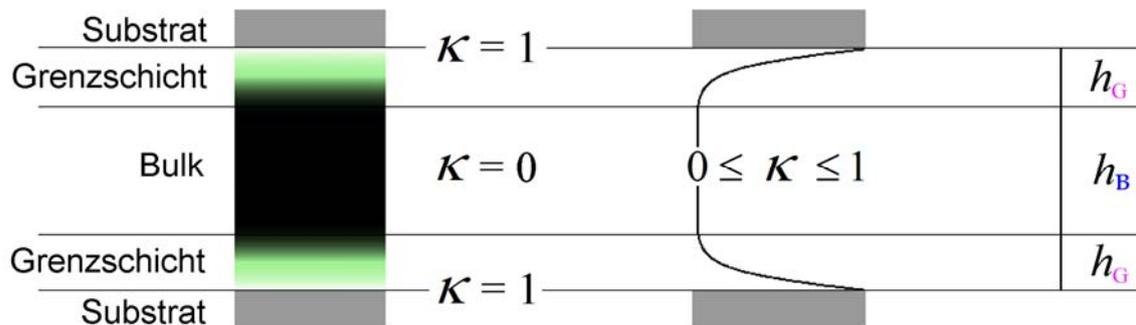
### 3.3.2 Einführung des Strukturparameters

In einem ersten Schritt wird ein abstrakter, dimensionsloser und skalarer Strukturparameter  $\kappa(\mathbf{x}, t)$  eingeführt, welcher diesen Übergang beschreiben soll.

$\kappa$  ist als Feldfunktion zu verstehen, der spezielle Randbedingungen vorgeschrieben werden können. Wird im Modell von der Existenz einer substratinduzierten Interphase ausgegangen, so wird  $\kappa$  am Substrat ein Randwert von Eins vorgegeben. Innerhalb der Grenzschicht kann  $\kappa$  Werte zwischen Null und Eins annehmen, wobei Null für reines **Bulkmaterial**, also dem Referenzwert des modellierten Systems, und Eins für reines Interphasenmaterial stehen.

Dies ermöglicht es nun erstmalig eine **Grenzschicht** bei der kontinuumsmechanischen Analyse von Klebungen zu berücksichtigen, wenn im Experiment die mechanischen Eigenschaften des Klebstoffes eine Abhängigkeit von der Klebschichtdicke zeigen. Dabei ist klar, dass es sich bei der Grenzschicht nicht direkt um die tatsächlich in der Klebung vorhandene(n) Interphase(n) handelt, deren

reale mechanischen Eigenschaften nicht bekannt sind, sondern um ein Modellelement, welches indirekt mit der realen Interphase in Verbindung steht.



**Abb. 90:** Definition von  $\kappa$  im Bereich von 0 (Bulk) bis 1 (Grenzschicht).

Anschließend wird ganz analog dem Vorgehen in Abschnitt 3.2.2 auch für  $\kappa$ , ausgehend von der allgemeinen Masterbilanzgleichung (86), eine lokale Bilanz (Einheit [N/mm<sup>2</sup>]) postuliert

$$\rho k \dot{\kappa} = \operatorname{div} \mathbf{S} + \sigma_{\kappa} + \hat{\kappa}, \quad (103)$$

worin  $\rho k \dot{\kappa}$  der Trägheitsterm und  $\mathbf{S}$  [N/mm], bzw.  $\operatorname{div} \mathbf{S}$  [N/mm<sup>2</sup>] der Fluss der zu bilanzierenden Größe über den Rand, in diesem Fall  $\kappa$ , sind.  $\sigma_{\kappa}$  beschreibt den Zufuhrterm,  $\hat{\kappa}$  den Produktionsterm. Der Parameter  $k$  ist Träger der physikalischen Einheit [mm<sup>2</sup>], wodurch  $\kappa$  dimensionslos bleiben kann. Aus dieser Gleichung ergibt sich die erweiterte Bilanz der inneren Energie in lokaler Form zu (Einheit der linken Seite der Gl.: [kg/m<sup>3</sup> J/(kg\*s)] = [MPa/s])

$$\rho \dot{e} = \mathbf{T} : \mathbf{D} - \operatorname{div} \mathbf{q} + \rho r + \mathbf{S} \cdot \operatorname{grad} \dot{\kappa} - \hat{\kappa} \dot{\kappa}. \quad (104)$$

Auch hier führt nun die Koppelung der erweiterten Bilanz der inneren Energie mit der Entropiebilanz bei konstanter Temperatur zur Clausius-Planck-Ungleichung

$$-\rho \dot{\Psi} + \mathbf{T} : \mathbf{D} + \mathbf{S} \cdot \text{grad } \dot{\kappa} - \hat{\kappa} \dot{\kappa} \geq 0. \quad (105)$$

Indem Trägheitsterme, Zufuhrterme und Fernwirkungskräfte vernachlässigt werden, lassen sich die Bilanz des Strukturparameters auf

$$\text{div } \mathbf{S} + \hat{\kappa} = 0 \quad (106)$$

und die klassische Impulsbilanz auf

$$\text{div } \mathbf{T} = 0 \quad (107)$$

reduzieren.

Nun gilt es, die geeigneten konstitutiven Gleichungen zu finden. Das im vorherigen Abschnitt vorgestellte rheologische Modell einer Feder, welche mit  $n$  Maxwell-Elementen parallel geschaltet ist, bildet den Ausgangspunkt zur Entwicklung des erweiterten kontinuumsmechanischen, thermomechanisch konsistenten Modells. Die Darstellung macht die zu Grunde liegende additive Zerlegung der Gleichung der freien Energie anschaulich, welche nun eine weitere Zerlegung in einen Bulkanteil  $B$  und einen Grenzschichtanteil  $G$  erfährt und darüber hinaus vom zusätzlichen Strukturparameter  $\kappa$  und dessen Gradienten  $\text{Grad } \kappa$  abhängt.

Bemerkung:  $\text{Grad}$  beschreibt den räumlichen Gradienten einer Feldgröße mit Bezug auf  $\mathbf{X}$ , also der Referenzkonfiguration (vgl. Abschn. 3.2.1). Eine Formulierung des Anteils der spezifischen freien Energiefunktion mit Hilfe des Ableitungsoperators  $\text{grad}$  (Bezug auf Momentankonfiguration) ist zwar ebenso möglich, würde aber zu unübersichtlichen mathematischen Ausdrücken bei der Zeitableitung führen.

$$\Psi = \Psi_{\text{eq}}^{\text{B,G}}(\mathbf{B}, \kappa) + \sum_{j=1}^n \Psi_{\text{neq}}^{\text{B,G}}(\mathbf{B}_e^j, \kappa) + \Psi^{\text{S}}(\kappa, \text{Grad } \kappa) \quad (108)$$

Aus der additiven Aufspaltung der freien Energiegleichung ergibt sich unter Berücksichtigung des Zener<sub>M</sub>-Modells die Aufspaltung des Spannungstensors

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{\text{eq}} + \sum_{j=1}^n \mathbf{T}_{\text{neq}}^j \quad (109)$$

in einen elastischen und eine Summe von  $n$  inelastischen Anteilen. Anders ausgedrückt setzt sich die Gesamtspannung also aus einem Gleichgewichtsanteil (equilibrated), welcher auf die Einzelfeder zurückzuführen ist, die die Grundelastizität des Materials im thermodynamischen Gleichgewicht beschreibt, und aus einem ratenabhängigen Nichtgleichgewichtsanteil (non-equilibrated), welcher auf die Summe der  $n$  Maxwell-Elemente für Bulkbereich und Grenzschichten zurückzuführen ist und den viskoelastischen Anteil des Materialgesetzes einbringt.

Nach dem bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellten Prinzip (Einsetzen des totalen Differentials der freien Energiefunktion in die Clausius-Planck-Ungleichung, Erweiterung der erhaltenen Entropiegleichung mit einem Lagrange-Multiplikator und deren Auswertung nach Coleman und Noll) erhält man nun die Konstitutivgleichung für die Cauchy-Spannung

$$\mathbf{T} = -\rho\mathbf{I} + 2J^{-1}\rho_0\mathbf{B} \cdot \frac{\partial\Psi_{\text{eq}}^{\text{B,G}}}{\partial\mathbf{B}} + \sum_{j=1}^n 2J^{-1}\rho_0\mathbf{B}_e^j \cdot \frac{\partial\Psi_{\text{neq}}^{\text{B,G}}}{\partial\mathbf{B}_e^j}. \quad (110)$$

Darin lautet die genaue Aufteilung der freien Energiefunktion in Gleichgewichts (eq)-, sowie Nicht-Gleichgewichtsanteile (neq) des Bulks (B) und der Grenzschicht (G)

$$\begin{aligned}
 \rho_0 \Psi = & \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{B}} (\mathbf{I}_{\text{B}}, \kappa) + \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{B}} (\mathbf{I}_{\text{B}^j}, \kappa) & "f(\text{Bulk})" \\
 & + \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{G}} (\mathbf{I}_{\text{B}}, \kappa) + \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{G}} (\mathbf{I}_{\text{B}^j}, \kappa) & "f(\text{Grenzschicht})" \\
 & + \rho_0 \Psi^{\text{S}} (\kappa, \text{Grad } \kappa) & "f(\text{Strukturparameter})",
 \end{aligned} \tag{111}$$

worin die einzelnen Elemente in Form von Kopplungstermen zwischen der ersten Invarianten  $\mathbf{I}_{\text{B}}$  des linken Cauchy-Green-Deformationstensors  $\mathbf{B}$  und des Strukturparameters  $\kappa$  angenommen werden. Der Anteil  $\Psi^{\text{S}}$  hängt ab vom Strukturparameter  $\kappa$  und seinem Gradienten  $\text{Grad } \kappa$ .

Bemerkung: Rein formal könnte die Anzahl der Glieder in den Summen für Bulk und Grenzschicht unterschiedlich sein, allerdings müsste dann das Modell anders aufgebaut sein. Kappa fungiert als Feldgröße und soll zwischen Bulk und Grenzschicht die Steifigkeiten verteilen, also in Form einer Mischungsregel interpolieren. Wenn nun die Anzahl der Maxwell-Glieder für Bulk und Grenzschicht unterschiedlich wären, dann würde das bedeuten, dass manche Glieder keinen Interaktionspartner erhielten und die Steifigkeit des einen Anteiles Null wäre.

Dies wird nochmals in der Gleichung des Cauchy'schen Spannungstensors (113) weiter unten im Text deutlich, wenn man versucht, deren Maxwell-Element(e) mit  $\mu_{\text{B}}$  ohne korrespondierendes  $\mu_{\text{G}}$ , oder umgekehrt zu formulieren. Der Ansatz einer Mischungsregel wäre so physikalisch nicht mehr zu interpretieren.

Beim Fitting der Messdaten aus quasistatischen Zugversuchen zeigte sich, dass zunächst ein Ansatz vom Neo-Hooke-Typ ausreichend ist, um das reale Verhalten zu beschreiben und zu simulieren. Die komplexeren Modelle, wie Mooney-Rivlin oder Ogden sind hier noch nicht nötig, bzw. sie vereinfachen sich beim Fitting wieder zum Neo-Hooke-Modell, welches aus diesem Grund für die folgenden Betrachtungen die Basis darstellt. Damit ergeben sich die Komponenten in Gl. (111) zu

$$\begin{aligned}
 \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{B}}(I_{\text{B}}, \kappa) &= (1 - \kappa) \frac{1}{2} \mu_{\text{B}} (I_{\text{B}} - 3) \\
 \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{B}}(I_{\text{B}_e^j}, \kappa) &= \sum_{i=1}^n (1 - \kappa) \frac{1}{2} \mu_{\text{B}}^j (I_{\text{B}_e^j} - 3) \\
 \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{G}}(I_{\text{B}}, \kappa) &= \kappa \frac{1}{2} \mu_{\text{G}} (I_{\text{B}} - 3) \\
 \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{G}}(I_{\text{B}_e^j}, \kappa) &= \sum_{i=1}^n \kappa \frac{1}{2} \mu_{\text{G}}^j (I_{\text{B}_e^j} - 3) \\
 \rho_0 \Psi^{\text{S}}(\kappa, \text{Grad } \kappa) &= \frac{1}{2} \xi \kappa^2 + \frac{1}{2} \zeta (\text{Grad } \kappa)^2
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{B}}(I_{\text{B}}, \kappa) \\ \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{B}}(I_{\text{B}_e^j}, \kappa) \\ \rho_0 \Psi_{\text{eq}}^{\text{G}}(I_{\text{B}}, \kappa) \\ \sum_{j=1}^n \rho_0 \Psi_{\text{neq}}^{\text{G}}(I_{\text{B}_e^j}, \kappa) \\ \rho_0 \Psi^{\text{S}}(\kappa, \text{Grad } \kappa) \end{aligned}} \right\} \begin{aligned} & \\ & "f(\text{Bulk})" \\ & \\ & "f(\text{Grenzschicht})" \\ & "f(\text{Strukturparameter})", \end{aligned} \tag{112}$$

worin  $\mu_{\text{B}}$  und  $\mu_{\text{G}}$  die Schermoduln und  $\mu_{\text{B}}^j$  und  $\mu_{\text{G}}^j$  die Schermoduln der  $n$  Maxwell-Elemente von **Bulk** und **Grenzschicht** sind.

Insbesondere in dieser Gleichung (112) ist gut zu erkennen, wie über die Faktoren  $(1 - \kappa)$  und  $\kappa$  nun mit  $0 \leq \kappa \leq 1$  der Gradient der Steifigkeiten zwischen beiden Bereichen angepasst werden kann.

Die Faktoren  $\xi$  [N/mm<sup>2</sup>] und  $\zeta$  [N] sind Modellparameter.

Setzt man die freie Energiefunktion gemäß Gl. (108) nun wieder mit der Entropiebilanz zur Clausius-Planck-Ungleichung um und wertet diese nach Coleman & Noll aus, so erhält man die für diesen Ansatz gültigen konstitutiven Gleichungen für den Cauchy-Spannungstensor

$$\mathbf{T} = \underbrace{-p \mathbf{I}}_{\text{Lagrange-Faktor}} + \underbrace{J^{-1} \left[ (1 - \kappa) \mu_{\text{B}} + \kappa \mu_{\text{G}} \right]}_{\text{Gleichgewichtsanteil (equilibrated)}} \mathbf{B} + \underbrace{\sum_{j=1}^n J^{-1} \left[ (1 - \kappa) \mu_{\text{B}}^j + \kappa \mu_{\text{G}}^j \right]}_{\text{Nicht-Gleichgewichtsanteil (non-equilibrated)}} \mathbf{B}_e^j \tag{113}$$

für die Flussgröße von  $\kappa$

$$\mathbf{P} = J^{-1} \zeta \operatorname{Grad} \kappa \cdot \mathbf{F}^T = J^{-1} \zeta \left( \mathbf{F}^T \cdot \operatorname{grad} \kappa \right) \cdot \mathbf{F}^T = J^{-1} \zeta \mathbf{B} \cdot \operatorname{grad} \kappa, \quad (114)$$

sowie für den Produktionsterm von  $\kappa$

$$\hat{\kappa} = -J^{-1} \left[ \xi \kappa + \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{G}} - \mu_{\mathbf{B}}) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}} - 3) + \sum_{j=1}^n \frac{1}{2} (\mu_{\mathbf{G}}^j - \mu_{\mathbf{B}}^j) (\mathbf{I}_{\mathbf{B}_e^j} - 3) \right]. \quad (115)$$

Die Maxwell-Elemente selbst fordern nun aufgrund ihrer seriellen Feder-Dämpfer-Struktur wiederum eine multiplikative Zerlegung ihrer Deformationsgradiententensoren  $\mathbf{F}$  in einen elastischen Anteil  $\mathbf{F}_e^j$  und in einen inelastischen Anteil  $\mathbf{F}_i^j$ . Es wird also nun für jedes Maxwell-Element eine Zwischenkonfiguration (siehe Abb. 87) eingeführt.

Somit ergibt sich für den elastischen, linken Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}_e^j$  und für den inelastischen, rechten Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{C}_i^j$  der zur Lösung von Gl. (110) essentielle Zusammenhang

$$\mathbf{B}_e^j = \mathbf{F} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \cdot \mathbf{F}^T, \quad (116)$$

worin die Tensoren  $\mathbf{C}_i^j$  die deformationswertigen inneren Variablen (Details hierzu siehe [96]) darstellen. Aus der Dissipationsrestungleichung lassen sich n Evolutionsgleichungen für die Dämpfer der Maxwell-Elemente herleiten. Diese ergeben sich auf der Referenzkonfiguration zu

$$\dot{\mathbf{C}}_i^j = 2J^{-1} \left[ (1 - \kappa) \frac{1}{r_{\mathbf{B}}^j} + \kappa \frac{1}{r_{\mathbf{G}}^j} \right] \left[ \mathbf{C} - \frac{1}{3} \operatorname{tr} \left( \mathbf{C} \cdot (\mathbf{C}_i^j)^{-1} \right) \mathbf{C}_i^j \right]. \quad (117)$$

Dabei wurden über die Zusammenhänge

$$\frac{1}{r_{\text{B}}^j} = \frac{\mu_{\text{B}}^j}{\eta^j} \quad \text{und} \quad \frac{1}{r_{\text{G}}^j} = \frac{\mu_{\text{G}}^j}{\eta^j} \quad (118)$$

die Relaxationszeiten  $r_{\text{B}}^j$ , bzw.  $r_{\text{G}}^j$  eingeführt.

## 4 Experimente

### 4.1 Zugversuche

#### 4.1.1 Kontinuumsmechanische Beschreibung

In der Motivation wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass die mechanischen Eigenschaften von dicken Klebschichten durch den Bulk dominiert werden. Um die These zu stützen, werden Zugversuche an ausgestanzten Bulkproben nach ISO 527 (siehe Abschn. 2.3.3) durchgeführt.

Auf die grundsätzlichen Überlegungen zur Kontinuumsmechanik aufbauend (siehe Abschn. 3.2), soll im Folgenden eine Beschreibung des Zugversuches hergeleitet werden, worin der Spannungstensor  $\mathbf{T}_{11}$  als Funktion des Deformationstensors  $\mathbf{B}_{11}$  dargestellt wird.

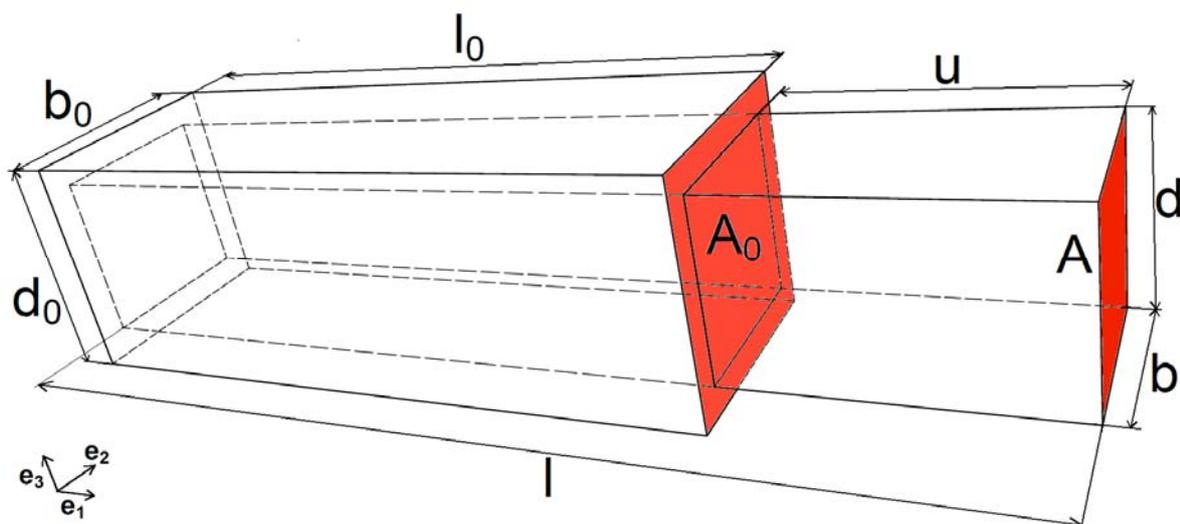


Abb. 91: Schematische Darstellung eines Zugversuches als homogener Deformationszustand

Bezogen auf die Momentankonfiguration lautet die Bewegungsfunktion

$$x_1(\mathbf{X}, t) = \frac{l(t)}{l_0} X_1, \quad x_2(\mathbf{X}, t) = \frac{b(t)}{b_0} X_2, \quad x_3(\mathbf{X}, t) = \frac{d(t)}{d_0} X_3. \quad (119)$$

Über die partielle Ableitung des Ortsvektors der Momentankonfiguration  $\mathbf{x}$  nach dem Ortsvektor der Referenzkonfiguration  $\mathbf{X}$  erhält man den Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$ . Da der Zugversuch einen Hauptachsenzustand darstellt, ergeben sich der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$ , sein transponierter Tensor  $\mathbf{F}^T$  und sein inverser Tensor  $\mathbf{F}^{-1}$  zu

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^{-1} = \begin{bmatrix} \lambda_1^{-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_2^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_3^{-1} \end{bmatrix}, \quad (120)$$

worin  $\lambda_i$  die jeweiligen Streckungen in die drei Raumrichtungen  $\mathbf{e}_i$  sind.

Der Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}$  und sein inverser Tensor  $\mathbf{B}^{-1}$  lauten

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} \lambda_1^2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_2^2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_3^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^{-1} = \begin{bmatrix} \lambda_1^{-2} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_2^{-2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_3^{-2} \end{bmatrix}. \quad (121)$$

Für inkompressible Materialien gilt

$$\det \mathbf{F} = \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = 1. \quad (122)$$

Für isotrope Materialien gilt für den Fall des Zugversuches außerdem

$$\lambda_2 = \lambda_3. \quad (123)$$

Damit lassen sich  $\lambda_2$ , bzw.  $\lambda_3$  mit (122) auch in Form von  $\lambda_1$  darstellen

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}. \quad (124)$$

Für den uniaxialen Zugversuch an inkompressiblen, isotropen Materialien lauten die Tensoren  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{F}^T$  und  $\mathbf{F}^{-1}$  somit

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} \lambda_1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda_1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sqrt{\lambda_1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \sqrt{\lambda_1} \end{bmatrix}, \quad (125)$$

wodurch sich der Cauchy-Green-Deformationstensor  $\mathbf{B}$  und sein inverser Tensor  $\mathbf{B}^{-1}$  für diesen Fall zu

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} \lambda_1^2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{\lambda_1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \frac{1}{\lambda_1} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\lambda_1^2} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \lambda_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \lambda_1 \end{bmatrix} \quad (126)$$

ergeben.

#### 4.1.2 Mooney-Rivlin-Gleichung als Materialgesetz

Vorversuche haben gezeigt, dass das phänomenologische Materialgesetz nach Mooney-Rivlin [144,153] geeignet ist, um die Grundelastizität des verwendeten Polyurethans im Bulk zu beschreiben. Hierin wird die Cauchy-Spannung  $\mathbf{T}$  als Funktion der Deformation  $\mathbf{B}$  angegeben

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \mathbf{B} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \mathbf{B}^{-1}, \quad (127)$$

worin  $\mu_B$  der Schermodul ist und  $\beta$  ein weiterer Materialparameter, welcher der Bedingung  $-0,5 \leq \beta \leq 0,5$  folgt.

Schreibt man die Bestandteile von  $\mathbf{T}$  für den Zugversuch aus, so erhält man

$$\begin{aligned} T_{11} &= -p + \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) B_{11} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) B_{11}^{-1} \\ T_{22} &= -p + \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) B_{22} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) B_{22}^{-1} \\ T_{33} &= -p + \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) B_{33} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) B_{33}^{-1} \end{aligned} \quad (128)$$

worin aufgrund der Spannungsfreiheit in  $\mathbf{e}_2$ - und in  $\mathbf{e}_3$ -Richtung beim uniaxialen Zugversuch

$$T_{22} = T_{33} = 0 \quad (129)$$

gilt. Mit diesem Zusammenhang und Gl. (126) lässt sich nun der Druckterm in der Form

$$p = \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \frac{1}{\lambda_1} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \lambda_1 \quad (130)$$

isolieren und in  $T_{11}$  Gl. (128) einsetzen. Man erhält

$$\begin{aligned} T_{11} &= -\mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \frac{1}{\lambda_1} - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \lambda_1 + \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \lambda_1^2 - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \frac{1}{\lambda_1^2} = \quad (131) \\ &= \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \left( \lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) + \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \left( \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right). \end{aligned}$$

Setzt man in Gl. (131)  $B_{11}$  als Verzerrungsmaß ein, so erhält man

$$T_{11} = \mu_B \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \left( B_{11} - \frac{1}{\sqrt{B_{11}}} \right) - \mu_B \left( \frac{1}{2} - \beta \right) \left( \frac{1}{B_{11}} - \sqrt{B_{11}} \right). \quad (132)$$

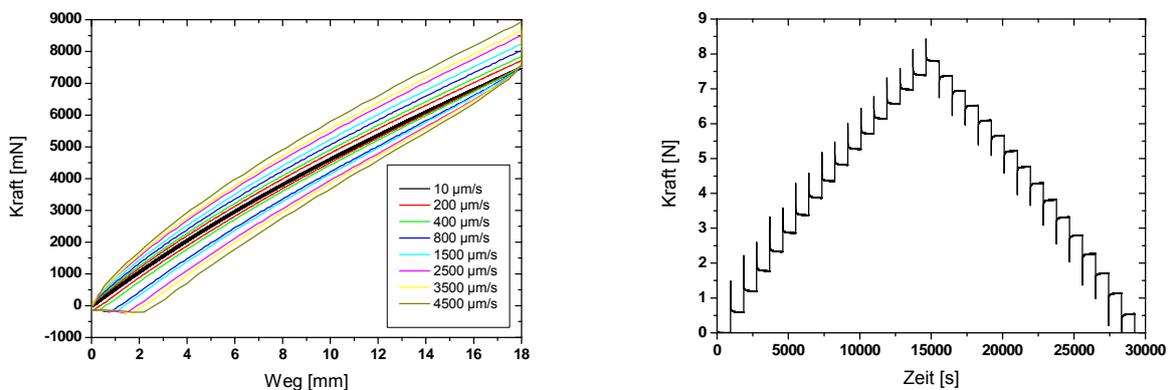
Wie in der Parameteridentifikation für die Messungen festgestellt wird, läuft der Materialparameter  $\beta$  stets gegen 0,5, wodurch sich der Mooney-Rivlin-Ansatz nach Gl. (132) zu einem Sonderfall, dem Neo-Hooke-Materialgesetz

$$T_{11} = \mu_B \left( B_{11} - \frac{1}{\sqrt{B_{11}}} \right), \text{ bzw. } T_{11} = \mu_B (\lambda_1^2 - \lambda_1^{-1}) \quad (133)$$

vereinfacht.

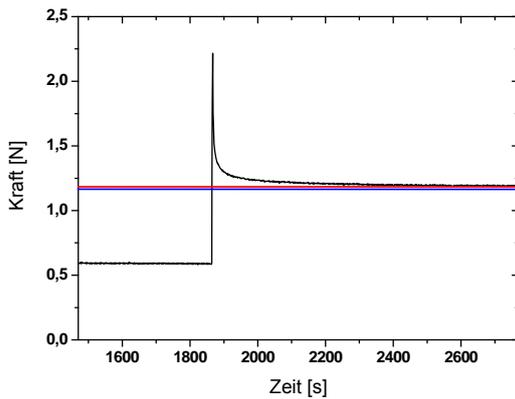
### 4.1.3 Messgrößen

Wie aus Zugversuchen an Schulterproben des Polyurethans ( $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$ ), gemessen mit GALLUS (Abschn. 2.4.1.1) mit unterschiedlichen Dehnraten ersichtlich wird, weist das verwendete Polymer bei Raumtemperatur einen deutlich viskoelastischen Charakter auf. Dies wird in Form der zunehmenden Überspannung bei Zugversuchen mit steigender Dehnrates bemerkbar (siehe Abb. 92).

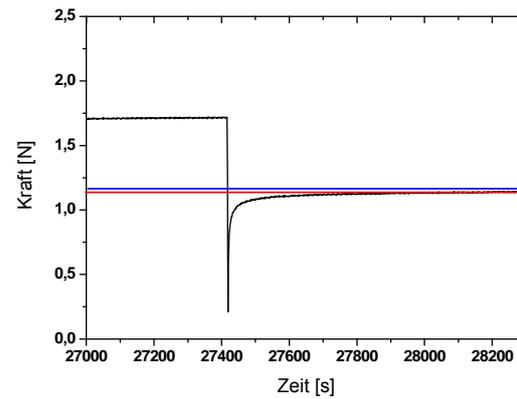


**Abb. 92:** Zugversuche an PU 80:20 mit steigenden Dehnraten zw.  $0,00026 \text{ s}^{-1}$  ( $\triangleq v_M = 10 \text{ mm/s}$ ) u.  $0,117 \text{ s}^{-1}$  ( $\triangleq v_M = 4500 \text{ mm/s}$ ). **Abb. 93:** Treppenversuch an PU 80:20.

Um also die Grundelastizität des Materials im Bulk, d. h. die statische Antwort des Polyurethans auf einen Belastungssprung ermitteln zu können, müssen Treppenversuche (Abb. 93 bis Abb. 95), mit für die Spannungsrelaxation ausreichend langer Haltezeit, auf den einzelnen Belastungsstufen durchgeführt werden.



**Abb. 94:** Belastungskurve. **rot:** Kraftniveau im ausrelaxierten Zustand der Belastungsstufe; **blau:** Kraftmittelwert aus ausrelaxierter Belastungs- und Entlastungskurve (siehe Abb. 95).



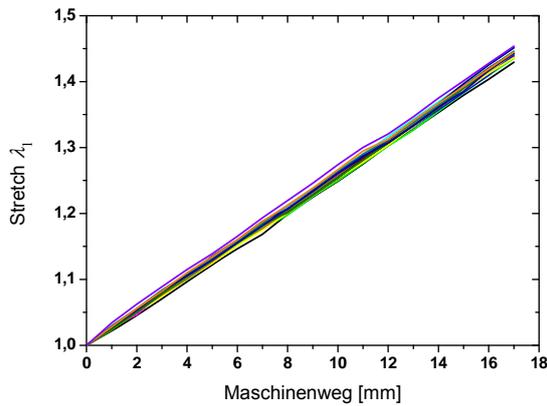
**Abb. 95:** korrespondierende Entlastungskurve. **rot:** Kraftniveau im ausrelaxierten Zustand der Entlastungsstufe; **blau:** Kraftmittelwert aus ausrelaxierter Belastungs- und Entlastungsstufe.

Die ausrelaxierten <sup>49</sup> Kräfte der jeweils korrespondierenden Be- bzw. Entlastungsstufen (siehe Abb. 94 und Abb. 95) (**rot**) werden bei der späteren Spannungsberechnung gemittelt (**blau**), wodurch man die Spannung im vollrelaxierten Zustand für  $t = \infty$  erhält, ohne bis  $t = \infty$  warten zu müssen. Es wurden deshalb Haltezeiten von 1000 s als ausreichend festgelegt.

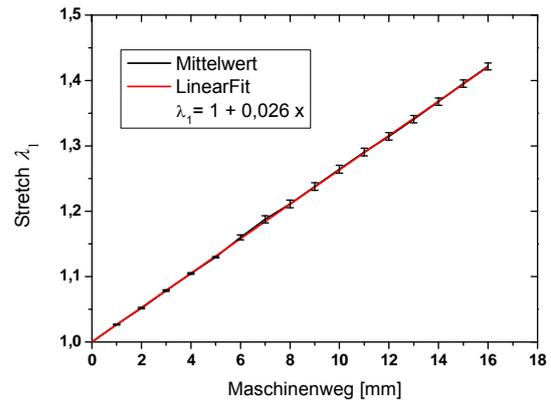
Immer zum Ende einer Relaxationsphase und vor dem folgenden Belastungssprung werden mittels Bildanalyse die Dehnung, d. h. die Streckung  $\lambda_1$ , und die Breitenänderung, d. h. die Streckung  $\lambda_2$ , der Probe ermittelt und aufgezeichnet.

Bei der Auftragung der Streckung  $\lambda_1$  über dem Maschinenweg  $x$  von GALLUS stellt man fest, dass zwischen beiden Größen in guter Näherung ein linearer Zusammenhang besteht (siehe Abb. 96 und Abb. 97).

<sup>49</sup> Theoretisch nach  $t = \infty$ .



**Abb. 96:** Streckung  $\lambda_1$  zahlreicher Proben über dem Maschinenweg.



**Abb. 97:** Linearer Fit der Streckung  $\lambda_1$  als Funktion des Maschinenweges  $x$  zur Ermittlung des Anstiegs  $s_\lambda$ .

Über einen linearen Fit erhält man die Formel zur Berechnung der Streckung  $\lambda_1$  aus dem Maschinenweg  $x$ .

$$\lambda_1 = \frac{l}{l_0} = 1 + s_\lambda \cdot x \quad (134)$$

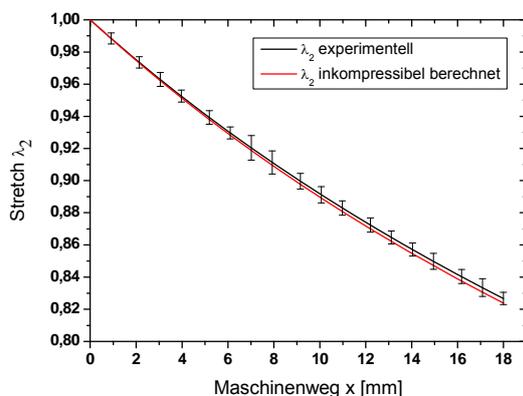
Aufgrund des amorphen Charakters des gewählten Polyurethans (siehe Abschn. 2.1.1.4) ist davon auszugehen, dass sich das Material bei Dehnung isotrop verhält, also dass sich Dicke und Breite gleichermaßen ändern

$$\lambda_2 = \frac{b}{b_0} = \lambda_3 = \frac{d}{d_0} . \quad (135)$$

Mit der Inkompressibilitätsbedingung nach Gl. (122) kann man nun Gl. (134) in Gl. (124) einfügen und man erhält

$$\lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{1 + s_\lambda \cdot x}} \quad (136)$$

Für GALLUS lässt sich mit Schulterproben nach ISO 527 (siehe Abschn. 2.3.3) ein Wert von  $s_\lambda = 0,0259$  mit einer Standardabweichung von  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1}$  ermitteln (siehe Abb. 97). Der Fehler des Maschinenweges  $x$  beträgt für den verwendeten Lineartisch laut Hersteller  $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ , welcher sich bei einer mittleren Steigung von  $\lambda_2(x)$  von  $-9,72 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1}$  mit maximal  $\Delta\lambda_2 = 1,944 \cdot 10^{-5}$  bemerkbar macht und daher für diese Betrachtung vernachlässigt werden kann. Setzt man nun  $s_\lambda = 0,0259$  in Gl. (136) ein, so erhält man die analytische Lösung für  $\lambda_2$ , welche Volumenkonstanz voraussetzt und somit die Inkompressibilitätsbedingung erfüllt (siehe Abb. 98, „ $\lambda_2$  inkompressibel berechnet“).



**Abb. 98:** Experimentell ermittelte Streckung  $\lambda_2$  (schwarz) im direkten Vergleich mit durch Gl.(136) für den Fall  $\det \mathbf{F} = 1$  berechnetem  $\lambda_2$  (rot), aufgetragen über dem Maschinenweg.

Im Vergleich zwischen dem analytischen Ergebnis nach Gl. (136) mit den tatsächlichen Messwerten (siehe Abb. 98, „ $\lambda_2$  experimentell“) zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die in der gewählten Skalierung erkennbare systematische Abweichung zwischen den experimentellen und den für Inkompressibilität berechneten  $\lambda_2$ -Werten bei größeren Dehnungen deutet darauf hin, dass die gemessenen Längen, und damit auch die  $\lambda_2$ -Werte, etwas größer ausfallen, als sie

theoretisch<sup>50</sup> sein können. Es ist anzunehmen, dass mit zunehmender Dehnung die Bildanalyse in  $\mathbf{e}_2$ -Richtung einen systematischen Fehler bei der Randerkennung aufweist. Da aber diese Abweichung ausnahmslos innerhalb der Gesamtfehlerbreite der experimentellen Werte liegt, wurde auf eine genauere Untersuchung verzichtet und für die Modellierung des verwendeten Polyurethans darf die Inkompressibilität deshalb als gegeben angenommen werden.

