

Otto-von-Guericke Universität Magdeburg
Fakultät für Maschinenbau - Institut für Mechanik



Modellierung und Berechnung von mechanischen Spannungen und Volumenänderungen bei Reaktionsharzen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Walter Fischer

geb. am 12.09.1960 in Soest

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing.habil. Holm Altenbach
Prof. Dr.-Ing.habil. Alexander Lion
Promotionskolloquium am 19.02.2015

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren von 2006 bis 2014 parallel zu meiner Berufstätigkeit bei der Siemens AG durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich für die wertvolle Hilfe, die angeregten Diskussionen und die Geduld bei Herrn Professor Holm Altenbach bedanken. Er war mir, nicht nur in Fragen der Mechanik, ein Vorbild.

Mein Dank gilt ebenso Herrn Professor Alexander Lion, der bereit war, das Koreferat zu übernehmen und außerordentlich wichtige Aspekte der thermodynamisch konsistenten Modellbildung vorgeschlagen hat.

Bei all meinen Kollegen am Lehrstuhl bedanke ich mich für die angenehm freundliche Atmosphäre und für die unzähligen fachlichen und außerfachlichen Unterhaltungen. Insbesondere gilt dieser Dank Herrn MSc. Mykola Ievdokimov für wertvolle Hilfestellungen und Anregungen. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Konstantin Naumenko, Fr. Dipl.-Ing. Barabara Renner und Herrn Dipl.-Ing. Andreas Kutschke. Wertvollen Diskussionen über numerische Fragestellungen konnte ich mit Herrn Dr.-Ing. Mokarram Hossain von der Universität Erlangen führen, an dieser Stelle sei dies dankend hervorgehoben.

Zuletzt sei noch meiner Familie für Ihre Geduld und Unterstützung gedankt. Ohne Ihre Hilfe wäre die Anfertigung der Arbeit nicht möglich gewesen.

Walter Fischer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein thermomechanisches Modell vorgestellt, das das Verhalten von Reaktionsharzen, einer speziellen Materialvorstufe von Duroplasten, beschreibt. Dabei werden die drei wesentlichen Erscheinungen (Ausbildung einer elastischen Struktur, Volumenschwund und Entwicklung von Reaktionswärme) berücksichtigt.

Die Evolutionsgleichungen zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung dieser Phänomene ermöglichen eine Erfassung von Einflüssen bei unterschiedlichen Aushärtungstemperaturen und zeigen den starken Einfluss der Temperatur bei nichtisothermen Verläufen während der Verarbeitung. Das Modell verwendet zwei Reaktionskonstanten, damit der Einfluß konkurrierender chemischer Reaktionen beschrieben werden kann. Die thermodynamische Konsistenz des Modells lässt sich anhand eines Ansatzes für die freie Energie beschreiben. Daraus ergibt sich ein hypoelastisches Modell. Aufgrund der Komplexität der Problemstellung erfolgt die numerische Berechnung zur Vereinfachung ohne Berücksichtigung des Temperaturfeldes. Exemplarisch wurde die Theorie auf verschiedene praxisrelevante Probleme (Becherverguss, Zweischichtverbund) angewendet.

Summery

Based on rational thermodynamics a model for thermosets has been developed. Stiffness gain, volume shrinkage and heat generation during curing reaction are taken into account. In numerical calculations thermal effects are ignored for simplicity. Some numerical examples demonstrate that the developed approach is suitable to correctly reproduce the relevant mechanical phenomena observable during curing process of thermosets for different curing temperatures and shows clearly the influence of temperature increase in case of nonisothermal processing. The modeling of cure kinetics involves two distinct parameters for a better description of the effects caused by small isothermal temperature changes. The thermodynamic aspects of modelling lead to a hypoelastic model proposed.

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung
Mathematische Symbole	
$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$	Skalarprodukt zweier Vektoren (kommutativ)
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}$	Skalarprodukt zweier Tensoren
$\mathbf{A} \cdot \cdot \mathbf{B}$	doppeltes Skalarprodukt(doppelte Überschiebung) = $A_{ij}B_{ji}$ zweier Tensoren
$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$	Dyadisches Produkt zweier Tensoren
$\mathbf{A}^T, \mathbf{A}^{-1}, \mathbf{A}^{-T}$	Transponierter, inverser und inverser transponierter Tensor
Lin	Menge aller Tensoren 2. Stufe
Inv	Menge aller invertierbaren Tensoren 2. Stufe
Orth	Menge aller orthogonaler Tensoren
Lateinische Symbole	
Skalare Größen	
A	Fläche in der Referenzkonfiguration
A_m	mechanische Affinität
A_c	chemische Affinität
a	Fläche in der Momentankonfiguration
C	Wärmekapazität
c	spezifische Wärmekapazität
E	eindimensionaler Elastizitätsmodul
E_a	Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion
G	freie Gibbs'sche Energie
g	spezifische freie Gibbs'sche Energie
G	Schubmodul
H	Enthalpie
h	spezifische Enthalpie
I	intensive thermodynamische Größe
$J = \det \mathbf{F}$	Determinante des Deformationsgradienten
K	Kompressionsmodul
N	Anzahl Teilchen einer Molekülsorte
n	spezifische Anzahl der Teilchen einer Molekülsorte
P_{diss}	dissipierte Leistung

p	hydrostatischer Druck
Q	Wärmemenge
Q_c	Reaktionswärme
R	universelle Gaskonstante
r	innere Wärmequelle
q_{rev}	reversibel zugeführte Wärmemenge
q_{irrev}	irreversibel zugeführte Wärmemenge
S	Entropie
s	spezifische Entropie
S_i	Entropie innerhalb des Systems
S_e	Entropie in der Umgebung des Systems
t_c	Koeffizient der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit
U	innere Energie
u	spezifische innere Energie
$U_{L,C}$	thermische Aktivierungskonstanten der Reaktion
V	Volumen
W_{mech}	mechanische Arbeit

Vektoren

\mathbf{f}_R	externe Volumenkraft
\mathbf{l}	Drehimpuls
\mathbf{P}	Impulsvektor
\mathbf{q}	Wärmestromvektor
\mathbf{S}	Entropiefluß
\mathbf{t}	Spannungsvektor
\mathbf{u}	Verschiebungsvektor
\mathbf{x}	Vektor eines Punktes in der aktuelle Konfiguration
\mathbf{X}	Vektor eines Punktes in der Referenzkonfiguration

Tensoren 2. Stufe

\mathbf{A}	Verzerrungstensor nach Euler-Almansi
\mathbf{B}	linker Cauchy-Green'scher Tensor
\mathbf{C}	rechter Cauchy-Green'scher Tensor
\mathbf{D}	Deformationsgeschwindigkeitstensor
\mathbf{E}	Verzerrungstensor nach Green-Lagrange
\mathbf{e}	deviatorischer Anteil des Dehnungstensors
\mathbf{F}	Deformationsgradient
\mathbf{H}	Verschiebungsgradient
\mathbf{I}	Einheitstensor
\mathbf{L}	Deformationsgeschwindigkeitsgradient

\mathbf{Q}	orthogonale Transformation
\mathbf{T}	Cauchy Spannungstensor
\mathbf{T}_R	1. Piola-Kirchhoff'scher Spannungstensor
$\tilde{\mathbf{T}}$	2. Piola-Kirchhoff'scher Spannungstensor
\mathbf{W}	Spintensor

Tensoren 4. Stufe

\mathbf{C}	Tensor der Steifigkeit
--------------	------------------------

Griechische Symbole

α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Koeffizient des chemischen Volumenschwundes
γ	Temperaturrampe $d\theta/dt$
ϵ	Dehnungstensor
ϵ_v	sphärischer Anteil des Dehnungstensors
φ	intrinsische Dissipation
Φ	chemische Dissipation
ψ	freie Energie
σ	Spannungstensor
τ_{Cc}	Zeitkonstante der chemischen Reaktion
τ_{Lc}	Konstante der Latenzzeit der chemischen Reaktion
τ_{Cm}	Zeitkonstante der mechanischen Reaktion
τ_{Lm}	Konstante der Latenzzeit der mechanischen Reaktion
θ	Temperatur
λ	Lagrangescher Multiplikator
ν	Poissonsche Zahl
μ	chemisches Potential
ξ_c	innere Variable, Reaktionsumsatz für Volumenschwund
ξ_m	innere Variable, Reaktionsumsatz für mechanische Vernetzung
ξ_h	innere Variable, Reaktionsumsatz bezogen auf Reaktionswärme
ρ_0	Dichte in der Referenzkonfiguration
ρ	Dichte in der Momentankonfiguration
χ	Bewegungsfunktion
∇_R	Gradient bezogen auf die Referenzkonfiguration
∇	Gradient bezogen auf die aktuelle (verformte) Konfiguration
$\nabla_R \cdot (\cdot) = \text{Div}(\cdot)$	Divergenz bezogen auf die Referenzkonfiguration
$\nabla \cdot (\cdot) = \text{div}(\cdot)$	Divergenz bezogen auf die aktuelle (verformte) Konfiguration
Ψ	allgemeine physikalische Bilanzgrösse

Kalligrafische Symbole

\mathcal{A}	Affinität der chemischen Reaktion
---------------	-----------------------------------

\mathcal{B}	homogener Körper in der Referenzkonfiguration
\mathcal{F}	Flußdichte der allgemeinen Größe Ψ
\mathcal{P}	Produktionsdichte der allgemeinen Größe Ψ
\mathcal{Z}	Zufuhrdichte der allgemeinen Größe Ψ

doppelt gestrichene Symbole

\mathbb{J}	allgemeine extensive thermodynamische Größe
\mathbb{I}	allgemeine intensive thermodynamische Größe
\mathbb{E}	Energie
\mathbb{E}_{kin}	kinetische Energie
\mathbb{E}_{pot}	potentielle Energie
\mathbb{E}_{Q}	Wärmeenergie
\mathbb{R}^3	dreidimensionaler Punktraum

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Einführung und Motivation	5
1.2	Phänomenologische Erkenntnisse	9
1.3	Parameter zur Beschreibung der Phänomene	12
1.3.1	Reaktionsumsatz	12
1.3.2	Reaktionswärme	13
1.3.3	Volumenschwund	13
1.3.4	Gelpunkt	14
1.3.5	Glasübergangstemperatur, Zeit-Temperaturverhalten	15
1.4	Stand der Forschung	17
1.5	Einordnung und Aufbau der Arbeit	20
2	Kontinuumsmechanische Grundlagen	23
2.1	Kinematik	23
2.1.1	Deformationsabbildung	23
2.1.2	Verschiebungsvektor und Deformationsgradient	24
2.1.3	Verzerrungen und Metriktensoren	25
2.1.4	Deformation-, Rotations- und Verzerrungsgeschwindigkeiten	26
2.2	Volumen- und Oberflächenkräfte	26
2.2.1	Spannungstensor von Cauchy	27
2.2.2	Spannungstensoren von Piola-Kirchhoff	27
2.3	Bilanzgleichungen	28
2.3.1	Allgemeine Bilanzgleichung	28
2.3.2	Massenbilanz	29
2.3.3	Impulsbilanz	30
2.3.4	Drehimpulsbilanz	30
2.3.5	Energiebilanz (1. Hauptsatz der Thermodynamik)	31
2.3.6	Entropiebilanz (2. Hauptsatz der Thermodynamik)	32
3	Thermodynamik	35
3.1	Energieformen und Prozesse	35
3.2	Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	37
3.3	Innere Variablen	40
3.4	Chemische Thermodynamik und chemisches Potential	41
3.5	Thermodynamik der Polymere	47
3.6	Materialtheorie und rationale Thermodynamik	49

3.7	Freie Energie und Clausius-Duhem-Ungleichung	49
3.7.1	Erweiterungen der Energiebilanz	51
3.7.2	Chemisches Potential im Rahmen der rationalen Thermodynamik	52
3.7.3	Anmerkungen zur thermodynamischen Konsistenz	54
3.7.4	Innere Variable der Härtungsreaktion	55
4	Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze	57
4.1	Modellbildung auf Basis der rationalen Thermodynamik	57
4.2	Deduktiv abgeleitete Konstitutivgleichungen	57
4.2.1	Allgemeine Formulierung der konstitutiven Gleichungen	57
4.2.2	Freie Energie des chemisch reagierenden Materials	59
4.2.3	Konstitutive Gleichungen	62
4.2.4	Invertierung der Zustandsgleichungen	62
4.2.5	Wärmeleitungsgleichung	63
4.2.6	Feldgleichungen der linearen Chemoelastizität	65
4.3	Evolutionsgleichungen für das Modell	65
4.3.1	Evolutionsgleichung für die inneren Variable ξ_c und ξ_m	66
4.3.2	Temperaturabhängigkeit von τ_c und τ_L	68
4.3.3	Berechnung des Härtungsverlaufs und der Temperatur	69
4.3.4	Bestimmung der Aktivierungsenergie aus dynamischen Versuchen	71
4.3.5	Gelpunktbedingung	73
4.3.6	Vereinfachtes eindimensionales Modell zur Chemoelastizität	73
4.3.7	3D Chemoelastizität ohne Temperatureinfluß	77
5	Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses	81
5.1	Messgrößen	81
5.2	Messgeräte	82
5.2.1	Dichtebestimmung mit Dichtewaage und Gaspyknometer	82
5.2.2	Thermo-mechanische Analyse TMA	82
5.2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie DSC	82
5.2.4	Dynamisch-mechanische Analyse DMA	84
5.3	Validierungsbeispiele	87
5.3.1	Spezifische Wärmekapazität eines Epoxidharzsystems	87
5.3.2	Bestimmung der Modellparameter τ_L und τ_c	89
5.3.3	Fehlerrechnung	94
6	Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen	95
6.1	Analytische Berechnungen an ausgewählten Fragestellungen	95
6.1.1	Grundgleichungen der Chemo-Thermoelastizität	95
6.1.2	Beispiel 1: Schwundkraftmessung an zylindrischer Struktur	97
6.2	Numerische Beispielrechnungen	100
6.3	User-Defined Material Modell	100
6.3.1	Beispiel 2: Zugstab in der Aushärtungsform	101
6.3.2	Beispiel 3: Validierung der Schwundkraftmessung	101

6.3.3	Beispiel 4: Zweischichtplatte	104
7	Zusammenfassung und Ausblick	111
7.1	Zusammenfassung	111
7.2	Ausblick	112
	Abbildungsverzeichnis	115
	Tabellenverzeichnis	119
	Literaturverzeichnis	121

1 Einleitung

1.1 Einführung und Motivation

Gegenstand der Kontinuumsmechanik ist die Erforschung von Zusammenhängen zwischen Kräften und Bewegungen, die auf materielle Körper wirken. Die Kontinuumsmechanik ist eine phänomenologische Feldtheorie. Auf der Grundlage von experimentellen Erfahrungen werden auf makroskopischem Niveau mathematische Modelle für das mechanische Verhalten der Werkstoffe formuliert. Die Gleichungen der Kontinuumsmechanik bestehen aus den materialunabhängigen Beschreibungen, wie Kinematik, Kinetik und den Bilanzgleichungen, und den Aussagen, die das Verhalten des Kontinuums reflektieren. Im letzteren werden mit systematischen Methoden Gleichungen zur Beschreibung des Materialverhaltens aufgestellt. Mit diesen Beschreibungen werden Anfangs-Randwertprobleme der Kontinuumsmechanik formuliert. Zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichungen werden neben den klassischen analytischen Methoden auch numerische Verfahren wie die Finite-Elemente-Methode eingesetzt. Zu dieser Methode seien die Abhandlungen von Zienkiewicz [196], Wriggers [193] und Hughes [91] zitiert. Eine Übersicht über die Möglichkeiten der Modellierung des mechanischen Werkstoffverhaltens wird in Altenbach [12, 15] beschrieben. Ein Überblick über die grundlegende Vorgehensweise der Kontinuumsmechanik wurde von Bertram [28] gegeben.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Vorstufe einer speziellen Materialklasse betrachtet werden, die erst bei der Verarbeitung die für Kunststoffe typische hochmolekulare Struktur erhält [42]. Hierbei handelt es sich im Anlieferungszustand um flüssige, pastöse oder granuläre Stoffe, die chemisch reaktive Moleküle enthalten. Aufgrund der häufig hochviskosen flüssigen Handelsform werden sie als Reaktionsharze bezeichnet. Da der Ablauf einer chemischen Reaktion nur bei Vorliegen einer molekularen Beweglichkeit möglich ist, wird bei der Verarbeitung immer ein flüssiger Zustand durch Aufschmelzen erzeugt, wenn das Material im festen, genauer gesagt im glasartigen, oder seltener, im kristallinen Zustand vorliegt. Der klassischen Einordnung der Kunststoffe folgend, gehören die Reaktionsharze zu den Duroplasten, da sie nach der Aushärtung räumlich vernetzt und nicht mehr aufschmelzbar sind [122]. Die Umwandlung vom flüssigen Zustand zum ausgehärteten Duroplastmaterial kann auch nur teilweise erfolgen, sodass ein Halbzeug vorliegt, das bei weiteren Verarbeitungsschritten vollständig ausgehärtet wird. Die hier verwendeten Begriffe sind nach DIN 16945 genormt [1]. Ein Beispiel dafür sind Prepregs, Verbünde von Fasern und Harz [47, 94].

Technische Anwendungen dieser Materialklasse sind neben Formteilen aus Duroplastmaterial die klassischen Isoliermaterialien in der Elektroindustrie, wie Vergussmassen für Transformatoren, Tränkhharze für Generatorwicklungen in Abb. 1.1. Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung der Verarbeitung von Reaktionsharzen, bei der die flüssi-

1 Einleitung

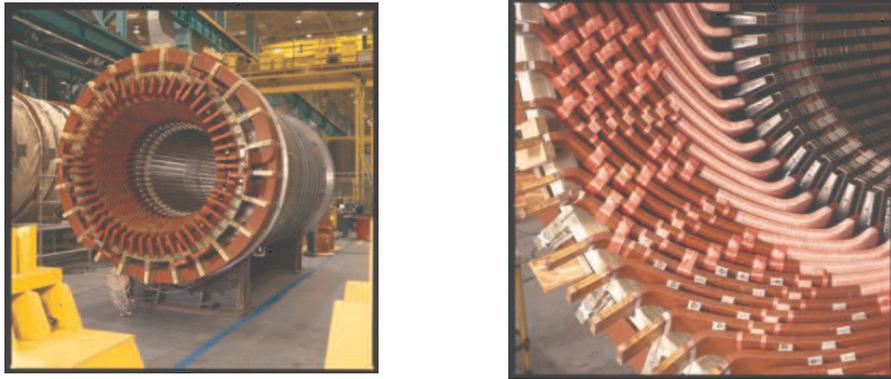


Abbildung 1.1: Wicklung am Stator eines Generators getränkt mit Epoxidharz
(Bild: Siemens AG)

gen Komponenten aus einem Rührbehälter heraus dosiert und einem statischen Mischer zugeführt werden. Die flüssige Mischung wird danach entweder direkt in eine Form unter Vakuum appliziert oder einem Werkzeug oder Bauteil zugeführt [48]. In der Regel werden Reaktionsharze bei erhöhten Temperaturen verarbeitet, sodass der letzte Verarbeitungsschritt das Abkühlen auf Raumtemperatur darstellt. Die chemische Reaktion muss zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen sein, es können später durchgeführte Temperaturschritte bei wiederum erhöhten Temperaturen folgen. Weitere Anwendungen der Reaktionsharze finden sich in der Mikroelektronik und Elektrotechnik als Umhüll- und Abdeckmassen (s. Abb. 1.3) sowie im großen Bereich der Klebstoffe. Die Aufgabe der Reaktionsharze ist dabei, eine sichere elektrische Isolation sowie Schutz vor eindringender Feuchtigkeit zu gewährleisten (s. Abb. 1.4). Das wohl größte Anwendungsgebiet stellt die Verwendung dieser Materialien als Matrixwerkstoff für Komposite dar, wobei das Reaktionsharz einen adhäsiven Verbund zwischen Faserverstärkungen herstellt. Wenn schon die Kunststoffe selbst als Werkstoffe noch weit davon entfernt sind, als Konstruktionswerkstoffe wissenschaftlich durchdrungen zu sein, dann verschärft sich die Problematik nochmals bei Betrachtung der Reaktionsharze, weil ein weiterer Aspekt hinzukommt: die Adhäsion zu Fügepartnern bzw. an Gehäusewänden. Dadurch ergeben sich die hier untersuchten, inneren Vorspannungen, die einen erheblichen Anteil des mechanischen Festigkeitspotentials in Anspruch nehmen können. Zur Beschreibung des mechanischen Zustands von Reaktionsharzen ist eine Unterscheidung zwischen den Vorgängen während der Verarbeitung und dem ausgehärteten Material notwendig. Während der Verarbeitung sind die Einflussfaktoren insbesondere:

- chemische Zusammensetzung und Kinetik der Reaktion,
- Anteil vom Reaktionsumsatz beim Übergang von flüssigem in den festen Zustand (Gelieren) am gesamten Reaktionsgeschehen,
- Verhältnis der Härtungstemperatur zur möglichen maximalen Glasübergangstemperatur,