Zur Spannungsberechnung (wahre Spannung) bedarf es noch der Querschnittsfläche  $A$  der Momentankonfiguration, deren Ermittlung sich durch die Inkompressibilität und die Gleichungen (135) und (136) nun ebenso erfreulich vereinfacht

$$A = A_0 \lambda_2^2 = \frac{A_0}{\lambda_1} = \frac{A_0}{1 + s_\lambda x}. \quad (137)$$

Die Ausgangsfläche  $A_0 = b_0 \cdot d_0$  ist bekannt, da Ausgangsbreite  $b_0$  und die Ausgangsdicke  $d_0$  der Probe vor der Messung mit einer Mikrometerschraube gemessen werden.<sup>51</sup> Bezieht man diese gemessene Kraft  $F$  nun auf die aktuelle Querschnittsfläche  $A$  der Probe, so erhält man die wahre Spannung in  $\mathbf{e}_1$  Richtung, also die Cauchy-Spannung  $T_{11}$ .

Die 1. Piola-Kirchhoff-Spannung (technische Spannung) ergäbe sich hingegen aus dem Quotienten der gemessenen Kraft  $F$  und der Ausgangsfläche  $A_0$ .

Für die kontinuumsmechanische Beschreibung wird noch der linke Cauchy-Green Deformationstensor  $B_{11}$

---

<sup>50</sup> Es ist äußerst unwahrscheinlich, dass es sich beim verwendeten PUR um ein hypo-kompressibles, oder gar auxetisches Material handelt. Die gesamte rezitierte Literatur enthält keinerlei entsprechende Indizien.

<sup>51</sup> Prinzipiell könnte von hier an gänzlich auf eine Extensometrie verzichtet werden, da sich alle benötigten Werte vom Maschinenweg  $x$  und der gemessenen Kraft für jeden Zeitpunkt der Messung herleiten lassen.

$$B_{11} = \lambda_1^2 = (1 + s_\lambda x)^2 \quad (138)$$

benötigt, welcher bei Bedarf ebenso auf den Maschinenweg  $x$  zurückzuführen ist.

Somit sind die für die Gleichungen (132) bzw. (133) benötigten Messgrößen vorhanden und der Materialparameter  $\mu_B$ , also der Schubmodul, kann an den entstandenen Messkurven  $T_{11}(B_{11})$  durch Fitten ermittelt werden.

#### 4.1.4 Unsicherheiten der Messgrößen und Fehlerfortpflanzung

Um den relativen Fehler für  $\mu_B$  berechnen zu können, müssen die Größtfehler der einzelnen Messgrößen bekannt sein. Legt man zur Bestimmung von  $\mu_B$  das Neo-Hooke-Materialgesetz zu Grunde und bestimmt während der Messung die Fläche  $A$  aus  $b_0$ ,  $d_0$  und  $\lambda_1$ , so ergibt sich aus Gl. (133) in ausführlicher Schreibweise

$$T_{11} = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} \cdot \lambda_1 = \frac{F}{d_0 b_0} = \mu \cdot (\lambda_1^2 - \lambda_1^{-1}). \quad (139)$$

Durch Umstellen erhält man die in  $\mu_B$  einfließenden Messgrößen  $F, d_0, b_0, \lambda_1$

$$\mu_B = \frac{F}{d_0 b_0 (\lambda_1 - \lambda_1^{-2})} \quad (140)$$

Der Fehler der Kraft  $F$  wird vom Hersteller für den verwendeten Sensor mit 0,02 N angegeben. Die Maße  $b_0$  und  $d_0$  werden vor dem Zugversuch mit einer

Mikrometerschraube bestimmt. Durch Wiederholungsmessungen an Zugproben konnte so ein Größtfehler  $\Delta b_0$  und  $\Delta d_0$  von 0,02 mm ermittelt werden. Bei der Einschätzung des Fehlers von  $\lambda_1$  aus  $l/l_0$  wird von einem Markierungsabstand von  $l_0 = 1$  mm bei Beginn des Zugversuches ausgegangen. Da die Kalibrierung von Millimetern zu Pixel einen Wert von 0,005 mm/Pixel ergibt und das System nur ganze Pixel „sehen“ kann und sich bei der Kantenbestimmung am hell/dunkel-Übergang der Markierung für ein Pixel entscheiden muss, ergibt sich bei der Bestimmung von  $\lambda_1$  aus  $l/l_0$  ein Fehler  $\Delta\lambda_1$  von 0,01.

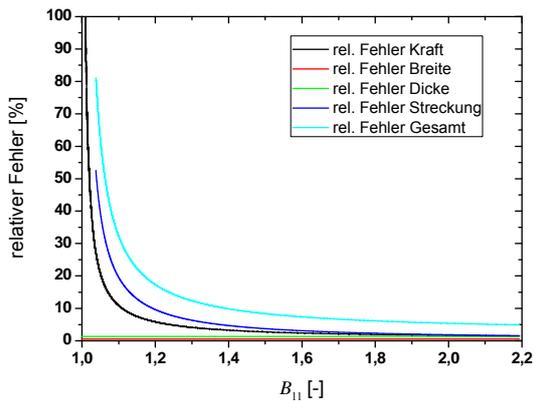
Die Bestimmung des absoluten Größtfehlers  $\Delta\mu_B$  erfolgt mit

$$\begin{aligned} \Delta\mu_B &= \left| \frac{\partial\mu_B}{\partial F} \Delta F \right| + \left| \frac{\partial\mu_B}{\partial b_0} \Delta b_0 \right| + \left| \frac{\partial\mu_B}{\partial d_0} \Delta d_0 \right| + \left| \frac{\partial\mu_B}{\partial \lambda} \Delta \lambda \right| = & (141) \\ &= \frac{1}{b_0 d_0 (\lambda - \lambda^{-2})} \Delta F + \frac{F}{b_0^2 d_0 (\lambda - \lambda^{-2})} \Delta b_0 + \frac{F}{b_0 d_0^2 (\lambda - \lambda^{-2})} \Delta d_0 + \frac{(1 + 2\lambda^{-3}) F}{b_0 d_0 (\lambda - \lambda^{-2})^2} \Delta \lambda = \\ &= \frac{\mu_B}{F} \Delta F + \frac{\mu_B}{b_0} \Delta b_0 + \frac{\mu_B}{d_0} \Delta d_0 + \mu_B \cdot \frac{(1 + 2\lambda^{-3})}{(\lambda - \lambda^{-2})} \Delta \lambda . \end{aligned}$$

Der relative Fehler für  $\mu_B$  berechnet sich aus

$$\frac{\Delta\mu_B}{\mu_B} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta b_0}{b_0} + \frac{\Delta d_0}{d_0} + \frac{(1 + 2\lambda^{-3})}{(\lambda - \lambda^{-2})} \Delta \lambda \quad (142)$$

und ist in Abb. 99 neben den Relativfehlern der einzelnen Eingangsgrößen über  $B_{11}$  aufgetragen.



**Abb. 99:** Darstellung der relativen Messfehler, aufgetragen über  $B_{11}$ .

Auf diesem Weg erhält man für diskrete Werte von  $B_{11}$  die relativen Einzel- und Gesamtgrößtfehler, wie in Tab. 5 für  $B_{11} = 1,6$  und  $2,2$  berechnet.

Deformation	$B_{11}$	1,6	2,2	[-]
Streckung	$\Delta\lambda$	3,11	1,58	[%]
Kraft	$\Delta F$	2,39	1,46	[%]
Dicke	$\Delta d$	1,35	1,35	[%]
Breite	$\Delta b$	0,53	0,53	[%]
<b>Gesamt (Schubmodul)</b>	$\Delta\mu_B$	7,40	4,90	[%]

**Tab. 5:** Relative Einzel- und Gesamtgrößtfehler bei der Bestimmung von  $\mu_B$  mittels Zugversuch.

Für die Praxis bedeutet dies, dass es zur Bestimmung von  $\mu_B$  vorteilhaft ist, bei den Zugversuchen größere Maximaldehnungen oberhalb von  $B_{11} = 1,4$  anzufahren, da für kleinere  $B_{11}$  der rel. Gesamtfehler mit  $>10\%$  noch zu groß ist.

Da  $\mu_B$  mittels eines Fits über die gesamte Messkurve erhalten wird, wirkt sich die Dominanz des deutlich größeren Teils der Kurve jenseits von  $B_{11} = 1,4$  bis 2,2, welcher einen deutlich geringeren rel. Gesamtfehler besitzt, positiv auf die Genauigkeit von  $\mu_B$  aus.

Da die Größtfehler der einzelnen Eingangsgrößen für die Fehlerbetrachtung zusätzlich stets mit deutlich aufwärts gerundeten Werten festgelegt wurden, kann mit Sicherheit behauptet werden, dass die Genauigkeit bei der Bestimmung von  $\mu_B$ , große Deformationen mit  $B_{11} > 1,4$  vorausgesetzt, sehr gut ist.

Diese Einschätzung gilt für alle in dieser Arbeit gebauten Zugmaschinen (Abschn. 2.4.1) und ist als Worst-Case zu verstehen, da die verwendeten Bauteile, Aktoren und Sensoren der Geräte im Einzelfall genauer sind.

### **4.1.5 Zugversuche an Polyurethan im Bulk**

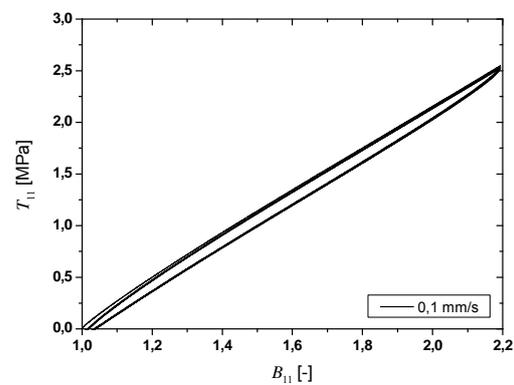
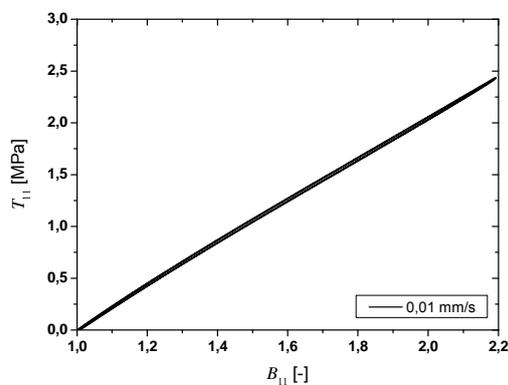
Die gemäß Abschn. 2.3.3 gefertigten Zugproben im Mischungsverhältnis  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  werden in Kenntnis der Zusammenhänge aus Abschn. 2.3.1 bei RT für einen Zeitraum von sechs Wochen im Handschuhkasten trocken gelagert und anschließend (mit GALLUS) im Zugversuch getestet.

#### **4.1.5.1 Vorkonditionierung**

Um mögliche Spannungsentfestigungseffekte, wie einen Mullins-Effekt vorwegzunehmen, werden die Proben vorkonditioniert, indem die fertig präparierten Schulterproben in die Halteklammern von GALLUS eingespannt und in drei

Maschinengeschwindigkeiten weggesteuert bis zu einem Dehnungsniveau von  $B_{11} = 2,2$  je Probe und Geschwindigkeit fünf Mal in Folge zyklisch belastet werden.

Die drei Maschinengeschwindigkeiten sind  $v_1 = 1 \cdot 10^{-2}$  mm/s,  $v_2 = 1 \cdot 10^{-1}$  mm/s und  $v_3 = 1$  mm/s. Diese Maschinengeschwindigkeiten entsprechen gemäß Gl. (134) den Deformationsraten von  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>,  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> und  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>.



**Abb. 100:** Vorkonditionierung mit  $v_1 = 0,01$  mm/s    **Abb. 101:** Vorkonditionierung mit  $v_2 = 0,1$  mm/s

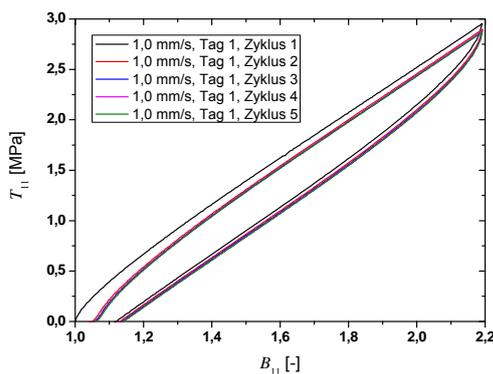
Für die kleinste Rate sind weder Spannungsentfestigung noch eine nennenswerte Hysterese festzustellen (siehe Abb. 100). Die Spannungs-Deformationskurve dieser und kleinerer Dehnraten kann demzufolge mit guter Genauigkeit der Grundelastizität des Materials zugeordnet werden.

Für die Rate  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> ist bereits eine deutliche Hysterese und damit das viskoelastische Verhalten des Materials erkennbar. Spannungsentfestigung im Sinne eines Mullins-Effektes ist aber auch hier nicht festzustellen (siehe Abb. 101).

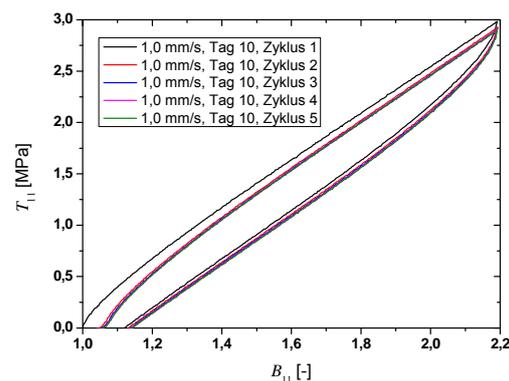
Erst bei der höchsten der drei Raten,  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> zeigt die Spannungs-Deformationskurve neben der noch stärker ausgeprägteren Hysterese eine Steifigkeitsabnahme nach dem ersten Zyklus (siehe Abb. 102).

Fahren die Klammern der Zugmaschine schneller zurück, als die Probe kontrahieren kann, so knickt die Probe leicht ein und weicht dem Druck aus, bis durch das Zurückfließen ihre Länge wieder mit dem Abstand der Halteklammern übereinstimmt. Ist keine Wartezeit zwischen einer solchen Entlastung und der folgenden Belastung, so kann zwar der Ausgangszustand nicht mehr erreicht werden, es stellt sich aber dennoch eine stabile Hysterese als dynamischer Zustand ein.

Um zu überprüfen, ob es sich nun hierbei tatsächlich um eine dauerhafte Spannungsentfestigung im Sinne eines Mullins-Effektes handelt, oder ob nur die Probe von der Maschine „überholt“ wurde, wird der Probe während 10 Tagen Gelegenheit gegeben, frei zu kontrahieren, und der Versuch anschließend wiederholt (siehe Abb. 103).



**Abb. 102:** Vorkonditionierung mit  $v_3 = 1$  mm/s.



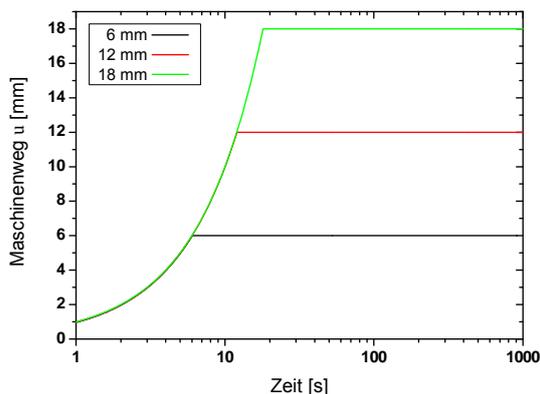
**Abb. 103:** Vorkonditionierung mit  $v_3 = 1$  mm/s nach 10 Tagen.

Hierbei zeigt sich, dass die Überspannung des ersten Zyklus im Vergleich zur darauf folgenden Hysterese reproduzierbar ist, sich die Probe also binnen 10 Tagen vollständig erholt hat. Würde es sich um einen Mullins-Effekt handeln, so dürfte dies nicht der Fall sein.

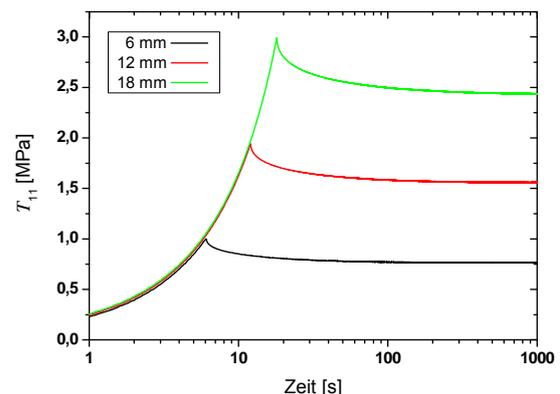
Die beobachtete Steifigkeitsabnahme ist also allein auf die ausgeprägte Viskoelastizität des Materials zurückzuführen, dessen Relaxationszeiten zum Teil jenseits der Zykluszeit von 36 s liegen.

#### 4.1.5.2 Relaxation

Um Aussagen über das Relaxationsverhalten des Materials treffen zu können, werden bei einer Probe mit der Maschinengeschwindigkeit von 1,0 mm/s bei einer Probe drei unterschiedliche Dehnungsniveaus mit Maschinenwegen von 6 mm, 12 mm und 18 mm eingestellt und anschließend für einen Zeitraum von 1000 s konstant gehalten (siehe Abb. 104).



**Abb. 104:** Maschinenwege.



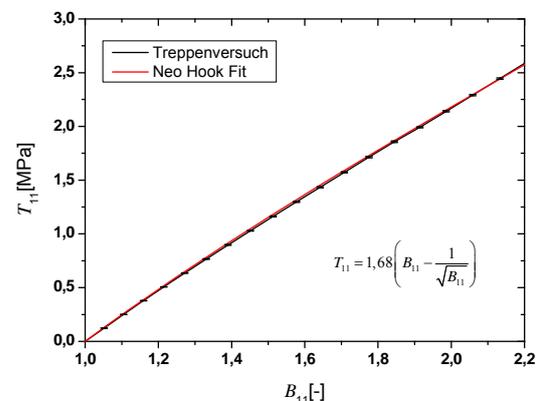
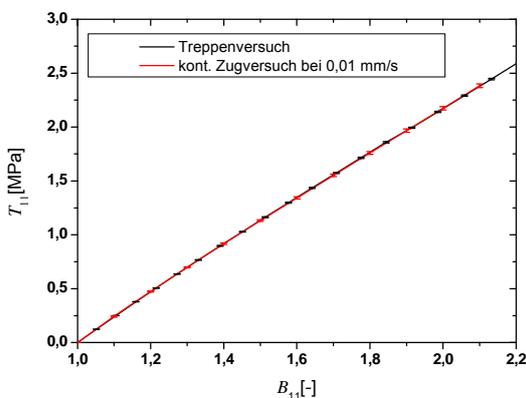
**Abb. 105:** Spannungsabbau der einzelnen Dehnungsniveaus.

Abb. 105 zeigt das Spannungs-Zeit-Verhalten der Probe für die drei Dehnungsniveaus. Unabhängig von dessen Höhe zeigt sich rein qualitativ das gleiche Relaxationsverhalten, indem die Überspannung im betrachteten Zeitraum abgebaut wird und die Spannung zu dem Wert konvergiert, welcher aus der Grundelastizität resultiert. Lediglich die Relaxationskurve für einen Maschinenweg von 18 mm enthält nach 1000 s noch ein gewisses Relaxationspotential, was die

Beobachtung aus 4.1.5.1 bestätigt, dass in dem Material relativ langsame Relaxatoren vorhanden sind, deren Relaxationszeiten im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3$ s liegen.

### 4.1.5.3 Grundelastizität

Um die Grundelastizität, also das zeitunabhängige Materialverhalten zu isolieren, können zum einen Treppenversuche (vgl. Abb. 93) oder Zugversuche mit Dehnraten, bzw. Maschinengeschwindigkeiten unterhalb der für das Material bestimmten Hystereseschwelle von  $v_{GE} \leq 0,01$  mm/s durchgeführt werden. Die Ergebnisse beider Methoden sind identisch, da in jedem Fall die Ausgleichskurven zwischen Be- und Entlastungsphasen gebildet werden (siehe Abb. 106).



**Abb. 106:** Vergleich Bestimmung der Grundelastizität an ausrelaxierten Stufen eines Treppenversuches und an der Ausgleichskurve eines kontinuierlichen Zugversuches bei 0,01 mm/s.

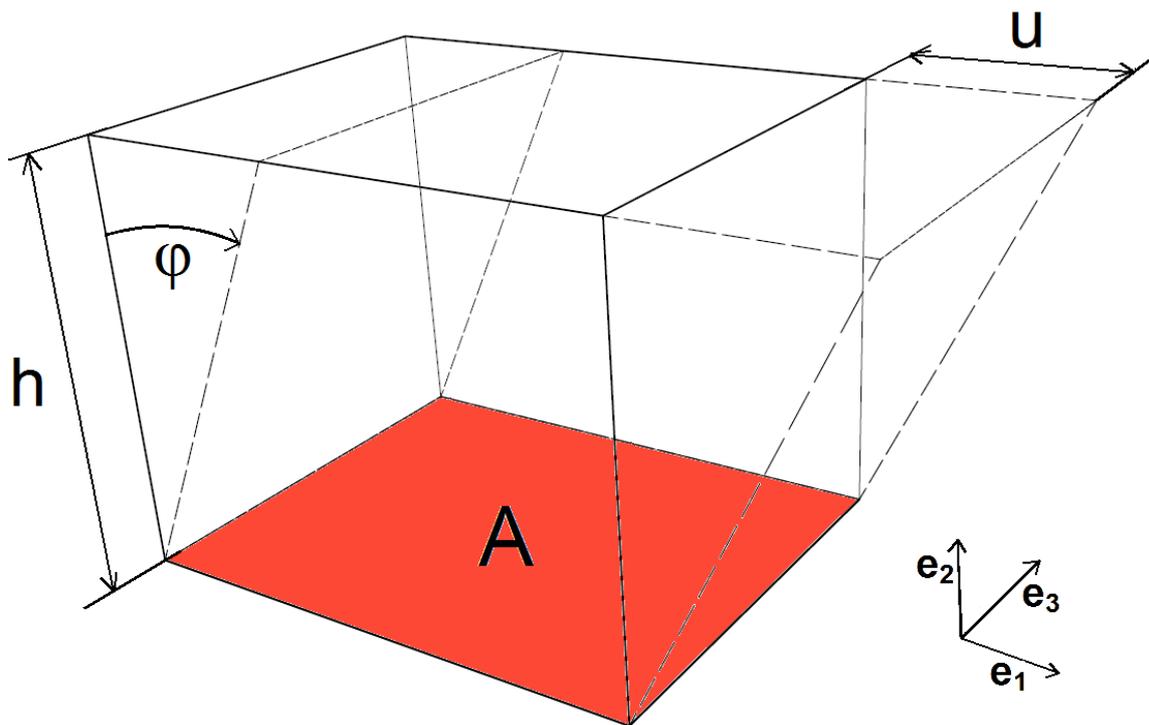
**Abb. 107:** Fit der Neo-Hooke-Funktion an der Spannungs-Dehnungskurve eines Treppenversuches.

An die Spannungsdehnungskurven lässt sich gemäß Gl. (133) die Neo-Hooke Funktion anfitzen (siehe Abb. 107), für welche hierbei der Schubmodul  $\mu_B$  als Materialparameter zu  $\mu_B = 1,68 \pm 0,03$  MPa bestimmt werden kann.

## 4.2 Scherversuche

### 4.2.1 Kontinuumsmechanische Beschreibung

Um die Schichtdickenabhängigkeit der Klebungen zu untersuchen, werden die unter Abschn. 2.3.4 beschriebenen Proben in Scherversuchen bei RT gemessen. Diese Versuche entsprechen dem sogenannten „einfachen Schubversuch“, in welchem zwei gegenüberliegende Ebenen in konstantem Abstand  $h$  gegeneinander parallel in  $e_1$ -Richtung um den Wert  $u$  verschoben werden.



**Abb. 108:** Schematische Darstellung des Scher-, bzw. Schubversuches als homogener Deformationszustand.

Aus experimenteller Sicht wird  $h = \text{const.}$  über die Probengeometrie von Variante 2 (Abschn. 2.3.4.2) sichergestellt, da die Probe von oben fest mit dem Scherrahmen

verbunden ist und von unten eine Bewegung in  $\mathbf{e}_2$ -Richtung durch die Reibungskraft zwischen Probenrand und Auflageplatte der Maschine ausgeschlossen ist. Variante 1 (Abschn. 2.3.4.1) lässt zwar theoretisch eine Bewegung in  $\mathbf{e}_2$ -Richtung zu, da diese aber in der Praxis nicht beobachtet werden konnte<sup>52</sup>, wird auch hier von konstanter Höhe  $h$  ausgegangen.

Um den Einfluss der inhomogenen Deformation an den Klebschichträndern in Relation zur Gesamtdeformation gering zu halten, ist die Klebfläche mit 2000 mm<sup>2</sup> (20 mm x 100 mm) relativ groß ausgelegt.

Die Scherung  $\gamma$  ergibt sich aus dem Verhältnis der Verschiebung  $u$  zur Höhe  $h$  des gescherten Volumens und ist gleich dem Tangens des Scherwinkels  $\varphi$ .

$$\gamma := \frac{u}{h} = \tan \varphi \quad (143)$$

Bezogen auf die Momentankonfiguration  $\mathbf{x}$  lautet die Bewegungsfunktion für den Scherversuch

$$x_1(\mathbf{X}, t) = X_1 + X_2 \tan \varphi(t), \quad x_2(\mathbf{X}, t) = X_2, \quad x_3(\mathbf{X}, t) = X_3. \quad (144)$$

Über die partielle Ableitung des Ortsvektors der Momentankonfiguration  $\mathbf{x}$  nach dem Ortsvektor der Referenzkonfiguration  $\mathbf{X}$  erhält man auch hier den Deformationsgradienten  $\mathbf{F}$ , gleich der Summe aus Gradienten des Verschiebungsvektors  $\mathbf{u}$  und dem Einheits- oder auch Identitätstensor  $\mathbf{I}$  zweiter Stufe.

---

<sup>52</sup> Der Probenrand wurde in Vorversuchen an dicken Proben ( $h > 2000 \mu\text{m}$ ) bis zu einer Scherung von 45° mit einer Mikroskopkamera beobachtet, die eine Ortsveränderung von 5  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$  auflösen kann.

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \text{Grad } \mathbf{u} + \mathbf{I} \quad (145)$$

Demnach haben der Deformationsgradient  $\mathbf{F}$ , der transponierte Deformationsgradient  $\mathbf{F}^T$  und der inverse Tensor  $\mathbf{F}^{-1}$  des Scherversuches in Matrixschreibweise die Form

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} 1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \gamma & 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{F}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}. \quad (146)$$

Daraus ergeben sich der linke Cauchy-Green-Deformationstensor und sein inverser Tensor zu

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T = \begin{bmatrix} 1 + \gamma^2 & \gamma & \mathbf{0} \\ \gamma & 1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -\gamma & \mathbf{0} \\ -\gamma & 1 + \gamma^2 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 1 \end{bmatrix}. \quad (147)$$

#### 4.2.2 Mooney-Rivlin-Gleichung als Materialgesetz

Ein Konstitutivgesetz sollte, unabhängig von der Wahl des Experimentes, alle möglichen Deformations-Spannungs-Zustände gleich gut beschreiben können. Deshalb wird mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Zugversuchen nun auch für die Scherversuche das Mooney-Rivlin-Materialgesetz als Konstitutivgesetz angesetzt.

Setzt man zur Berechnung der analytischen Lösung des Scherversuches Gl. (147) in Gl. (127) der Cauchy-Spannung ein, so erhält man für die Schubspannungskomponente  $T_{12}$

$$T_{12} = \mu_B \gamma, \quad (148)$$

worin  $\mu_B$  der Schermodul und  $\gamma$  die Scherung sind.

Die anderen Cauchy-Spannungskomponenten ergeben sich zu

$$T_{11} = \mu_B \gamma^2 \left( \frac{1}{2} + \beta \right) \quad \text{und} \quad T_{22} = -\mu_B \gamma^2 \left( \frac{1}{2} - \beta \right). \quad (149)$$

Auch hier ist wieder das Neo-Hooke-Materialgesetz als Sonderfall des Mooney-Rivlin-Materialgesetzes enthalten. Setzt man für  $\beta = 0,5$  ein, so wird die Normalspannungskomponente  $T_{22} = 0$  und  $T_{11}$  wird erst bei finiten Deformationen eine Rolle spielen.

An diesem Ergebnis sieht man, dass die vorgeschlagenen Modelle Mooney-Rivlin und Neo-Hooke unter quasistatischer Scherung „hookesches Verhalten“ zeigen, was bedeutet, dass das Spannungs-Deformationsverhalten unter Scherung durch eine Geradengleichung abgebildet wird.

### 4.2.3 Messgrößen

Die durch den Scherversuch ermittelte Schersteifigkeit  $\mu_{eff}$  ist nur dann mit der Grundelastizität  $\mu_B$  des Materials im Bulk identisch, wenn in der Klebung keine Interphasen existieren. Andernfalls wird  $\mu$  scheinbar von der Klebschichtdicke abhängen. Bei ausreichend dicken Klebungen, in welchen die Randschicht in Relation zur gesamten Klebung einen geringen Anteil einnimmt, kann man jedoch immer davon ausgehen, dass die effektive Steifigkeit der Grundelastizität  $\mu_{eff}$  der des Materials im Bulk, also  $\mu_B$  entspricht. Dennoch ist, insbesondere bei den

dünnen Klebungen, korrekterweise stets die effektive, integrale Steifigkeit der gesamten Klebung gemeint.

Betrachtet man Abb. 88 und Abb. 89 genau, so wird deutlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Steifigkeitsverteilung eine räumliche Inhomogenität vorliegt. Die Verschiebung  $u$  ist also eine integrale Größe und damit auch die Scherung, welche sich mit Gl. (143) aus den Messgrößen  $u$  und Klebschichthöhe  $h$  ergibt.

Die effektive Schersteifigkeit  $\mu_{eff}$  ergibt sich somit aus der Steigung der Schubspannung  $T_{12}$ , aufgetragen über der effektiven Scherung  $\gamma_{eff}$

$$\mu_{eff} = \frac{T_{12}}{\gamma_{eff}}. \quad (150)$$

Die Scherspannung  $T_{12}$  ist der Quotient aus gemessener Kraft  $F$  und Fläche  $A$  der Klebung

$$T_{12} = \frac{F}{A}. \quad (151)$$

### 4.2.4 Unsicherheiten der Messgrößen und Fehlerfortpflanzung

Um herauszufinden, wie genau die Schersteifigkeit  $\mu_{eff}$  mit dem vorhandenen Equipment bestimmt werden kann, müssen die Ungenauigkeiten der einzelnen Messgrößen und deren Einfluss auf das Ergebnis betrachtet werden.

Die Messgrößen des Scherversuches sind die Klebschichtdicke  $h$ , die Verschiebung  $u$ , die Fläche der Klebung  $A$  und die Kraft  $F$ , für welche folgende Größtfehler, entweder durch Herstellerangaben oder eigene Versuche, ermittelt wurden:

<b>Klebschichtdicke</b>	$\Delta h$	5	[ $\mu\text{m}$ ]
<b>Verschiebung</b>	$\Delta u$	1	[mm]
<b>Fläche</b>	$\Delta A$	4	[ $\text{mm}^2$ ]
<b>Kraft</b>	$\Delta F$	1	[N]

**Tab. 6:** absolute Größtfehler der Messgrößen beim Scherversuch.

Der Größtfehler der Schersteifigkeit  $\Delta\mu_{eff}$  ergibt sich aus dem totalen Differenzial

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{eff} &= \frac{h}{A \cdot u} \cdot \Delta F + \frac{F}{A \cdot u} \cdot \Delta h + \frac{F \cdot h}{u} \cdot \Delta A + \frac{h}{A} \cdot \Delta u = \\ &= \frac{\mu_{eff}}{F} \cdot \Delta F + \frac{\mu_{eff}}{h} \cdot \Delta h + \frac{\mu_{eff}}{A} \cdot \Delta A + \frac{\mu_{eff}}{u} \cdot \Delta u .\end{aligned}\quad (152)$$

Der relative Fehler ergibt sich aus

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta u}{u} .\quad (153)$$

Mit den Werten aus Tab. 6 und den Gl. (152) und (153) ergeben sich folgende relative Einzel- und Gesamtgrößtfehler für zwei Klebungen mit den Klebschichtdicken  $h = 150 \mu\text{m}$  und  $1000 \mu\text{m}$  bei Scherungen von 0,25 und 0,5.

Scherung	$\gamma$	0,25		0,5		[-]
Schichtdicke	$h$	150	1000	150	1000	[ $\mu\text{m}$ ]
rel. Fehler Weg	$\Delta u$	5,36	0,73	2,68	0,37	[%]
rel. Fehler Kraft	$\Delta F$	1,18	1,53	0,59	0,76	[%]
rel. Fehler Schichtdicke	$\Delta h$	3,36	0,46	3,36	0,46	[%]
rel. Fehler Fläche	$\Delta A$	0,20	0,20	0,20	0,20	[%]
rel. Gesamtfehler	$\Delta \mu$	10,1	2,90	6,80	1,80	[%]

Tab. 7: relative Einzel- und Gesamtgrößtfehler beim Scherversuch.

#### 4.2.5 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Alle im Folgenden beschriebenen Scherversuche werden am Rahmenschergerät GIESA bei RT durchgeführt.

Für die Scherproben der Variante 1 beinhaltet die Versuchsvorbereitung die senkrechte Positionierung der Probe zwischen den Kraffteinleitungsprismen. Hierzu wird die Probe auf dem unteren Prisma stehend an einem Winkel ausgerichtet, das zweite Prisma von oben in den dafür vorgesehenen Schlitz in der Probe eingelegt und die Druckplatte des Rahmenschergerätes mit geringer Kraft an das obere Prisma angefahren, sodass die Probe nicht mehr verrutschen oder umfallen kann. Anschließend wird die an der Probe angebrachte Messuhr genullt und das jeweilige Messprogramm in GeoLAB mit dem gewünschten Ablauf gestartet. Kraft und Weg werden auf Festplatte gespeichert und müssen im Anschluss von Hand in Scher-Spannungsdiagramme umgewandelt werden.

Scherproben der Variante 2 werden mit dem dafür vorgesehenen Gewinde auf der schmalen Seite der Proben mittels Adapter 2 (siehe Abb. 65) an der Druckplatte von GIESA angeschraubt. Die Schichtdicken<sup>53</sup> der zu messenden Klebung werden in der Benutzeroberfläche der HRK-Software eingegeben. Das Programm errechnet die mittlere Klebschichtdicke und berechnet mit diesem Wert über die zuvor ermittelte

---

<sup>53</sup> gemessen am jeweils linken und rechten Ende der Klebung

Kalibrierung - Gl. (30) - die nötige, mit der gewünschten Scherrate korrespondierende Maschinengeschwindigkeit, welche dem Programm GeoLAB von Hand als Eintrag in das Excel-Protokoll der Maschinensteuerung zu übergeben ist. Die Probe wird mit der Druckplatte vorsichtig in den Nahbereich der Grundplatte gefahren, so dass zwar bereits Kontakt besteht, für Kraft und Weg aber noch der Wert Null angezeigt wird. Die Messung wird dann in GeoLAB gestartet. Die Messdaten aus Kraftsensor KD9363S (ME-Systeme) und induktivem Wegsensor (ASM) werden mit den Angaben über Schichtdicke und Klebfläche der aktuellen Probe vom HRK direkt zu Scher-Spannungs-Diagrammen umgerechnet, welche während des Versuchs auf Festplatte aufgezeichnet werden.

#### 4.2.5.1 Vorkonditionierung

Um auch bei den Scherproben potentielle Spannungsentfestigungseffekte vorwegzunehmen, werden diese Proben vor jeder Messreihe mit einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  vorkonditioniert.

Bei den nicht-anodisierten Probenkörpern kommt es bei großen effektiven Scherungen  $\gamma_{eff}$  im Bereich von ca. 0,5 zu einer ganz anderen Art der Spannungsentfestigung, indem die Klebungen delaminieren. Um dies zu vermeiden, werden die Vorkonditionierungszyklen etwa bei der Hälfte, also  $\gamma_{eff} = 0,20 - 0,25$  gestoppt.

Die direkt nach der Vorkonditionierung (Abb. 109) folgenden Messreihen (Abb. 110 - Abb. 112) hingegen werden stets bis zu einer Scherung von  $\gamma_{eff} = 0,5$  gefahren.

### 4.2.5.2 Scherversuche – Variante 2 (AlMg3 | PU 80:20 | AlMg3)

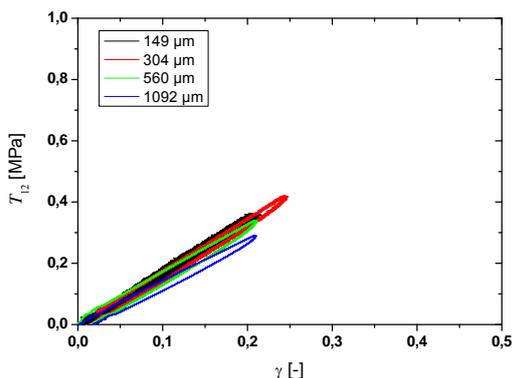
In dieser Versuchsreihe werden Scherproben (Variante 2, Abschn. 2.3.4.2) aus AlMg3 (gebeizte Oberfläche) und Polyurethan im Mischungsverhältnis  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  in unterschiedlichen Schichtdicken zwischen 100  $\mu\text{m}$  bis über 2000  $\mu\text{m}$  nach Vorschrift hergestellt und nach 72 Stunden Vernetzung bei RT in getrockneter Luft für 1 Stunde bei 50 °C getempert.

Nach einem Zeitraum von einer und fünf Wochen nach der Präparation werden die Proben vorkonditioniert und Scherversuche mit den folgenden Scherraten  $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$  durchgeführt:

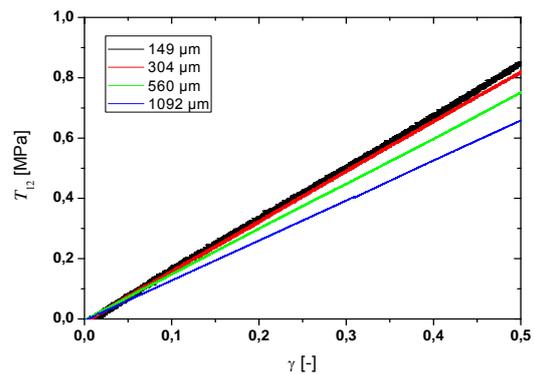
$4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

**Tab. 8:** Raten der Scherversuche.

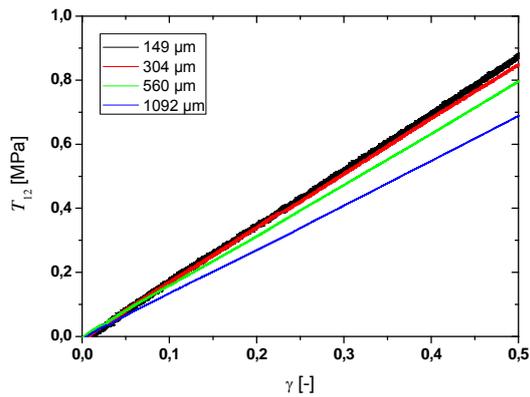
Da der Versuch mit einer Scherrate von  $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  das gleiche Ergebnis wie bei  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  erbringt, wird die Antwort des Systems auf eine Scherrate von  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  als dessen Grundelastizität definiert.



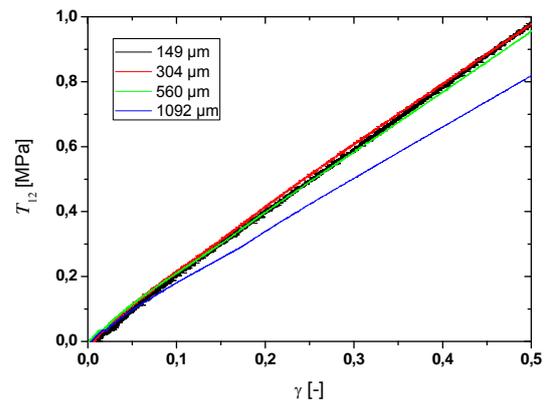
**Abb. 109:** Vorkonditionierungszyklen mit  $\dot{\gamma}_{\text{eff}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



**Abb. 110:** Scherversuche mit  $\dot{\gamma}_{\text{eff}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



**Abb. 111:** Scherversuche mit  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

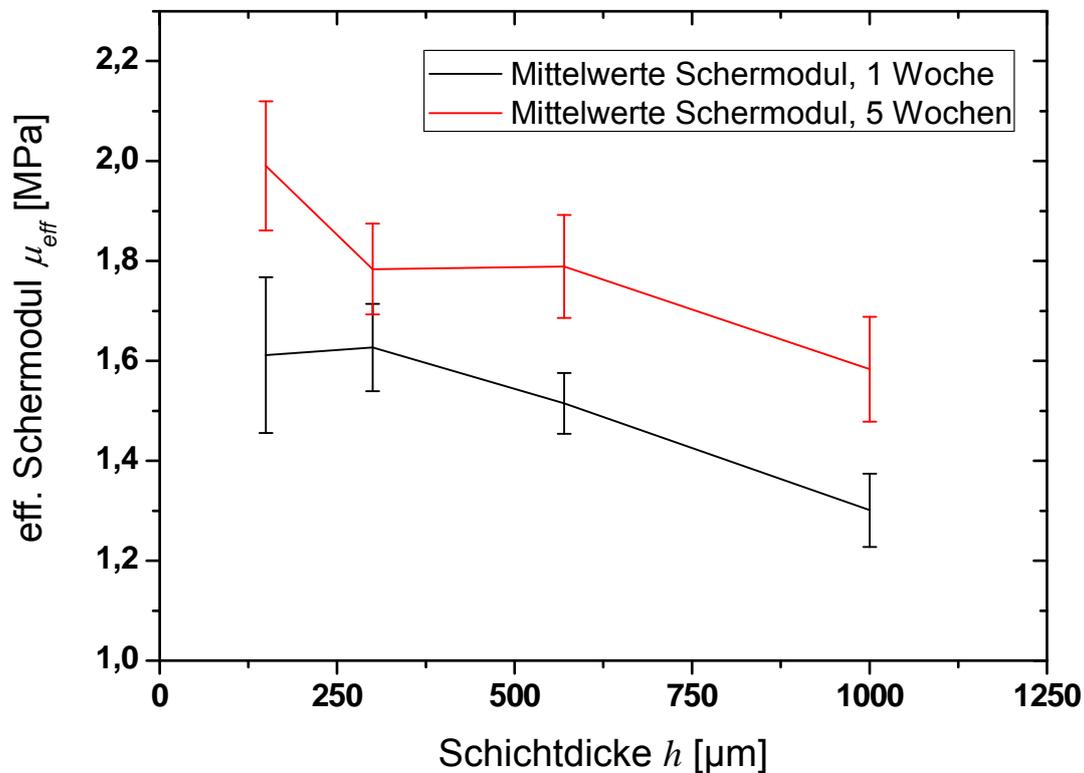


**Abb. 112:** Scherversuche mit  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Die Abbildungen Abb. 110 bis Abb. 112 zeigen zum einen das typisch viskoelastische Verhalten des PUR, vergleicht man die Spannungszunahmen der einzelnen Schichtdicken bei unterschiedlichen Scherraten: Je höher die Deformationsgeschwindigkeit desto höher die Spannung.

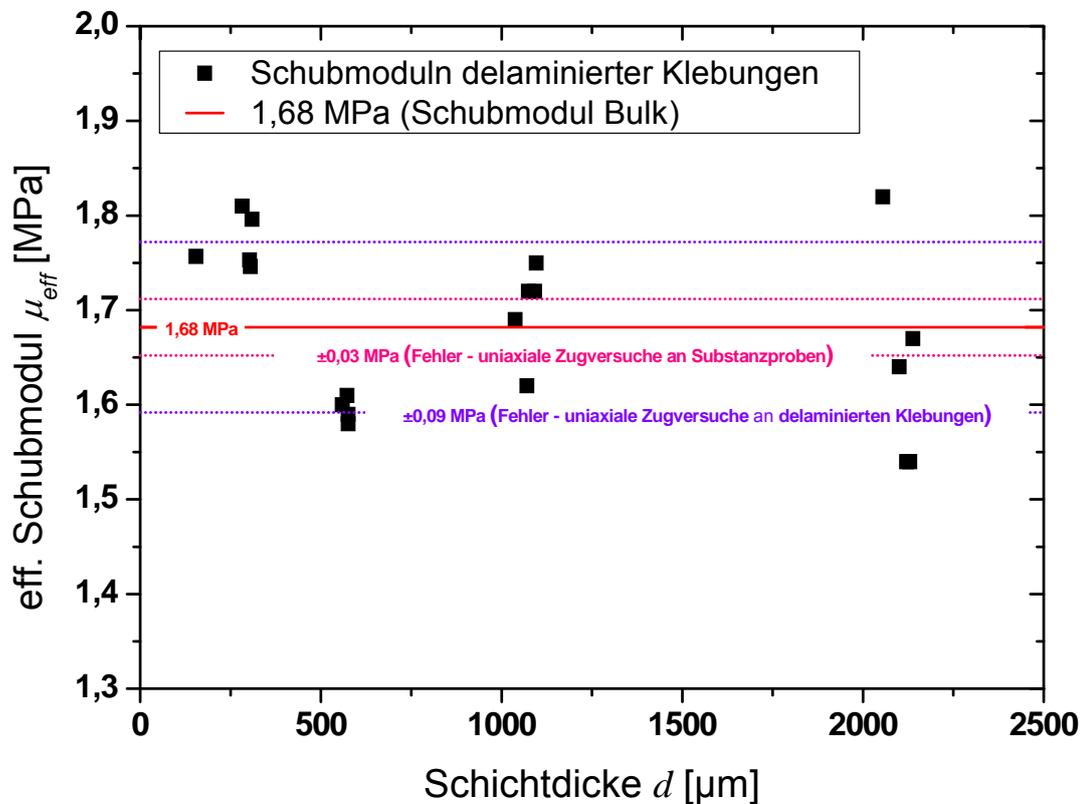
Zum anderen zeigen die dünneren Klebungen eine höhere Steifigkeit, insbesondere dann, wenn die Scherrate mit  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ausreichend gering ist und die Spannungsantwort der ratenunabhängigen Grundelastizität der Klebung zuzuordnen ist.

An den Spannungskurven dieser niedrigsten Rate  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  wurden die effektiven Schermoduln  $\mu_{eff}$  nach einer und nach fünf Wochen seit Präparation bestimmt (siehe Abb. 113).



**Abb. 113:** Steifigkeiten von PUR-Klebung unterschiedlicher Schichtdicken nach einem postpräparativen Zeitraum von einer und fünf Wochen.

Ein willkommener Nebeneffekt der nicht anodisierten AlMg3-Oberfläche ist die Delaminierbarkeit der Klebungen bei hohen Scherungen  $\gamma_{eff} > 0,5$ . Aus den dabei erhaltenen PU-Folien werden Zugproben ausgestanzt, welche dann zum direkten Vergleich des PU-Materials in Scherversuch und Zugversuch dienen. Die Proben werden hierzu wie in Abschn. 2.3.3 beschrieben vorbereitet und mit GALLUS im Treppenversuch gemäß Abschn. 4.1.5.3 gemessen. An den erhaltenen Spannungs-Dehnungskurven werden die effektiven Schubmoduln  $\mu_{eff}$  dieser Proben durch Anfitzen der Gl. (133) bestimmt und dann als Funktion der Schichtdicke der jeweiligen Kleblamellen aufgetragen (siehe Abb. 114).



**Abb. 114:** Vergleich der effektiven Schubmoduln des PU aus delaminierten Klebungen unterschiedlicher Schichtdicke mit dem Bulkwert. Eingetragen sind die Fehlerbandbreiten der Schubmodule aus Zugversuchen ( $\pm 0,03$  MPa) an Substanzproben und delaminierten Klebungen ( $\pm 0,09$  MPa).

Die bei der Delamination frei werdenden Klebflächen der Fügepartner zeigen keine sichtbaren Rückstände des Polyurethans, wodurch auch die daraus entstehenden Zugproben über intakte Außenflächen verfügen. Dies schließt zwar adhäsiv gebundene Molekülreste auf der Aluminiumoberfläche nicht aus, es kann aber im Rahmen der technisch üblichen Terminologie durchaus von einem adhäsiven Bruch gesprochen werden.

Die Probenkörper aus Aluminium sind nach erneutem Beizen wieder verwendbar.

### Ergebnisse

Bereits beim Vergleich der Messkurven der Vorkonditionierungszyklen in Abb. 109 ist ein Maßstabeffekt der Art „dünner ist steifer“ zu erkennen, da die mittleren Steigungen der Hystereseschleifen der dünneren Klebungen größer sind.

Dieser Effekt bleibt auch in allen folgenden Scherversuchen für alle Scherungsraten (Abb. 110 bis Abb. 112) erhalten. Lediglich bei der höchsten Rate von  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  (Abb. 112) scheinen sich die Kurven für dünne Klebungen  $< 560 \text{ }\mu\text{m}$  gemeinsam als Schar von der Kurve der  $1092 \text{ }\mu\text{m}$  dicken Probe abzusetzen.

Dieser Maßstabeffekt kann qualitativ sowohl an den ein-, als auch an den fünföchigen Proben identifiziert werden. Alle Klebungen nehmen während dieses Zeitraums etwa um den gleichen Betrag an Steifigkeit zu, so dass der beobachtete Maßstabeffekt auch nach 5-wöchiger Vernetzungsdauer in vergleichbarer Form auf höherem Niveau, bezogen auf die Probensteifigkeit, wiederzufinden ist (vgl. Abb. 113).

Bei den Zugversuchen an den delaminierten Klebungen stellt sich heraus, dass der zuvor in den Klebungen gefundene Maßstabeffekt im delaminierten Zustand nicht mehr erkennbar ist. Dieselben, vormals im Scherversuch mit effektiven Schubmoduln von  $\mu_{eff} = 1,99 \pm 0,12 \text{ MPa}$  gemessenen Klebungen im Bereich  $150 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $250 \text{ }\mu\text{m}$  Dicke fallen nun im Zugversuch ab auf  $\mu_{eff} = 1,77 \pm 0,028 \text{ MPa}$ . Zieht man den für diese Schichtdicke möglichen Fehler (vgl. Abschn. 4.2.4, Tab. 7) von rund 10% in Betracht, so unterscheidet sich dieser Wert nicht mehr ausreichend vom Bulkwert mit  $\mu_B = 1,68 \pm 0,03 \text{ MPa}$ , um den zuvor *in* den Klebungen beobachteten Maßstabeffekt immer noch feststellen zu können.

Der mittlere Schubmodul aller delaminierten Klebungen aus dem Zugversuch liegt bei  $\mu_{eff} = 1,68 \pm 0,09 \text{ MPa}$ . Dieser Wert entspricht ebenfalls dem an Substanzproben mittels Zugversuchen bestimmten Bulkwert  $\mu_B$ .

## Interpretation und Bewertung

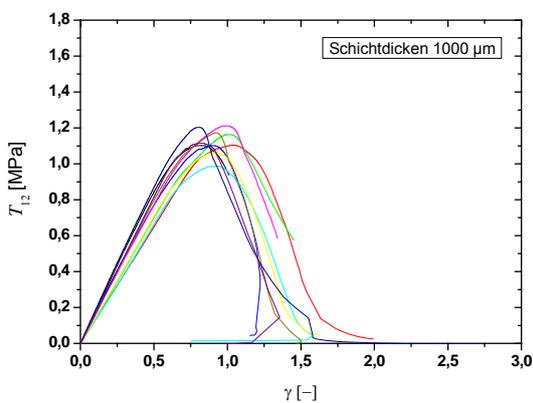
Der gefundene Maßstabeffekt in den Klebungen lässt die Interpretation durch einen Eigenspannungszustand zu, welcher in Form von Schwindspannung während der Vernetzung entstanden sein könnte. Während der Vernetzung nimmt das Volumen im entstehenden Polymer ab. Im Bulk findet diese Schrumpfung überall gleichmäßig verteilt statt, und es kommt nicht zu lokalen Spannungen. Anders im oberflächennahen Bereich, wo es wegen der adhäsiven Anbindung der Moleküle zu Spannungen kommt, welche erst in ausreichendem Abstand von der Oberfläche abklingen. Sobald die Verbindung zwischen Oberfläche und adhärierendem Polymer durch den Adhäsionsbruch (s.o.) unterbrochen wird, relaxiert dieser Bereich, weil sich das Netzwerk im viskoelastischen Zustand befindet, und die inneren Spannungen im Randbereich der Probe verschwinden. Dies erklärt das Verschwinden des vormals in Klebungen vorhandenen Maßstabeffektes sinkender, effektiver Schubmoduln bei zunehmenden Schichtdicken in den delaminierten Klebstoffproben.

Wäre eine chemische Interphase der Grund für die unterschiedlichen effektiven Schubmoduln der Scherproben, so müsste dieser Maßstabeffekt auch in den Ergebnissen der Zugversuche der delaminierten Proben noch ersichtlich sein. Der Schubmodul der dünnen Zugproben ist zwar in Relation zum Schubmodul des Bulks leicht erhöht, die Datenbasis lässt aber bei diesem geringen Unterschied keine weiteren Schlüsse zu.

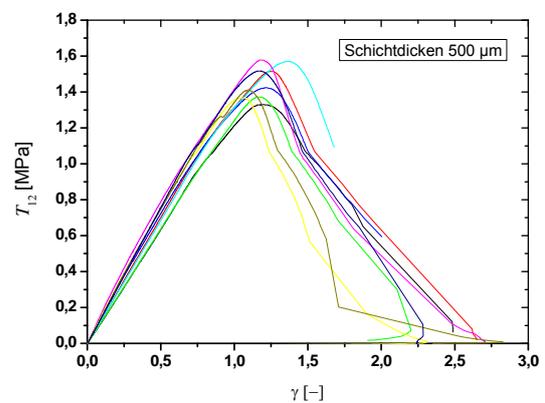
Die These der inneren Spannungen wird weiter unterstützt durch die Resultate der Brillouin-Streuung an 1 mm dicken, auf PVD-Aluminium bei RT vernetzten PU-Proben [13]. Die dort gefundene Versteifung der Randschicht (Abb. 3, PU\_Alu, RTV) verschwindet ebenfalls, wenn die Probe delaminiert oder nachvernetzt (Abb. 3, PU\_Alu, NV) wird. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen wären durch Polymerisationsschrumpfung aufgebaute innere Spannungen.

### 4.2.5.3 Scherversuche – Variante 1 (AlMg3(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) | PU 80:20 | (Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)AlMg3)

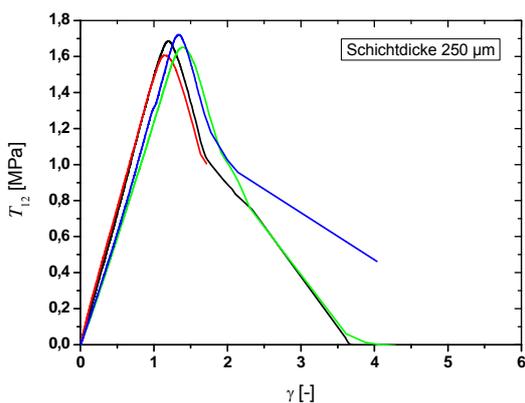
Scherproben der Variante 1 aus anodisiertem (Abschn. 2.3.5.2) AlMg3 werden wie in Abschn. 2.3.4.1 beschrieben präpariert, 1 Stunde bei 50 °C in getrockneter Luft getempert und mit GIESA bis zum Versagen geschert. Die eingesetzten Schichtdicken sind nominelle Schichtdicken, welche von den Durchmessern der verwendeten Spacer stammen. Diese sind 100 µm, 250 µm, 500 µm und 1000 µm.



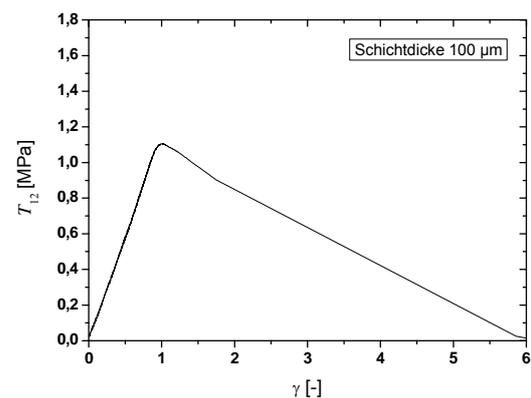
**Abb. 115:** Scherspannung der 1000 µm dicken Klebfugen zwischen anodisiertem AlMg3.



**Abb. 116:** Scherspannung der 500 µm dicken Klebfugen zwischen anodisiertem AlMg3.

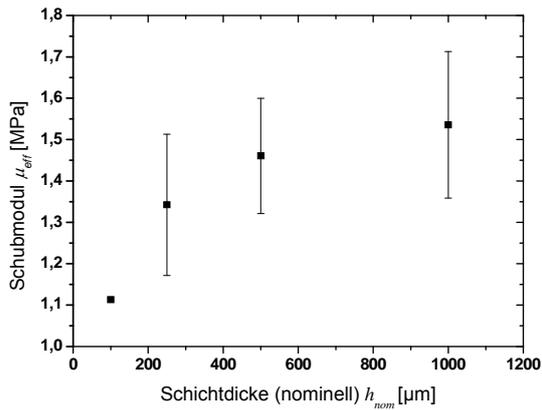


**Abb. 117:** Scherspannung der 250 µm dicken Klebfugen zwischen anodisiertem AlMg3.

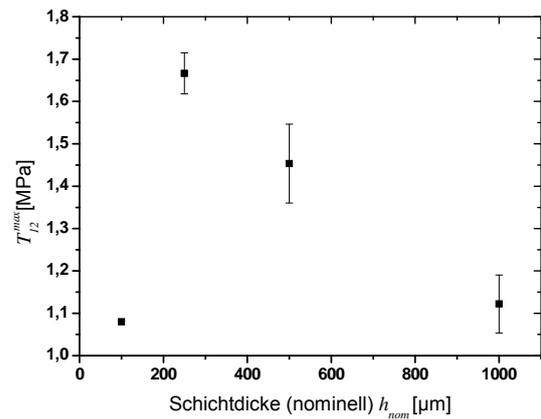


**Abb. 118:** Scherspannung der 100 µm dicken Klebfuge zwischen anodisiertem AlMg3.

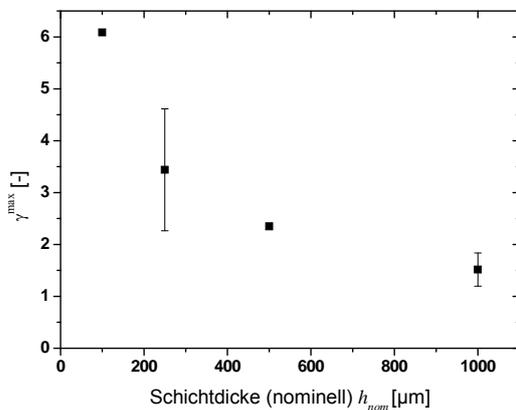
Ausgewertet werden der effektive Schubmodul  $\mu_{eff}$  über die Steigungen der Geraden (im Bereich vor  $T_{12}^{max}$ ), die maximale Scherspannung  $T_{12}^{max}$  und die maximale Scherung  $\gamma^{Bruch}$ , d. h. die Scherung bei Totalversagen  $T_{12} = 0$ .



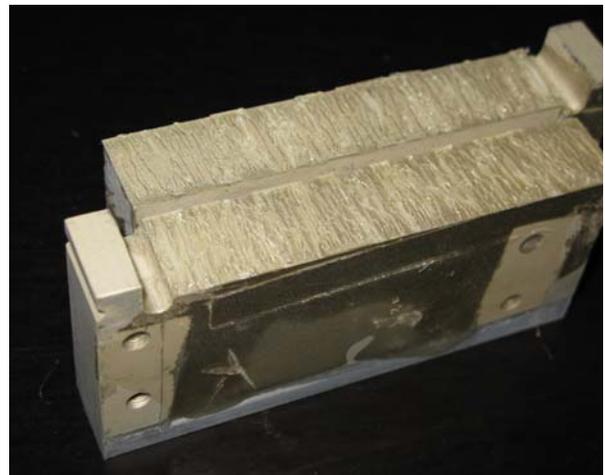
**Abb. 119:** Effektive Schubmoduln  $\mu_{eff}$  der Klebfugen zwischen anodisiertem AlMg3.



**Abb. 120:** Maximale Spannungen  $T_{12}^{max}$  der Klebfugen zwischen anodisiertem AlMg3.



**Abb. 121:** Bruchsheerung  $\gamma^{Bruch}$  der Klebungen zwischen anodisiertem AlMg3.



**Abb. 122:** Beispiel für Bruchflächen der Klebungen zwischen anodisiertem AlMg3 durchgehend kohäsiven Brüche.

### Ergebnisse

Der effektive Schubmodul  $\mu_{eff}$  sinkt mit abnehmender Klebschichtdicke (Abb. 119). Ausgehend vom mittleren effektiven Schubmodul der 1 mm-Klebung ist der effektive Schubmodul bei der 100  $\mu\text{m}$  dicken Klebung in seinem Mittelwert um 26 % reduziert, allerdings überschneiden sich die Fehlerbalken der einzelnen Werte der effektiven Schubmoduln deutlich. Nicht so bei den Bruchspannungen und Bruchscherungen der Proben, deren Fehlerbalken sich meist klar voneinander trennen lassen und damit deren Schichtdickenabhängigkeit belegen.

Abgesehen vom Einzelmesswert der dünnsten Klebung<sup>54</sup>, steigt die maximale Bruchscherspannung mit sinkender Klebschichtdicke (Abb. 120). Die Mittelwerte der 1 mm dicken Klebungen werden von denen der 250  $\mu\text{m}$  dicken Klebungen um 49 % übertroffen.

Gleiches gilt für die Bruchscherungen im Augenblick der physikalischen Trennung der Probenkörper, d. h. wenn die Probe mechanisch versagt und keine Kraft mehr übertragen kann (Abb. 121). Hierzu ist auch zu bemerken, dass fast alle Proben ausgesprochen gutmütig reagieren, indem sie kein abruptes Versagen zeigen, sondern meist in vorhersehbarer, mit zunehmender Scherung stetig fallender Kraftabnahme bis Null zäh brechen (Abb. 115 bis Abb. 118).

Die Analyse der Bruchflächen zeigt, dass rein kohäsives Bruchverhalten vorliegt, wobei die Bruchlinien abwechselnd schräg zwischen den Oberflächen und oberflächennah kohäsiv verlaufen, wodurch sich eine regelmäßig geriffelte Bruchfläche ergibt (Abb. 122).

---

<sup>54</sup> Aus dieser Präparationsserie konnte nur eine Klebung mit 100  $\mu\text{m}$  Dicke verwendet werden.

## Interpretation und Bewertung

Der Maßstabeffekt der Art „dünner ist weniger steif“ schließt eine Interpretation mit Hilfe eines einfachen Eigenspannungszustandes aus. Dieser müsste, wie in Abschn. 4.2.5.2 auch beobachtet wird, eine steifere Randschicht hervorbringen.

Die Bewertung der maximalen Bruchspannung und der maximalen Bruchscherung zeigt, dass die dünneren 250 µm Klebungen eine deutlich bessere Performance haben, als die vergleichsweise dicken 1000 µm Klebungen. Die Veränderungen im randnahen Netzwerkbereich wirken sich trotz des geringeren effektiven Schubmoduls positiv auf die maximal übertragbaren Kräfte aus. Die Klebungen brechen zäher und wären in der technischen Anwendung klar vorzuziehen. Technisch gesehen hat die hinter dem Effekt steckende Interphase in diesem Fall also positive Folgen.

Das kohäsive Bruchverhalten beweist die gute adhäsive Bindung zwischen dem Polyurethan und der anodisierten Oberfläche.

Die Ergebnisse fordern eine weitere Messreihe dieser Art zur Validierung, allerdings mit höherer Probenstückzahl, insbesondere der dünneren Klebungen, mit absoluter Schichtdickenangabe und über die Bestimmung der Grundelastizität hinaus, auch mit einer Analyse der viskoelastischen Eigenschaften der Klebungen. Um dies zu ermöglichen, wurden die Scherproben der Variante 2 entworfen und das HRK für GIESA RS5 entwickelt.

### 4.2.5.4 Scherversuche – Variante 2 (AlMg3(Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) | PU 80:20 | (Al<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)AlMg3)

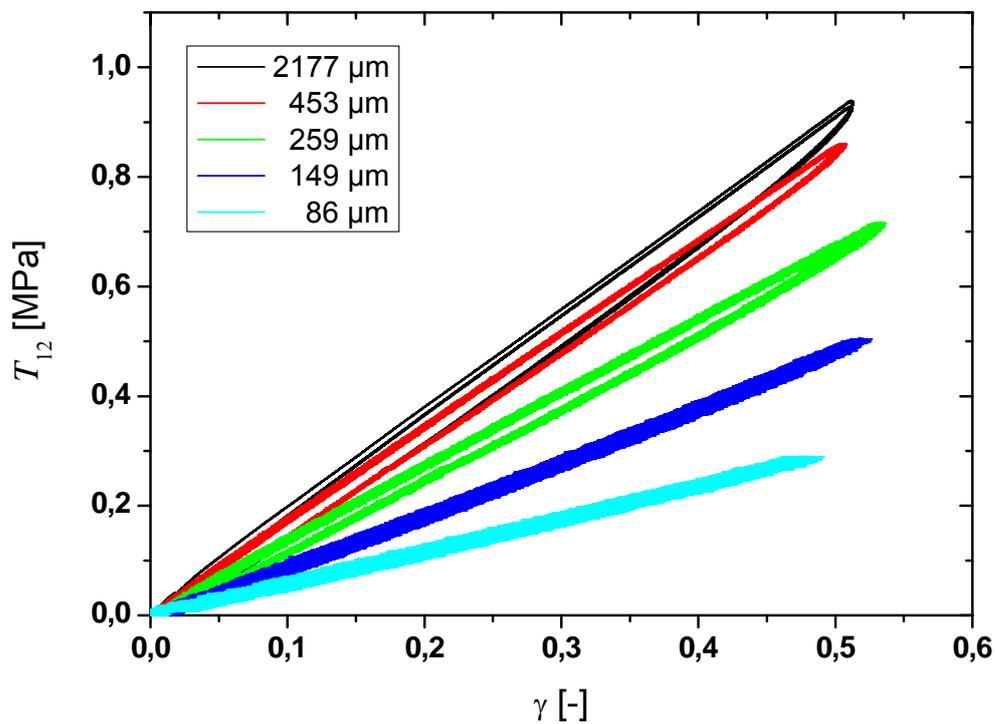
Scherproben der Variante 2 aus anodisiertem AlMg3 werden wie in Abschn. 2.3.4.2 beschrieben präpariert, 6 Wochen bei RT im Handschuhkasten nachvernetzt, 1 Stunde bei 50 °C getempert und mit GIESA + HRK geschert. Die Proben sollen später für Langzeit- und Wiederholversuche zur Verfügung stehen und werden daher

nicht bis zum Bruch belastet. Vielmehr sollen die Versuche Messdaten für die viskoelastische Parameteridentifikation zur Verfügung stellen. Die hohe Präzision bei der Präparation der Scherproben in Variante 2 und das verbesserte Handling sollen die Qualität der Messdaten im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen mit Variante 1 der Scherproben nochmals deutlich verbessern.

Es werden für diese Serie insgesamt 34 Scherproben mit einem einzigen Polyurethanansatz hergestellt, um, von kleinen Unterschieden des Reaktionsfortschritts zum jeweiligen Zeitpunkt des Klebens abgesehen, die größtmögliche Einheitlichkeit des Reaktivsystems zu gewährleisten. Die Schichtdicken der Klebungen reichen in dieser Probenreihe von 78  $\mu\text{m}$  bis 2270  $\mu\text{m}$ .

### **Vorkonditionierung**

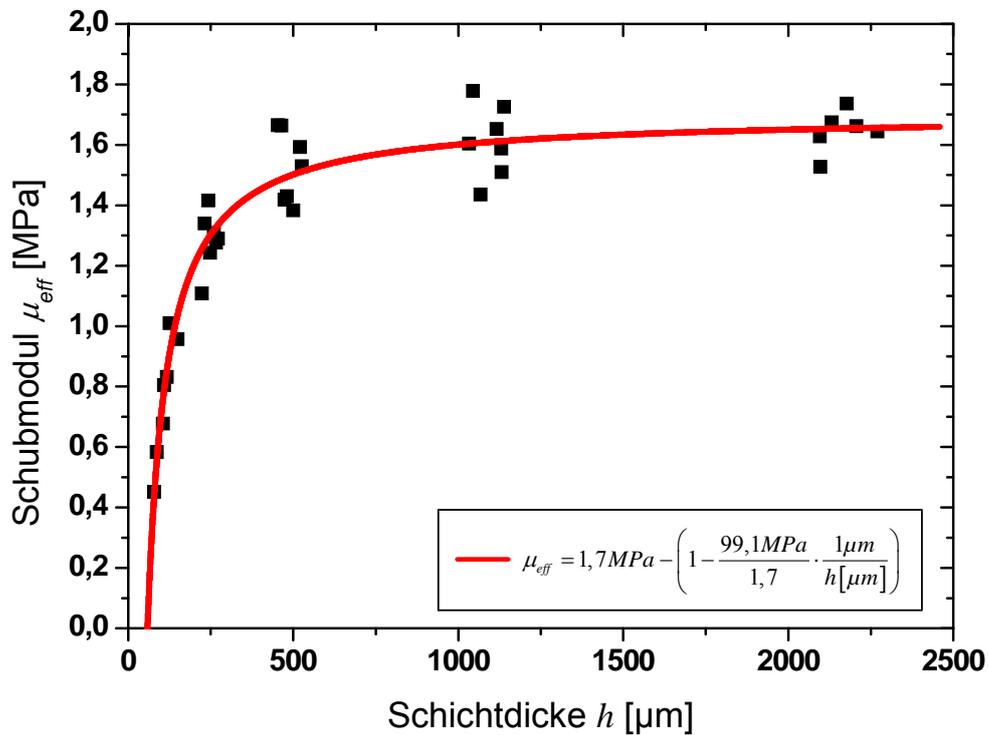
Der Versuchsablauf sieht wieder eine Vorkonditionierung für jede Probe vor (Abb. 123). Da mit anodisierten Proben keine Delamination beobachtet werden konnte, wird die Vorkonditionierung auf jeweils drei Belastungszyklen mit einer Scherung von  $\gamma = 0,5$  festgelegt, was auch der maximalen Scherung aller folgenden Messreihen entspricht.



**Abb. 123:** Vorkonditionierungszyklen fünf ausgewählter Scherproben der gesamten Bandbreite der Schichtdicken. Scherrate  $\dot{\gamma}$  bei Be- und Entlastung:  $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

### Grundelastizität

Die Schubmoduln werden auf die beschriebene Weise als Anstieg der Funktion Gl. (148) ermittelt und wieder über die Schichtdicke der Klebung aufgetragen (Abb. 124). Hierzu werden zuerst die Messergebnisse der zwei niedrigsten Scherraten verglichen. Dabei zeigt sich, wie auch schon in Abschn. 4.2.5.2 beobachtet, dass zwischen den Messergebnissen von Scherversuchen mit den Raten  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  erstens kein messbarer Unterschied besteht und sich zweitens keine messbare Hysterese bildet. Deshalb werden die Versuche mit der Rate  $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  wieder als quasistatisch angesehen und zur Bestimmung der Grundelastizität herangezogen.