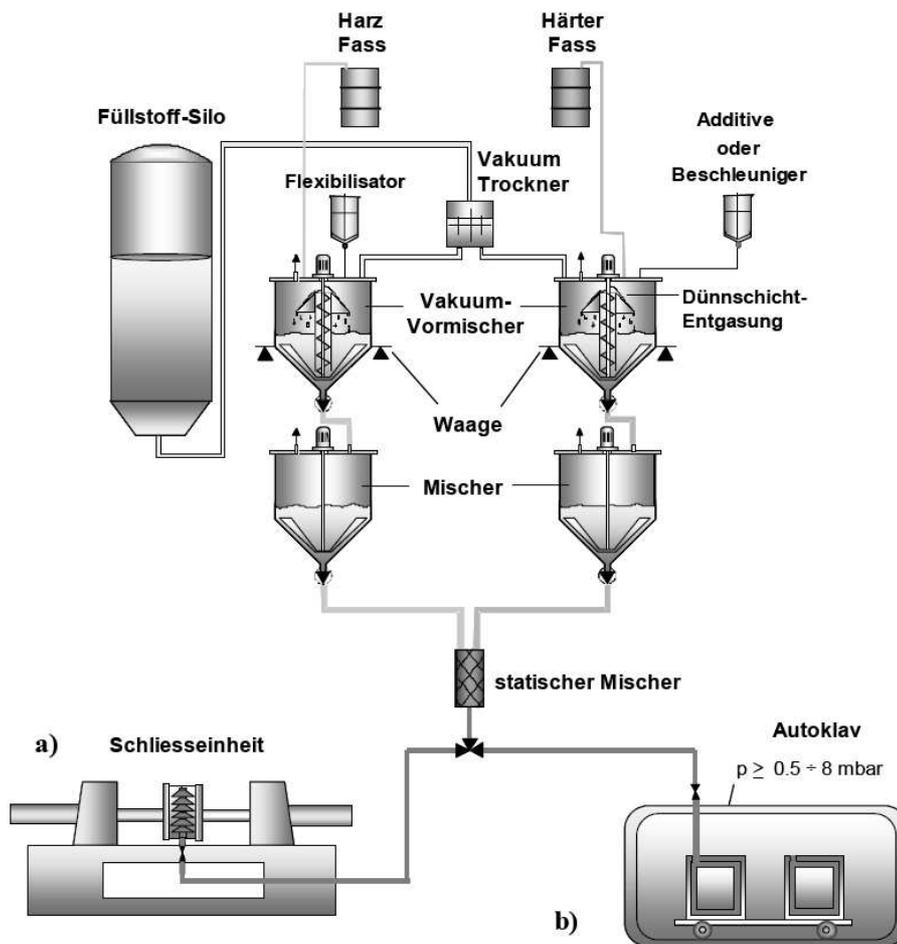


Abbildung 1.2: Prinzipskizze einer Vakuum-Misch- und Dosieranlage nach Grindling [77]:
 a) Pressen, b) Vakuumverguss

- erreichter Reaktionsumsatz

Das mechanische Verhalten von Reaktionsharzen ist im ausgehärteten Zustand generell abhängig von folgenden Einflussfaktoren:

- Beanspruchung durch eingeprägte Spannungen hervorgerufen durch adhäsiven Verbund mit umgebenden Bauteilen,
- Spannungsänderungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten im Verbund,
- zeitlicher Verlauf von mechanischer und thermischer Belastung,
- Umgebungseinflüssen wie Feuchte oder nichtthermischer chemischer Angriff

1 Einleitung

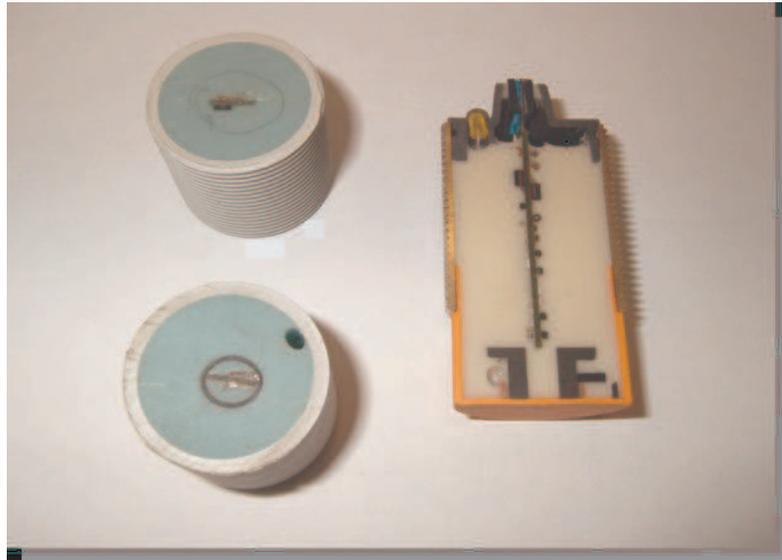


Abbildung 1.3: Verguss von Induktionsspulen mit Epoxidharz. Links Querschnitt mit Wolframoxid gefüllt, rechts Längsschnitt mit Quarz gefüllt (Bild: Siemens AG)



Abbildung 1.4: Verguss von Spulen in PPS Gehäuse. Links eine Ringkernspule vor dem Verguss, rechts umhüllt mit Epoxidharz (Bild: Siemens AG)

Umfassende Untersuchungen dazu werden von Ehrenstein [55] beschrieben. Im Unterschied zu den (nicht chemisch vernetzten) Thermoplastmaterialien wird bei der Verarbeitung von Reaktionsharzen keine ausgeprägte Orientierung und damit Anisotropie festgestellt. Im ausgehärteten Zustand liegt daher ein isotroper Werkstoff vor. Durch Zugabe von Füllstoffen oder Verstärkungsmaterialien ist die Morphologie nicht homogen. Eine Beschreibung durch Mittelungen hängt von der Größenordnung der Phasen ab, s. dazu Altenbach [13].

Durch den starken Einfluss der ablaufenden chemischen Reaktion ist diese Werkstoffklasse traditionell eine Domäne der Chemie als Wissenschaftszweig. Dennoch ist es möglich und notwendig, die ablaufenden Vorgänge auch aus der Sicht der Kontinuumsmechanik zu betrachten, um ingenieurwissenschaftliche Erkenntnisse zu gewinnen. Zunächst sind dazu einige grundsätzliche Phänomene zu nennen.

1.2 Phänomenologische Erkenntnisse

Bei der Herstellung von polymeren Werkstoffen werden durch eine Folge von chemischen Reaktionsschritten einzelne kleine Moleküle (Monomere) zu großen Makromolekülen (Polymeren) verknüpft. Diese Verknüpfung wird durch eine kovalente chemische Bindung erzeugt. Im Fall der bekannten thermoplastischen Kunststoffe werden nur lange Molekülketten erzeugt, bei duroplastischen Formstoffen auch chemische Vernetzungen zwischen den einzelnen Makromolekülen. In diesem Fall ergeben sich nicht nur lange Molekülketten, sondern ein Netzwerk aus praktisch einem einzigen, sehr großen Molekül. Im Verlauf der Härtingsreaktion ändert sich das phänomenologische Erscheinungsbild der Reaktionsharze von einer Flüssigkeit zu einem festen Stoff. Bei genauerer Betrachtung steigt zunächst die Viskosität der Flüssigkeit, bis das polymere Netzwerk soweit gebildet ist, dass ein Gelzustand erreicht wird. Dieses Gel kann Schubspannungen übertragen und es wird ein, mit zunehmenden Maß der Reaktion und Vernetzung immer mehr ausgeprägtes elastisches Verhalten beobachtet [159]. Ab diesem Abschnitt der Polymerisationsreaktion wird aus der Wandhaftung der Flüssigkeit eine Randbedingung für den festen Werkstoff. Der Volumenschwund durch die chemische Reaktion ist direkt proportional dem Reaktionsumsatz und hängt nicht von der Temperaturführung der Reaktion ab unter der Voraussetzung, dass keine Änderungen der gesamten Reaktionskinetik erzeugt werden (Bevorzugung oder Benachteiligung von einzelnen Parallel- oder Folgereaktionen s. Abb. 1.5). In dem Schema von Holst (Abb. 1.5), in der beispielhaft eine Epoxid/Anhydridreaktion skizziert wird, erkennt man, dass die Diesterbildung zwischen Epoxid und Karbonsäure parallel zur Etherbildung aus der Reaktion Epoxid mit Epoxid abläuft. Da die Etherbildung schneller zur Vernetzung führt, kann eine thermisch induzierte Bevorzugung dieser Teilreaktion zu einer Gelierung schon bei niedrigerem Reaktionsumsatz führen. Diese Abhängigkeiten sollen später bei der konstitutiven Modellbildung berücksichtigt werden.

Je nach äußeren Randbedingungen (z. B. Haftung an Gehäusewänden) werden durch die chemische Reaktion Spannungen und Verzerrungen im Formstoff erzeugt [51, 62, 194]. Ein typisches unerwünschtes Verhalten zeigt Abb. 1.6. Die Höhe der Spannungen hängt

1 Einleitung

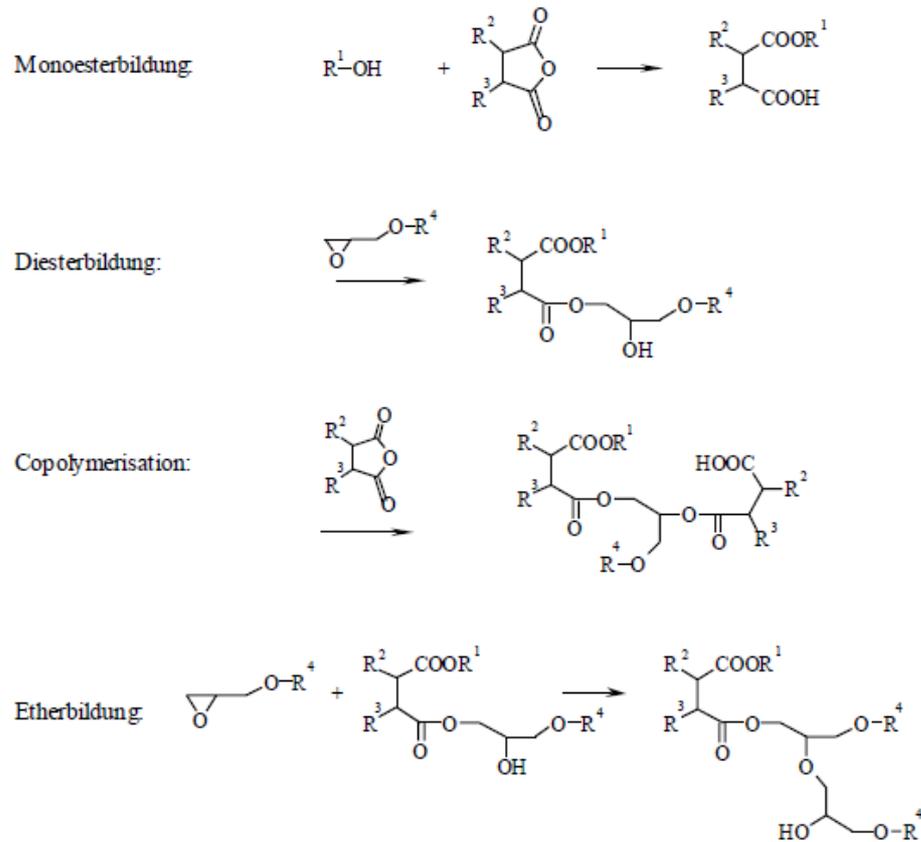


Abbildung 1.5: Folge- und Parallelreaktionen bei der Aushärtung eines Epoxidharzes nach Holst [85]

dabei vom Anteil der Reaktion nach dem Gelieren ab, vor diesem Ereignis kann ein Nachfließen erfolgen. Eine kontinuumsmechanische Betrachtung des Phänomens benötigt daher keine detaillierte Einbeziehung der ablaufenden chemischen Reaktionen, sehr wohl jedoch eine exakte Berücksichtigung des Anteils der Reaktion vor und nach dem Gelieren.