**Abb. 124:** Effektive Schubmoduln der Scherproben in Abhängigkeit der Schichtdicken (schwarz), durch Hyperbelfunktion angefitet (rot).

Die in Abschn. 3.3.2 mit Gl. (112) eingeführten viskoelastischen Materialparameter von Bulk und Grenzschicht sind später anhand dieser Daten zu identifizieren, siehe hierzu [96]. Um dies zu vereinfachen, wird hier eine Hyperbelfunktion angefitet (Abb. 124).

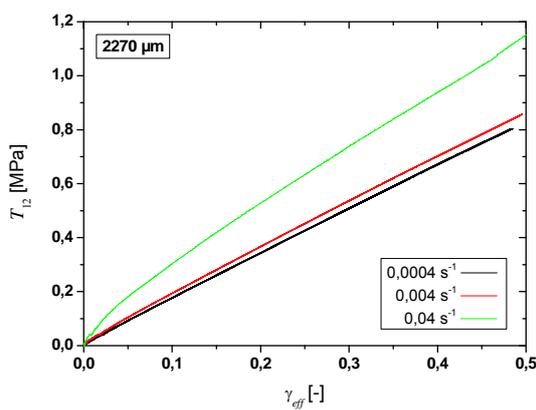
## Ergebnis

Schon während der Vorkonditionierung der Proben wird ein ausgeprägter Maßstabseffekt, der Art „dünner ist nachgiebiger“ deutlich. Die Auswertung der Schubmoduln aller 34 angefertigten Proben bestätigt dieses Ergebnis, wonach der Schubmodul  $\mu_{eff}$  für Schichtdicken unterhalb von ca. 300  $\mu\text{m}$  steil abfällt (Abb. 124).

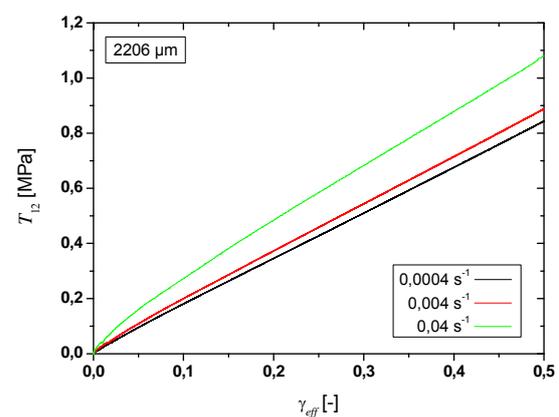
Der Schermodul der dicksten Klebfugen um 2000  $\mu\text{m}$  liegt bei  $1,65 \pm 0,07 \text{ MPa}$  und somit nahe dem in Zugversuchen an Substanzproben ermittelten mittleren Bulkwert von  $\mu_B = 1,68 \text{ MPa}$ . Gegenüber diesen Klebungen ist der Schubmodul der 78  $\mu\text{m}$  dünnen Klebung mit 0,45 MPa um **73 %** reduziert.

### Viskoelastizität

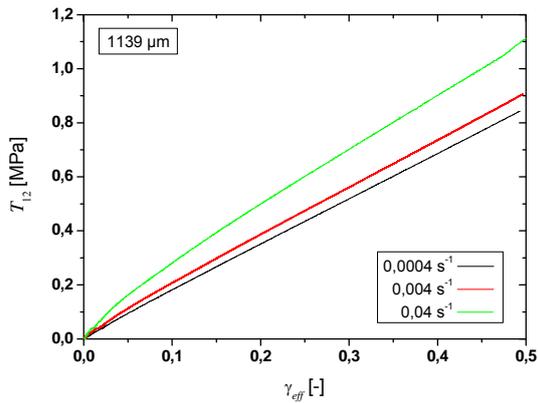
Um das zeitabhängige Verhalten des Materials anzuregen, werden Versuche auch mit höheren Scherraten ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) durchgeführt (Abb. 125 und Abb. 134).



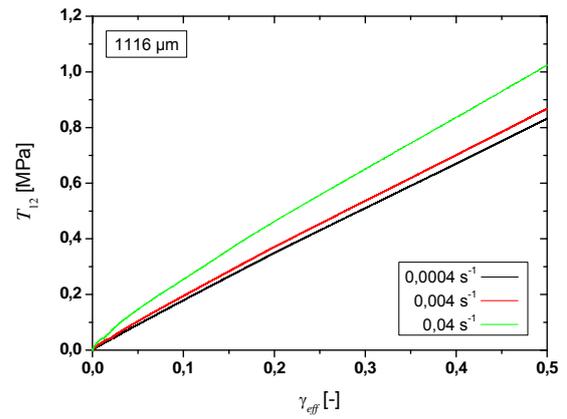
**Abb. 125:** Scherspannung für drei Raten bei 2270  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



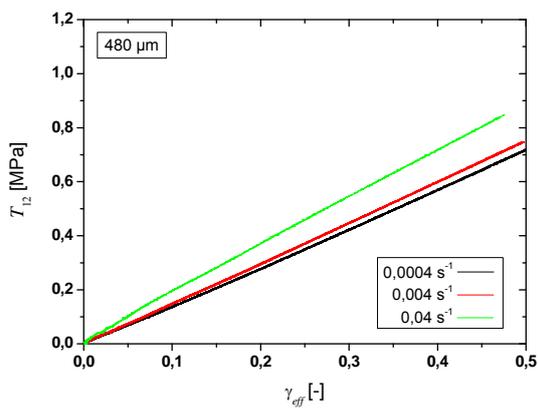
**Abb. 126:** Scherspannung für drei Raten bei 2206  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



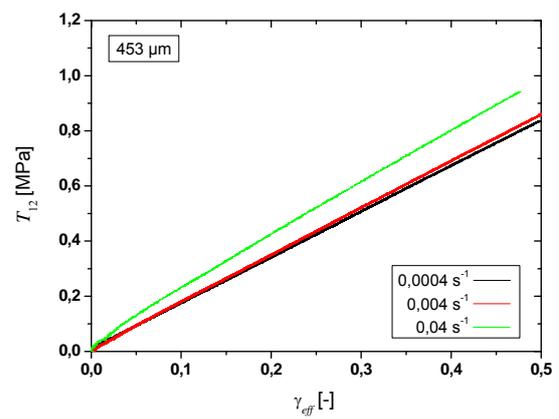
**Abb. 127:** Scherspannung für drei Raten bei 1139  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



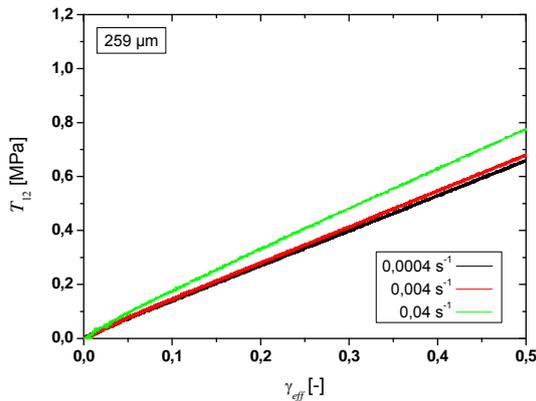
**Abb. 128:** Scherspannung für drei Raten bei 1116  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



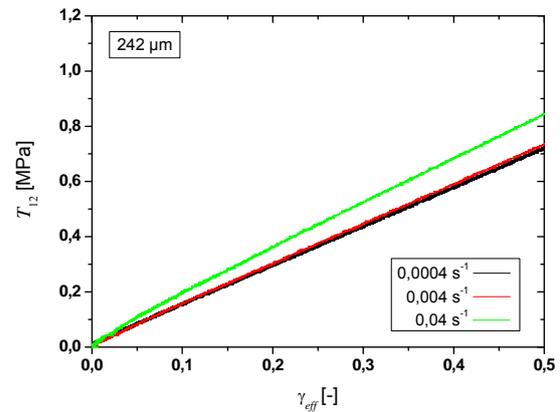
**Abb. 129:** Scherspannung für drei Raten bei 480  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



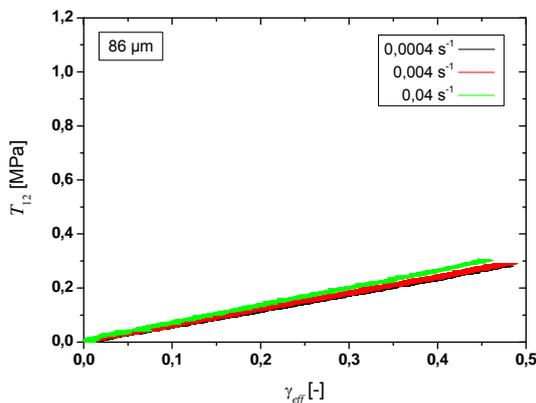
**Abb. 130:** Scherspannung für drei Raten bei 453  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



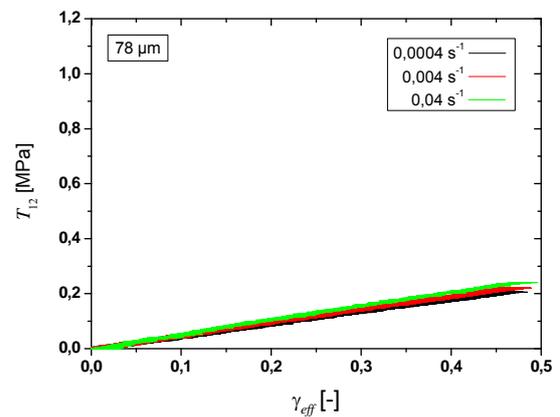
**Abb. 131:** Scherspannung für drei Raten bei 259  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



**Abb. 132:** Scherspannung für drei Raten bei 242  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



**Abb. 133:** Scherspannung für drei Raten bei 86  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.



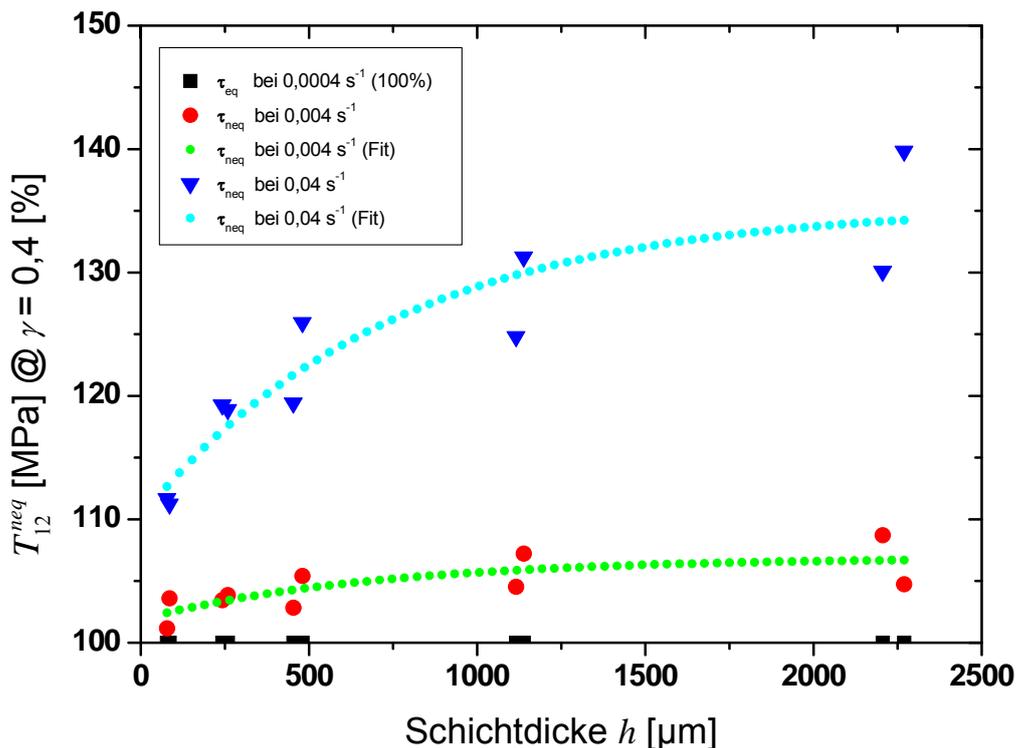
**Abb. 134:** Scherspannung für drei Raten bei 78  $\mu\text{m}$  Schichtdicke.

Insbesondere bei den Versuchen mit der hohen Dehnrates von  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  an Klebungen mit Schichtdicken  $> 400 \mu\text{m}$  fällt auf, dass deren  $T_{12}(\gamma)$ -Kurven entgegen Gl. (148) keine Geraden darstellen, sondern deutliche Krümmungen nach oben aufweisen. Die Kurven der gemessenen Gesamtspannungen  $T_{12}$  enthalten neben dem Gleichgewichtsanteil  $\tau_{eq}$  aus der Grundelastizität des Materials auch einen aus der Viskoelastizität des Materials stammenden Überspannungsanteil  $\tau_{neq}$ , welcher bei hohen Raten sichtbar wird.

$$T_{12} = \tau_{eq} + \tau_{neq} \quad (154)$$

Die Kurven in Abb. 125 bis Abb. 134 zeigen auch, dass der Anteil der Überspannung in der Gesamtspannung bei gleicher Scherrate mit sinkender Klebschichtdicke abnimmt.

Um einen besseren Eindruck vom Anteil der Nicht-Gleichgewichtsspannungen  $\tau_{neq}$ , bei unterschiedlichen Schichtdicken zu erhalten, werden die Spannungen  $T_{12}$  der Raten  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei einer Scherung von  $\gamma = 0,4$  auf die Gleichgewichtsspannung  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (= 100 %) normiert und prozentual als Überspannung über der Schichtdicke  $h$  aufgetragen (Abb. 135).



**Abb. 135:** Viskoelastisch bedingte, prozentuale Überspannungen in  $T_{12}$  bei unterschiedlichen Scherraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke  $h$  bei einer Scherung von  $\gamma = 0,4$ .

## Ergebnisse

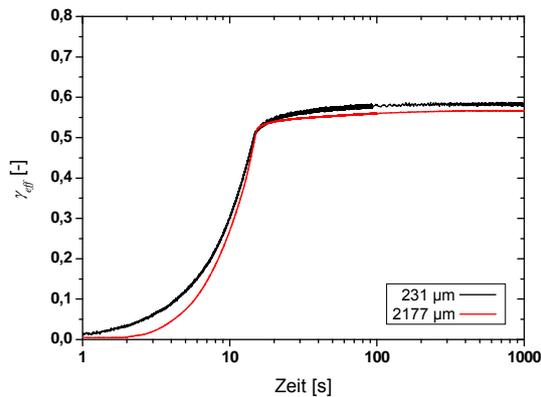
Bei Betrachtung des zeitabhängigen Verhaltens fällt auf, dass die Kurven aller drei Raten der beiden dünnsten Proben in guter Näherung deckungsgleich sind (vgl. Abb. 133 und Abb. 134), während die Kurven der höchsten Rate  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei allen dickeren Proben mit zunehmender Schichtdicke sich immer weiter von den Kurven der Raten  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  absetzen (vgl. Abb. 125 bis Abb. 132).

Wie in Abb. 135 ersichtlich, zeigen die Klebungen auch in der Viskoelastizität einen deutlichen Maßstabseffekt. Der Anteil der Überspannung  $\tau_{neq}$  in  $T_{12}$  nimmt bei gleichen Scherraten mit geringerer Schichtdicke ab. Der Einfluss der Interphase beginnt sich auch hier etwa bei Klebungen  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$  bemerkbar zu machen.

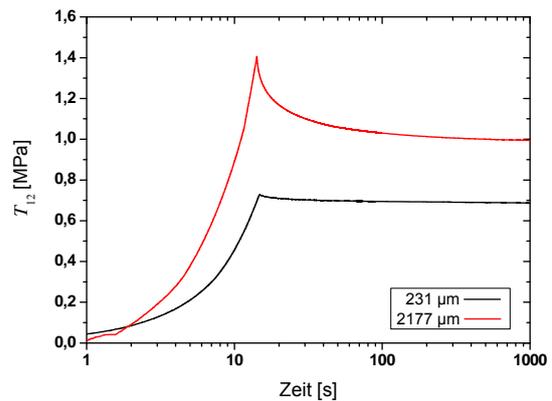
Die dünneren Klebungen unterscheiden sich also ganz offensichtlich nicht nur in der Grundelastizität von den dickeren und damit Bulk-ähnlichen Klebungen, sie weisen auch deutlich abberante, viskoelastische Eigenschaften auf.

## Spannungsrelaxation

Abschließend wird mit Proben der Schichtdicken 231 und 2177  $\mu\text{m}$  als jeweilige Repräsentanten dünner und dicker Klebungen aus dieser Probenserie ein Relaxationsversuch durchgeführt. Dazu werden die Proben mit der höchstmöglichen Scherrate von  $\dot{\gamma} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  auf eine effektive Scherung von  $\gamma_{eff} = 0,5$  gefahren (Abb. 136). Dann wird die Maschine gestoppt, und die Spannung  $T_{12}$  wird mit der zugehörigen Scherung über der Zeit aufgezeichnet (Abb. 137).



**Abb. 136:** Effektive Scherung  $\gamma_{eff}$  über der Zeit.



**Abb. 137:** Korrespondierende effektive Spannung  $T_{12}$  über der Zeit.

## Ergebnisse

Wie Abb. 136 zeigt, sind beide Kurven während der Belastungsphase innerhalb der ersten Zeitdekade nicht absolut deckungsgleich. Berücksichtigt man aber die mit nahezu Faktor 10 unterschiedlichen Schichtdicken beider Proben und die Tatsache, dass GIESA über keinerlei Regelung der Scherung verfügt, so ist die maximale Differenz beider Scherungskurven von 10 % der Gesamtscherung im Zeitbereich zwischen 2 s und 5 s aus versuchstechnischer Sicht akzeptabel.

Nicht so die Drift der Scherung nach der Belastungsphase. Hier zeigt sich, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Scherung nicht konstant bleibt, sondern weiter zunimmt, was ebenfalls auf die fehlende Scherungskontrolle von GIESA zurückzuführen ist. Dies ist für einen echten Relaxationsversuch unzulässig und verhindert die einfache Auswertung der Relaxationskurven. Der Versuch zeigt aber dennoch die bei vergleichbarer Scherrate (Abb. 136) deutlich rascher ansteigende Spannung in der dickeren Klebung (Abb. 137), was das Ergebnis bezüglich der schichtdickenabhängigen viskoelastischen Eigenschaften (siehe Abb. 135) unterstreicht. Die dicke und damit vom Bulk-Anteil dominierte Probe baut bei vergleichbarer Scherrate und Scherung deutlich mehr Überspannung auf als die dünnere, vom nachgiebigeren Randschicht-Anteil dominierte Klebung.

## Interpretation und Bewertung

Das Ergebnis des Versuches in Abschn. 4.2.5.3, in welchem bereits ein Maßstabeffekt der Art „dünner ist nachgiebiger“ aufgezeigt wurde, wird mit dieser Messreihe qualitativ bestätigt und quantitativ in der beobachteten Ausprägung des Maßstabeffektes übertroffen. Dies ist in erster Linie auf die Verwendung der tatsächlichen, anstelle der nominellen, Schichtdicken der einzelnen Proben zurückzuführen. Des Weiteren ermöglicht nun der verbesserte Versuchsablauf mit Scherproben der Variante 2 und den Möglichkeiten des HRK einen Maßstabeffekt auch in den viskoelastischen Eigenschaften des Polymers zu nachzuweisen. Wie die Versuche mit unterschiedlichen Raten zeigen, beeinflusst die Interphase nicht nur die Grundelastizität, sondern macht sich auch in den viskoelastischen Eigenschaften des Polymers bemerkbar. Die Klebungen mit höheren Schichtdicken reagieren, prozentual betrachtet, auf höhere Scherraten wesentlich empfindlicher, d. h. mit mehr Überspannung, als Klebungen dünnerer Schichtdicken. Unterstellt man, dass dieser Effekt, wie in Abschn. 3.3.1 beschrieben, auf den in dünneren Klebungen relativ höheren Interphasenanteil des Klebstoffvolumens zurückzuführen ist, so bedeutet dies für das betrachtete System, dass das Substrat die Vernetzung des Polyurethans derart beeinflusst haben muss, dass dieses in der Randschicht eine höhere Beweglichkeit aufweist und damit bei hohen Scherraten weniger Überspannung aufbaut, als der vom Substrat unbeeinflusste Bulkbereich (siehe Abb. 135).

Dieser Fall der mechanisch nachgiebigeren Interphase wurde, soweit bekannt, mit diesen Experimenten erstmals verifiziert.

Weil die Frage nach der Entstehungsursache der beobachteten Interphase explizit aus den Untersuchungen zu dieser Arbeit ausgeklammert wurde, kann darüber hier nur spekuliert werden. Es wird angenommen, dass die nano-poröse Oberflächenoxidschicht der anodisierten Aluminiumkörper die unterschiedlich langen monomeren Bestandteile des Reaktionsansatzes über den Kapillareffekt, im Sinne einer chromatographischen Trennung, selektiv aufnimmt. So dürfte das relativ zu den Polyolen niedermolekulare Diisocyanat an vorderster Front in die Eloxalschicht

eindringen, wodurch der randschichtnahe Bereich an diesem Monomer verarmt und unterstöchiometrisch wird. Dies könnte eine Erklärung für die nachgiebigere Randschicht und damit der geringeren Steifigkeit der dünnen Klebungen sein.

Die umfassende Klärung des physikalischen und chemischen Zustandes der Randschicht bleibt Aufgabe späterer Untersuchungen. Hier werden dazu aber einige DSC-Experimente vorgestellt.

### 4.3 DSC

Im Allgemeinen besteht zwischen der Steifigkeit ungefüllter Polymere und deren Vernetzungsdichte ein direkter Zusammenhang. So lässt sich der Modul  $M$  von Elastomeren im entropieelastischen Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur auch als Funktion der Vernetzungsdichte  $n$

$$M = nkT \quad (155)$$

darstellen [55,154], worin  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die absolute Temperatur sind. Die Vernetzungsdichte ihrerseits beeinflusst die Glasübergangstemperatur. Je höher die Vernetzungsdichte eines Elastomers, desto höher dessen Glasübergangstemperatur [155,156].

Sollte eine geringere Vernetzungsdichte die Ursache der reduzierten Steifigkeit in den dünnen Klebungen zwischen den eloxierten Aluminiumoberflächen sein, so könnte die Untersuchung der Glasübergangstemperatur dünner Modellklebungen darüber Aufschluss geben.

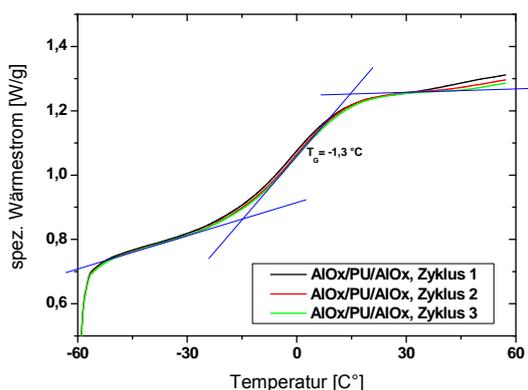
Modellklebungen verschiedener Klebstoff-Substrat-Kombinationen werden gemäß Abschn. 2.3.7 gefertigt, wobei alle Präparationsschritte unter trockener Schutzatmosphäre im Handschuhkasten ausgeführt werden. Die Glasübergangstemperatur  $T_G$  der Proben wird dann mit dem Differenzstromkalorimeter (Q100, Fa. TA Instruments) gemessen. Für jeden Zustand werden mindestens fünf Proben untersucht. Die vom DSC aufgezeichneten Kurven werden mit der mitgelieferten Standardsoftware WinUA auf Peakflächen der Enthalpieretardation und Weitervernetzung (sofern vorhanden) während der ersten Heizphase und auf die Glasübergangstemperatur der jeweils letzten Heizphase mit dem in WinUA enthaltenen  $T_G$ -Tool ausgewertet, welches den Wendepunkt des Überganges ermittelt.

Zum Vergleich werden weitere PU- und Epoxidmodellklebungen mit unterschiedlichen Metallsubstraten (mittels PVD metallisierte Oberflächen, siehe Abschn. 2.3.7) hergestellt und ebenfalls deren Glasübergangstemperaturen mit DSC bestimmt.

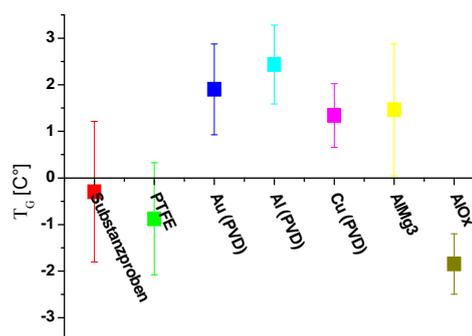
Es wird bei allen Messungen vorausgesetzt, dass die Glasübergangstemperatur von zwischen PTFE vernetzten Proben dem jeweiligen Bulk-Wert entspricht, da davon auszugehen ist, dass das PTFE gegenüber dem Reaktionsansatz inert ist. Daher sollen die Werte dieser Proben als die jeweiligen Referenzwerte gelten.

### **4.3.1 Polyurethan**

Dünne Sandwich-Proben von ca. 40 bis 60  $\mu\text{m}$  Stärke aus einem Polyurethanansatz mit dem Mischungsverhältnis von  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  werden nach einer Vernetzungsdauer von zehn Tagen bei RT und einer anschließenden einstündigen Temperung bei 50 °C mit dem in Abschn. 2.4.3 beschriebenen Temperatur-Zeit-Programm (TZP) mittels DSC auf ihre Glasübergangstemperatur untersucht.



**Abb. 138:** Spezifische Wärmeströme von zw. anodisiertem AlMg3 (Eloxal) vernetztem PU, drei Zyklen.



**Abb. 139:** Mittlerer  $T_G$  von Substanzproben<sup>55</sup> verschiedener Präparationen (rot) und  $T_G$  dünner, zwischen Metallen vernetzter, PU-Schichten in Abhängigkeit von den Substraten.

## Ergebnisse

Die Kurven dreier aufeinander folgender Zyklen (Abb. 138) der jeweiligen Proben weichen nur minimal voneinander ab. Während der Temperaturerhöhung der ersten beiden Zyklen findet keine messbare Nachvernetzung mehr statt. Andernfalls müsste sich die Glasübergangstemperatur weiter verändern.

Im Verhältnis zur mittleren Glasübergangstemperatur des zwischen PTFE-Folien vernetzten Polyurethans sind die  $T_G$ -Werte für alle mittels PVD erzeugten Metallsubstrate, sowie der nativen AlMg3-Substrate um ca. 2,5 bis 3,5 K erhöht. Die mittlere Glasübergangstemperatur des zwischen Eloxaloberflächen vernetzten Polyurethans hingegen ist um etwa 1 K geringer als diese Referenz (siehe Abb. 139). Der Referenzwert des zwischen PTFE vernetzten Materials wird bestätigt durch die mittlere Glasübergangstemperatur von Substanzproben.

<sup>55</sup> Bulk-Material aus den zur Präparation von Schulterproben gegossenen Folien.

### Interpretation und Bewertung

Die in Abschn. 2.3.1.3, Abb. 14 ermittelte RT-Vernetzungsdauer von 5 bis 6 Wochen bis zum Erreichen der maximalen Steifigkeit des PU 80:20 war zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt und es wurde von einer praktisch vollständigen Vernetzung innerhalb von 10 Tagen ausgegangen. Zwar ist während der Heizphasen keine Weitervernetzung erkennbar, dennoch ist dies nicht zwingend mit einer Vollvernetzung<sup>56</sup> gleichzusetzen, wie Abschn. 2.3.1 zeigt. Geht man davon aus, dass die Steifigkeitszunahme während dieser 6 Wochen auf einen wachsenden Vernetzungsgrad zurückzuführen ist, muss bei der Bewertung der Glasübergangstemperaturen auch das Alter der Proben zum Zeitpunkt der Messungen berücksichtigt werden. So wurden die  $T_G$  für die einzelnen Proben innerhalb eines Zeitraumes von 10 Tagen in folgender Reihenfolge bestimmt: PTFE, Kupfer (PVD), Aluminium (PVD), Gold (PVD), AlOx (Eloxal) und zuletzt AlMg3.

Setzt man voraus, dass die in Abschn. 2.3.1 während eines Zeitraums von 6 Wochen beobachtete Zunahme der Steifigkeit mit einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur einhergeht, so wäre bei neutralen Substraten ein Anstieg der Glasübergangstemperatur während der Messreihe zu erwarten. Dies ist nicht der Fall. Die zu einem späteren Zeitpunkt gemessene Eloxal-Probe hat eine in Relation zum Bulk niedrigere Glasübergangstemperatur.

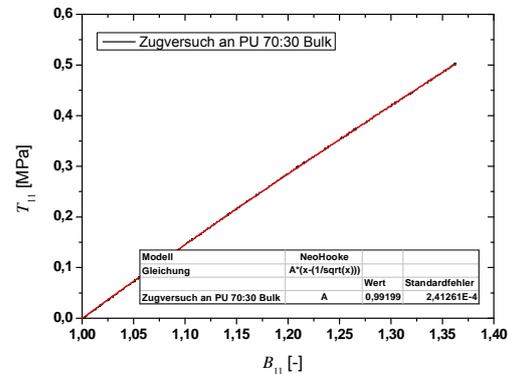
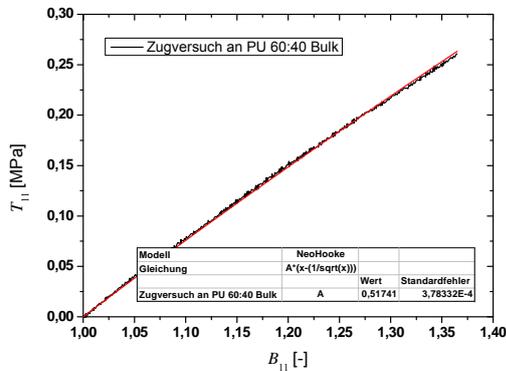
Dieses Ergebnis lässt sich mit der Beobachtung aus den Scherversuchen in Einklang bringen, wonach es durch die Präsenz der Eloxaloberflächen zu einer in Relation zum Bulk weniger steifen Randschicht kommt (Abb. 124).

Das Ergebnis für die Sandwich-Proben des Polyurethans zwischen den Eloxaloberflächen ist mit einer gegenüber dem Bulk reduzierten Glasübergangstemperatur von  $\Delta T_G \approx -1$  K noch messbar.

---

<sup>56</sup> bezogen auf die OH-Gruppen

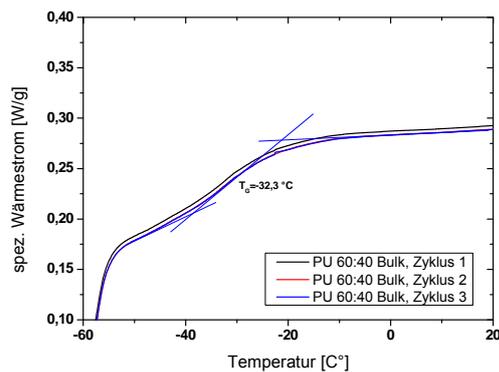
Setzt man die Schermoduln des PU 80:20 und weicherer PU-Mischungen, wie der des PU 60:40 (siehe Abb. 140) und des PU 70:30 (siehe Abb. 141)



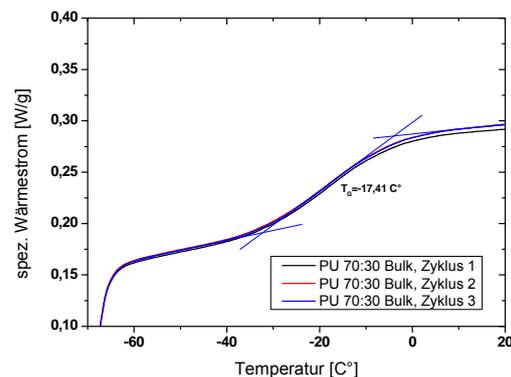
**Abb. 140:** Bestimmung des Schermoduls einer PU 60:40 Bulkprobe im Zugversuch bei einer Rate von  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Abb. 141:** Bestimmung des Schermoduls einer PU 70:30 Bulkprobe im Zugversuch bei einer Rate von  $\dot{\lambda}_1 = 2,59 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

in Relation zu deren Glasübergangstemperaturen (siehe Abb. 142 für PU 60:40 und Abb. 143 für PU 70:30),

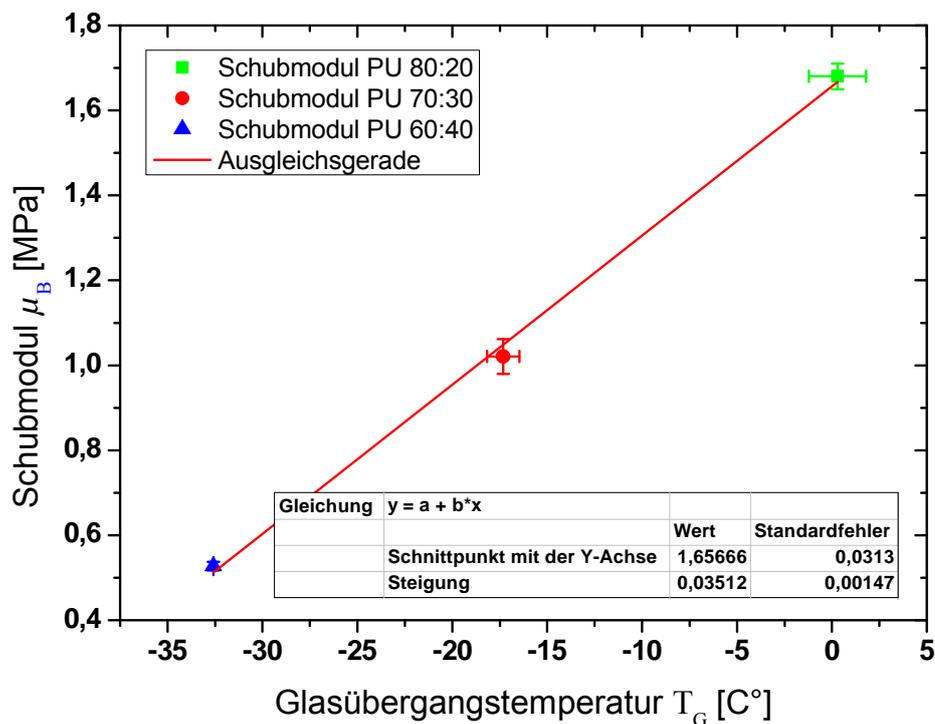


**Abb. 142:** Spezifische Wärmeströme von PU 60:40 Substanzproben; 3 Zyklen.



**Abb. 143:** Spezifische Wärmeströme von PU 70:30 Substanzproben; 3 Zyklen.

so stellt man fest, dass innerhalb der betrachteten Bereiche der Mischungsverhältnisse und deren Glasübergangstemperaturen ein annähernd linearer Zusammenhang mit dem Schubmodul besteht (siehe Abb. 144).



**Abb. 144:** In Zugversuchen bestimmte Schubmoduln der Substanzproben verschiedener Mischungsverhältnisse, aufgetragen über den jeweils zugehörigen Glasübergangstemperaturen.

Es ist nicht bekannt, inwieweit die Polymere der dünnen Klebungen mit denen von Bulkproben geringeren Triol-Gehalts vergleichbar sind. Sollte die Annahme des Verfassers zutreffen, dass es auf Grund der nanoporösen Struktur des Substrates zu einer Molekülselektion und damit zu einer Reduktion des Härters im Randbereich des Substrates kommt, so sind die Klebungen weder chemisch, noch von deren Netzwerkstruktur identisch mit Proben der stöchiometrischen Mischungsverhältnisse 70:30 und 60:40. Dennoch soll der hier (Abb. 144) ermittelte Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Schubmodul Vergleichswerte und damit einen kruden Anhaltspunkt bieten, in welcher Größenordnung eine durch das

Substrat induzierte Änderung der Glasübergangstemperatur, bei gemessener Änderung des Schubmoduls liegen könnte.