Die erzeugten Spannungen können schon bei der Verarbeitung zu Schädigungen bis hin zum Versagen des Bauteils führen. Zahlreiche Untersuchungen dazu wurden veröffentlicht. Beispielhaft seien die Arbeiten von O'Brian, Zarelli, Hahn und White zitiert [16, 79, 182, 185–187, 189, 195].

Grundsätzlich kann man bei dem Phänomen Volumenschwund und induzierte Spannungen zwei Grenzfälle unterscheiden (s. Abb. 1.7):

- keine Randbedingung mit adhäsivem Charakter (Reaktionsharz als Tropfen auf einer nicht mischbaren Flüssigkeit) \Rightarrow maximale Dichteänderung, keine Spannungen,
- Randbedingung mit idealer Adhäsion (Reaktionsharz allseitig umhüllt) \Rightarrow keine

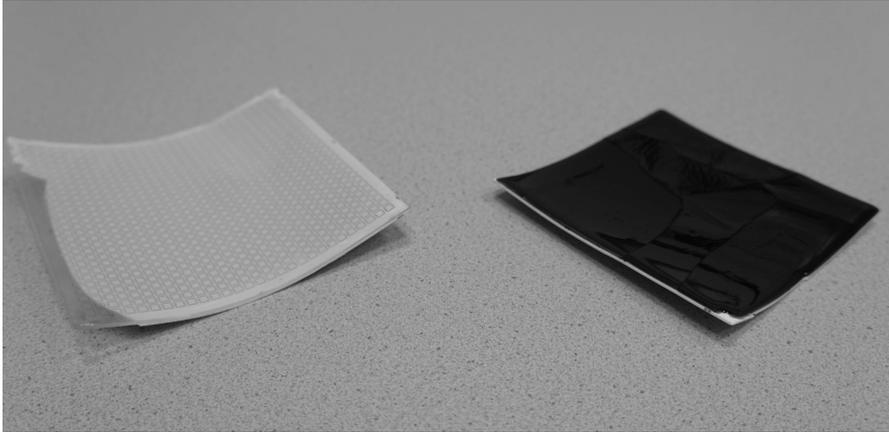


Abbildung 1.6: Wölbung einer einseitig abgedeckten Leiterplatte, hervorgerufen durch chemischen Reaktionsschwund und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten
(Bild: Siemens AG)

Dichteänderung, maximale Spannungen

In der Realität liegt bei einer Reaktionsharzverarbeitung immer ein Zustand zwischen den beiden Grenzbetrachtungen vor.

Die Aushärtungsreaktion zum Formstoff ist exotherm und von einem Volumenschwund begleitet, dessen anteilige Werte vom Ausgangsvolumen von den jeweils beteiligten molekularen Gruppen abhängen. In der Regel sind die entstehenden Formstoffe amorph, der Glasübergangsbereich variiert von -120°C (z.B. Silikone) bis über 300°C (z.B. Polyimide, Polybenzoxazole). Wie bei allen amorphen Kunststoffen wird beim Abkühlen unterhalb der Glas temperatur kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht, sondern nur ein mehr oder weniger starkes Einfrieren des freien Volumens. Beim Erwärmen treten dann Relaxationseffekte (z. B. Volumenabnahme) auf, deren Größe von der Abkühlgeschwindigkeit abhängt, aber in keinem Zusammenhang zu dem o. g. chemischen Volumenschwund stehen und auch nicht Gegenstand der weiteren Betrachtungen sein sollen. Eingehende Betrachtungen dazu finden sich bei Menges [132] sowie bei Zierer und Jellinek [95, 197]. Von den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen sind Sonderfälle, wie die Verarbeitung von Pressmassen [103], bei denen die chemische Reaktion schon beim Befüllen der Werkzeugkavität abläuft. Die Aushärtung kann sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhten Temperaturen erfolgen. Im letzteren Fall ist zusätzlich die thermische Dehnung des Materials zu berücksichtigen, die selbst von der Temperatur und dem Reaktionsumsatz abhängig ist. Durch die schon angesprochene Exothermie ist das Temperaturfeld nur bei geringen Schichtdicken bzw. kleinen Volumina als näherungsweise stationär anzusehen. Beim Abkühlen nach vollständigem Ablauf der Reaktion verhält sich der Werkstoff entsprechend den viskoelastischen oder viskoplastischen Eigenschaften amorpher Polymere. Letztere können sowohl linear als auch nichtlinear sein [164]. Der bei Raumtemperatur vorliegende Spannungs- und Verzerrungszustand ergibt sich im

1 Einleitung

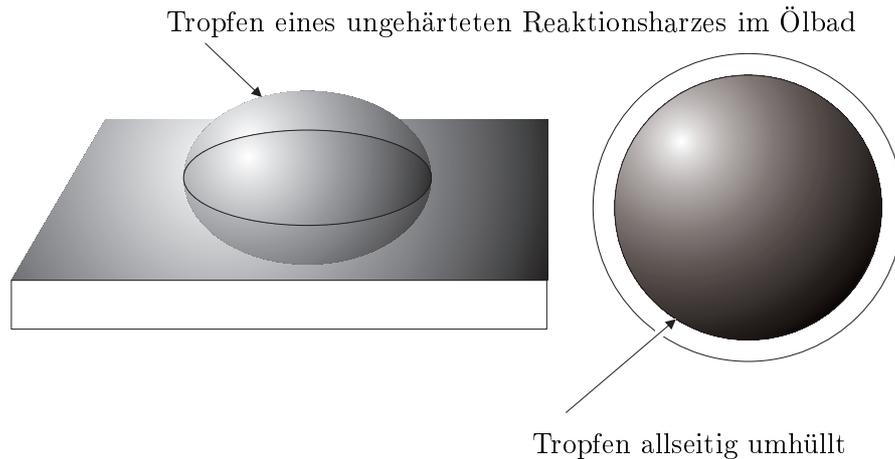


Abbildung 1.7: Grenzfälle von Randbedingungen vor der Aushärtung eines Reaktionsharzes

Fall der Reaktionsharze unter Berücksichtigung der bereits bei der Härtung erzeugten Verzerrungen [115, 116, 152, 153].

Aufgrund des Sachverhaltes, dass nur am Bauteil unter Aufrechterhaltung der Randbedingungen für die Adhäsion mechanische Spannungen vorliegen, ist die Untersuchung schwierig, weil die Phänomene nicht, wie in anderen Fällen, anhand von Probekörpern messtechnisch untersucht werden können. Die in dieser Arbeit vorgestellten kontinuumsmechanischen Grundlagen und Materialmodelle sollen einen Beitrag zur Lösung dieser Problematik leisten [66, 171].

1.3 Parameter zur Beschreibung der Phänomene

1.3.1 Reaktionsumsatz

Die chemische Kinetik betrachtet formal eine Reaktion zwischen Edukten A, B, \dots usw. zu Produkten C, D, \dots . Die zeitliche Änderung des Reaktionsumsatzes ξ , d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit $d\xi/dt$ ist proportional der Häufigkeit der Zusammenstöße zwischen den Reaktanten und diese ist proportional zur Konzentration im betrachteten Volumen

$$\frac{d\xi}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots \quad (1.1)$$

Die Exponenten a, b, \dots sind die Ordnung der Reaktion in Bezug auf die Komponenten, die Summe $n = a + b + \dots$ ist die Ordnung der Gesamtreaktion. Die Konstante k bezeichnet man als Geschwindigkeitskonstante. Dieser formalkinetische Ansatz gilt für ungestörte statistische Verhältnisse oder, mit anderen Worten, für die gleiche Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen der beteiligten Moleküle über den gesamten Reaktionsablauf. Dies trifft auf Reaktionen bei Gasen oder Flüssigkeiten zu. Bei Reaktionsharzen nimmt die molekulare Beweglichkeit bei höheren Umsatzgraden stark ab. Dieser Sachverhalt wird durch

1.3 Parameter zur Beschreibung der Phänomene

unterschiedliche kinetische Ansätze berücksichtigt. Der einfache Ansatz n ter Ordnung

$$\frac{d\xi}{dt} = K[1 - \xi]^n, \quad K = Ae^{-\Delta E/R\theta} \quad (1.2)$$

ist in [107, 125, 154] beschrieben. Ein erweiterter Ansatz (autokatalytische Reaktion)

$$\frac{d\xi}{dt} = K\xi^m[1 - \xi]^n, \quad K = Ae^{-\Delta E/R\theta} \quad (1.3)$$

wird in [86] diskutiert.

1.3.2 Reaktionswärme

Der Reaktionsumsatz $\xi(t)$ kann auch auf Grundlage der Reaktionsenthalpie H definiert werden. Der Umsatz kann wie folgt berechnet werden:

$$\xi(t) = \frac{H(t)}{H_{\text{ges}}} \in [0, 1], \quad (1.4)$$

wobei $H(t)$ die Enthalpie zum Zeitpunkt t ist und H_{ges} und die Gesamtenthalpie des Systems darstellt. Diese Betrachtung wird bei kalorimetrischen Messungen, z. B. DSC (Dynamic Scanning Calorimetry), verwendet. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass jeder elementare Reaktionsschritt mit einer Wärmetönung verbunden ist. Die dabei geleistete mechanische Arbeit wird vernachlässigt [82]. In [156] werden insbesondere dickwandige Laminataufbauten mit hohen Reaktionsenthalpien diskutiert.

1.3.3 Volumenschwund

Eine Änderung des Volumens ist bei chemischen Reaktionen häufig anzutreffen, weil sich bei der Bildung von kovalenten Bindungen die Abstände zwischen Molekülen verringern. Dieser Effekt wird besonders deutlich bei Reaktionen ungesättigter Kohlenstoffverbindungen, wobei eine π -Bindung geöffnet wird und damit raumausfüllende Orbitale entfallen. Der gleiche Effekt sind ringöffnende Reaktionen wie beim Oxiranring eines Epoxidharzes.

Nach Ehrenstein, Abb. 1.8 [56], wird der Zusammenhang zwischen thermischer Ausdehnung und chemischem Reaktionsschwund im Volumen-Temperaturdiagramm dargestellt. Die rote Linie entspricht einer isothermen Härtung, d. h. die Kurve folgt zunächst der thermischen Ausdehnung im flüssigen Zustand. Es folgt die Volumenreduktion bei konstanter Härtungstemperatur mit Überschreiten der Gelierlinie. Nach Abschluss der Reaktion und anschließendem Abkühlen muss das Volumen dem Verlauf des ausgehärteten Materials folgen. Es verbleibt der reine chemische Volumenschwund. Nach Kiasat [106] werden Werte zwischen 5 – 10% erreicht. Darshil und Schubel [43] geben einen Volumenschwund von 7 – 10% für ungesättigte Polyestersysteme und 3,5 – 4,5% für Epoxidsysteme an.

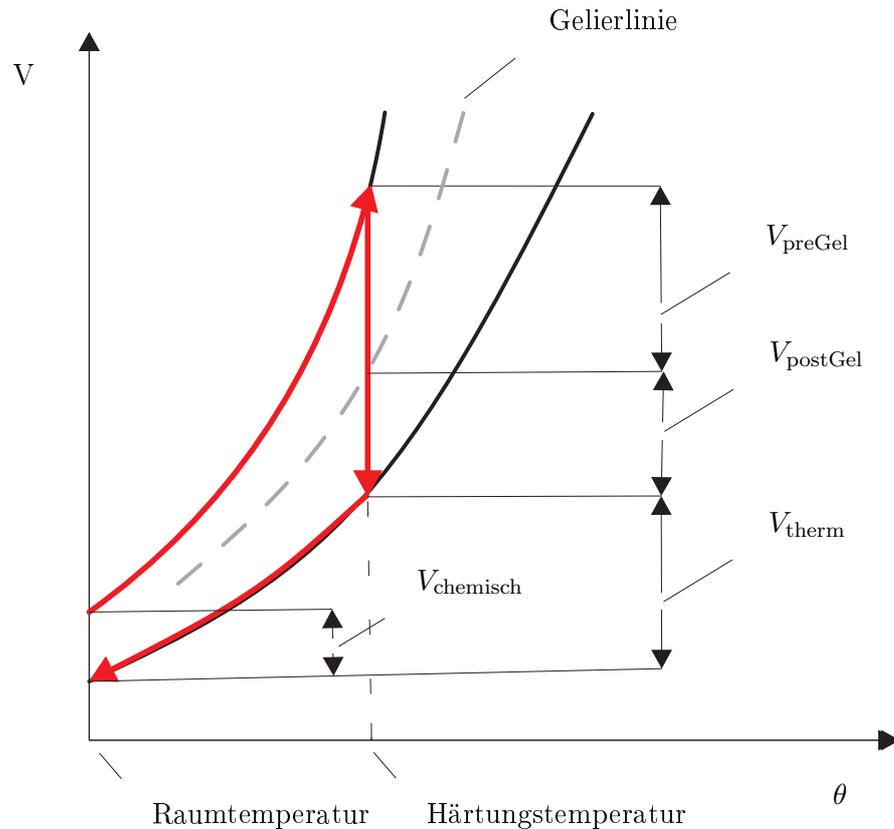


Abbildung 1.8: Volumenänderungen bei der Aushärtung eines Reaktionssharzes nach Ehrenstein [56]

1.3.4 Gelpunkt

Offenbar muss es einen Grad an chemischem Reaktionsumsatz geben, an dem aus den einzelnen Molekülen erst immer längere Molekülketten, dann Vernetzungspunkte zwischen diesen Ketten entstehen, sodass eine molekulare Verbindung durch das gesamte Volumen des Reaktionssharzes geht. Wenn dieser Punkt erreicht ist, bilden sich erstmals makroskopisch elastische Bindungen aus und mit zunehmender Vernetzung nimmt dieser elastische Charakter weiter zu. Dieser Zustand eines Reaktionssharzes wird Gelzustand genannt. Im Gelzustand kann ein Reaktionssharz bei Anwesenheit von Zwangsbedingungen wie z.B. Wandhaftung mechanische Spannungen aufbauen. Die Frage, bei welchem Reaktionsumsatz dieser Gelzustand erreicht wird, ist daher für die Abschätzung härtungsbedingter Spannungen wichtig. Zur Bestimmung des Zeitpunktes, wann im Verlauf einer Härtungsreaktion ein sukzessiv elastisches Verhalten vorliegt, werden unterschiedliche Ansätze und Methoden verwendet. Bei einer reinen Messung der Viskosität steigt der Messwert am Gelpunkt gegen Unendlich. Dynamisch-mechanische Versuche erlauben einen Cross-over

von sinus- und cosinusabhängigem Signal, welcher allerdings frequenzabhängig ist. In der DIN 16945 ist eine praxisnahe Methode beschrieben, die einen bewegten Stempel in einem Reagenzglas verwendet. Die Zeit bis zur Ende der Beweglichkeit des Stempels wird als Gelzeit ausgewertet.

1.3.5 Glasübergangstemperatur, Zeit-Temperaturverhalten

Die Glasübergangstemperatur¹ ist die wichtigste Kenngröße eines ausgehärteten Reaktionsharzes. Sie verbindet thermische und mechanische Änderungen im betrachteten System.

Im Gegensatz zu thermoplastischen Kunststoffen, die auch kristalline Strukturen ausbilden können, finden sich wie bereits erläutert bei Reaktionsharzen nur amorphe Strukturen². Bei der Reaktion steigt die Glastemperatur der monomeren Ausgangsstoffe mit dem Reaktionsumsatz an. Eine gute Beschreibung liefert die DiBenedetto-Gleichung [49]

$$\frac{T_g(\xi) - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\xi}{1 - (1 - \lambda)\xi} \quad (1.5)$$

oder umgeformt zur Glastemperatur

$$T_g(\xi) = T_{g0} + \frac{\lambda\xi}{1 - (1 - \lambda)\xi}(T_{g\infty} - T_{g0}), \quad (1.6)$$

wobei T_{g0} die Glasübergangstemperatur der Ausgangsprodukte und $T_{g\infty}$ die maximale Glastemperatur bei vollständiger Aushärtung sind. Ein Beispiel ist in Hossain [86] gegeben (s. Abb. 1.9). Die DiBenedetto-Gleichung beschreibt den Sachverhalt, dass die Vernetzungsdichte oberhalb eines Reaktionsumsatzes von 50 – 60% deutlich ansteigt, ausgedrückt durch den Anstieg der Glastemperatur.

Einen Überblick über den Verlauf einer Aushärtungsreaktion gibt das TTT-Diagramm (Time-Transition-Temperature) nach Gillham [70] (Abb. 1.10). Hier ist die Reaktions- oder Härtungstemperatur über der Zeit aufgetragen; der Reaktionsumsatz ξ ist Parameter. Der Verlauf der Glastemperatur und die Gelierline sind die Kernaussage des Diagramms. Aus dem flüssigen Zustand wird oberhalb $T_{g\infty}$ das Gebiet eines gummiartigen Gels erreicht. Das ist der Zustand eines vollständig ausgehärteten Reaktionsharzes oberhalb von T_g . Alle niedrigeren Härtungstemperaturen führen zu einem Gebiet, in dem Glas und monomere Reste nebeneinander vorliegen. Unterhalb T_{g0} ist keine Reaktion möglich. Daraus ist abzuleiten:

- Unterhärtung \Rightarrow Glastemperatur erreicht nicht den höchstmöglichen Wert aufgrund nicht vollständiger Reaktion,
- Überhärtung \Rightarrow Erhöhter Masseverlust bei hohen Temperaturen und Verlust elektrischer Isolationseigenschaften

¹Die Glastemperatur wird als technisch gebräuchliche Bezeichnung mit T_g bezeichnet, entgegen der in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnung θ für die Temperatur.

²Einzige Ausnahme sind Silikonharze, die aufgrund ihrer sehr weitmaschigen Vernetzung im Netzwerk kristalline Bereiche bei tiefen Temperaturen aufweisen können.

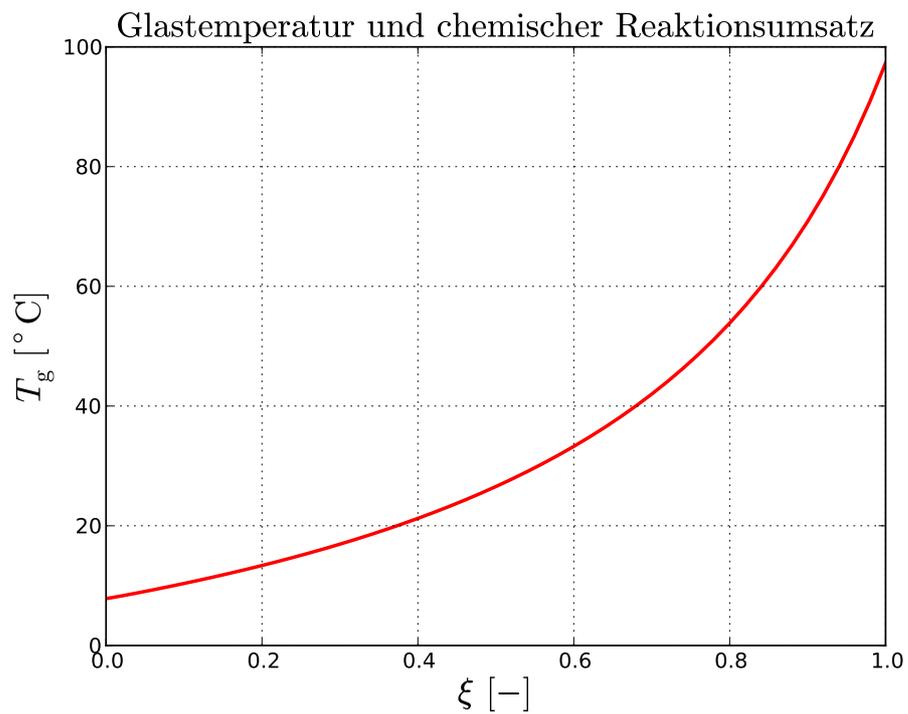


Abbildung 1.9: Glasübergangstemperatur nach DiBenedetto

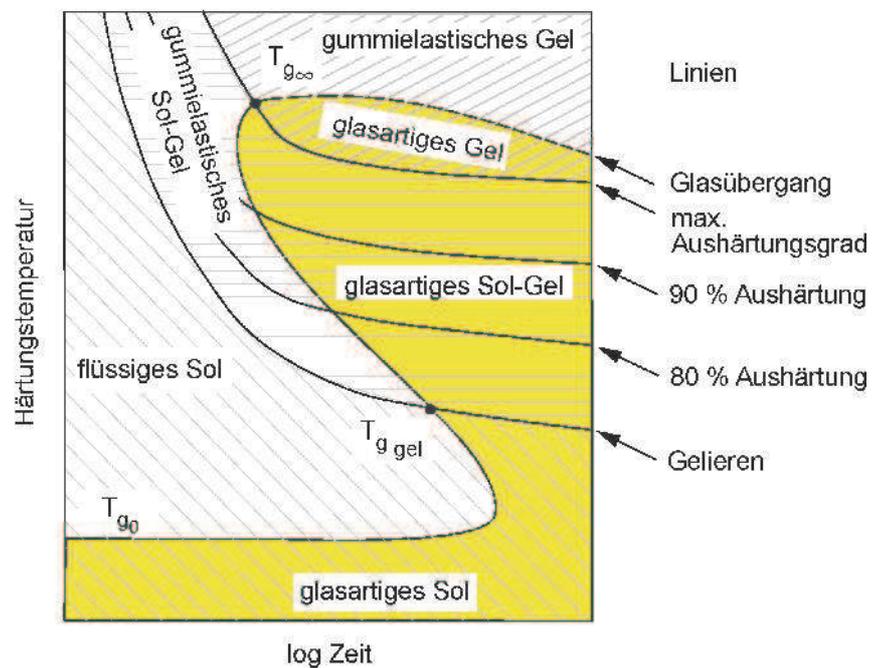


Abbildung 1.10: TTT-Diagramm nach Gillham [70]

Eine Über- oder Unterhärtung ist aus technischer Sicht nicht zwingend zu vermeiden. Dennoch sollte zumindest Klarheit über den Zustand des Systems herrschen, um die Ergebnisse einer Analyse beurteilen zu können. Zu bedenken ist dabei, dass alle physikalischen Kennwerte eines solchen Werkstoffs i. d. R. an optimal ausgehärteten und spannungsfreien Probekörpern ermittelt werden.