Der Schubmodul der dünnsten Klebung mit einer Stärke von 78  $\mu\text{m}$  liegt bei  $\mu_{\text{eff}} = 0,45 \text{ MPa}$  (Abb. 124). Extrapoliert man nun die Ausgleichsgerade in Abb. 144 auf diesen Wert, so würde dies einer Glasübergangstemperatur von  $T_G \approx -33 \text{ C}^\circ$  entsprechen. Im Vergleich hierzu erscheint die Reduktion der Glasübergangstemperatur der zwischen Eloxal vernetzten 40 bis 60  $\mu\text{m}$  dünnen DSC-Sandwich-Proben gegenüber der Glasübergangstemperatur der zwischen PTFE vernetzten Proben von  $\Delta T_G = -1 \text{ K}$  eher gering. Sollte die These der Molekülselektion zutreffen, so könnten die Tiefe und die damit verbundene Aufnahmefähigkeit der Eloxalschicht dabei eine Rolle spielen. Dies wäre ein möglicher Grund für die relativ schwache Reduktion der Glasübergangstemperatur, da die Eloxalschichten der Folien mit 5 - 10  $\mu\text{m}$  bei den DSC-Proben deutlich dünner ausfallen als die ca. 80  $\mu\text{m}$  starken Eloxalschichten der Scherproben.

### 4.3.2 Epoxide

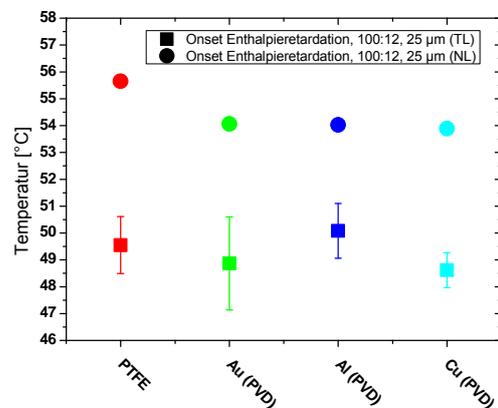
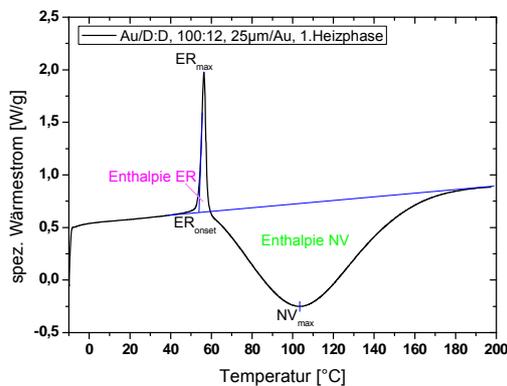
Zwischen metallischen Substraten vernetzte Sandwich-Proben der Epoxide DGEBA:DETA (D:D) und DGEBA:IPDA (D:I) wurden gemäß Abschn. 2.3.7 für DSC-Messungen hergestellt, um die Glasübergangstemperaturen mit dem in Abschn. 2.4.3 beschriebenen TZP aus dem zweiten Heizlauf zu bestimmen.

Das System DGEBA:DETA ist Objekt zahlreicher Publikationen. Deshalb wurde für dieses System nicht nur  $T_G$  des zweiten Heizlaufs, sondern auch Onset, Peakmaximum und Peakfläche für die Enthalpieretardation, bzw. Peakmaximum und Peakfläche für die Weitervernetzung des ersten Heizlaufs ausgewertet.

### 4.3.2.1 DGEBA:DETA, 100:12 (stöchiometrisch), 25 $\mu\text{m}$

Um eine Aussage über den Einfluss der Luftfeuchtigkeit normaler Raumluft während der Probenherstellung machen zu können, wurde bei jeder Präparation dieser Testreihe mit stöchiometrischen Mischungsansätzen zusätzlich jeweils eine Probe nicht im Handschuhkasten, also bei trockener Luft (TL), sondern an normaler Raumluft (NL) präpariert. Auch die hierbei verwendeten Substrate wurden vor der Präparation nicht speziell getrocknet, sondern bei normaler Raumluft gelagert.

Im ersten Heizlauf (Abb. 145) zeigen sich bei beiden Varianten (TL, NL) ausgeprägte Peaks der endothermen Enthalpieretardation und der exothermen Nachvernetzung. Hierbei werden Onset (Abb. 146), Peakmaximum (Abb. 147) und Peakfläche (Abb. 148) für die Enthalpieretardation, bzw. Peakmaximum (Abb. 149) und Peakfläche (Abb. 150) für die Weitervernetzung ausgewertet.



**Abb. 145:** Spezifischer Wärmestrom für zw. Gold vernetztem DGEBA:DETA (100:12, ca. 25  $\mu\text{m}$  dick), 1. Heizphase, Auswertung von Onset, Maxima und Flächen.

**Abb. 146:** Onset-Temperaturen der Enthalpieretardation.

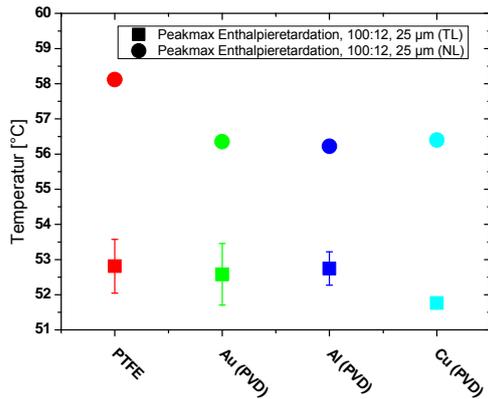


Abb. 147: Maxima der Enthalprieretardation.

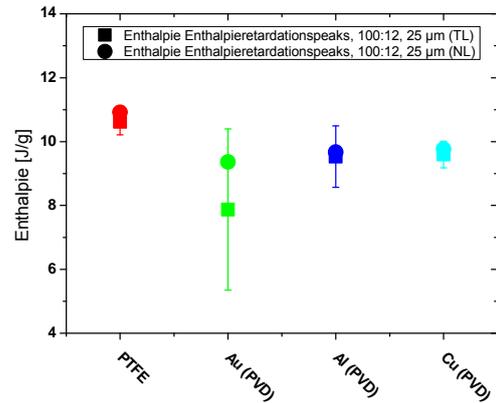


Abb. 148: Flächen der Enthalprieretardation.

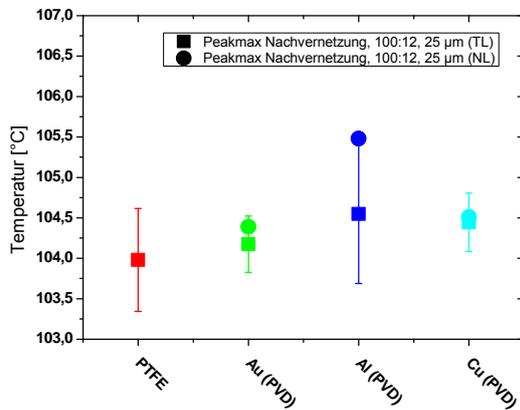
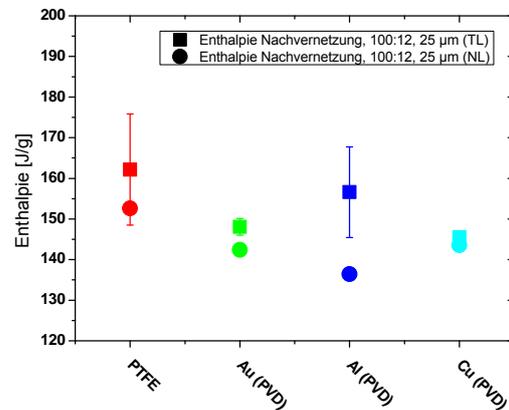
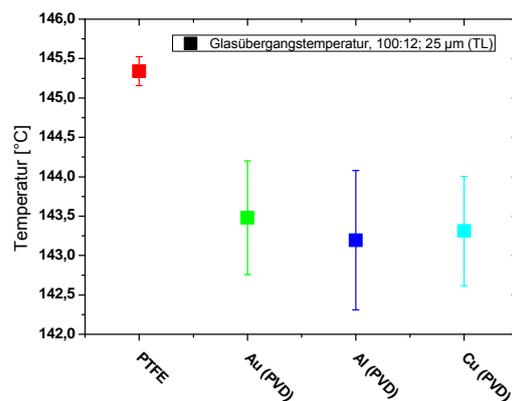
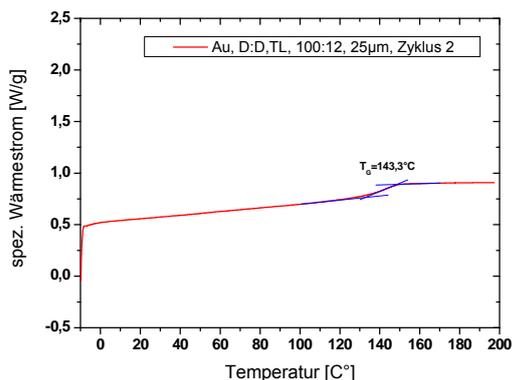
Abb. 149: Peak<sub>max</sub> der Nachvernetzung.

Abb. 150: Enthalpien der Nachvernetzung.

Im zweiten Heizlauf sind zwischen -10 °C und 200 °C außer dem Glasübergang keine weiteren Enthalpieänderungen erkennbar (siehe Abb. 151). Die Glasübergangstemperaturen  $T_G$  werden nach der Tangentenmethode ausgewertet und in Abhängigkeit von den Substraten verglichen (Abb. 152).



**Abb. 151:** Spezifischer Wärmestrom für zw. Gold in vernetztem DGEBA:DETA (100:12, ca. 25 µm dick), 2.Heizphase, Auswertung von T<sub>G</sub> mittels Tangentenmethode.

**Abb. 152:** T<sub>G</sub> (TL) im zweiten Heizlauf in Abhängigkeit vom Substrat.<sup>57</sup>

## Ergebnis

Die Auswertung der Onsets (Abb. 146) und Maxima (Abb. 147) der Enthalpierretrationspeaks zeigt in erster Linie den starken Einfluss des auf den Oberflächen adsorbierten Wassers und des Wassers aus der normalen Raumluft. Alle Werte der an trockener Luft präparierten Proben sind zwischen 4 und 6 K niedriger als die der an normaler Raumluft präparierten Proben. Die an Raumluft auf metallischen Substraten präparierten Proben weisen zwischen 1 und 1,5 K geringere Werte auf, als die zwischen PTFE vernetzten Proben. Ähnliches gilt auch für die Flächen der Enthalpierretrationspeaks (Abb. 148), hier sind die Enthalpien der an normaler Raumluft zwischen metallischen Substraten präparierten Proben ca. 1,5 J/g niedriger, als die der zwischen PTFE vernetzten Probe. Von der großen Fehlerbreite des Wertes der Au(PVD) TL Probe abgesehen, gilt dies auch für die an trockener Luft präparierten Proben.

<sup>57</sup> Auf die Darstellung der T<sub>G</sub> der NL Proben wurde zu Gunsten einer engeren Skalierung verzichtet. Die Glasübergänge liegen mit einer breiten Streuung von 1 bis 11 K unter den jeweiligen TL-Werten.

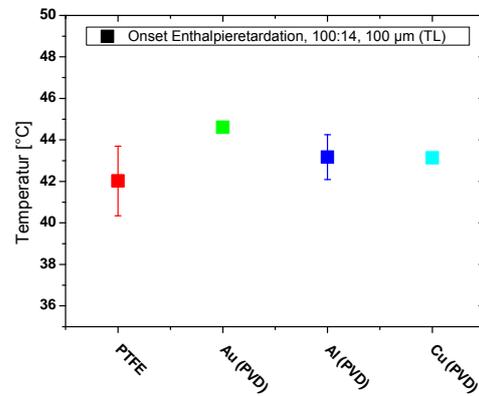
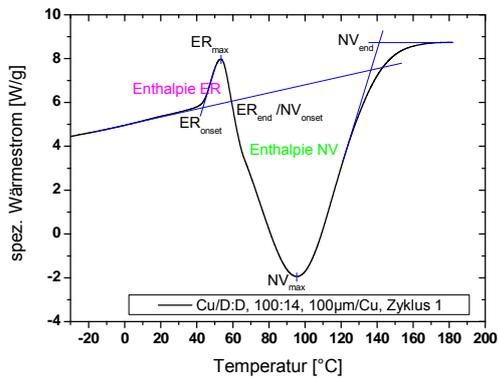
Die Fehlergrößen der Peakmaxima und der Enthalpien der Nachvernetzung lassen keine gezielten Schlüsse bzgl. Substratabhängigkeiten oder des Einflusses von Feuchtigkeit zu.

Hingegen deutlich differenzierbar (siehe Abb. 152) sind die reduzierten Glasübergangstemperaturen der an trockener Luft präparierten, zwischen Metalloberflächen im DSC ausvernetzten, stöchiometrischen (100:12) DGEBA:DETA-Proben. Sie zeigen gegenüber den zwischen PTFE vernetzten Proben im Mittel eine  $T_G$ -Depression von  $\Delta T_G \approx -2,5$  K. Dass die in Laborluft (NL) präparierten Proben eine abweichende Netzwerkstruktur aufbauen, zeigen ihre Glasübergänge, deren  $T_G$ , zwar mit einer breiten Streuung von 1 bis 11 K, unter den jeweiligen TL-Werten liegt.

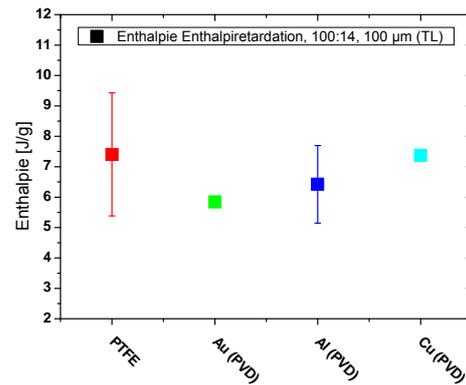
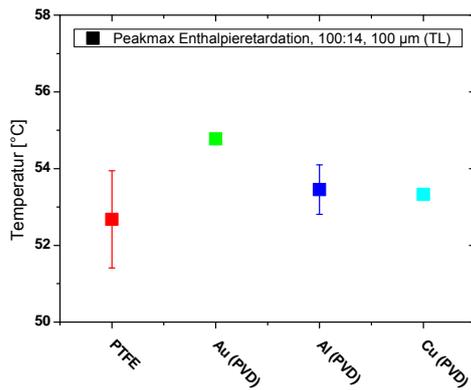
#### 4.3.2.2 DGEBA:DETA, 100:14, 100 $\mu$ m

Das Mischungsverhältnis von 100:14 Massenteilen DGEBA:DETA stammt aus einer Parameterstudie mit Zug-Scherversuchen an Klebungen von AlMg3-Streifen [106]. Bei diesen Tests zeigten die Proben dieses Mischungsverhältnisses gegenüber denen anderer Mischungsverhältnisse, unter anderem auch gegenüber dem stöchiometrischen Mischungsverhältnis von 100:12, die höchsten Zugscherfestigkeiten. Aus diesem Grund fand das Mischungsverhältnis 100:14 in zahlreichen Folgearbeiten Anwendung. Deshalb sollen auch hier Sandwich-Proben dieses Mischungsverhältnisses mit DSC untersucht werden.

Im ersten Heizlauf (Abb. 153) zeigen sich der endotherme Alterungspeak und die exotherme Nachvernetzung. Hierbei werden wiederum Onset (Abb. 154), Peakmaximum (Abb. 155) und Peakfläche (Abb. 156) für die Enthalpieretardation, bzw. Peakmaximum (Abb. 157) und Peakfläche (Abb. 158) für die Weitervernetzung ausgewertet.

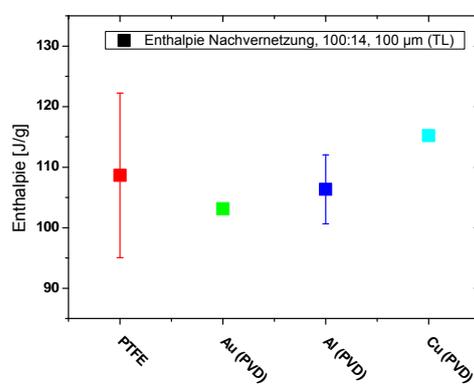
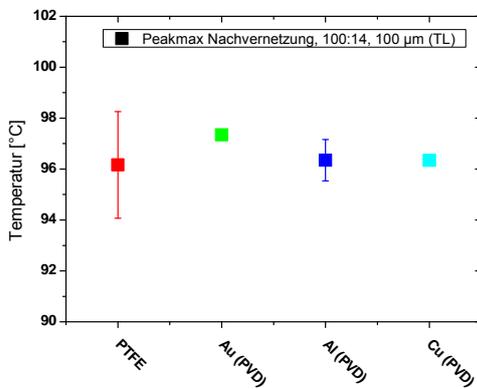


**Abb. 153:** Spezifische Wärmeströme von zw. **Abb. 154:** Onset-Temperaturen der Enthalpie-Kupfer (PVD) vernetztem DGEBA:DETA (100:14, retardation. ca. 100 µm dick), Zyklus 1.



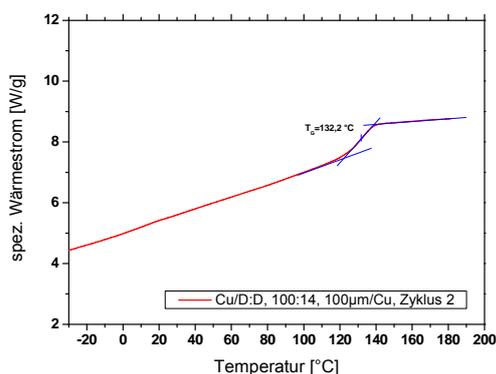
**Abb. 155:** Maxima der Enthalpietardation.

**Abb. 156:** Flächen der Enthalpietardation.

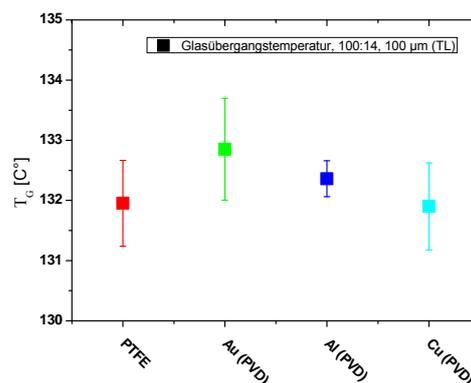


**Abb. 157:** Peak<sub>max</sub> der Nachvernetzung.

**Abb. 158:** Enthalpien der Nachvernetzung.



**Abb. 159:** Spezifischer Wärmestrom für zw. Kupfer nachvernetztem DGEBA:DETA (100 : 14, 100 µm dick), 2. Heizphase, Auswertung von  $T_G$  mittels Tangentenmethode.



**Abb. 160:** Auswertung der  $T_G$  des 2. Heizlaufs (nachvernetzte Klebfuge) in Abhängigkeit von den Substraten.

## Ergebnis

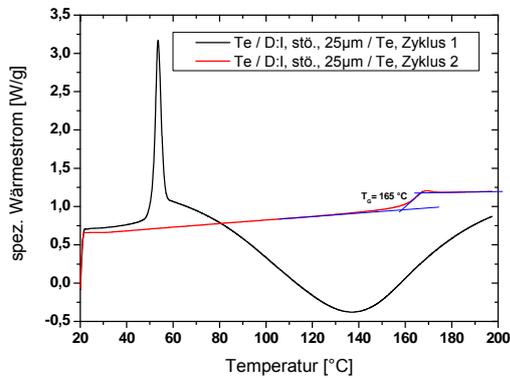
Weder die Onsets, bzw. Maxima, noch die Enthalpien zeigen unter Berücksichtigung der Größe der vorhandenen Fehlerbalken einen erkennbaren Maßstabeffekt.

Entweder sind 100 µm bereits zu dick und der Effekt einer Interphase wird vom Bulk bereits zu stark überlagert, oder die in den stöchiometrischen Proben erkennbare Verringerung der Glasübergangstemperaturen ist durch den leicht überschüssigen Härter des Mischungsverhältnisses 100:14 unterdrückt worden.

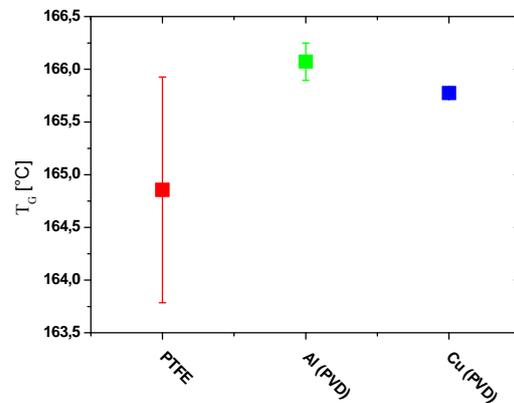
### 4.3.2.3 DGEBA:IPDA, 100:24,65 (stöchiometrisch), 25 µm

DSC-Proben des DGEBA:IPDA werden in stöchiometrischem Massenverhältnis in einer Schichtdicke von 25 µm zwischen den Substraten PTFE, Aluminium und Kupfer gemäß Abschn. 2.3.7 hergestellt und 2 Tage bei Raumtemperatur vernetzt. Die Proben werden noch unter Argon-Schutzatmosphäre in die DSC-Pfännchen verpresst und anschließend dem in Abschn. 2.4.3 für DGEBA:IPDA beschriebenen

TZP unterzogen. Die Auswertung beschränkt sich in diesem Fall auf die Glasübergangstemperaturen der im 1. Heizlauf weitervernetzten Proben.



**Abb. 160:** Spezifische Wärmeströme von zw. PTFE vernetztem DGEBA : IPDA, 2 Zyklen.



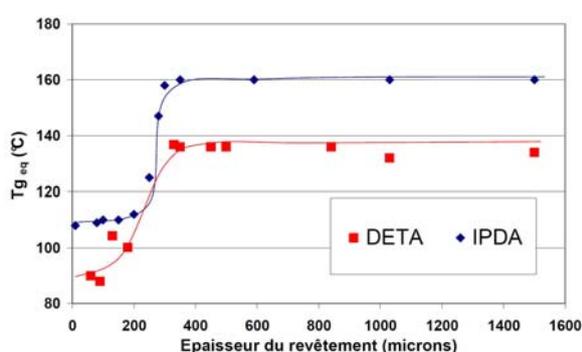
**Abb. 161:** Auswertung der  $T_G$  des 2. Heizlaufs in Abhängigkeit von den Substraten.

## Ergebnis

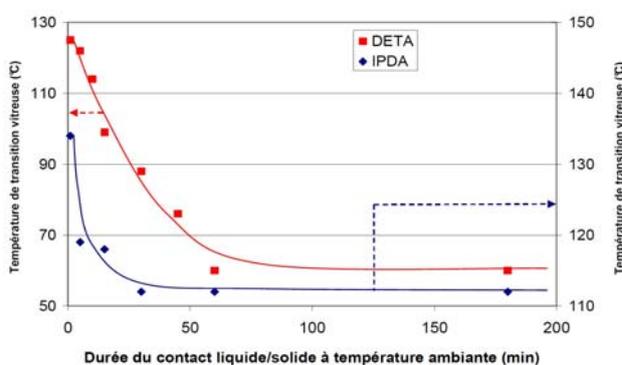
Die Vernetzung der DGEBA:IPDA-Proben ist zum Ende des ersten Heizzyklus innerhalb des verwendeten TZP nicht ganz vollständig. Die im zweiten Zyklus ermittelten Glasübergangstemperaturen von  $T_G = 165 \pm 1\text{ °C}$  (Abb. 161) liegen dennoch für alle Proben bereits weit oberhalb des für DGEBA:IPDA in der Literatur [42] veröffentlichten Bulk-Wertes von  $159\text{ °C}$  (siehe Abb. 162, blaue Messpunkte für DGEBA:IPDA-Proben in Schichtdicken  $> 400\text{ }\mu\text{m}$ ). Unter Berücksichtigung der mit 2 K relativ hohen Standardabweichung des Glasübergangs der zwischen PTFE vernetzten Proben, ist tendenziell eher eine Erhöhung als eine durch metallische Substrate induzierte Verringerung der Glasübergangstemperatur feststellbar.

## Interpretation und Bewertung

Die Ergebnisse der DSC-Messungen an den Epoxid-Systemen stehen im Widerspruch zu den von Roche, Bouchet, Bentadjine und Aufray veröffentlichten  $T_G$ -Depressionen von mehr als -30 K für DGEBA:IPDA und mehr als -60 K für das DGEBA:DETA-System [7,42], welche bereits in 150  $\mu\text{m}$  dicken Proben festgestellt wurden, die zudem offen präpariert waren, d. h. nur einseitig in Kontakt zu metallischen Oberflächen standen (siehe Abb. 162).



**Abb. 162:** Glasübergangstemperaturen von auf metallischen Oberflächen vernetzten Epoxiden, aufgetragen über der Schichtdicke; aus [42].



**Abb. 163:** Glasübergangstemperaturen von Epoxiden aus modifizierten Aminen, aufgetragen über der Kontaktzeit; aus [42].

Diese Proben von Roche et al sind lt. Aufray stets in normaler, d. h. feuchter Raumluft hergestellt worden. Auch die Substrate hatten entsprechende Wassermengen adsorbiert. Bei dieser Präparationstechnik sind die tatsächlichen Einflüsse von metallischen Oberflächen auf das in Vernetzung befindliche Polymer von den Einflüssen des Wassers, ob nun vom Substrat oder aus der Atmosphäre, nicht mehr zu differenzieren.

Dies gilt auch für die Präparation von Bulk-Proben. Die in dieser Arbeit für das System DGEBA:IPDA ermittelten Glasübergangstemperaturen im Bereich von  $T_G = 165 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$  legen nahe, dass auch die von Aufray an normaler Raumluft

hergestellten Bulkproben bereits von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst waren und deshalb einem um 7 K geringeren  $T_G$  von 159 °C aufwiesen [157].

Aufray berichtet in [42] auch von durch den Kontakt mit Metallen modifizierten Aminen. Epoxide, welche mit diesen modifizierten Aminen vernetzten, zeigten mit zunehmender Kontaktzeit des Amins Reduktionen der Glasübergangstemperaturen von bis zu  $\Delta T_G \approx -65$  K für DGEBA:DETA und  $\Delta T_G \approx -45$  K für DGEBA:IPDA (siehe Abb. 163), welche von der Autorin auf den Einfluss des Metalls zurückgeführt wurden. Bei der offenen Präparation ist allerdings auch die Kontaktzeit zur feuchten Umgebungsluft proportional.

Die Verwendung eines durch Metall modifizierten Härters wurde auch von Meiser an DGEBA:DETA untersucht [40,41,43]. Die von ihm unter trockenen Bedingungen präparierten Proben zeigten zwar auch eine Reduktion der Glasübergangstemperatur, allerdings ist diese mit  $\Delta T_G \approx -10$  K deutlich geringer als in [42].

Ebenfalls wurden von Meiser trocken, unter Schutzatmosphäre präparierte Proben des DGEBA:DETA mit elektronenmikroskopischen Methoden, insbesondere EDX auf die Verteilung organometallischer Komplexe untersucht [39]. Wie sich zeigte, sind in einem Bereich von bis zu 1  $\mu\text{m}$  entsprechende Cu-Spezies vorhanden. Die von Aufray und Roche et al. bis dahin ausgiebig veröffentlichten und auf Bildung von organometallischen Komplexen begründeten Interphasen im Größenbereich von rund 300  $\mu\text{m}$  konnte Meiser aber in erster Linie auf die Anwesenheit von Wasser und die damit verbundenen Parasitärreaktionen während der Präparation zurückführen. Wie das Ergebnis von Abschn. 4.3.2.3 klar zeigt, gilt dies insbesondere auch für Proben des Systems DGEBA:IPDA, welche selbst bei 25  $\mu\text{m}$  dünnen, beidseitig in Metall eingeschlossenen Proben keine Reduktion der Glasübergangstemperatur aufweisen.

Da bei der Präparation der DSC-Proben in dieser Arbeit Wasser zum einen durch die Verwendung eines Handschuhkastens mit Schutzatmosphäre und zum anderen durch den beidseitigen Einschluss des Polymers mit getrockneten Substraten

vermieden wurde, bleiben die um rund 2,5 K reduzierten Glasübergangstemperaturen des zwischen PVD-metallisierten Oberflächen vernetzten DGEBA:DETA, welche sich **nicht** mit der bloßen Anwesenheit von Wasser erklären lassen.

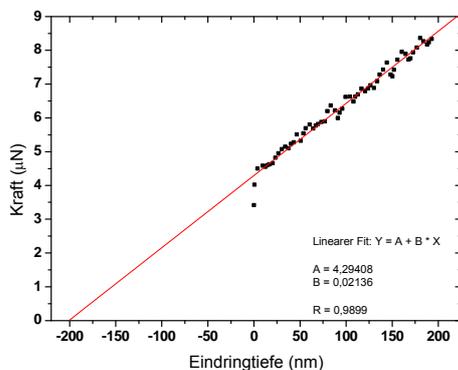
Das Ergebnis für die 25 µm dünnen Sandwich-Proben des DGEBA:DETA zeigt in Verbindung mit den Ergebnissen von Meiser, dass eine durch das Metallsubstrat induzierte mechanische Interphase für DGEBA:DETA auf PVD-metallisierten Oberflächen gebildet wird. Diese Interphasen sind lt. Meiser [43] tatsächlich auf die Wirkung von Metallkomplexen zurückzuführen, fallen allerdings mit einer Stärke von rund 1 µm deutlich dünner aus, als von Roche und Aufray angenommen.

## 4.4 Nanoindentation

Proben mit mikrotomierten Querschnittsflächen der Modellklebungen wurden gemäß Abschn. 2.3.6 hergestellt, um daran mögliche Variationen der mechanischen Eigenschaften als Funktion des Abstandes vom Substrat messen zu können. Die Messungen waren Teil einer Masterarbeit [133], welche im Rahmen dieser Arbeit betreut wurde.

### 4.4.1 Polyurethan

Indentationsmessungen an Polyurethan erwiesen sich dabei in technischer Hinsicht als ausgesprochen anspruchsvoll. Während der Annäherung des Berkovich-Indenters an die Oberfläche wurde stets eine sprunghafte Änderung des Kraftsignals beobachtet (siehe Abb. 164).



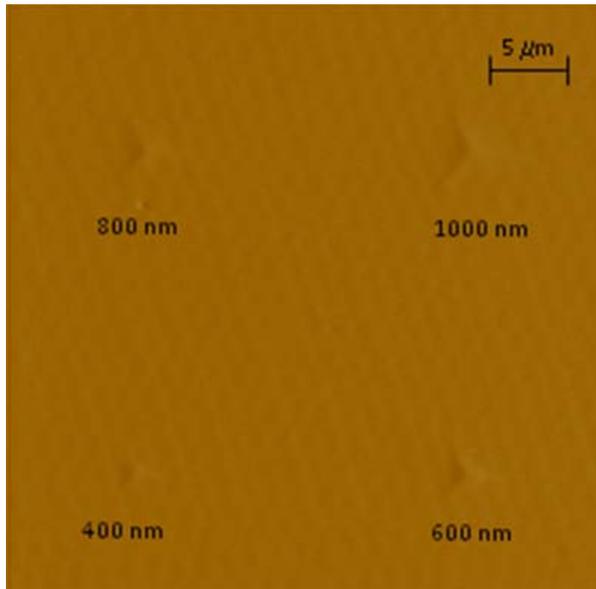
**Abb. 164:** Kraft-Weg-Kurve einer Indentation in PU 80:20. Unterhalb von 3,5 µN registriert das Gerät keine Messwerte. Nach [133].

Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine Imperfektion des Indenters in Form einer Spitzenverrundung sein, welche den Anstieg der Kraft im ersten Augenblick des Kontaktes so steil werden lässt, dass aufgrund begrenzter zeitlicher Auflösung des Messgeräts zu Beginn einige Messpunkte der Kurve fehlen. Dieser Erklärung widerspricht allerdings die Feststellung, dass auch bei den steiferen Materialien (PU

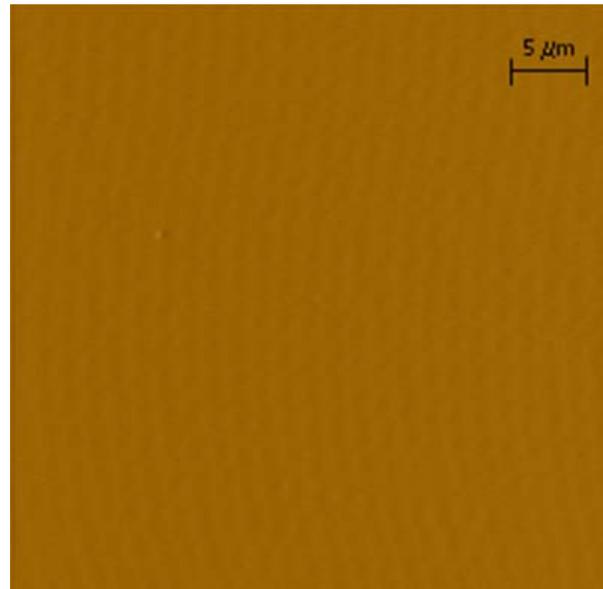
90:10 oder DGEBA:DETA 100:14) die Messwerte stets bei ca.  $> 3,5 \mu\text{N}$  beginnen, obwohl hier der Anstieg der Kraft steiler ist und zu erwarten wäre, dass die ersten gemessenen Kräfte dann auch erst bei höheren Werten registriert würden. Das bedeutet, dass dieser Fehler nicht durch eine Grenze der zeitlichen Auflösung, sondern durch eine Art Offset-Fehler in Form einer Mindestkraft der Kraftmessung verursacht wird. Dieser Fehler wirkt sich besonders bei den ausgeprägt nachgiebigen Materialien, wie den verwendeten Polyurethanmischungen, auf die registrierte Eindringtiefe aus. Die lineare Extrapolation der Messkurven ergibt Schnittpunkte, welche  $201 \pm 4 \text{ nm}$  (PU 80:20) (siehe Abb. 164), bzw.  $- 21,6 \pm 0,8 \text{ nm}$  (PU 90:10) vor dem vom Gerät registrierten Kontakt liegen. Die Eindringtiefen aller Messungen auf Polyurethan wurden daher um die angegebenen Werte korrigiert.

Beim Epoxid hingegen ist die Auswirkung auf den Fehler der Eindringtiefe mit weniger als  $5 \text{ nm}$  so gering, dass auf eine Korrektur verzichtet wurde.

Erschwerend kommt auch das immense Relaxationspotential des Polyurethans in den verwendeten Mischungsverhältnissen hinzu. Wird dem Material nach einer Indentation ausreichend Zeit gegeben, so kriecht es vollständig in die Ausgangskonfiguration zurück (siehe Abb. 165 und Abb. 166).



**Abb. 165:** Oberfläche des PU 90:10, erfasst mit dem SFM des Indenters direkt nach den Indentationen mit Eindringtiefen von 400, 600, 800 und 1000 nm [133].

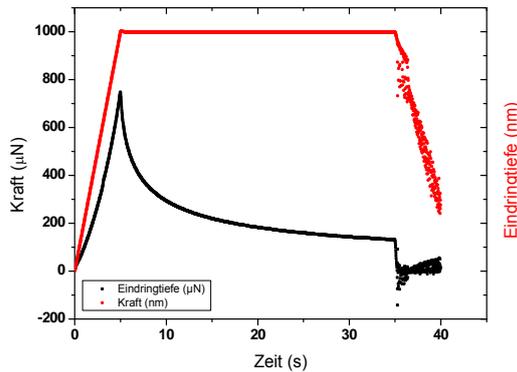


**Abb. 166:** Selbe Position wie in Abb. 165, 12 h nach der Indentation. Alle Deformationen sind vollständig verschwunden [133].

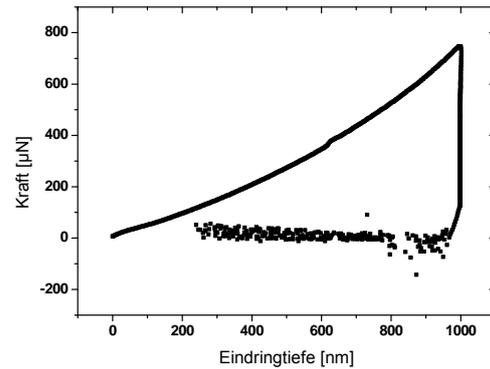
Bei einer Eindringgeschwindigkeit von 200 nm/s und einer Eindringtiefe von 1 µm relaxiert das Material während der folgenden Haltezeit von 30 s bereits soweit aus, dass der Kraftwert danach kein weiteres Potential für eine Entlastungskurve birgt, anhand welcher gemäß Abschn. 2.4.4.1 eine Auswertung vorgenommen werden könnte. Abb. 167 und Abb. 168 zeigen Kraft und Eindringtiefe, bzw. das Kraft-Weg-Diagramm einer Indentation von PU 90:10 (Bulk). Die an 30 s Haltezeit anschließende Entlastung zeigt nach 0,2 s einen negativen Kraftwert<sup>58</sup> gefolgt vom Abriss des Kontakts. Danach oszilliert die Kraft zwischen positiven und negativen Werten hin und her.

---

<sup>58</sup> Aufgrund des klebrigen Charakters des PU ist davon auszugehen, dass hier Adhäsionskräfte wirken.



**Abb. 167:** Kraft und Eindringtiefe als Funktion der Zeit für Bulk des PU 90:10. Bereits kurz nach dem Beginn der Entlastungsphase reißt der Kontakt ab und das Kraftsignal beginnt mit zunehmender Amplitude zu oszillieren. Nach [133].

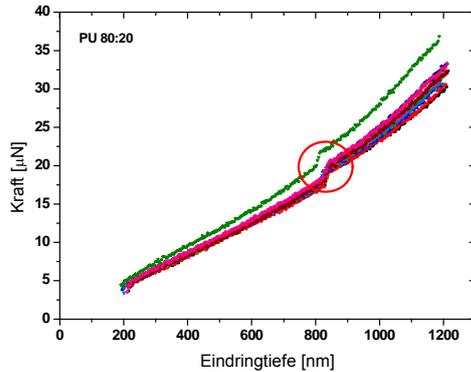


**Abb. 168:** Kraft als Funktion der Eindringtiefe für Bulk des PU 90:10. Kurzfristig werden auch deutlich negative Kraftwerte registriert. Es ist anzunehmen, dass hier zu Beginn die Adhäsionskräfte aus einem großen Teil der Kontaktfläche wirken. Nach [133].

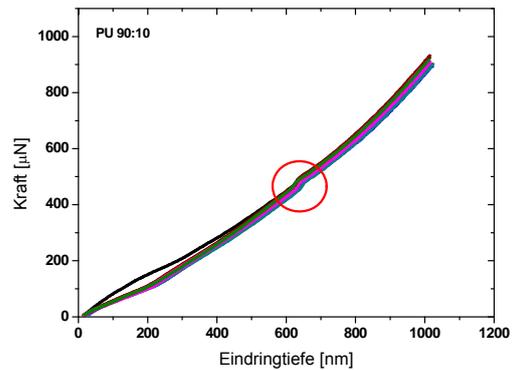
Es wird vermutet, dass das ausgeprägt viskoelastische Material nach dem Kontaktverlust unter dem Indenter in seine ursprüngliche Form zurück kriecht. Die dadurch immer wieder an den Indenter heranreichenden Adhäsionskräfte beeinflussen die Wegsteuerung des Indenters, welcher dem durch schnelleres Wegziehen der Indenterspitze entgegen zu wirken versucht. Dies erklärt auch die breite Streuung des Weges während der Retraktion.

Theoretisch könnte die Eindringtiefe so erhöht werden, dass auch nach der Haltezeit noch ausreichend Kraft verbliebe, um eine für ein Fitting ausreichende Entlastungskurve zu erhalten. Allerdings steigt mit der Eindringtiefe gleichzeitig gemäß Gl. (38) quadratisch die Indentationsfläche, und damit auch das darunterliegende Volumen, dessen mechanische Antwort immer als Integral erfasst wird. Während dies bei der Ermittlung von Bulk-Eigenschaften sogar willkommen sein mag, ist es bei der Bestimmung von mechanischen Gradienten unerwünscht, da hierdurch die laterale Auflösung leidet. Wie Abb. 165 zeigt, beträgt die Seitenlänge des Indents bei einer Eindringtiefe von 1000 nm bereits 5 µm. Um noch orts aufgelöst messen zu können, darf die Eindringtiefe nicht weiter vergrößert werden.

Zusätzlich konnte während der Indentation eine systematische Besonderheit beobachtet werden. Die Kraft-Eindring-Kurve wies hier stets eine deutlich erkennbare Diskontinuität auf (siehe Abb. 169 und Abb. 170).



**Abb. 169:** Kraft-Eindring-Kurven auf PU 80:20.



**Abb. 170:** Kraft-Eindring-Kurven auf PU 90:10.

Da das Phänomen bei allen Proben<sup>59</sup> beobachtet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um eine gerätespezifische Besonderheit, wie eine Imperfektion des Indenters, handelt. Die Eindringtiefe beim Auftreten der Diskontinuität variiert zwar, dies kann aber durch unterschiedliches Sink-In bei Proben unterschiedlicher Steifigkeit erklärt werden.

Wegen der beschriebenen Unwegsamkeiten und der Charakteristik der Entlastungskurven beschränkt sich die Auswertung der Messungen an Polyurethanproben auf die effektiven Steifigkeiten, welche aus der Belastungskurve ermittelt werden. Diese enthalten zwar neben der Grundelastizität auch die aus der Viskoelastizität des Materials stammende Überspannung, da aber das Messregime, insbesondere die Eindringrate mit 200 nm/s, stets gleich ist, können trotz aller Widrigkeiten vergleichende Messungen Aufschluss über vorhandene Interphasen geben.

---

<sup>59</sup> auch beim Epoxid

#### 4.4.1.1 PU Bulk

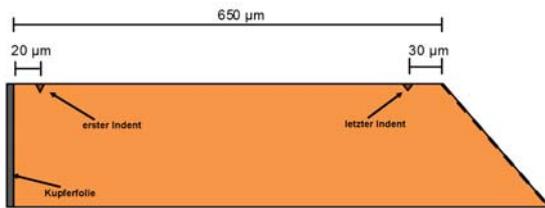
Bei den Bulk-Proben handelt es sich um etwa 1 mm dicke, auf Siliziumwafer gegossene und während drei Tagen im Handschuhkasten unter Schutzatmosphäre vernetzte Proben. Die Messungen erfolgen stets auf der Luftseite. Die in Abb. 169 und Abb. 170 gezeigten Graphen stellen die Indentationskurven auf Proben der stöchiometrischen Mischungsverhältnisse 80:20 und 90:10 dar. Da die eingangs beschriebenen Schwierigkeiten eine Auswertung der Entlastungskurven unmöglich machen, wird die Steifigkeit in Form der Kurvensteigung bei einer Eindringtiefe von 1000 nm bestimmt (siehe Tab. 9).

	<b>Steifigkeit [kN/m]</b>
<b>PU 80:20</b>	0,0373 ±0,0020
<b>PU 90:10</b>	1,2825 ±0,0393

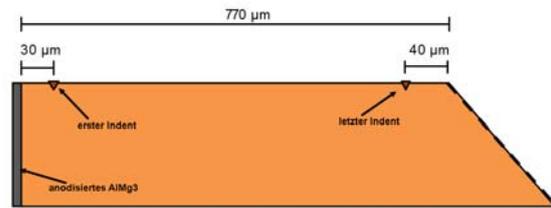
**Tab. 9:** Steifigkeit stöchiometrischer PU-Mischungen im Bulk bei 1 µm Eindringtiefe.

#### 4.4.1.2 PU 80:20 auf metallischen Substraten

Gemäß Abschn. 2.3.6.1 hergestellte Querschnittsproben des PU 80:20 auf Kupferfolie und anodisiertem Aluminium wurden bis 1000 nm Eindringtiefe mit einer Rate von 200 nm/s indentiert, um das Profil der Steifigkeit bei der maximalen Eindringtiefe als Funktion des Abstandes von der Substratfläche zu ermitteln. Der erste Indent wird in einem Abstand von 20, bzw. 30 µm von der eingebetteten Metallfolie positioniert. Jede weitere Position folgt in einem Abstand von 50 µm und die Steifigkeit jeder Position wird über drei nebeneinander, parallel zum Substrat, liegende Punkte gemittelt. Die Schemata mit Abständen von Substrat und Probenrand sind in Abb. 171 und Abb. 172 dargestellt.

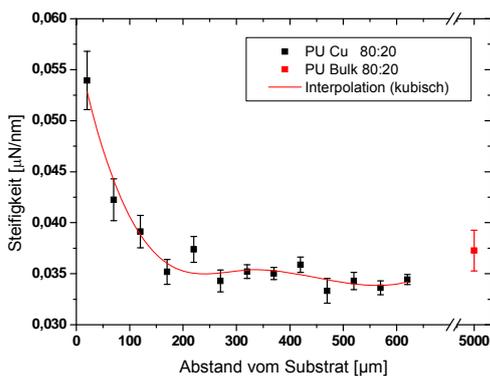


**Abb. 171:** Schema der PU 80:20 Probe auf Kupferfolie mit den Positionen des jeweils ersten und letzten Indents. Dazwischen erfolgen die Indents mit einem Abstand von 50  $\mu\text{m}$ . Nach [133].

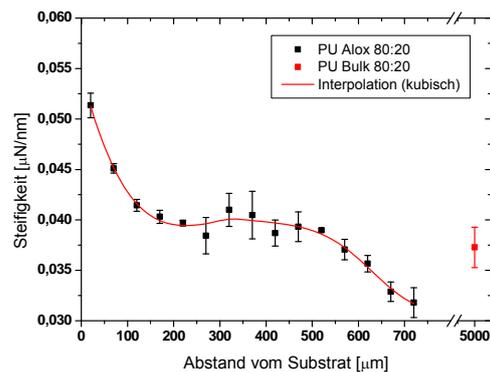


**Abb. 172:** Schema der PU 80:20 Probe auf anodisiertem Aluminium mit den Positionen des jeweils ersten und letzten Indents. Dazwischen erfolgen die Indents mit einem Abstand von 50  $\mu\text{m}$ . Nach [133].

Die ermittelten Steifigkeiten werden als Funktion der Eindringtiefe aufgetragen (siehe Abb. 173).



**Abb. 173:** Steifigkeitsprofil einer PU 80:20 Probe auf Kupferfolie [133].



**Abb. 174:** Steifigkeitsprofil einer PU 80:20 Probe auf anodisiertem Aluminium [133].

Beide Profile zeigen eine ausgeprägte Steifigkeitszunahme mit geringer werdendem Abstand bis zum Substrat, in einem etwa 150  $\mu\text{m}$  breiten substratnahen Bereich. Dies ist allerdings nicht zwingend mit einem steiferen Polymer in diesem Bereich verbunden. Die mit 0,05 und 0,1 mm relativ dicken und damit auch steifen Folien, welche mit dem vernetzten Polymer fest verbunden sind, erhöhen die vom Indenter registrierte Steifigkeit, möglicherweise in diesem Bereich. Die Steifigkeit des PU auf Kupferfolie fällt

direkt hinter diesem Gradienten auf Werte deutlich unterhalb des Bulk-Wertes ab und bleibt im gesamten Messbereich auf diesem Niveau.

Die Steifigkeit der Polyurethanprobe auf der eloxierten Oberfläche bleibt zwischen 150  $\mu\text{m}$  und 500  $\mu\text{m}$  oberhalb des Bulk-Wertes und fällt dann steil ab.

### **Interpretation und Bewertung**

Die Steifigkeitsprofile der PU-Proben sind das Ergebnis einer Vielzahl unerwünschter Einflüsse. Bei der Bewertung der Messergebnisse darf man die Erkenntnisse der Abschnitte 2.3.1.3 und 2.3.6.1 nicht außer Acht lassen. Dort wurde klar, dass die Proben nach 72 Stunden RT-Vernetzung und vierstündiger Nachvernetzung noch nicht voll ausreagiert sein konnten und aufgrund der verbliebenen funktionellen Gruppen noch parasitäre Reaktionen mit Wasser ablaufen mussten, welche eine Vollvernetzung verhindern. Die Präparation der Querschnittsproben im Kryomikrotom konnte wegen der starken Vereisungen mit dem vorhandenen Equipment nicht trocken vorgenommen werden, so dass auch auf den Schnittflächen der Proben häufig Wassertröpfchen kondensierten. Es ist also davon auszugehen, dass das über den Probenrand und Schnittfläche in die Probe eindringende Wasser mit dem Polyurethan parasitär reagiert und dessen Steifigkeit geändert hat. Demnach könnte die unzureichende Vernetzung des Polymers in Kombination mit Auftreten von massiver Feuchtigkeit während der Mikrotomie den Abfall der Steifigkeit bis weit unter den Bulkwert erklären. Die Ursache für die Form beider Profile mit einer Plateaubildung im Bereich von bis zu 200 bis 400  $\mu\text{m}$  könnte in einer inhomogenen Verteilung von Wasser auf der Oberfläche der Probe liegen, oder aber, dass gleichverteiltes Wasser unterschiedlich in das Polymer diffundiert, da dessen Netzwerk in Abhängigkeit vom Abstand des Substrates in seiner Struktur verändert ist und damit auch Geschwindigkeit und Kapazität der Wasseraufnahme ortsabhängig sind.

Um mit Hilfe der Nanoindentation bei derart nachgiebigen PU-Proben zum Erfolg in Form belastbarer Daten zu kommen und damit den reinen Substrateinfluss ermitteln zu können, muss bei der Probenpräparation deutlich mehr Aufwand betrieben werden. Zuerst ist hier ganz klar eine Vollvernetzung nötig, bevor die Proben in der Kryomikrotomie weiterverarbeitet werden. So müsste die Probenpräparation an während 6 Wochen vollvernetztem Polyurethan stattfinden. Hierdurch wird der Einfluss von Feuchtigkeit von vorneherein minimiert. Zusätzlich sollte die Kryomikrotomie im Handschuhkasten unter trockener Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden.

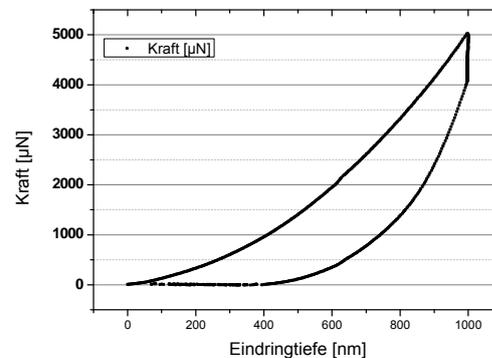
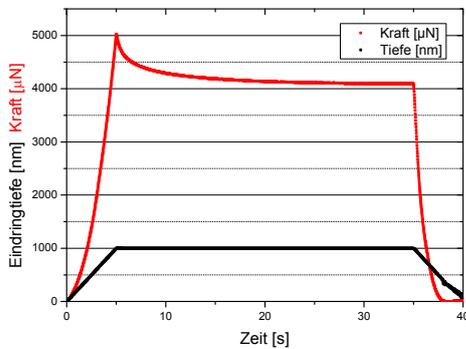
Der Einfluss steifer Substrate auf den Randbereich könnte durch die Verwendung von wenigen 100 nm dünnen PVD-Substraten minimiert werden. Im Falle der Eloxaloberfläche kann dies nur durch deren Entfernung mit dem Mikrotom verhindert werden, da deren Aufbringung nicht mit der PVD-Technik möglich ist. Allerdings sollte im Nachhinein der freigestellte Randbereich der Probe wieder mit Polyurethan gestützt werden, da sonst der gegenteilige Effekt in Form eines weicheren Randbereiches auftreten kann.

Die an den Polyurethanproben durchgeführten Messungen sind dennoch nicht wertlos, schließlich zeigen sie, dass trotz aller Schwierigkeiten bei der Indentation weicher Elastomere, eine Identifikation mechanischer Gradienten in Form von Steifigkeiten möglich ist, selbst wenn die Ermittlung eines Moduls verwehrt bleibt.

### **4.4.2 Epoxid**

Für die Indentationsmessungen am, verglichen mit dem PU, wesentlich steiferen Epoxid wurde eine Eindring- bzw. Retraktionsgeschwindigkeit von 200 nm/s, eine maximale Eindringtiefe von 1000 nm (Bulk), 500 nm, bzw. 200 nm (Querschnittsproben) und eine Haltezeit von 30 s gewählt.

Exemplarische Kurven für Eindringtiefe und Kraft sind in Abb. 175 über der Zeit aufgetragen. Die zugehörige Kraft-Weg-Kurve ist in Abb. 176 zu sehen.



**Abb. 175:** Kraft und Eindringtiefe als Funktion der Zeit (DGEBA:DETA, 100:14). **Abb. 176:** Kraft als Funktion der Eindringtiefe (DGEBA:DETA, 100:14).

Eine Haltezeit von 30 s ist sicher nicht ausreichend, um eine vollständige Relaxation des Materials zu ermöglichen, sie stellt aber einen zufriedenstellenden Kompromiss dar zwischen Gesamtdauer einer Versuchsreihe und Eindämmung des für Polymere typischen „nose-problems“<sup>60</sup> [158], welches die Auswertung nach Oliver & Pharr erschweren würde.

Die Auswertung der Entlastungskurve gemäß Abschn. 2.4.4.1 ergibt folgende mechanische Kenngrößen (siehe Tab. 10):

Wert	Einheit
Martens Härte ( $MH$ )	[Pa]
Steifigkeit ( $S$ )	[kN/m]
Indentationshärte ( $H_{IT}$ )	[Pa]
Reduzierter Modul ( $E_r$ )	[Pa]

**Tab. 10:** Mechanische Kenngrößen aus der Auswertung der Entlastungskurven nach O&P.

<sup>60</sup> Durch Viskoelastizität bewirkte Ausbeulung im kritischen Anfangsbereich der zu fittenden Retraktionskurve.

#### 4.4.2.1 DGEBA:DETA, 100:14, Bulk

Proben des DGEBA:DETA wurden gemäß Abschn. 2.2.2 und 2.3.2 im Mischungsverhältnis von 100:14 hergestellt und in ausreichendem Abstand (mind. 3 mm) vom Probenrand indentiert.

Wie in Abb. 78 und Abb. 79 bereits ersichtlich, ist der sog. Power-Law-Fit gemäß Gl. (35) einer linearen Anpassung im vorliegenden Fall nicht vorzuziehen. Die erhaltene Fitfunktion weicht gerade im Anfangsbereich der Entlastung deutlich von der Messkurve ab. Bei der linearen Anpassung hingegen zeigt sich ein anderes Problem. Hier ist das Ergebnis abhängig von der Anzahl der zur Anpassung verwendeten Datenpunkte. Tab. 11 zeigt den Vergleich der Ergebnisse aus der Auswertung mit einem Power-Law-Fit und linearen Fits. Um eine Vorstellung darüber zu erhalten, welchen Einfluss die Anzahl der zum Fit verwendeten Datenpunkte auf die Ergebnisse hat, werden zur Funktionsanpassung 25, 30 und 35 Datenpunkte verwendet.

	PLF	LF 25	LF 30	LF35	Einheit
Stiffness $S$	16,66	19,28	18,64	18,01	[kN/m]
Indentationshärte $H_{IT}$	2,81	2,63	2,66	2,70	[ $1 \times 10^2$ MPa]
Reduzierter Modul $E_r$	3,67	4,11	4,00	3,89	[GPa]

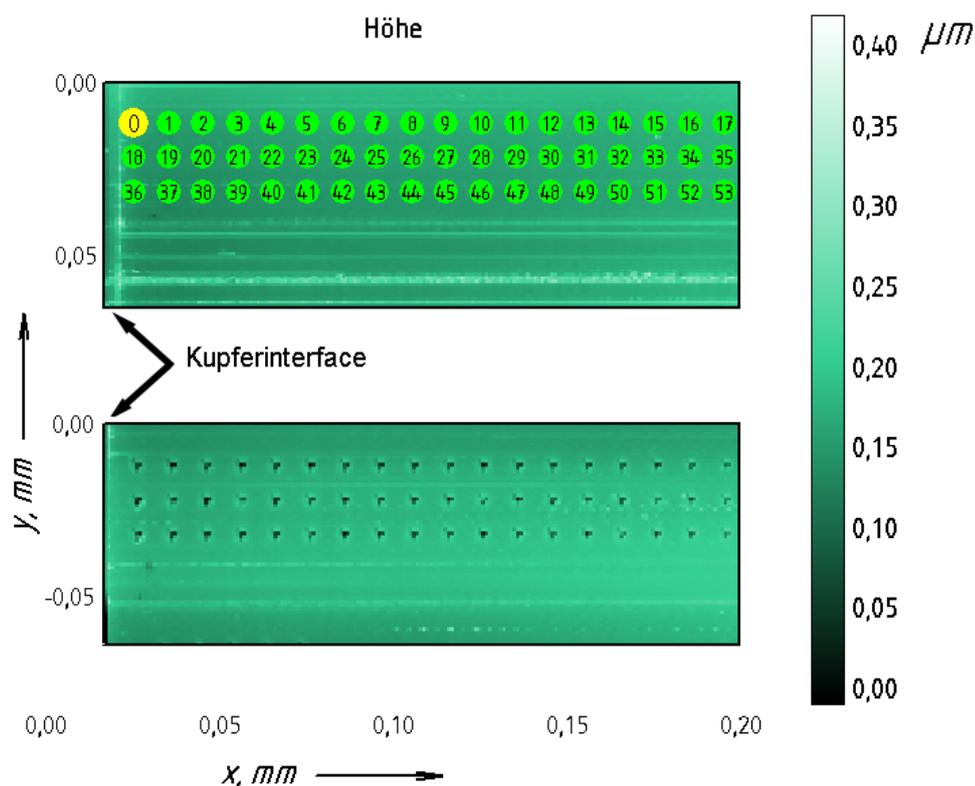
**Tab. 11:** Vergleich mechanischer Kenngrößen bei Ermittlung via power-law-fit (PLF) und linear-fit (LF) für DGEBA:DETA = 100:14.

Für alle folgenden Messungen werden 30 Datenpunkte (LF30) als Grundlage für die lineare Anpassung festgelegt.

Die in Tab. 11 dokumentierte Relation höherer Steifigkeit, höheren reduzierten Moduls und niedrigerer Indentationshärte bei linearer Anpassung im Vergleich zum power-law-fit gilt für alle untersuchten Proben.

#### 4.4.2.2 DGEBA:DETA, 100:14, Kupfer (PVD)

Eine Probe des DGEBA:DETA im Mischungsverhältnis 100:14 wurde gemäß Abschn. 2.3.6.2 in Form einer 2°-Flachwinkelschnittprobe in Kontakt mit Kupfer (PVD) hergestellt und in drei Reihen im rechten Winkel zum Kupferinterface indentiert (siehe Abb. 177).

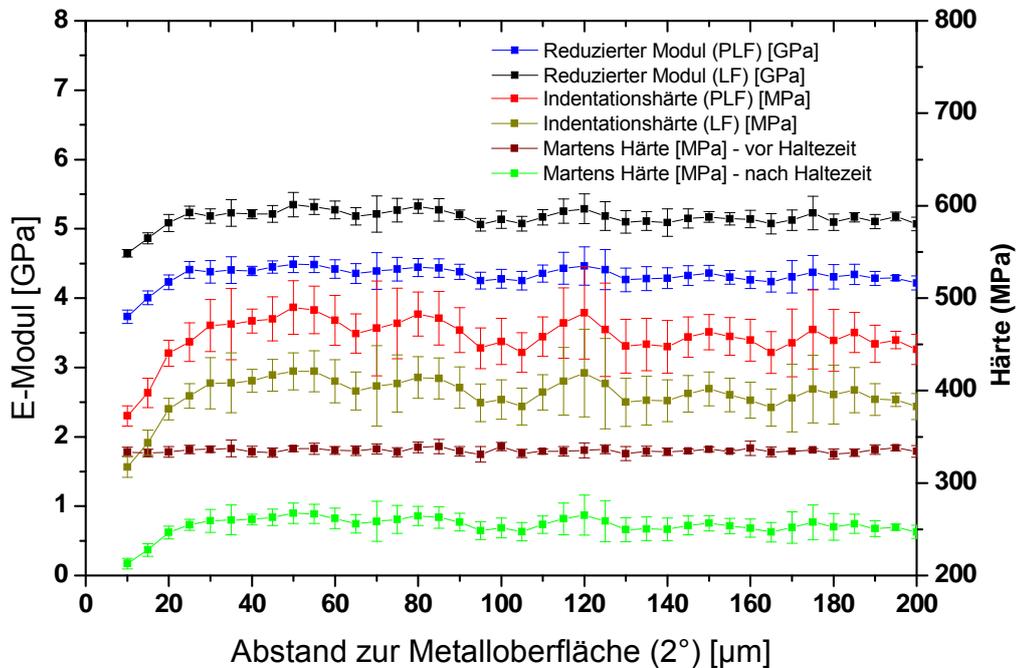


**Abb. 177:** Höhenscan des Indenters auf einer Probe des DGEBA:DETA (100:14) nahe des Interfaces. oben: Reihenfolge der Indentationen; unten: verbleibende Indents nach Versuchsreihe.

Die Auswertung des reduzierten Moduls und der Härte erfolgt gemäß Oliver & Pharr mit einem power-law-fit und einem linear-fit.

In einer ersten Versuchseinstellung mit einer Eindringtiefe von 500 nm und einem Positionsabstand von 10 µm konnten keine Gradienten festgestellt werden. Erst eine erneute Versuchsdurchführung mit einer reduzierten maximalen Eindringtiefe von 200 nm und gleichzeitig verringertem lateralen Abstand der Indents von 5 µm zeigt

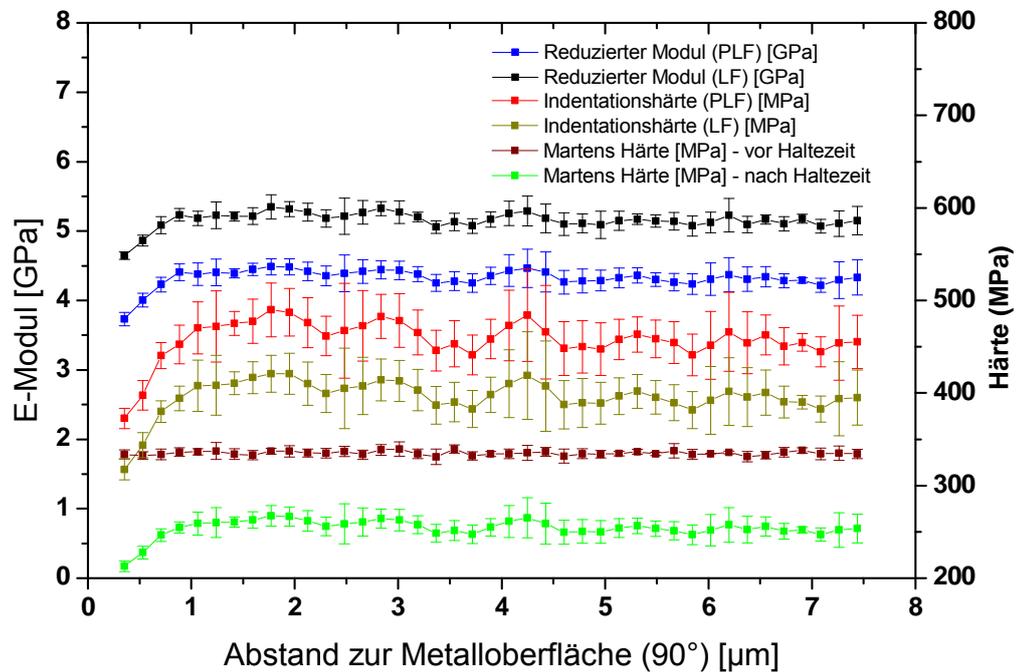
deutliche Gradienten der mechanischen Kenngrößen im Randbereich von ca. 20 bis 30  $\mu\text{m}$  Entfernung von der Metalloberfläche (siehe Abb. 178).



**Abb. 178:** Gradienten mechanischer Eigenschaften einer DGEBA:DETA-100:14-Probe als Funktion des Abstandes des Messpunktes zum metallischen Interface (Kupfer-PVD) auf der unter einem Winkel von  $2^\circ$  mikrotomierten Fläche.

Man darf nicht vergessen, dass die zur Indentation genutzte Fläche durch einen Flachwinkelschnitt von  $2^\circ$  zum metallischen Interface mit dem Mikrotom entstanden ist (siehe Abb. 53). Demzufolge müssen die Abstände der Messpunkte noch auf eine senkrecht zum Metall stehende Linie umgerechnet werden. Ein Abstand von  $10 \mu\text{m}$  auf dem  $2^\circ$ -Schnitt entspricht einem  $350 \text{ nm}$  großen Abstand im rechten Winkel zur Metalloberfläche.

Durch entsprechende Umrechnung ergeben sich die in Abb. 179 dargestellten Verhältnisse.



**Abb. 179:** Gradienten mechanischer Eigenschaften einer DGEBA:DETA-100:14-Probe als Funktion des wahren Abstandes, d. h. senkrecht zur Metalloberfläche.

Sowohl reduzierter Modul, als auch Indentationshärte zeigen eine deutliche Reduktion in unmittelbarer Nähe zum Metallsubstrat ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Dies gilt unabhängig von der Art der Fitmethode, welche auf die Entlastungskurve angewandt wird.

Die Werte der Martens-Härte sind sowohl vor der Haltezeit und zum Ende der Haltezeit dargestellt. Die Martenshärte ist im Gegensatz zu den anderen Werten nicht abhängig von der Steigung des Beginns der Entlastungskurve. Hier stellt man fest, dass die Werte vor der Haltezeit keinen Gradienten in Abhängigkeit des Abstandes vom Metall aufweisen, die Werte nach der Haltezeit hingegen schon. Sollte dies kein Artefakt sein, so wäre als mögliche Erklärung hierfür denkbar, dass der ratenabhängige Anteil in  $P_{\text{max}}$  die Martenshärte vor der Haltezeit und der währenddessen stattfindenden Relaxation so stark dominiert, dass der eigentlich vorhandene Gradient darunter verborgen bleibt.

### **Interpretation und Bewertung**

Das Ergebnis erweist sich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der DSC-Messungen am DGEBA:DETA als sehr wertvoll. Zum einen bestätigt es das Vorhandensein einer Interphase im untersuchten System bei einem Mischungsverhältnis von 100:14 in der gleichen Größenordnung wie der von Meiser gefundene Randschicht von ca. 1  $\mu\text{m}$ . Zum anderen bietet das Ergebnis auch eine plausible Erklärung, weshalb die Interphase bei der DSC-Messung im Verborgenen blieb. Würde man in einem Gedankenspiel aus dem Messergebnis der Nanoindentation eine rein hypothetische DSC-Probe gemäß der in Abschn. 4.3.2.2 verwendeten Art mit 100  $\mu\text{m}$  Stärke konstruieren, so würde sich das Integral des reduzierten Moduls dieser Funktion von einer Probe ohne Interphase in weniger als 3 % unterscheiden und es ist anzunehmen, dass der Unterschied der Glasübergangstemperaturen, welche ebenso integral erfasst werden, in der gleichen Größenordnung liegen würde. Die sichere Detektion eines solch geringen Unterschieds mit der DSC ist ein schwieriges Unterfangen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Darstellung und Diskussion der erzielten Ergebnisse

Primärziel dieser Arbeit war die Bereitstellung eines Klebstoffsystems, welches während der Vernetzung in Kontakt mit einem metallischen Fügepartner eine mechanische Randschicht ausbildet. Diese Randschicht und der damit verbundene Maßstabeffekt sollten messtechnisch an geeigneten Modellklebungen nachweisbar sein.

Zu diesem Zweck wurden geeignete Probenformen, Probenpräparationen und Versuchsaufbauten, insbesondere für Scherversuche, entwickelt.

Das verwendete Polyurethansystem im Mischungsverhältnis der Alkohole von  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  als Klebstoff auf anodisierten Aluminiumkörpern erwies sich als ideale Kombination, da der entstehende Randschichteffekt hier sehr ausgeprägt ist und dessen Einfluss auf das makroskopische Verhalten der Klebung auch dementsprechend groß ist. Dies wurde bei Scherversuchen in Form eines Maßstabeffektes erkennbar, wobei dünnere Klebungen mit Schichtstärken unterhalb  $500\ \mu\text{m}$  mit abnehmender Schichtdicke deutlich nachgiebiger sind als dickere Klebungen.

Dieser Fall einer mechanisch nachgiebigeren Interphase wurde, soweit bekannt, mit diesen Experimenten erstmals verifiziert.

Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere der mechanische Modul, von Bulkproben und Modellklebungen wurden auf Zug- bzw. Schermaschinen gemessen, welche eigens für diesen Zweck konstruiert oder den Anforderungen angepasst wurden.

Die entworfenen Zugmaschinen bieten verschiedene Messmodi:

- diskontinuierliche Zugversuche „Treppenversuche“, mit einstellbarer Stufenhöhe, bzw. -dehnung und Haltezeit.
- kontinuierliche Zugversuche
- Reisstests

Für alle Messmodi kann die Dehnrates über 4 Größenordnungen zwischen  $\dot{\lambda}_1 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (GALLUS), bzw.  $\dot{\lambda}_1 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (SCORPION) und  $\dot{\lambda}_1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  stufenlos eingestellt werden. Die Dehnungen der Hauptachsen werden während der Versuche mit einer digitalen Bildanalyse direkt oder indirekt erfasst und die Daten auf Festplatte aufgezeichnet.

Die Schermaschine RS5 von GIESA wurde um ein selbst entwickeltes Kit bestehend aus Sensoren, Adaptern und Software erweitert und ist damit in der Lage, die speziell entworfenen Scherproben mit den relativ großen Klebflächen von  $2000 \text{ mm}^2$  mit Scherraten zwischen  $\dot{\gamma}_{eff} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $\dot{\gamma}_{eff} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  zu messen.

Alle konstruierten Messgeräte erwiesen sich hierbei stets als ausreichend genau, praktikabel und anwenderfreundlich.

An die mit Hilfe der Messgeräte erhaltenen Messdaten wurde ein im Rahmen einer erweiterten Kontinuumstheorie erstelltes, finites, viskoelastisches Materialmodell angepasst, welches um einen skalarwertigen Strukturparameter erweitert wurde [16,18,96]. Dieser Strukturparameter ermöglicht die Interpolation zwischen Randschicht und Bulk im Sinne einer Mischungsregel, wodurch es möglich ist, das makroskopische Verhalten einer realen Klebung mit einer abberanten Randschicht abzubilden.

Dieses neue Materialmodell ist in der Lage, sowohl eine steifere, als auch nachgiebigere Randschicht in Relation zum Bulk zu berücksichtigen und stellt somit einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der konventionellen Modellierung von Klebungen dar, welche ein homogen isotropes Kontinuum über die gesamte Klebschichtdicke unterstellen [96].

Das Modell konnte mit den Messdaten erfolgreich getestet werden, indem die Modellparameter identifiziert und wieder in die Simulation eingetragen wurden. Simulation und reale Messergebnisse stimmten gut überein, selbst dann, wenn die in der Simulation (Zugversuch) verwendeten Materialparameter mit einem anderen Versuch (Scherversuch) ermittelt wurden [96].

Flankierend wurden mit den Methoden der DSC und der Nanoindentation Messungen an speziell dafür entworfenen Probenformen durchgeführt, um gezielt Systeme erneut zu begutachten, welche in der Literatur mit der Bildung von Randschichten in Verbindung gebracht werden.

Dies betrifft zum einen die häufig rezitierten Arbeiten von A. Roche et al. [7,23,28...31], welche in Systemen von Epoxiden (DGEBA:DETA und DGEBA:IPDA) auf Metallen teils auffallend große Randschichten von rund 300  $\mu\text{m}$  diskutieren. Die neuen Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die in den Arbeiten von Roche et al. beschriebenen Interphasen als Artefakte einer Probenpräparation ohne den Ausschluss von Wasser entstanden, welches die Ergebnisse durch parasitäre Reaktionen korrumpiert hat.