1.4 Stand der Forschung

In dem großen Arbeitsgebiet der Faserverbundmaterialien [183] wurden Arbeiten veröffentlicht, die zunächst Teilaspekte, wie den Anstieg mechanischer Größen (z.B. Schubmodul) während der chemischen Reaktion, untersuchten [108, 109]. Umfangreiche experimentelle Arbeiten befassten sich mit dem Reaktionsschwund [129, 157], der Reaktionskinetik [102, 141] und der Änderung viskoelastischer Eigenschaften. Auch der Einfluss großer Schichtdicken wurde von White und Hahn [79, 185] sowie Bogetti und Gillespie untersucht [32]. Große Schwierigkeiten bereitet dabei die Tatsache, dass die chemische Härtungsreaktion auch unvollständig ablaufen kann, was aus ökonomischen Gründen oft der Fall ist, wenn die Temperatur zur Durchführung der Reaktion niedriger ist als die Glasübergangstemperatur bei vollständiger Aushärtung. In diesem Fall verglast das Material und die chemische Reaktion wird nach Untersuchungen von Hilton stark verlangsamt bzw. gestoppt [83, 84]. Dieser Sachverhalt führt dazu, dass Relaxationszeiten deutlich verlängert werden und eine viskoelastische Betrachtung unumgänglich wird [133]. Zur Beschreibung der mechanischen Änderungen in einem Reaktionsharz wurden auch rheologische Modelle herangezogen. Beispiele dazu finden sich bei Poursatip et al. sowie in den Arbeiten von Zobeiry [97, 148, 198–200]. Zu Beginn der 90er Jahre wurden die ersten grundlegenden Arbeiten veröffentlicht, die die beobachteten Phänomene in mechanische Modellvorstellungen umsetzen konnten. Die Arbeitsgruppe um Adolf am Sandia Forschungsinstitut in Albuquerque [5–8] erarbeitete viskoelastische Modelle, die den Reaktionsschwund jedoch unberücksichtigt ließen [4, 9, 10]. In der russischsprachigen Literatur sind ebenfalls Arbeiten zu finden, die den Bereich der Kompositwerkstoffe betreffen [162, 163]. Von Harsch [80] wurden in einer Arbeit aus dem Jahr 2008 Methoden zur spannungsarmen Vernetzung experimentell untersucht.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Erfassung der chemischen Schwundphänomene diskutiert [60]. Die induktive Vorgehensweise beinhaltet eine sukzessive Erweiterung der einfachen Materialmodelle. Im Fall der reaktiven Polymere wird allgemein ein isotropes Verhalten und damit ein spezieller konstitutiver Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen

$$\sigma = f(\epsilon) \quad (1.7)$$

zu Grunde gelegt.

Dieser einfache Zusammenhang gilt nicht mehr bei der chemischen Reaktion eines Polymers. Bei der Aushärtung durchläuft das Polymer irreversible Zustandsänderungen und die Zeitabhängigkeit dieser Änderungen wird durch Gl. (1.7) nicht erfasst. Zum Ausgangszustand gehören definierte Bedingungen (Temperatur, Druck) mit einem definierten Zusammenhang zwischen σ und ϵ . In der Literatur werden die einzelnen Pha-

1 Einleitung

sen der technischen Aushärtung des reaktiven Polymers auch ohne Berücksichtigung der Viskoelastizität mit unterschiedlichen konstitutiven Gleichungen der Form (1.7) beschrieben [31]. Diese Vorgehensweise ist damit begründet, dass die charakteristische Zeit zum Einstellen des lokalen Gleichgewichtszustandes viel kürzer ist als die charakteristische Beobachtungszeit. Es wird entweder das linear-elastische Konstitutivgesetz in zeitabhängiger Form

$$\dot{\mathbf{T}} = \mathbb{C} \cdot \dot{\mathbf{E}} \quad (1.8)$$

verwendet³, oder das viskoelastische Modell mit einem Kern vom Relaxations- oder Kriechtyp, der die Abhängigkeit vom chemischen Reaktionsumsatz berücksichtigt [167]

$$\boldsymbol{\sigma}(t, \xi) = \int_{\tau}^t \mathbb{C}(t - \tau, \xi - \xi_0) \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t}(t, \xi) d\tau \quad (1.9)$$

Für die Phase der Aufheizung werden hypoviskoelastische Modelle oder elastische Modelle vom Integraltyp verwendet. Hierbei wird angenommen, dass der Zeitraum der Messung beträchtlich kleiner ist als die Zeit des technischen Zustandes selbst. Mit längerem Mess- oder Beobachtungszeitraum wird eine Abhängigkeit des Tensors der mechanischen Eigenschaften vom Reaktionsumsatz und von der Temperatur angenommen. In anderen Schriften, wie z. B. Tomashevski [166], wird das Prinzip der Zeit-Temperaturverschiebung oder der Polymerisation-Zeitverschiebung angewendet. Der Übergang vom hochelastischen zum verglasten Polymer wird auf der Basis des generalisierten (nichtlinearen) Maxwell-Modells beschrieben [21, 31, 113, 144].

Mit einem Fokus auf Materialien, die in der Mikroelektronik Verwendung finden, entwickelte Kiasat (in der Arbeitsgruppe Ernst, TU Delft) [59, 61, 106] ein Modell mit Implementierung in FEM, das jedoch thermodynamische Aspekte der Materialmodellierung nicht diskutiert. In den letzten Jahren wurden von Arbeitsgruppen im deutschsprachigen Raum (besonders sind die Arbeiten am IPF Stuttgart [30], DKI Darmstadt [85] und Universität Paderborn [77, 123] zu erwähnen), Arbeiten veröffentlicht, in denen zum Teil sehr aufwendige experimentelle Datenerhebungen und Versuche zur Verifizierung der Modelle angegeben werden.

Eine Kopplung von thermischem und mechanischem Feld mit großen Verformungen und multiplikativem Split des Deformationsgradienten wurde erstmalig von Lion und Mitarbeitern an der Universität der Bundeswehr München vorgestellt [111, 118–120, 151]. Die Modelle beinhalten unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten vor und nach der Aushärtung und ein viskoplastisches Verhalten. Für die Evolution des Gleichgewichtsmoduls wird der Vorschlag von Adolf et al. [8] verwendet. Der Kernpunkt dieses Modells ist die multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten und die Einführung einer intrinsischen Zeit.

Eine Reihe numerisch aufwendiger Arbeiten wurden von Hossain und Steinmann in Erlangen veröffentlicht [86–90], die insbesondere eine Verknüpfung zu einer Vielzahl von Modellen elastomerer Materialien herstellten und auch große Deformationen zulassen.

³Dieses konstitutive Modell wird in der Arbeit in der Form $\dot{\mathbf{T}} = \mathbb{C}(\xi_m) \cdot \dot{\mathbf{E}}$ genutzt.

Hossain verwendet einen Ansatz vom Integraltyp zur Beschreibung der freien Energie. Mit dem Elastizitätstensor \mathbb{C} und der Clausius-Duhem-Ungleichung

$$\tilde{\mathbf{T}} \cdot \dot{\mathbf{E}} - \rho_R \dot{\Phi} \geq 0 \quad (1.10)$$

sowie mit einer freien Energiefunktion der Form

$$\Phi(t) = \frac{1}{2} \int_0^t [\dot{\mathbb{C}}(s) \cdot [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] \cdot [\mathbf{E}(t) - \mathbf{E}(s)] ds \quad (1.11)$$

wird ein Modell zur Beschreibung der Änderung der elastischen Materialeigenschaften durch die chemische Aushärtungsreaktion hergeleitet. Durch die Verwendung der integralen Form kann eine konsistente Änderung des Elastizitätstensors gegeben werden. Die Volumenänderungen können damit thermodynamisch nicht begründet werden, worauf auch explizit hingewiesen wird.

Auch rein mathematisch ausgerichtete Zielsetzungen wie der Nachweis der Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen der beschreibenden partiellen Differentialgleichungen, die mit typischen reaktionskinetischen Termen versehen sind, wurden veröffentlicht. In der Arbeitsgruppe von Panasenko wurde die Thematik mit funktionalanalytischen Betrachtungen bearbeitet. Ansatzpunkt ist die Anwendung des Schauder'schen Fixpunkt-Theorems für periodisches (Laminat-)Material [131].

Eine interessante Analogie ergibt sich zu den Forschungsarbeiten, die den Baustoff Beton zum Inhalt haben. Insbesondere sei auf die umfangreichen Arbeiten von Ulm et al. [172] hingewiesen.