Zum anderen konnten die Ergebnisse von Meiser et al. [39,43] und Wehlack et al. [14,17,34,97], die im Epoxid DGEBA:DETA auf Aluminium (PVD) eine etwa 1  $\mu\text{m}$  breite strukturelle Interphase ergeben, durch Nanoindentation an Flachwinkelschnitten von Modellklebungen bestätigt werden. Diese nun abermals mit verschiedensten Methoden (IR-Spektroskopie, DSC und NI) nachgewiesene Interphase tritt auch unter trockenen

Präparationsbedingungen auf und ist deshalb auf die direkte Interaktion des verwendeten Epoxids mit dem Metall zurückzuführen.

### 5.2 Ausblick

Alle Experimente dieser Arbeit wurden bei konstanter Raumtemperatur durchgeführt. Um auf Seiten der Modellierung in einem nächsten Schritt die thermomechanische Koppelung implementieren zu können, soll mit Zug- und Scherversuchen der Einfluss der Temperatur auf das mechanische Verhalten von Bulk und Klebung untersucht werden. Um bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  vergleichende Messungen durchführen zu können, müssen die Messgeräte und ggf. auch die Probenformen entsprechend ergänzt und angepasst werden. Bei den Untersuchungen solle dann spezielles Augenmerk auf die Temperaturbereich des Glasübergangs gelegt werden, um das thermomechanische Verhalten des Materials im Bulk und in der Interphase zu charakterisieren.

Bei der Untersuchung des Bulkmaterials sollen auch Biaxialversuche neu hinzukommen, um den Einfluss mehrachsiger Spannungszustände zu ermitteln.

Das bei den Scherversuchen verwendete Ensemble aus Polyurethan auf anodisiertem Aluminium zeigte unter trockenen Präparationsbedingungen einen beachtlichen Randschichteffekt. Wasser kann demnach als Ursache zwar ausgeschlossen werden, der zu Grunde liegende Mechanismus bleibt aber bis dato ungeklärt. Ein Erklärungsversuch des Autors liegt in der nanoporösen Schicht des anodisierten Aluminiums, welche, ähnlich einer chromatographischen Trennung, ein Gemisch nach unterschiedlichen Molekülgrößen aufteilen könnte. Während der Topfzeit des Präparationsansatzes wäre dies denkbar, wobei anzunehmen wäre, dass zu diesem Zeitpunkt noch monomer vorliegender Härter wegen seiner geringeren Molekülgröße bevorzugt in die Poren der Oxidoberfläche vordringt. Die Randschicht verarmt somit an Härter und wird unterstöchiometrisch, wodurch die

nachgiebigere Interphase erklärbar wäre. Die Klärung dieses Phänomens bleibt zukünftigen Arbeiten überlassen. Als mögliche Methode käme hier die bereits von Meiser [43] erfolgreich eingesetzte  $\mu$ -ATR in Frage. Querschnittsproben müssten erstellt werden, wobei die erwähnten Schwierigkeiten der Kryomikrotomie zu überwinden wären, sollte die Untersuchung an Polyurethanproben der Mischung  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 80:20$  vorgenommen werden. Gänzlich umschiffen werden könnte das Problem mit einer Mischung  $\text{OH}_{\text{Triol}}[\%]:\text{OH}_{\text{Diol}}[\%] = 100:0$ , da sich das vernetzte Polymer in diesem Fall bei Raumtemperatur deutlich im Glas befände und normal, d. h. ohne Kryotechnik, mikrotomiert werden könnte.

Des Weiteren sind Untersuchungen anderer Klebstoff-Substratkombinationen interessant, um etwas über die Vielzahl der möglichen Ursachen für die Bildung von Interphasen zu lernen. Hier sollten in einem nächsten Schritt andere Mischungsverhältnisse des verwendeten Polyurethans, und später auch andere, kommerziell eingesetzte Klebstoffe auf anwendungstechnisch relevanten Substraten, wie Edelstahl oder Glas untersucht werden.

## Vom Autor betreute Arbeiten

Folgende Arbeiten entstanden am Lehrstuhl für Adhäsion und Interphasen der Universität des Saarlandes und wurden vom Autor in der Zeit von 2004 bis 2008 betreut. Die Ergebnisse dieser Arbeiten flossen zum Teil in die vorliegende Dissertation ein bzw. bildeten in Form von wichtigen Vorversuchen die Grundlage für diese und weitere Versuchsreihen. Der Autor möchte sich an dieser Stelle für die gute und meist fruchtbare Zusammenarbeit bedanken. Die Aufzählung erfolgt in chronologischer Reihenfolge.

VIEL S., *Mechanische Untersuchungen an PU-Al Klebungen*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, **2005**.

AMBROISE C., *Scher- und Zugversuche an Polyurethan und kontinuumsmechanische Modelle*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2006**.

MICHEL C., *Alterung dünner Polymerschichten auf metallischen Substraten (Al, Cu, Au) – Methodenentwicklung*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2007**.

SZWEDEK O., *Untersuchung von EP-Interphasen mit Atomic Force Microscopy und Nano-Indentation*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2007**.

GERARDIN B., *Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von PU mit dem Zugversuch I*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2007**.

ULLRICH M.C.G., *Mechanische Charakterisierung eines Polyurethan-Klebstoffes zur Untersuchung von Größen- und Umgebungseinflüssen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.

GERARDIN B., *Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von PU mit dem Zugversuch II*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.

BEZERRA R. M., *Nanoindentation of Vitreous and Viscoelastic Polymers*, Master Thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.

## Literaturverzeichnis

- [1] GRELLMANN W., SEIDLER S., *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München, **2005**, ISBN 3-446-22086-0.
- [2] BOCKENHEIMER C., VALESKE B., POSSART W., *Network structure in epoxy aluminium bonds after mechanical treatment*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2002**, 22 (5), p. 349-356.
- [3] SANCTUARY R., BACTAVATCHALOU R., MÜLLER U., POSSART W., ALNOT P., KRÜGER J. K., *Acoustic profilometry within polymers as performed by brillouin microscopy*, Journal of Physics D: Applied Physics, **2003**, 36, p. 2738-2742.
- [4] KRÜGER J. K., POSSART W., BACTAVATCHALOU R., MÜLLER U., BRITZ T., SANCTUARY R., ALNOT P., *Gradient of the mechanical modulus in glass-epoxy-metal joints as measured by Brillouin microscopy*, Journal of Adhesion, **2004**, 80, p. 585-599.
- [5] DIECKHOFF S., BROCKMANN W., FAUPEL F., POSSART W. & KRÜGER J. K. *Adhäsions- und Alterungsmechanismen in Polymer-Metall-Übergängen*. Abschlußbericht. Hannover, TIB, **2004**. BMBF-Projekt 03D0074,
- [6] WEHLACK C., POSSART W., *Chemical Structure Formation and Morphology in Ultrathin Polyurethane Films on Metals*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [7] AUFRAY M., ROCHE A. A., *Properties of the Interphase Epoxy-Amine/Metal: Influences from the Nature of Amine and the Metal*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [8] MUNZ M., CHUNG J., KALINKA G., *Mapping Epoxy Interphases*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [9] KRÜGER J. K., MÜLLER U., BACTAVATCHALOU R., LIEBSCHNER D., SANDER M., POSSART W., WEHLACK C., BALLER J., ROUXEL D., *Mechanical Interphases in Epoxies as seen by Nondestructive High-Performance Brillouin Microscopy*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [10] DIEBELS S., STEEB H., POSSART W., *Effects of the Interphase on the Mechanical Behavior of Thin Adhesive Films - a Modeling Approach*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim

- 
- [11] KANZOW J., FAUPEL F., EGGER W., SPERR P., KÖGEL G., WEHLACK C., MEISER A., POSSART W., *Depth-Resolved Analysis of the Aging Behavior of Epoxy Thin Films by Positron Spectroscopy*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [12] MÜLLER U., LIEBSCHNER D., SANDER M., BACTAVATCHALOU R., SANCTUARY R., POSSART W., KRÜGER J. K., *Astonishingly long ranged mechanical interphases at polymer/solid boundaries*, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2005**, *40*, p. 100ff.
- [13] BATAL J., POSSART W., MÜLLER U., KRÜGER J. K., JOHLITZ M. and DIEBELS S., *Mechanical approach to the influence of the interphase on size effects of adhesive layers*, *Proceedings, World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP)*, **2006**, p. 408-416.
- [14] POSSART W., KRÜGER J. K., WEHLACK C., MÜLLER U., PETERSEN C., BACTAVATCHALOU R., MEISER A., *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces*, *Comptes Rendus Chimie*, **2006**, *9*, p. 60-79.
- [15] POSSART W., MEISER A. and WEHLACK C., *Influence of the Metal Substrate on the Ageing of Epoxy Adhesive Joints*, *Proceedings, World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP)*, **2006**, p. 33-41.
- [16] DIEBELS S., JOHLITZ M., STEEB H., POSSART W., BATAL J., *A continuum-based model capturing size-effects in polymer bonds*, *Journal of Physics: Conference Series*, **2007**, *62*, p. 33-42.
- [17] WEHLACK C., POSSART W., KRÜGER J. K., MÜLLER U., *Epoxy and Polyurethane Networks in Thin Films On Metals - Formation, Structure, Properties*, *Soft Materials*, **2007**, *5* (2), p. 87-134.
- [18] JOHLITZ M., DIEBELS S., BATAL J., STEEB H., POSSART W., *Size effects in polyurethane bonds: Experiments, modelling and parameter identification*, *Journal of Materials Science*, **2008**, *43*, p. 4768-4779.
- [19] ROCHE A. A., GUILLEMENET J., *Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates*, *Thin Solid Films*, **1999**, *342* (1-2), p. 52-60.
- [20] BOUCHET J., ROCHE A. A., HAMELIN P., *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*, *Thin Solid Films*, **1999** (355-356), p. 270-276.
- [21] BOUCHET J., ROCHE A. A., JACQUELIN E., *Determination of residual stresses in coated metallic substrates*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **2001**, *15* (3), p. 321-343.

- [22] BENTADJINE S., PETIAUD R., ROCHE A. A., MASSARDIER V., *Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates*, Polymer, **2001**, 42 (14), p. 6271-6282.
- [23] BENTADJINE S., ROCHE A. A., BOUCHET J., *Epoxy - diamine adhesives on metals: The interphase formation and characterization*, Mittal K. L. (Ed.), *Adhesion Aspects of Thin Films, Volume 1*, **2001**, VSP BV, Utrecht
- [24] BOUCHET J., ROCHE A. A., JACQUELIN E., SCHERER G. W., *Practical adhesion of organic coatings to metals: The role of the interphase and its residual stresses*, Mittal K. L. (Ed.), *Adhesion Aspects of Thin Films*, **2001**, VSP BV, Utrecht
- [25] BOUCHET J., ROCHE A. A., *The formation of epoxy/metal interphases: Mechanisms and their role in practical adhesion*, The Journal of Adhesion, **2002**, 78, p. 799-830.
- [26] BOUCHET J., ROCHE A. A., HAMELIN P., *Internal stresses, young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*, Thin Solid Films, **2002**, 355, p. 270-276.
- [27] BOUCHET J., ROCHE A. A., JACQUELIN E., *How do residual stresses and interphase mechanical properties affect practical adhesion of epoxy diamine/metallic substrate systems?*, Journal of Adhesion Science and Technology, **2002**, 16, p. 1603-1623.
- [28] ROCHE A. A., BOUCHET J., BENTADJINE S., *Formation of epoxy-diamine/metal interphases*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2002**, 22, p. 431-441.
- [29] AUFRAY M., ROCHE A. A., *Residual stresses and practical adhesion: Effect of organo-metallic complex formation and crystallization*, Journal of Adhesion Science and Technology, **2006**, 20 (16), p. 1889-1903.
- [30] AUFRAY M., ROCHE A. A., *Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2007**, 27, p. 387-393.
- [31] AUFRAY M., ROCHE A. A., *Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxyamine/metals interphases*, Applied Surface Science, **2008**, 254 (7), p. 1936-1941.
- [32] WEHLACK C., MEISER A. and POSSART W., *Chemical processes in ultra-thin epoxy films on metals during ageing*, Proceedings, European Adhesion Conference (EURADH), **2004**, p. 188-193.
- [33] MEISER A., WEHLACK C., POSSART W., *Chemical Processes During Ageing in Ultra-thin Epoxy Films on Metals*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim

- [34] WEHLACK C., POSSART W., *Characterization of the epoxy-metal interphase: FTIR-ERAS and spectra calculation for ultra-thin films*, Macromolecular Symposium, **2010**, 205 (1), p. 251-261.
- [35] FATA D., BOCKENHEIMER C., POSSART W., *Epoxies on Stainless Steel - Curing and Aging*, W.Possart (Ed.), *Adhesion - Current Research and Applications*, **2005**, WILEY-VCH, Weinheim
- [36] SANCTUARY R., BALLER J., KRÜGER J. K., SCHAEFER D., BACTAVATCHALOU R., WETZEL B., POSSART W., ALNOT P., *Complex specific heat capacity of two nanocomposite systems*, *Thermochimica Acta*, **2006**, 445, p. 111-115.
- [37] FATA D., *Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung*, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2005**.
- [38] ROCHE A. A., DOLE P., BOUZZIRI M., *Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull off and three point flexure tests*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **1994**, 8 (6), p. 587-609.
- [39] MEISER A., KÜBEL C., SCHÄFER H., POSSART W., *Electron microscopic studies on the diffusion of metal ions in epoxy-metal interphases*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **2010**, 30 (3), p. 170-177.
- [40] KARST A. J., *Metalleinfluss auf die Monomere und auf die Vernetzung des DGEBA-DETA-Systems*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2007**.
- [41] MEISER A., KARST A. J., WILLSTRAND K. and POSSART W., *Curing and chemical ageing in epoxies: a local study of the interphase to metals*, 8th European Adhesion Conference EURADH 2008 and 10th International Conference on the Science & Technology of Adhesion and Adhesives ADHESION '08, **2008**, p. 341-342.
- [42] AUFRAY M., *Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, **2005**.
- [43] MEISER A., *Vernetzung und Alterung eines Epoxidklebstoffs im Kontakt mit Atmosphären und Metallen*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2009**.
- [44] KLAPP O. and SCHLIMMER M., *Ermittlung von Kennfunktionen für Klebstoffe unter mehrachsiger Beanspruchung*, Tagungsband, Symposium Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Kaiserslautern, **1997**, p. 827-832.
- [45] SCHLIMMER M. and MÜNCH M., *Zyklische Schubspannung- Gleitung- Beanspruchung von Klebverbindungen zur Schädigungsidentifikation und*

- Lebensdauerabschätzung.*, Forschungsbericht, Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel, **2000**.
- [46] SCHLIMMER M., *Einfluss fertigungsbedingter Imperfektionen auf die mechanischen Verbindungseigenschaften von 1k-PUR-Klebungen im Nutzfahrzeugbau.*, Forschungsbericht, Institut für Werkstofftechnik, Universität Kassel, **2002**.
- [47] SCHLIMMER M., *Grundlagen zur Berechnung des mechanischen Verhaltens von strukturellen Klebverbindungen des Fahrzeugbaus.*, Tagungsband, Paderborner Symposium Fügetechnik, **2003**.
- [48] SCHLIMMER M., *Berechnung und Auslegung von Klebverbindungen*, Adhäsion, Kleben & Dichten, **2004**, 5.
- [49] SCHLIMMER M., *Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile im Fahrzeugbau bei schwingender Beanspruchung.*, Kolloquium, Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, **2004**, p. 85-87.
- [50] SCHLIMMER M. and BORNEMANN J., *Berechnung und Dimensionierung von Klebverbindungen mit der Methode der Finiten Elemente und experimentelle Überprüfung der Ergebnisse.*, Forschungsbericht, Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel, **2004**.
- [51] SCHLIMMER M., HENNEMANN O. D., HAHN O., *Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile für den Fahrzeugbau.*, AiF aktuell, **2004**, 76, p. 63-67.
- [52] MAHNKEN R., SCHLIMMER M., *Numerical aspects for simulation of strength difference in elasto-plasticity for adhesive materials*, International Journal for Numerical Methods in Engineering, **2005**, 63 (10), p. 1461-1477.
- [53] SCHLIMMER M., HAHN O. and HENNEMANN O. D., *Methodenentwicklung zur Berechnung und Auslegung geklebter Stahlbauteile im Fahrzeugbau bei schwingender Beanspruchung.*, Kolloquium, Gemeinsame Forschung in der Klebtechnik, **2006**.
- [54] TOBOLSKY A. V., *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*, Berliner Union, Stuttgart, **1967**.
- [55] FERRY J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, **1980**, ISBN 0-471-04894-1.
- [56] KECK J., *Zur Beschreibung finiter Deformation von Polymeren, Experimente, Modellbildung, Parameteridentifikation und Finite-Elemente-Formulierung*, Dissertation, Institut für Mechanik (Bauwesen), Lehrstuhl I, Universität Stuttgart, **1998**.

- [57] MIEHE C., KECK J., *Superimposed finite elastic-viscoelastic-plastoelastic stress response with damage in filled rubbery polymers. Experiments, modelling and algorithmic implementation.*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **2000**, 48 (323), p. 365ff.
- [58] REESE S., GOVINDJEE S., *Theoretical and numerical aspects in the thermo-viscoelastic material behaviour of rubber-like polymers*, Mechanics of Time-Dependent Materials, **1998**, 1, p. 357-396.
- [59] REESE S., GOVINDJEE S., *A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects*, International Journal of Solids and Structures, **1998**, 35, p. 3455-3482.
- [60] REESE S., WRIGGERS P., *A material model for rubber-like polymers exhibiting plastic deformation, computational aspects and a comparison with experimental results.*, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, **1997**, 148, p. 279-298.
- [61] REESE S., WRIGGERS P., *Modelling of the thermomechanical material behaviour of rubber-like polymers - micromechanical motivation and numerical simulation.*, Dorfmann A. and Muhr A. (Eds.), *Constitutive Models for Rubber*, **1999**, Balkema, Rotterdam
- [62] LION A., *A constitutive model for carbon black filled rubber, experimental results and mathematical representation*, Continuum Mechanics and Thermodynamics, **1996**, 8, p. 153-169.
- [63] LION A., *On the large deformation behaviour of reinforced rubber at different temperatures*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **1997**, 45, p. 1805-1834.
- [64] LION A., *A physically based method to represent the thermomechanical behaviour of elastomers*, Acta Mechanica, **1997**, 123, p. 1-25.
- [65] LION A. *Thermomechanik von Elastomeren*.**2000**. 1/2000, Berichte des Instituts für Mechanik der Universität Kassel.
- [66] LION A., *Phenomenological modelling of the material behaviour of carbon black filled rubber in continuum mechanics*, Kautschuk Gummi Kunststoffe, **2004**, 57, p. 184-190.
- [67] SEDLAN K., *Viskoelastisches Materialverhalten von Elastomerwerkstoffen, Experimentelle Untersuchung und Modellbildung.*, Dissertation, Institut für Mechanik, Universität Gesamthochschule Kassel, **2001**.
- [68] SCHEDAY G., *Theorie und Numerik der Parameteridentifikation von Materialmodellen der finiten Elastizität und Inelastizität auf der Grundlage optischer Feldmessmethoden.*, Dissertation, Institut für Mechanik, Lehrstuhl I, Universität Stuttgart, **2003**.

- [69] RECHENBERG I., *Evolutionsstrategie: Optimierung technischer Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolution*, Frommann-Holzboog, Stuttgart, **1973**.
- [70] SCHWEFEL H. P., *Evolution and Optimum Seeking*, John Wiley & Sons, New York, **1995**, ISBN 0-471-57148-2.
- [71] LULEI F., *Mikromechanisch motivierte Modelle zur Beschreibung finiter Deformationen gummiartiger Polymere: physikalische Modellbildung und numerische Simulation*, Dissertation, Instituts für Mechanik (Bauwesen) Lehrstuhl I, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2002**.
- [72] BOYCE M. R., ARRUDA E. M., *Constitutive models for rubber elasticity: A review*, Rubber Chemistry and Technology, **2000**, 73, p. 504-523.
- [73] MARCKMANN G., VERRON E., *Comparison of hyperelastic models for rubber-like materials*, Rubber Chemistry and Technology, **2006**, 79, p. 835-858.
- [74] TRELOAR L. R. G., *The elasticity of a network of long-chain molecules - I.*, Transactions of the Faraday Society, **1943**, 39, p. 36-41.
- [75] TRELOAR L. R. G., *The elasticity of a network of long-chain molecules - II.*, Transactions of the Faraday Society, **1943**, 39, p. 241-246.
- [76] TRELOAR L. R. G., *The elasticity of a network of long-chain molecules - III.*, Transactions of the Faraday Society, **1946**, 42, p. 83-94.
- [77] TRELOAR L. R. G., *The mechanics of rubber elasticity.*, Proceedings of the Royal Society London A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences, **1954**, 351, p. 301-330.
- [78] HABENICHT G., *Kleben Grundlagen, Technologie, Anwendung*, 3, Springer-Verlag, Berlin, **1997**, ISBN 3-540-62445-7.
- [79] HABENICHT G., *Prüfung und Qualitätssicherung von Klebstoffen und Klebungen*, *Kleben*, **2006**, Springer Verlag, Berlin
- [80] SU C., WEI Y. J., ANAND L., *An elastic-plastic interface constitutive model: application to adhesive joints*, International Journal of Plasticity, **2004**, 20, p. 2063-2081.
- [81] MUNZ M., *Evidence for a three-zone interphase with complex elastic-plastic behaviour: Nanoindentation study of an epoxy/thermoplastic composite*, Journal of Physics D: Applied Physics, **2006**, 39, p. 4044-4058.
- [82] PAPANICOLAOU G. C., THEOCARIS P. S., SPATHIS G. D., *Adhesion efficiency between phases in fibre-reinforced polymers by means of the concept of boundary interphase*, Progress in Colloid and Polymer Science, **1980**, 258, p. 1231-1237.

- [83] PÉREZ-CARILLO L. A., PUCA M., RABELERO M., MEZA K. E., PUIG J. E., MENDIZÁBAL E., LÓPEZ-SERRANO F., LÓPEZ R. G., *Effect of particle size on the mechanical properties of polystyrene and poly butyl acrylate core /shell polymers*, *Polymer*, **2007**, *48*, p. 1212-1218.
- [84] SANADI A. R., SUBRAMANIAN R. V., *The interphasial regions in interlayer fiber composites*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1999**, *12*, p. 377-383.
- [85] VÖRÖS G., PUKÁNSZKY B., *Modeling the effect of a soft interlayer on the stress distribution around fibers: Longitudinal and transverse loading.*, *Macromolecular materials and Engineering*, **2002**, *287* (139), p. 148ff.
- [86] WACKER G., BLEDZKI A. K., CHATE A., *Effect of interphase on the transverse youngs modulus of glass/epoxy composites*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **1998**, *29A* (619), p. 629ff.
- [87] BHATTACHARYA S. N., GUPTA R. K., KAMAL M. R., *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*, Carl Hanser Verlag, München, **2010**, ISBN 978-1-56990-374-2.
- [88] KOO J., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications*, McGraw Hill, New York, **2006**, ISBN 0-07-145821-2.
- [89] GUPTA R. K., KENNEL E., KIM K.-J., *Polymer Nanocomposites Handbook*, CRC Press, Boca Raton, **2009**, ISBN 978-0-8493-9777-6.
- [90] GOODMAN M. A., COWIN S. C., *A continuum theory for granular materials*, *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **1972**, *44* (4), p. 249-266.
- [91] CAPRIZ G., *Continua with Microstructures*, *Tracts in Natural Philosophy*, **1980**, *35*.
- [92] SVENDSON B., HUTTER K., LALLOUI L., *Constitutive models for granular materials including quasi-static frictional behaviour: Towards a thermodynamic theory of plasticity*, *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, **1999**, *11* (4), p. 263-275.
- [93] COSSERAT E., COSSERAT F., *Théorie des corps déformables*, A. Hermann et Fils, Paris, **1909**, ISBN 2-87647-301-1.
- [94] ERINGEN A. C., *Microcontinuum Field Theories I*, Springer Verlag, New York, **1999**, ISBN 978-0-387-98620-3.
- [95] STEEB H., DIEBELS S., *Modeling thin films applying an extended continuum theory based on a scalar-valued order parameter - Part I: Isothermal case.*, *International Journal of Solids and Structures*, **2004**, *41*, p. 5071-5085.

- [96] JOHLITZ M., *Experimentelle Untersuchungen und Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen*, Shaker Verlag, Aachen, **2009**, ISBN 978-3-8322-7835-9.
- [97] WEHLACK C., *Chemische Struktur und ihre Entstehung in dünnen Epoxid- und Polyurethanschichten auf Metallen*, Dissertation, Universität des Saarlandes, **2008**.
- [98] UHLIG K., *Polyurethan Taschenbuch*, 3, Carl Hanser Verlag, München, **2006**, ISBN 3-446-40307-8.
- [99] AVAR G., *Polyurethane (PUR)*, *Kunststoffe*, **2008**, 10, p. 205-211.
- [100] MEIER-WESTHUES U., *Polyurethanes - Coatings, Adhesives and Sealants*, 1, Vincentz Network, Hannover, **2007**, ISBN 3-87870-334-1.
- [101] DONNER, S. *Kleber macht Autos sicherer*, **2010**:  
<http://www.handelsblatt.com/auto/nachrichten/kleber-macht-autos-sicherer/2822092.html>
- [102] DENKER, H. *Klebstoff macht Autos beim Aufprall sicherer*, **2006**:  
<http://www.handelsblatt.com/unternehmen/strategie/klebstoff-macht-autos-beim-aufprall-sicherer;1138740;0>
- [103] BECKER G., BRAUN D., *Polyurethane*, 3, Carl Hanser Verlag, München, **1993**, ISBN 3-446-16263-1.
- [104] WURTZ C. A., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **2010**, 27, p. 241ff.
- [105] KRÄMER R., *Morphologie von Polyurethan an der Grenzfläche zu Aluminium*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2004**.
- [106] BOCKENHEIMER C., *Präparation und Charakterisierung eines EP-Modellklebstoffes für Untersuchungen mit Leistungsumschall*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **1998**.
- [107] BELL J. P., REFFNER J. A., PETRIE S., *Amine-Cured Epoxy Resins: Adhesion Loss Due to Reaction with Air*, *Journal of Applied Polymer Science*, **1977**, 21 (4), p. 1095-1102.
- [108] CROLL S. G., *Atmospheric gases and the hardening of an amine-cured epoxy coating*, *Journal of Coatings Technology*, **1980**, 52 (664), p. 65-69.
- [109] GRAHAM J. C., GLOSKEY D. A., FISHER T. G., GARLING R. A., *Effect of Temperature and Relative Humidity on Intercoat Adhesion Failure of Aliphatic Amine Cured Epoxy Coatings*, *Journal of Coatings Technology*, **1988**, 60 (760), p. 35-39.

- [110]BURTON B. L., *Amine-Blushing Problems? No Sweat!*, Proceedings, Epoxy Resin Formulators' Meeting of The Society of the Plastics Industry, **2001**, p. 1-17.
- [111]JULLRICH M. C. G., *Mechanische Charakterisierung eines Polyurethan-Klebstoffes zur Untersuchung von Größen- und Umgebungseinflüssen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.
- [112]SOW A., *Präparation und Charakterisierung eines Polyurethanklebstoffes im Bulk und in dünnen Schichten auf Al, Cu und Au*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2003**.
- [113]SOW A., *Charakterisierung dünner Polyurethanschichten auf Al, Cu und Au*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2004**.
- [114]ISO - International Organization for Standardization. Adhesives -- Determination of shear strength of adhesive bonds between rigid substrates by the block-shear method. ISO 13445:2003 . 2003.
- [115]ISO - International Organization for Standardization. Adhesives -- Determination of tensile lap-shear strength of rigid-to-rigid bonded assemblies. ISO 4587:2003 . 2003.
- [116]ISO - International Organization for Standardization. Adhesives -- Determination of shear behaviour of structural adhesives -- Part 2: Tensile test method using thick adherends. ISO 11003-2:2001 .
- [117]BOCKENHEIMER C., *Epoxid und Aluminium im Klebverbund nach mechanischer Vorbehandlung und nach Alterung*, Shaker Verlag, Aachen, **2005**, ISBN 3-8322-4598-7.
- [118]CRITCHLOW G. W., BREWIS D. M., *Review of surface pretreatments for aluminium alloys*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **1996**, 16 (4), p. 255-275.
- [119]JELINEK T. W., *Oberflächenbehandlung von Aluminium*, 2, Eugen G. Leuze Verlag KG, Bad Saulgau, **1997**, ISBN 3874801152.
- [120]SHEASBY P. G., PINNER R., *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, 6, ASM International, Cleveland, **2001**, ISBN 0-904477-21-5, 0-904477-22-3, 0-904477-23-1.
- [121]CRITCHLOW G. W., YENDALL K. A., BAHRANI D., QUINN A., ANDREWS F., *Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys*, International Journal of Adhesion and Adhesives, **2006**, 26 (6), p. 419-453.
- [122]ALWITT, R.S. *Anodizing*, **2002**: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>

- [123]BATAL J., *Haftkraftmessung an biomimetisch strukturierten Polymeroberflächen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, **2004**.
- [124]GIESA mbH - RS5 "simple shear test", *Produktbeschreibung*, **2008**:  
<http://www.giesa.de/wb/pages/de/produkte/schergeraete/rahmenschergeraete/rs5-simple-shear-test.php>
- [125]TA Instruments. *Thermal Analysis*, Catalog: T2008-ENG, **2008**.
- [126]PETHICA J. B., HUTCHINGS R., OLIVER W. C., *Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm*, Philosophical Magazine A, **1983**, 48 (4), p. 593-606.
- [127]LOUBET J. L., GEORGES J. M., MARCHESINI O., MEILLE G., *Vickers Indentation Curves of magnesium oxide (MgO)*, Journal of Tribology, **1984**, 106, p. 43-48.
- [128]DOERNER M. F., NIX W. D., *A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments*, Journal of Materials Research, **1986**, 1 (4), p. 601-609.
- [129]HERRMANN K., *Härteprüfung an Metallen und Kunststoffen*, expert-Verlag, Renningen, **2007**, ISBN 3816925502.
- [130]FISHER-CRIPPS A. C., *Critical review of analysis and interpretation of nanoindentation test data*, Surface and Coatings Technology, **2006**, 200, p. 4153-4165.
- [131]VANLANDINGHAM M. R., VILLARRUBIA J. S., GUTHRIE W. F., MEYERS G. F., *Nanoindentation of polymers: an overview*, Macromolecular Symposia, **2001**, 167, p. 15-43.
- [132]ODEGARD G. M., *Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nanoindentation*, Experimental Mechanics, **2005**, 45 (2), p. 130-136.
- [133]BEZERRA R. M., *Nanoindentation of Vitreous and Viscoelastic Polymers*, Master Thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2008**.
- [134]SNEDDON I. N., *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*, International Journal of Engineering Science, **1965**, 3, p. 47-57.
- [135]PHARR G. M., OLIVER W. C., BROTZEN F. R., *On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation*, Journal of Materials Research, **1992**, 7 (3), p. 613-617.

- [136]OLIVER W. C., PHARR G. M., *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, **1992**, 7 (6), p. 1564-1583.
- [137]WHITE C. C., VANLANDINGHAM M. R., DRZAL P. L., CHANG N.-K., CHANG S. H., *Viscoelastic Characterization of Polymers Using Instrumented Indentation. II. Dynamic Testing*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **2005**, 43, p. 1812-1824.
- [138]HUANG G., WANG B., LU H., *Measurements of Viscoelastic Functions of Polymers in the Frequency-Domain Using Nanoindentation*, Mechanics of Time-Dependent Materials, **2004**, 8, p. 345-364.
- [139]VAN DER VEGT A. K., *From polymers to plastics*, VSSD, Delft, **2006**, ISBN 90 71301 62 1.
- [140]VIEL S., *Mechanische Untersuchungen an PU-Al Klebungen*, Studienarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, **2005**.
- [141]MOONEY M., *A theory of elastic deformations*, Journal of Applied Physics, **1940**, 11, p. 582ff.
- [142]RIVLIN R. S., *Large Elastic Deformations of Isotropic Materials: Fundamental Concepts*, Philosophical Transactions of the Royal Society A, **1948**, 240, p. 459-490.
- [143]MACOSKO C. W., *Rheology: principles, measurement and applications*, Wiley-VCH, New York, **1994**, ISBN 0-471-18575-2.
- [144]HAUPT P. and LION A., *A generalisation of the Mooney-Rivlin model to finite linear viscoelasticity*, Proceedings, European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR), Hannover, Germany, **2001**, p. 57-64.
- [145]HAUPT P., *Continuum Mechanics and Theory of Materials*, Springer-Verlag, Berlin, **2000**.
- [146]HOLZAPFEL G. A., *Nonlinear Solid Mechanics*, Wiley & Sons, Chichester, **2000**, ISBN 9780471823193.
- [147]KRÖNER E., *Allgemeine Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen*, Archive for Rational Mechanics and Analysis, **1960**, 4, p. 237-334.
- [148]LEE E. H., *Elastic-plastic deformation at finite strains*, Journal of Applied Mechanics, **1969**, 36, p. 1-6.
- [149]GREVE R., *Kontinuumsmechanik - Ein Grundkurs*, Springer Verlag, Berlin, **2003**, ISBN 9783540007609.

- [150]BETTEN J., *Kontinuumsmechanik - Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe*, 2, Springer-Verlag, Berlin, **2001**, ISBN 3-540-42043-6.
- [151]PARISCH H., *Festkörper-Kontinuumsmechanik - Von den Grundgleichungen zur Lösung mit Finiten Elementen*, 1, Teubner Verlag, Stuttgart, **2003**, ISBN 3-519-00434-8.
- [152]COLEMAN B. D., NOLL W., *Foundations of linear visco-elasticity*, Reviews of Modern Physics, **1961**, 33, p. 239-249.
- [153]MOONEY M., *A theory of large elastic deformation*, Journal of Applied Physics, **1940**, 11, p. 582-592.
- [154]HARDERS H., BÄKER M., RÖSLER J., *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 1, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**, ISBN 3-8351-0008-4.
- [155]DIBENEDETTO A. T., *Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers: A Model Based on the Principle of Corresponding States*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **1987**, 25, p. 1949-1969.
- [156]STUTZ H., ILLERS K.-H., MERTES J., *A Generalized Theory for the Glass Transition Temperature of Crosslinked and Uncrosslinked Polymers*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **1990**, 28, p. 1483-1498.
- [157]AUFRAY M., *Caractérisation physico-chimique des interfaces époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon, **2005**.
- [158]BRISCOE B. J., FIORI L., PELILLO E., *Nano-indentation of polymeric surfaces*, Journal of Physics D: Applied Physics, **1998**, 31, p. 2395-2405.

# Anhang

## Kernkomponenten der Zugmaschinen:

### Lineartisch:

Optomechanik - Positionierer - Motorisierte Positionierer

#### Schrittmotor-Lineartische x.act LT

**Zubehör / Ähnliche Produkte**

- x.act Commander ST3
- 3-Kanal Schrittmotorkarte MS0C.PCI
- Montageplatte x.act LT 50 / LT 100

Mit Präzisions-Kugeltwintrieb  
Spindelsteigung 2 mm  
Kreuzrollenführungen  
Optimal für Mikroschrittbetrieb  
Kompakte Ausführung  
Hohe Belastbarkeit  
Absolute Spielfreiheit  
Hohe Führungsgenauigkeit  
Geräuscharmer Lauf  
Hohe Lebensdauer  
Für Dauerbetrieb geeignet  
Einfache Kombination zu XY-Einheiten  
2 Kombination mit Montagewinkel x.act (Abschnitt Zubehör)  
Stellwege von 50 mm, 100 mm, 150 mm oder 200 mm  
2 Endschalter  
Durchgehende Motorachse mit manueller Verstellmöglichkeit  
LEMOSA Steckverbinder für Motor, Endschalter und Encoder

Auflösung\* 1 µm  
Reproduzierbarkeit\* (unidirektional) 1 µm  
Reproduzierbarkeit\* (bidirektional) 3 µm  
Reproduzierbarkeit Endschalter 20 µm  
Belastbarkeit 300 N  
Belastbarkeit - vertikaler Einsatz 100 N  
Maximale Geschwindigkeit\* 40 mm/s  
Geradheit/Ebenheit 15 µm  
Typischer Steigungsfehler 10 µm / 100 mm  
Maximaler Steigungsfehler 20 µm / 100 mm  
Typischer Neige- und Glerwinkel <math>\pm 15 \text{ sec}</math>

\*1) mit LINDS Steuerungen  
Sonderausführungen:  
Bezugspunktschalter mit Reproduzierbarkeit 1 µm  
Ausstattung mit Encoder  
Montageplatten zur horizontalen Montage und Kabel zum Anschluss der Tische siehe Abschnitt Zubehör.  
Steuerungen finden Sie im Abschnitt Steuerungen.

### Kraftsensor:



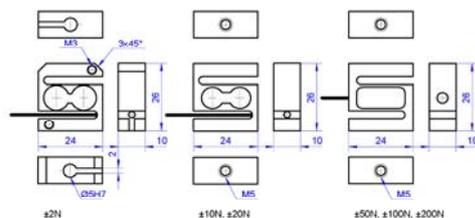
#### Kraftsensor KD24S

Nennkraftbereiche  $\pm 2\text{N}$ ,  $\pm 10\text{N}$ ,  $\pm 20\text{N}$ ,  $\pm 50\text{N}$ ,  $\pm 100\text{N}$ ,  $\pm 200\text{N}$

Der Kraftsensor KD24S ist der kleinste Kraftsensor in S-Form. Er eignet sich hervorragend für Prüfaufgaben in der Qualitätssicherung sowie in der Werkstoffprüfung. Kräfteinleitung und Kraftausleitung sind zentrisch angeordnet. Die Kräfteinleitungsbügel werden bei Belastung parallel verschoben.  
Der Kraftsensor KD24S ist wie der Sensor KD40s als Mehrbereichssensor ausgeführt. Die Genauigkeit von 0,1% wird bereits bei einem Kennwert von 0,5 mV/V erreicht.  
Die Sensoren von 2 bis 20N können mit dem flachen und von 50 bis 100N mit dem doppelten ihres Nennkraftbereichs betrieben werden.  
Es wird empfohlen, den Sensor so zu montieren, das die Kabelseite (im Bild unten) an der unbeweglichen Seite, der Krafteinleitung, befestigt wird.



#### Abmessungen



#### Kraftsensor KD24S

Nennkraftbereiche  $\pm 2\text{N}$  (8N),  $\pm 10\text{N}$  (40N),  $\pm 20\text{N}$  (80N),  $\pm 50\text{N}$  (200N),  $\pm 100\text{N}$  (200N),  $\pm 200\text{N}$  (300N)

#### Technische Daten

Kraftsensor	Zug / Druck	
Bauform	Doppelbiegebalken	
Länge x Breite x Höhe	24 x 26 x 10	mm x mm x mm
Kräfteinleitung	M5	mm
Befestigung	M5	mm
Material	Aluminium	
Genauigkeitsklasse	0,1	

Nennkraft (F <sub>N</sub> )	2	10	20	50	100	200	N
Nennmessweg (ca.)	0,05	0,05	0,05	0,06	0,1	0,3	mm
Gebrauchskraft	8	40	80	100	200	300	
Bruchkraft	20	100	200	500	1000	1000	

Nenntemperaturbereich	+10...+60	°C
Gebrauchstemperaturbereich	-20...+80	°C
Lagertemperaturbereich	-40...+80	°C

Nennkennwert (S <sub>N</sub> )	0,5 ± 0,1% <sup>1)</sup>	mV/V
Nullsignaltoleranz	±10	% F <sub>N</sub>
max. Speisespannung	10	V
Eingangswiderstand	390 ± 40	Ohm
Ausgangswiderstand	350 ± 1,5	Ohm
Isolationswiderstand	> 5 · 10 <sup>9</sup>	Ohm
Anschluss 4 Leiter offen	2	m

Linearitätsfehler	≤ 0,1	% S <sub>N</sub>
Umkehrspanne	≤ 0,1	% S <sub>N</sub>
Temperaturkoeffizient des Nullsignals	≤ ± 0,02	% F <sub>N</sub> /K
Temperaturkoeffizient des Kennwertes	≤ ± 0,01	% S <sub>N</sub> /K
Nullpunktückkehrfehler (30 min)	≤ 0,1	% S <sub>N</sub>
Kriechfehler (30 min)	≤ 0,1	% S <sub>N</sub>

<sup>1)</sup> Der Kennwert kann von 0,5 mV/V abweichen. In diesem Fall wird der exakte Kennwert auf einem Prüfprotokoll ausgewiesen.

#### Anschlussbelegung

+Us	positive Brückenspeisung	rot
-Us	negative Brückenspeisung	schwarz
+Uo	positiver Brückenausgang	grün
-Uo	negativer Brückenausgang	weiß





Wegsensor:

GTX-Serie  
LVDT-Positionssensoren



2

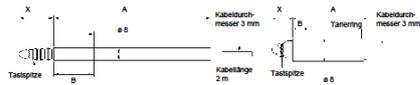


- Sehr kompakter Sensor für industriellen Einsatz
- Meßbereich: ±0,5 mm bis ±5 mm
  - Sehr hohe Wiederholgenauigkeit
  - Genauigkeit besser 0,25 % (z. T. bis 0,1 % als Option)
  - Präzisions-Linear-Kugellager
  - Tastspitze aus Wolfram-Carbid
  - Gehäusedurchmesser 8 mm
  - Absolutmessung
  - Auflösung quasi unendlich



Modelle GTX1000, GTX2500, GTX5000

Modell GTX500Z



Technische Daten	GTX500Z	GTX1000	GTX2500	GTX5000
Typ bezeichnet Typ mit Differentialausgabe	GTX500ZD	GTX1000D	GTX2500D	GTX5000D
Meßbereich [mm]	±0,5	±1,0	±2,5	±5,0
Empfindlichkeit [mV/mm] (100 k $\Omega$ Last)	240	150	150	120
Empfindlichkeit (D-Typ) [mV/mm] (100 k $\Omega$ Last)	80	70	70	50
Strom [mA] (typ.)	14	30	30	12
Strom (D-Typ) [mA] (typ.)	12	21	21	12
Auflösung	Quasi unendlich			
Linearität	±0,25 % v. Bereich (optional 0,1 % bei GTX1000 und GTX2500)			
Wiederholgenauigkeit	±0,15 $\mu$ m			
Erregerspannung	0,5 V <sub>er</sub> bis 7 V <sub>er</sub> bei 2 kHz bis 10 kHz (kalibriert bei 5 V und 5 kHz)			
Temperaturkoeffizient des Nullpunktes	±0,01 % v. Bereich/°C			
Temperaturkoeffizient der Meßspanne	±0,01 % v. Bereich/°C			
Betriebs Temperatur	-40 °C bis +100 °C			
Gewicht (ohne Kabel) [g]	10	14	16	24
Federkraft einbauf [N]	1,19 / 0,98	0,99 / 0,78	1,16 / 0,93	1,47 / 0,78
Maß A [mm], Gehäuselänge	26	53	57	82
Maß B [mm], keine Befestigung in diesem Bereich	5,5	14	18	30
Maß X [mm], elektrischer Nullpunkt	7,25	14	20	22



[102] DENKER, H. Klebstoff macht Autos beim Aufprall sicherer, 2006: <http://www.handelsblatt.com/unternehmen/strategie/klebstoff-macht-autos-beim-aufprall-sicherer;1138740;0>

Verbindungstechnik: Klebstoff macht Autos beim Aufprall sicherer - Management - ... Seite 1 von 2

Verbindungstechnik: Klebstoff macht Autos beim Aufprall sicherer - Management - ... Seite 2 von 2

The screenshot shows the top portion of a Handelsblatt article. The main headline is "Klebstoff macht Autos beim Aufprall sicherer". Below the headline, there is a sub-headline: "Industrieunternehmen setzen bei neuartigen Herstellungsverfahren verstärkt auf Klebstoffe. So werden schon die ersten Teile des nächsten VW-Fahrzeugs 'Tearmoplast' verschweißt, statt mit konventioneller Niet- oder Schraubentechnik zu werden. Die neue Technik bringt auch in anderen Branchen einige Vorteile mit sich." The article text begins with "HAMBURG" and discusses the use of adhesive bonding in car manufacturing, mentioning the VW Golf and the use of thermoplastic adhesive (Tearmoplast) for welding car parts. It highlights the benefits of this technology, such as increased safety and structural integrity.

This screenshot shows the continuation of the article and a sidebar. The main text continues to discuss the advantages of adhesive bonding, such as the elimination of noise and the ability to create stronger joints. The sidebar on the right contains a "DEUTSCHE UNTERNEHMERBÜRO" section with a search filter for "Unternehmensgröße" and "Vertriebsgebiete". Below this, there are several small news snippets and a "Klebstoff" section with a video player. The bottom of the page features a navigation menu with categories like "Home", "Unternehmen", "Management", "Strategie", "Politik", "Technologie", "Auto", "Börse", "Sport", "Lifestyle", "Finance", and "Kontakt".

<http://www.handelsblatt.com/unternehmen/management/strategie/klebstoff-macht-autos-beim-aufprall-sicherer;1138740;0> 08.05.2011

<http://www.handelsblatt.com/unternehmen/management/strategie/klebstoff-macht-autos-beim-aufprall-sicherer;1138740;0> 08.05.2011

[122] ALWITT, R.S. Anodizing, 2002: <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>

Electrochemistry Encyclopedia -- Anodizing Seite 1 von 7

[Return to Encyclopedia Home Page](#) - [Table of Contents](#) - [Author Index](#) - [Subject Index](#) - [Search](#) - [Feedback](#) - [RSS/Atom Feeds](#) - [11555 Home Page](#)

Electrochemistry Encyclopedia

(http://electrochem.cwru.edu/encycl/)

ANODIZING

Robert E. Alwit  
Boundary Technologies, Inc.  
November 22, 2005-06/22, 12:41  
(November, 2002)

An oxide film can be grown on certain metals—aluminum, niobium, tantalum, titanium, tungsten, zirconium—by an electrochemical process called **anodizing**. For each of these metals there are process conditions which promote growth of a film, dense **barrier oxide** of uniform thickness. The thickness of this layer and its properties vary greatly depending on the metal, with only the aluminum and tantalum (and recently niobium) films being of substantial commercial and technological importance as **passive dielectrics**. Aluminum is unique among these metals in that, in addition to this barrier oxide, anodizing aluminum alloys in certain acidic **electrolytes** produces a thick oxide coating containing a high density of microscopic pores. This coating has diverse and important applications including architectural finishes, prevention of **corrosion** of automobile and aerospace structures, and **dielectric passivation**. In fact, it is this porous coating that is most often thought of as the product of anodizing. Since both barrier and porous oxides can be grown on aluminum, we will use that metal for most of the examples in the discussion that follows. The same principles hold for the growth of barrier oxide on other metals.

In an anodizing cell, the aluminum workpiece is made the **anode** by connecting it to the positive terminal of a **dc power supply**. The **cathode** is connected to the negative terminal of the supply. The cathode is a plate or rod of **carbon**, lead, nickel, stainless steel—any **electrochemically inert** (that is, nonreactive) metal in the anodizing bath. When the circuit is closed, **electrons** are withdrawn from the metal at the positive terminal, allowing **an** at the metal surface to react with water to form an oxide layer on the metal. The electrons return to the bath at the cathode where they react with hydrogen ions to make **hydrogen gas**. (See the **Appendix** for the chemical reactions occurring during this process.)

Both **electrolytes** are selected in which the oxide is insoluble, or dissolves at a slower rate than it deposits, and then an adherent oxide layer grows. The bath composition is the primary determinant of whether the film will be barrier or porous. Barrier oxide grows in near **neutral solutions** in which aluminum oxide is hardly soluble, most commonly ammonium borate, phosphate, or tartrate compositions. Porous oxide grows in **acid electrolytes** in which oxide can not only be deposited but also dissolves. The most widely used bath is dilute sulfuric acid, typically about 1 **mol/L** or 10 weight percent **concentration**. Other baths used for particular applications are made with oxalic acid or phosphoric acid.

Barrier oxides

Metals that can be anodized also react readily (**oxidize**) with oxygen in air, so that under ambient conditions the surface is always covered with a thin oxide film. The density of film structure and composition depend on the history of exposure to the ambient atmosphere but, on aluminum, there is always a barrier oxide layer next to the metal that is 2-3 nm thick. The barrier oxide stabilizes the surface against further reactions with its environment and is an excellent **dielectric insulator**. When an aluminum piece covered with this oxide is made the **anode** in an **electrolyte bath** containing, say, a brack **electrolyte**, no significant **current** flows until the **voltage** is raised to between 1 and 2 **V**. This oxide supports an **electric field** (voltage/thickness) of order 1 **V/nm**, a very high field indeed. If this were **electric current** then water would be **oxidized** by **photoanodes** that oxygen evolution is not seen—it does not occur because the oxide blocks **electron** moving in the direction from electrolyte to metal. The voltage across the oxide can be increased, without initiating current flow, until the field in the oxide is large enough to drive aluminum and oxygen

<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>

08.05.2011

Electrochemistry Encyclopedia -- Anodizing

Seite 2 von 7

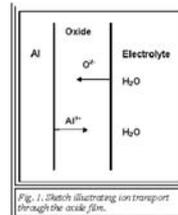


Fig. 1. Schematic illustrating ion transport through the oxide film.

through the oxide. The current through the oxide is an **anodic current** and these ions react to form the oxide layer. The process of high field **oxide** formation is central to anodization. Oxide anions move toward to react with aluminum at the metal/oxide interface to form oxide. Aluminum **anions** move outward from the metal to react with water at the oxide/electrolyte interface to form oxide at that surface. At the **anode**, the current is completed by the **reduction** of hydrogen ions to hydrogen gas. New oxide deposits at both oxide interfaces, as illustrated in Figure 1. (See the **Appendix** for the chemical reactions occurring during this process.) The rate at which the oxide thickens is proportional to the **current density** ( $i/A$ ). The field in the oxide does not change with oxide thickness, and has only a small dependence on current density and temperature. As the oxide thickens the voltage across the oxide increases proportionally, and at room temperature the thickness/voltage ratio is close to 1 **nm/V**. Thickness is very uniform across the surface because everywhere the voltage drop must be the same.

For each bath composition and temperature, there is a maximum voltage that can be supported before breakdown occurs. At breakdown, reactions other than oxide growth occur: **oxygen evolution**, **acid production**, or **sparking** due to electron avalanche through the oxide. The more dilute the **electrolyte concentration**, the higher the breakdown voltage, and the highest voltage that is reached is **proportional** to the **square root** of the electrolyte concentration. At this voltage the barrier oxide is about one **nm** thick, 300 to 500 times thicker than the ambient native oxide.

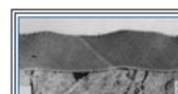


Fig. 2. Cross section of amorphous barrier oxide (From R.C. Parvacek, G.B. Thompson, and G.C. Wood, *Corrosion Science*, Vol. 18, p 855, 1978).

Barrier oxide deposited on clean aluminum at room temperature has an amorphous (non-crystalline) structure, that is, its x-ray diffraction pattern is a diffuse halo. Figure 2 shows a cross section of an amorphous oxide grown at a fixed **current density** of 10 **mA/cm²** in 0.16 M ammonium tartrate at 20°C (68°F) to a **voltage** of 220 **V**. The oxide thickness is 220 **nm**, equivalent to 1.1 **nm/V**. As expected for an amorphous structure, there are no distinguishing structural features. The micrograph in Figure 2 (and also in Figure 3) was obtained using a transmission electron microscope, which can show fine detail at very high magnification.

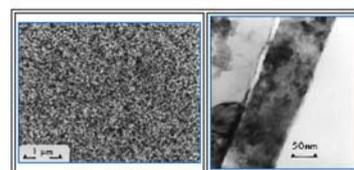


Fig. 3. Plan view (left) and cross section (right) of crystalline barrier oxide. (From Alwit and Tokle, see **References**).

Modifying the initial native oxide in certain ways, for example, by heating in air at high temperature, and then **anodizing** at elevated temperature produces a barrier film that is crystalline. Figure 3 shows plan view and cross section of a crystalline barrier oxide grown to 140 **V**. The fine, microcrystalline structure of the oxide is evident in the plan view crystallites with different orientations create the distinctive texture in the cross section. To get this structure the aluminum was

initially heated at 550°C (1022°F) for 30 seconds. The amorphous oxide that grows during this brief exposure to air at high temperature is only slightly thicker than the usual ambient temperature film, but it probably contains "seeds" of the crystalline oxide that has been identified in films grown over longer time at this temperature. During subsequent anodization at 70°C (158°F), these seeds promote growth of a uniform crystalline phase. To move aluminum and oxygen **an** through the crystalline oxide requires a higher **field** than in amorphous oxide, so a thinner crystalline oxide supports the same **voltage** as a thicker amorphous oxide. The film in Figure 3 is 125 **nm** thick, equivalent to 0.90 **nm/V**. Crystalline

<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-a02-anodizing.htm>

08.05.2011

oxide is advantageous as a **capacitor dielectric**, because a thinner dielectric results in a higher **capacitance**.

**Porous anodic oxides**

Porous aluminum oxides are most commonly grown in dilute sulfuric acid, typically 10 weight percent concentration, but there also are commercial processes using phosphoric acid, chromic acid, oxalic acid, and mixtures of inorganic and organic acids. A feature common to these anodizing baths is the ability to retain a relatively high concentration of aluminum in solution. This is essential, because a large fraction of the aluminum that is **anodized** is not retained in the film, but passes into solution. For example, for anodization in sulfuric acid, about 60% of the oxidized aluminum is in the film and the remainder is found in solution. Porous films 100  $\mu\text{m}$  thick can easily be made - this is 100 times thicker than the thickest barrier film. Unlike barrier films, a high voltage is not needed to make a thick porous film because of the unique structure of these films.

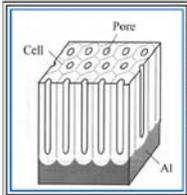


Fig. 4. Idealized structure of porous aluminum oxide (From Asokh et al., see [Bibliography](#)).

An idealized sketch of film structure is shown in Figure 4. The oxide has a cellular structure with a central pore in each cell. The sketch shows uniform hexagonal cells, but most anodization conditions produce films with more disorder, with a distribution of cell size and pore diameter. Cell and pore dimensions depend on bath composition, temperature, and voltage, but the end result always is an extremely high density of fine pores. The cell diameter is in the range 50-300  $\mu\text{m}$ , and the pore diameter is typically 1/3 to 1/2 of the cell diameter. The cell population density is from approximately 10 to more than 100 per  $\text{cm}^2$ . The aspect ratio is even more startling - commonly of the order of 1000:1. For example, film thickness of 20 to 50  $\mu\text{m}$  with 20  $\mu\text{m}$  pores is typical for coatings grown in sulfuric acid.

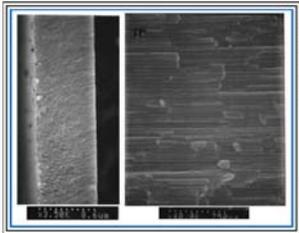


Fig. 5. Cross-section of porous oxide at low (3,500 $\times$ , left) and high (40,000 $\times$ , right) magnifications.

Figure 5 shows two views of a fracture section of a 9.4  $\mu\text{m}$  thick film grown in sulfuric acid. These images were made in a scanning electron microscope, which shows surface features. At 3,500 $\times$  magnification the fine porous structure is not evident but at 40,000 $\times$  the pores and cell walls are clearly seen.

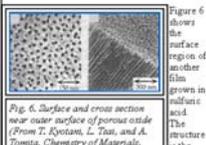


Fig. 6. Surface and cross section near outer surface of porous oxide (From T. Kiyotani, L. Tsai, and A. Tomita, Chemistry of Materials, Vol. 8, p. 2109, 1996).

Figure 6 shows the surface region of another film grown in sulfuric acid. The structure is the same across the coating thickness.

A thin barrier oxide is at the base of each pore. Figure 7-top shows a film in the vicinity of the metal/oxide interface that was grown in phosphoric acid. This is a transmission electron micrograph of a carbon replica of the fracture surface. Four pores are in the micrograph, and each pore is centered over a scallop-shaped

Hard anodize is generally made by anodizing in sulfuric acid at low temperature. This produces a coating with large cells and small diameter pores. The coating is extremely hard and durable and is used for engineering applications such as bearing surfaces.

A thin phosphoric acid anodize coating is used as an adhesive bonding primer coat on aircraft and aerospace alloy sheets. This is an excellent surface for the epoxy adhesive and also improves **capacitance** resistance. Chromic acid anodize is used for optimum corrosion resistance for reverse applications, such as aerospace and military use, but because chromic, in some form, is a carcinogen this process is being phased out.

**Architectural applications**

Architectural applications for anodized aluminum include door and window trim and exterior structural panels. These surfaces must be stable for many years under harsh atmospheric conditions. Neither clear nor dyed coatings are satisfactory. Coatings ranging in color from gold to dark bronze are made by "integral coloring" that is achieved by using certain organic acids in the anodizing bath. The organic acids become incorporated in the oxide and cause it to darken. Similar hues are produced by a two-step anodizing process in which an  $\text{Al}$  anodizing follows the  $\text{Al}$  sulfuric acid step. In the second step a metal, usually tin or nickel, is deposited at the bottom of the pores. The metal deposit changes the optical properties of the coating and the thickness of the metal deposit is controlled to produce the desired color by optical interference. These coatings have superior long term stability compared with integral colored coatings.

**Nanotechnology applications**

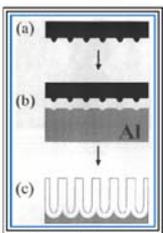


Fig. 8. Process for fabrication of ideally ordered porous oxide. Black structure is SiC (silicon carbide) mold used to make ordered array of cones replicates in aluminum surface prior to anodization (From Asokh et al., see [Bibliography](#)).

The importance of surface texture in the development of pores has recently been dramatically demonstrated, and the results open new applications for anodized structures. A hexagonal array of billionths of a meter depressions was impressed on an aluminum surface using a silicon carbide die fabricated using electron beam lithography. Feature interval was 70-500  $\mu\text{m}$ , feature depth was 200  $\mu\text{m}$ , and feature width was of similar magnitude. This sequence is illustrated in the sketch in Figure 8. In this particular experiment, anodization in oxalic acid

solution produced perfectly ordered arrays of pores corresponding to the patterned feature. This is shown in Figure 9, where the oxide on the left grew on the patterned surface, in contrast to the oxide on the right that grew on a surface that was not patterned. Adjustment of process conditions produces precisely ordered pore arrays with dimensions suitable for use as 2-D (two-dimensional) photonic crystals in the visible wavelength.

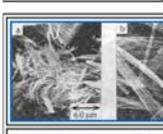


Fig. 9. Scanning Electron Microscopy micrograph of surface showing ideally ordered pores (left) and usual random distribution (right) (From Asokh et al., see [Bibliography](#)).

Pores can be used as templates to make structures such as nanowires and nanotubes. To make nanowires the pores are filled with a metal, or other material, by **electrodeposition** or **electrochemical deposition**. Tubes are made by coating the pore walls, addition of functional groups to the tube interior wall creates tubular nanoreactors. The wires and tubes are recovered by dissolving the alumina (aluminum oxide) template in a reagent that does not attack the nanostructures. Figure 10 shows pyrolytic carbon tubes created by flowing propylene at a temperature of 800 $^{\circ}\text{C}$  (1472 $^{\circ}\text{F}$ ) through a porous alumina membrane that had been separated from its metal substrate. The alumina was then dissolved in hydrofluoric acid solution.

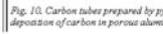


Fig. 10. Carbon tubes prepared by pyrolytic deposition of carbon in porous aluminum oxide.

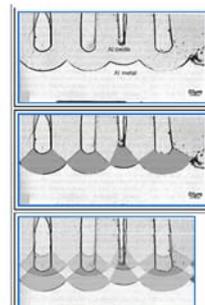


Fig. 7. Top: Cross-section of porous oxide in the vicinity of metal/oxide interface. Current flow transport occurs only within the dark gray zones. Bottom: Deposition near the metal surface at short and long anodization times. (From Thompson and Wood, see [Bibliography](#)).

depression in the metal. At the base of each pore is anodic oxide 0.2  $\mu\text{m}$  thick and pores are separated by oxide comprising the cell walls. As illustrated in Figure 7-bottom, the cell geometry concentrates **current** through the oxide at the pore base, the dark gray zones in the figure. The shortest path between metal and electrolyte is within this zone, and the field is uniform and at its highest value. This is a critical feature for development of the porous structure. **Alum** move by high field **electromigration** aluminum cations reach the pore surface and pass into solution, and oxide deposition is confined to the metal/oxide interface at the pore base. At aluminum metal is **anodized**, the metal/oxide interface moves into the metal. This is illustrated in Figure 7-bottom where we try to show this inward motion by superimposing the pore positions at an earlier and later time of anodization. What had been barrier oxide at the periphery of the pore base is no longer promoted by the field and becomes part of the cell wall. The cell wall and pore increase in height, that is, the film thickness, while cell and pore diameters remain fixed. Because the barrier oxide thickness remains constant, the **cell voltage** and current remains nearly constant as the film thickens.

It is not apparent from this description of steady state film growth, how the pores and cells initiate. The metal surface has some degree of roughness. This may be from a metal fabrication process, such as rolling, or from chemical etching, or cleaning prior to anodizing. **Free electrochemical**, which leaves a mirror finish, creates a scalloped surface texture with shallow cells of the order 100  $\mu\text{m}$  diameter. During early growth, the film on ridges and protruberances becomes thicker than in the depressions. It appears that **alum** move through oxide more easily at these locations. This may be because of higher film stress, impurities, or oxide flaws, and so the **current** concentrates at these locations. This is a temporary situation, and as the oxide acquires more uniform properties the current shifts toward the flatter oxide in depressions. Because of the concave geometry that has developed, there is a slightly higher **electric field** in depressions, and field-assisted dissolution promotes local oxide thinning and current concentration. This initiates pores, and the pore size, density, and distribution adjust until steady state prevails. For commercial processes most of the adjustment typically occurs within the first minute.

The usefulness of these films would be quite limited if it were not possible to close the pores after growth is completed. This step is called "sealing," and is most commonly done by reacting the anodized coating with hot water. Oxide on the surface and within the pores reacts to make a hydrated oxide that has a different structure, and a lower density, than the anodic oxide. Because of its lower density, the hydrated oxide occupies a greater volume than the anodic oxide from which it formed. This reaction product fills the pores and makes an impermeable layer that is stable under a wide range of atmospheric and environmental conditions. (See the [Appendix](#) for the chemical reaction occurring during sealing.)

**Applications**

A few of the more important applications are described below, as well as new nanotechnology applications that may grow in importance.

**Clear anodize**

Clear anodize usually means sulfuric acid anodize followed by hot water seal. This is the most widely used anodize coating. It is used on some aluminum alloy as the surface finish for anodize trim. It is also the surface for commercial photolithography plates. The photoemulsion adheres to the anodize coating, and the printing pattern is made by selective dissolution of emulsion. Printing ink adheres to the emulsion and water adheres to exposed oxide. The oxide surface is wear resistant and stands the rigors of high-speed printing presses.

Immersing the anodize coating in a dye solution before sealing creates an attractive colored surface for consumer products.

**Hard anodize**

(From T. Kiyotani, L. Tsai, and A. Tomita, Chemistry of Materials, Vol. 8, p. 2109, 1996).

**Electrolytic capacitors**

The main commercial application of the anodic barrier oxide is as the dielectric film in **electrolytic capacitors**. These capacitors have high energy density, wide voltage range (3 volt to 600 volt) and are relatively low cost. These capacitors are of two types: wet and solid. Wet type uses an organic electrolyte in electrical contact between oxide dielectric and a current collector. Most aluminum electrolytic capacitors are of this type and contain a roll of two aluminum foils - one foil with the oxide dielectric - separated by a paper spacer impregnated with the organic electrolyte. Solid capacitors use a **capacitance** oxide, usually manganese dioxide, or a **conducting organic polymer** (for example, polythiophene) as the contact between oxide dielectric and current collector. These are mostly tantalum capacitors, although there are some aluminum and more recently niobium capacitors with this design. To enhance the **capacitance** per unit volume, the surface area of metal substrate is increased before deposition of the anodic oxide dielectric. Aluminum foil is etched and tantalum or niobium powder is sintered to make a high surface area pellet. This high specific area, thin dielectric layer, and relatively high dielectric constant (about 8 for aluminum oxide and 25 for tantalum oxide) combine to make capacitors with higher energy density than with any other type of dielectric, such as polymer film or ceramic.

**Appendix**

**Summary of anodizing and sealing reactions**

The overall reaction that takes place during **anodization** is:



This is the sum of the separate reactions at each **electrode**. The reactions at the **anode** occur at the metal/oxide and oxide/electrolyte interfaces. The **cath** that make up the oxide are **reduced** under the high field conditions. At the metal/oxide interface the inward moving oxygen **anions** react with the metal:



At the oxide/electrolyte interface outward moving aluminum **cations** react with water:



(In case of aluminum **dissolution** into the electrolyte during porous film formation, the anodic reaction is:



The reaction at the **cathode** is **hydrogen gas evolution**:



The sealing reaction can be written as:



**Related articles**

[Capacitors](#)  
[Current density distribution in electrochemical cells](#)  
[Electrolytic capacitors](#)

**Bibliography**

- "Structural Features of Crystalline Anodic Alumina Films," H. Uchi, T. Kanno, and R. S. Abwit, "Journal of The Electrochemical Society" Vol. 148, pp B17-B23, 2001.
- "Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretreated Al," H. Asokh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, "Journal of The Electrochemical Society" Vol. 148, pp B152-B156, 2001.
- The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys (5<sup>th</sup> edition), S. Wernick, R. Pinner, and P.G.

[124] GIESA mbH - RS5 "simple shear test", Produktbeschreibung, 2008:  
<http://www.giesa.de/wb/pages/de/produkte/schergeraete/rahmenschergeraete/rs5-simple-shear-test.php>

GIESA mbH - RS5 "simple shear test"

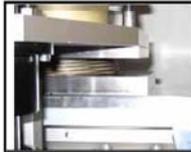
Seite 1 von 3

Simple-Shear-Test - RS5



**Beschreibung:**

Für das Rahmenscherggerät RS5 wurde ein spezieller Schereinsatz entworfen, der die Durchführung von Einzelscherversuchen ermöglicht. Der Umbau des Gerüsts von den Handgriffen vom Bediener möglich. Dabei wird der komplette Wasserkasten inklusive Scherrahmen des RS5 durch den Aufsatz ersetzt.  
 Die Probe befindet sich in einer Latexhülle, die durch eine besondere Wellfeder (Bild 1) gestützt wird.  
 Die geringe Eigenreibung der Federlagen und die hohe Steifigkeit der Platte gegen Durchmesseränderungen erlauben es, den Scherrahmen mit der Probe zu verformen, so dass keine Wandeinwirkung auftritt kann.  
 Während des Versuches können die Versuchsparameter von Hand oder automatisch durch die Steuerungssoftware GeoLAB mit EXCEL-Anbindung, durch eine Kalkulation (Abhängigkeit vom Versuchsablauf) geändert werden. Bild 3 zeigt die Ergebnisse eines zyklischen Verdichtungsversuches von vorkonsolidiertem Sand mit ar volumenkonsanter Abscherung.  
 Die Scherboxen kann vor dem Probeneinbau in ihrer Höhe auf einen Wert zwischen 30 mm eingestellt werden. Der Bediener kann jederzeit festlegen, ob die Axiallast auf den oberen Stempel oder auch auf den oberen Scherrahmen übertragen werden. In diesem Fall wird bei axialer Belastung die Höhe des Scherrahmens / Wellenprobeneinbaus angepasst.



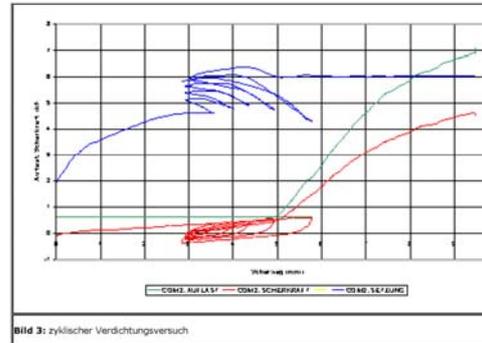
**Bild 1:** Simple Shear Einsatz mit Wellfeder und gescherter Probe



**Bild 2:** Rahmenscherggerät RS5 mit "Simple Shear"-Einsatz

GIESA mbH - RS5 "simple shear test"

Seite 2 von 3



**Bild 3:** zyklischer Verdichtungsversuch

**Leistungsmerkmale:**

- elektromechanischer Präzisionsbetrieb für Normal- und Scherspannung
- manuell steuerbar über spritzwassergeschützte Folientastatur, Anzeige aller aktuellen Soll- und Messwerte ein zweizeiliges LC-Display
- serielle Schnittstelle für vollautomatische Steuerung und Messdatenerfassung über einen PC mit der Steuerungssoftware GeoLAB
- robuste und platzsparende Konstruktion; alle wasser- oder bodenberührenden Geräteteile bestehen aus Aluminium
- horizontal geführter oberer und unterer Scherkasten; vertikal geführter oberer Scherkasten
- hochgenaue Setzungsmessung mit digitaler Messuhr (Auflösung 1/1000 mm)
- Einsatz von Wechsel-Kraftmessbügeln zur Anpassung des Messbereichs der Auflast; Standard-Kraftmessbügel 2 kN, 5 kN oder 10 kN
- Einsatz einer neuentwickelten Mehrbereichskraftmessdose für die Auflast (1 kN / 10 kN) zur Erhöhung der Messgenauigkeit im unteren Messbereich
- optionale Erfassung eines Analogsignals und Regelung nach diesem Signal zur Erhöhung der Genauigkeit Erweiterung der Funktionalität.
- Jede bestehende RS5 und RS5-W (Wiener Scherversuch) kann zum Einzelscherggerät ("Simple shear") umgebaut werden.
- Nach einer einmaligen mechanischen Umrüstung ist das Scherggerät sowohl als parallelgeführtes Scherggerät als auch als Einzelscherggerät zu benutzen.

**Technische Daten:**

Scherkasten:	62 cm <sup>2</sup> (Ø = 8,94 cm)
Gerätemaße:	400 x 400 x 1500 mm (L x B x H)
Nennstrom:	0,3 A
Versorgungsspannung:	230 V ~, 50/60 Hz
maximale Auflast:	10 kN

<http://www.giesa.de/wb/pages/de/produkte/schergeraete/rahmenschergeraete/rs5-simp...> 08.05.2011

<http://www.giesa.de/wb/pages/de/produkte/schergeraete/rahmenschergeraete/rs5-simp...> 08.05.2011

GIESA mbH - RS5 "simple shear test"

Seite 3 von 3

maximale Scherkraft:	5 kN
Schergeschwindigkeit:	10 mm/min
maximale vertikale Geschwindigkeit:	25.000 mm/min (im Einrichtbetrieb) 10 mm/min (im Versuchsbetrieb)
maximaler Scherweg:	12 mm

**Einsatzgebiete:**

- Wiener Scherversuch
- Kriechversuche
- Volumenkonstanter Scherversuch
- Einaxialer Druckversuch
- Drucksetzungsversuch (Ödometerversuch)
- Schwellversuch (Quelldruckmessung mit Ödometerversuch)

**Lieferumfang:**

- Rahmenschergerät RS5 mit Kraft- und Setzungsmessung
- als Zubehör erhältlich:
  - verschiedene Scherkästen
  - Zubehör für einaxialen Druckversuch
  - Zubehör für Ödometerversuch
  - Messuhr für exakte Messung des Scherweges
- Handbuch

<http://www.giesa.de/wb/pages/de/produkte/schgeraete/rahmenschergeraete/rs5-simp...> 08.05.2011