Von Trostel [168] wurde schon in den 70er Jahren ein Maxwell-Körper mit Verfestigung vorgestellt. Aus der 3-D Formulierung des Maxwell-Körpers nach Trostel

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \alpha \dot{\theta} \mathbf{I} = \frac{1}{2G} \left[\dot{\boldsymbol{\sigma}} - \frac{\nu}{1+\nu} (\mathbf{I} \cdot \dot{\boldsymbol{\sigma}}) \mathbf{I} \right] + \frac{1}{2\mu} \left[\boldsymbol{\sigma} - \frac{\nu\mu}{1+\nu\mu} (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{I} \right] \quad (1.12)$$

wird durch Einführung zeitabhängiger Viskositätskoeffizienten $\mu = \mu(t), \nu = \nu(t)$ und der Einführung einer Kriechzeit

$$\varphi(t) = \int_{\tau=0}^t \frac{G}{\mu(\tau)} d\tau, \quad \dim[\varphi] = 1, \quad (1.13)$$

die für monoton wachsende Zeitfunktionen $\mu(t)$ eindeutig mit der Realzeit korreliert ist. Mit

$$\dot{\varphi}(t) = \frac{G}{\mu(t)} \quad (1.14)$$

erhält Trostel die Materialgleichung für ein isotrop verfestigendes Maxwell-Material

$$2G \frac{\partial}{\partial \varphi} [\boldsymbol{\varepsilon} - \alpha \theta \mathbf{I}] = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\boldsymbol{\sigma} - \frac{\nu}{1+\nu} (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{I} \right] + \boldsymbol{\sigma} - \frac{\nu\mu}{1+\nu\mu} (\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{I} \quad (1.15)$$

1 Einleitung

oder mit in der in den Verzerrungen expliziten Form

$$G[\boldsymbol{\varepsilon}(\varphi) - \alpha\Delta\theta(\varphi)\mathbf{I}] = \boldsymbol{\sigma}(\varphi) - \frac{\nu}{1+\nu}[\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\varphi)]\mathbf{I} + \int_{\chi=0}^{\varphi} \left\{ \boldsymbol{\sigma}(\chi) - \frac{\nu_{\mu}(\chi)}{1+\nu_{\mu}(\chi)}[\mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\chi)]\mathbf{I} \right\} d\chi, \quad (1.16)$$

die an die Anfangsbedingungen angepasst ist. Auch ein Volumenschwund wird im Weiteren implementiert. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass noch keiner der Ansätze wissenschaftlich und technisch so anerkannt ist, dass sich eine problemlose Beantwortung von Aufgabenstellungen realisieren lässt.

1.5 Einordnung und Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Untersuchung bewegt sich in den kontinuumsmechanischen Themengebieten Viskosität, Viskoelastizität und Elastizität. Ausgehend von einer viskosen Flüssig-

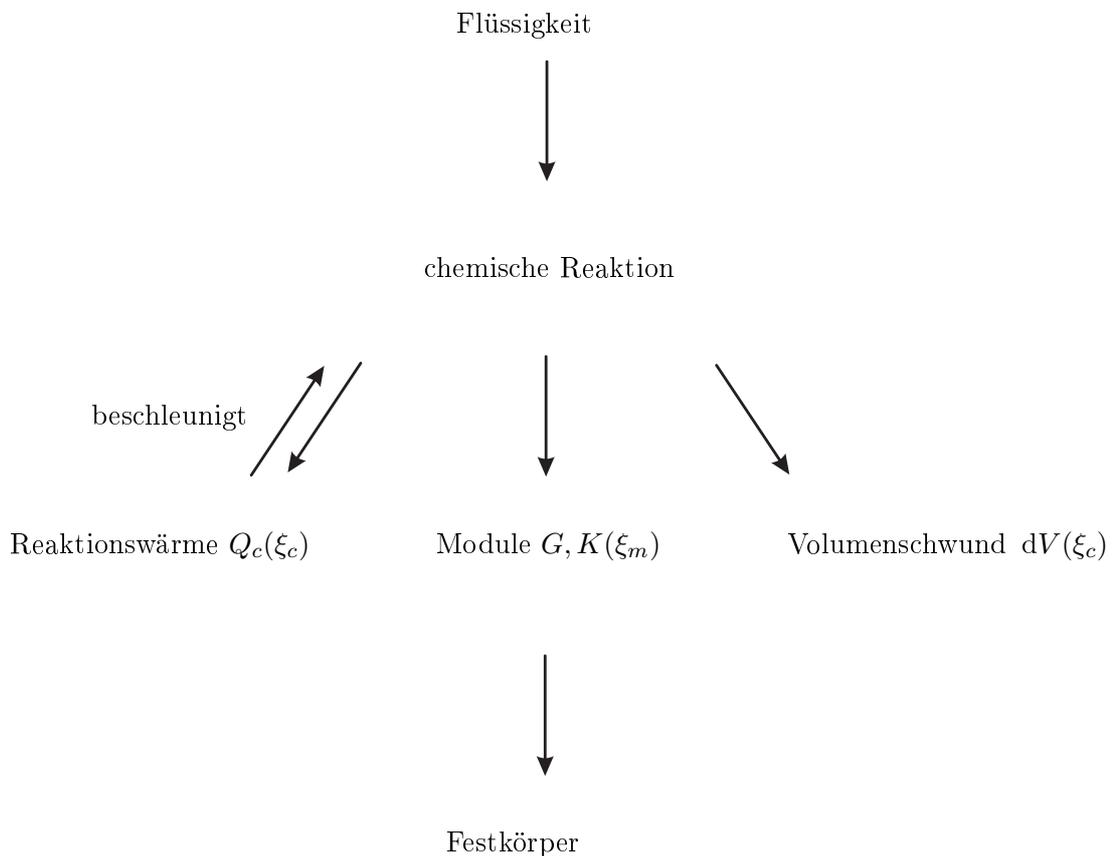


Abbildung 1.11: Chemische, thermische und mechanische Umwandlungen bei der Aushärtung eines Reaktionsharzes

keit beeinflusst die chemische, in der Zeit nichtlineare Reaktionskinetik, die den Prozess dominierenden Phänomene Umwandlung zum Polymer, Volumenschwund und Reaktionswärme. Hierbei liegt eine lineare Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz vor.

Ziele der Arbeit sind:

1. Beschreibung der mechanischen und thermischen Abläufe bei der Aushärtung von Reaktionsharzen durch ein Modell, das eine kontinuumsmechanische Analyse ermöglicht. Die Phänomene Volumenschwund, Wechsel von Flüssigkeit zu duroplastischen Feststoff und Reaktionswärme sollen erfasst werden.
2. Die thermodynamische Konsistenz des Modells soll unter Berücksichtigung der dabei dominierenden chemischen Reaktion vorliegen. Hierbei sollen besonders die Erweiterungen der klassischen Theorie der einfachen Stoffe der Kontinuumsmechanik betont werden.
3. Die Frage, welche Modellparameter erforderlich sind und wie sie aus Messungen gewonnen werden können, soll geklärt werden.
4. Zu klären ist, was damit technisch erreicht werden kann und welche Weiterarbeit erforderlich ist.

Methodisch wird dabei wie folgt vorgegangen:

- Die Theorie beruht auf der Kontinuumsmechanik einschließlich der Materialtheorie, die Details der ablaufenden chemischen Vorgänge werden nicht näher betrachtet.
- Das Materialverhalten wird mit Hilfe von Experimenten, Identifikation/Verifikation charakterisiert. Besondere Beachtung finden die Messungen von Volumenschwund und Kräften, die durch geeignete Randbedingungen erzeugt werden.
- Die numerische Analyse erfolgt im Rahmen der Standard-FEM unter Einbeziehung einer Subroutine, die das erarbeitete Materialmodell enthält.

Die kontinuumsmechanische bzw. thermomechanische Modellierung der Reaktionsharze beschreibt die Materialeigenschaften über die zeitliche Evolution der Zustands- und der Feldvariablen [26]. In dieser Arbeit werden Elemente der Nichtgleichgewichtsthermodynamik verwendet. Zur Beschreibung irreversibler Prozesse werden neben Zustandsvariablen, d.h. gewöhnlichen äußeren (messbaren) Variablen, weitere sogenannte innere Variablen eingeführt, um diejenigen Vorgänge zu beschreiben, die sich einer direkten Beobachtung oder Messung zumindest teilweise entziehen. In seiner Gesamtheit betrachtet, erweist sich der Themenkomplex als ein hochgradig gekoppeltes Feldproblem, das als chemo-thermo-mechanisch bezeichnet werden kann und das es zu analysieren und zu modellieren gilt. Inwieweit dabei Einschränkungen nach Abb. 1.11 vorgenommen werden, wird an entsprechender Stelle vermerkt.

Die Arbeit ist in 7 Kapitel gegliedert. Eine kurze Zusammenfassung der einzelnen Kapitel sei an dieser Stelle aufgeführt, um dem Leser einen besseren Überblick über die Struktur der Arbeit zu geben.

1 Einleitung

Kapitel 2 (*Kontinuumsmechanik*) Hier werden einige Grundlagen aufgeführt, die auf die im Verlauf der Herleitung notwendigen Grundlagen und Notationen eingehen. Insbesondere die Besonderheiten der Produktionsterme in den Bilanzgleichungen, die zur weiteren Argumentation verwendet werden, finden hier eine Darstellung.

Kapitel 3 (*Thermodynamik*) In diesem Kapitel wird neben einer knappen Darstellung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse übergeleitet zu den Besonderheiten der Thermodynamik der Polymerisationsreaktionen. Den Abschluss bildet die Einführung der rationalen Thermodynamik mit Hinweisen auf die Arbeiten von Müller et al.

Kapitel 4 (*Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze*) Den Kernpunkt der Arbeit bildet die Herleitung des Materialmodells und damit verbunden der Nachweis der thermodynamischen Konsistenz mit den daran geknüpften Einschränkungen. Hier werden zunächst nur kleine Verformungen berücksichtigt.

Kapitel 5 (*Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses*) Hier werden die experimentellen Arbeiten mit ausgesuchten Materialien zusammengestellt. Nach der Beschreibung der verwendeten Messgeräte werden selbst durchgeführte Messergebnisse vorgestellt, die dazu dienen, das hergeleitete Materialmodell anhand eines Beispiels zu validieren. Zu den gemessenen Größen gehören die Reaktionsenthalpie mit kalorimetrischen Methoden sowie die dynamisch-mechanische Analyse während des Aushärtungsvorgangs und Dichtemessungen. Zusätzlich werden die spezifische Wärmekapazität und die Abschätzung von Entropieänderungen anhand eines Beispiels gezeigt, ergänzend zur Frage der thermodynamischen Konsistenz.

Kapitel 6 (*Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen*) Zur Anwendung des Modells auf thermomechanische Fragestellungen werden einfache analytische Beispiele, sowie numerische Berechnungen vorgestellt. Dabei wird die Implementierung des Modells in Form einer Subroutine für die Standardnumerik dargelegt.

Kapitel 7 (*Zusammenfassung und Ausblick*) Abschließend werden die Kernaussagen der Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Herausforderungen der Forschung zu dieser Thematik gegeben.

2 Kontinuumsmechanische Grundlagen

Eine kurze Einführung in die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benötigten grundlegenden Begriffe und Beziehungen wird in den folgenden Abschnitten gegeben. Für eine detaillierte Darstellung der Kontinuumsmechanik sei auf die Werke von Haupt, Altenbach, Spencer und Chadwick verwiesen [14, 38, 81, 160].

2.1 Kinematik

In der Kinematik werden die Bewegungen von materiellen Punkten betrachtet. In Erweiterung der Kinematik starrer Körper schließen Bewegungen deformierbarer Körper auch Verformungen mit ein. Hierbei kommt es zu relativen Änderungen der Lage materieller Punkte eines Körpers zueinander. Der Begriff Deformation wird für alle Bewegungsmöglichkeiten verwendet, Verzerrungen jedoch schließen Starrkörperbewegungen aus.

2.1.1 Deformationsabbildung

In der Kontinuumsmechanik wird die Materie durch materielle Punkte im dreidimensionalen Punktraum \mathbb{R}^3 beschrieben. Ein Körper ist eine zusammenhängende Menge materieller Punkte und besetzt ein Gebiet $\mathcal{B} \in \mathbb{R}^3$ mit dem Rand $\partial\mathcal{B}$. Zu einer beliebigen Referenzzeit $t = t_0$ hat ein materieller Punkt den Positionsvektor $\mathbf{x}(t_0) = \mathbf{X}$. Jedem materiellen Punkt ist somit eindeutig ein Referenzortsvektor zugeordnet. Nach Einführung von drei Basisvektoren mit dem Ursprung $0 \mathbf{e}_i$ wird der aktuelle Ortsvektor eines materiellen Punktes nun als Funktion des Referenzortsvektors dargestellt:

$$\begin{aligned}\varphi &: \mathcal{B} \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \chi &\mapsto \mathbf{x} = \mathbf{x}(\chi)\end{aligned}\tag{2.1}$$

In der Momentankonfiguration lautet die Abbildung

$$\begin{aligned}\varphi &: \mathcal{B}_t \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \chi &\mapsto \mathbf{x} = \mathbf{x}(\chi, t).\end{aligned}\tag{2.2}$$

Die mit der Zeit t parametrisierte Abbildung χ

$$\begin{aligned}\chi &: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3 \\ \mathbf{X} &\mapsto \mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t)\end{aligned}\tag{2.3}$$

heißt Bewegung. Die materiellen Punkte zur Referenzzeit t_0 an den Orten \mathbf{X} besetzen das Gebiet \mathcal{B}_0 mit dem Rand $\partial\mathcal{B}_0$. Eine stetig differenzierbare und zu jedem Zeitpunkt

2 Kontinuumsmechanische Grundlagen

umkehrbare Zuordnung materieller Punkte P zu Ortsvektoren \mathbf{x} definiert eine Konfiguration eines Körpers. Zur Beschreibung zeitlicher Vorgänge wird der Parameter Zeit t eingeführt. Die zeitliche Bewegung des Körpers wird als zeitliche Abfolge von Konfigurationen verstanden. Abbildung 2.1 zeigt den Verlauf der Änderung von Punkten und

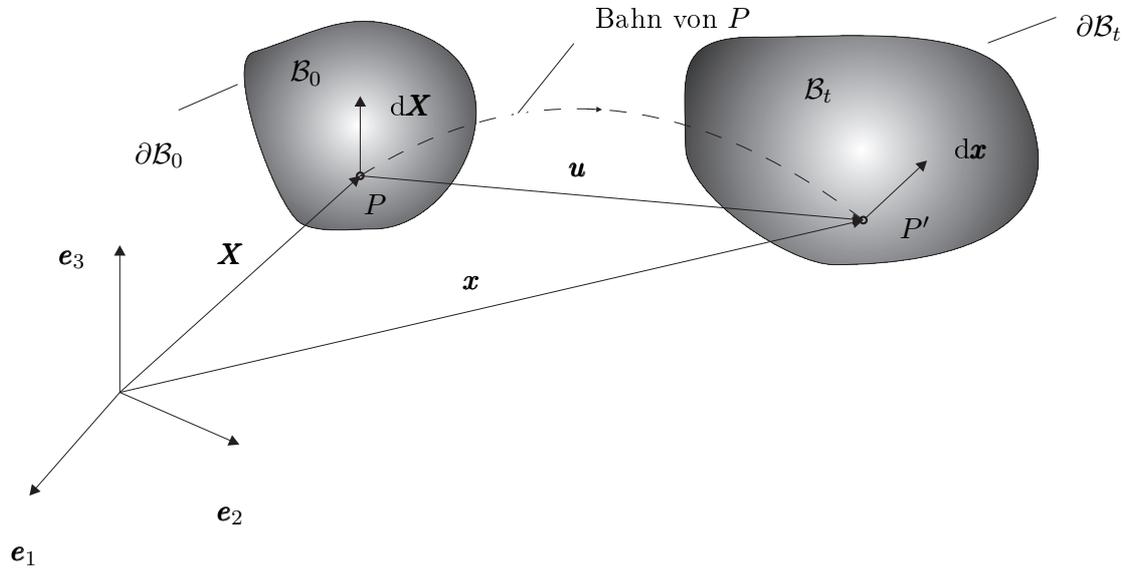


Abbildung 2.1: Referenz- und Momentankonfiguration für einen deformierbaren Körper
infinitesimalen Linienstücken während einer Bewegung.

2.1.2 Verschiebungsvektor und Deformationsgradient

Als kinematische Größen sollen im Folgenden Verschiebungsvektoren und Verzerrungstensoren betrachtet werden. Der Verschiebungsvektor lautet in Lagrange'scher Darstellung (LD)

$$\mathbf{u}(\mathbf{X}, t) = \mathbf{x}(\mathbf{X}, t) - \mathbf{X} \quad (2.4)$$

und in Euler'scher Darstellung (ED)

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x} - \mathbf{a}(\mathbf{x}, t). \quad (2.5)$$

Nachfolgend wird die in der Festkörpermechanik bevorzugte Lagrange'sche Darstellung vorzugsweise verwendet.

Neben dem Verschiebungsvektor spielt auch der Deformationsgradient eine fundamentale Rolle

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{X} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}} \mathbf{x} \quad (2.7)$$

mit $\nabla_{\mathbf{R}}$ als den auf die Referenzkonfiguration bezogenen Nablaoperator

$$\nabla_{\mathbf{R}} = \mathbf{e}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_i}.$$

In dieser Arbeit ist die Volumendehnung eine charakteristische Größe. Per Definition ist die Volumendehnung ε_v der Quotient aus der Differenz der materiellen Volumenelemente dv und dV_0 der Momentan- und der Referenzkonfiguration bezogen auf die Referenzkonfiguration

$$\varepsilon_v = \frac{dv - dV_0}{dV_0}. \quad (2.8)$$

2.1.3 Verzerrungen und Metriktensoren

Der Deformationsgradient \mathbf{F} beinhaltet auch Starrkörperbewegungen; es ist daher erforderlich, diese abzuspalten. Dies gelingt durch Anwendung des polaren Zerlegungssatzes für Tensoren. Der Deformationsgradient soll dabei vereinbarungsgemäß nicht singulär sein, d.h. $\det \mathbf{F} \neq 0$. Damit sind für \mathbf{F} folgende polare Zerlegungen möglich:

$$\mathbf{F} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R} \quad (2.9)$$

Dabei bewirkt der Tensor \mathbf{R} eine starre Drehung jedoch nicht des betrachteten Körpers, sondern nur eines materiellen Linienelementes im betrachteten Punkt, da \mathbf{R} im allgemeinen von Punkt zu Punkt verschieden ist. \mathbf{U} und \mathbf{V} bewirken eine reine Dilatation (Streckung oder Stauchung) in Richtung ihrer Hauptachsen. Die Tensoren \mathbf{U} und \mathbf{V} nennt man Rechts- und Linksstrecktensor. Zweckmäßig werden die quadratischen Formen der Strecktensoren eingeführt.

Für die Formulierung von Konstitutivgleichungen ist es günstig, ein Verzerrungsmaß einzuführen, das für die Referenzkonfiguration sowie für Starrkörperbewegungen den Wert 0 annimmt. Diese Eigenschaft besitzt der Green-Lagrange'sche Verzerrungstensor \mathbf{E} . Das Quadrat der Abstände von Linienelementen ist ein Maß für die Verzerrung eines Körpers. Es werden nachfolgende Deformationstensoren eingeführt: der rechte Cauchy-Green'sche Deformationstensor

$$\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} \quad (2.10)$$

der auf der Referenzkonfiguration definiert ist, und der linke Cauchy-Green'sche Deformationstensor

$$\mathbf{B} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \quad (2.11)$$

der auf der Momentankonfiguration definiert ist. Ferner werden die Verzerrungstensoren nach Green-Lagrange

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F} - \mathbf{I}) = \frac{1}{2}(\mathbf{C} - \mathbf{1}) \quad (2.12)$$

und Euler-Almansi

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{B}^{-1}) = \frac{1}{2}(\mathbf{I} - \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{F}^{-1}) \quad (2.13)$$

definiert. Der Verschiebungsgradient \mathbf{H} ist ein Tensor zweiter Stufe und hängt mit dem Deformationsgradienten \mathbf{F} zusammen:

$$\mathbf{H} = \mathbf{F} - \mathbf{I} \quad (2.14)$$

Damit kann der Green-Lagrange'sche Verzerrungstensor \mathbf{E} ausgedrückt werden durch

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T + \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{H}). \quad (2.15)$$

Wird der Verschiebungsgradient \mathbf{H} als klein vorausgesetzt, kann

$$\mathbf{E} = \boldsymbol{\varepsilon} \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{H} + \mathbf{H}^T) \quad (2.16)$$

gesetzt werden. Die Darstellungen in der Referenz- und der Momentankonfiguration sind dann im Sinne dieser Näherung gleichzusetzen. Für die Ausführungen in dieser Arbeit kann dies als erste Näherung akzeptiert werden.

2.1.4 Deformation-, Rotations- und Verzerrungsgeschwindigkeiten

Zur Beschreibung der Verzerrungsgeschwindigkeit wird der Tensor

$$\mathbf{L} = \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (2.17)$$

verwendet. \mathbf{L} ist ein Tensor 2. Stufe, der additiv in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegt werden kann:

$$\mathbf{L} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{L}^T) + \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{L}^T) = \mathbf{D} + \mathbf{W} \quad (2.18)$$

Der symmetrische Anteil \mathbf{D} wird als Deformationsgeschwindigkeitstensor bezeichnet, der antisymmetrische Anteil \mathbf{W} heißt Drehgeschwindigkeitstensor. Die additive Zerlegung $\mathbf{L} = \mathbf{D} + \mathbf{W}$ zeigt, dass die für die lokale Deformation eines Linienelementes geltende Hintereinanderschaltung von Streckung und Drehung auch für Deformationsgeschwindigkeiten gilt.

2.2 Volumen- und Oberflächenkräfte

Die Einteilung der äußeren Lasten auf ein beliebiges Kontinuum erfolgt nach Volumen- und Oberflächenkräften [29, 75]. Hierbei werden mechanische, thermische und elektromagnetische Arten betrachtet. Zu den Volumenkräften gehören Gravitation-, Trägheits- oder magnetische Kräfte. Oberflächenkräfte wirken auf Flächen. Der Bezug einer Oberflächenkraft auf eine Flächeneinheit führt auf den Spannungsvektor. Als Folge äußerer Krafteinwirkungen entstehen im Körper Spannungen. An dieser Stelle sollen nur kurz die wichtigsten Spannungsvektoren und Spannungstensoren in Erinnerung gerufen werden [68].

2.2.1 Spannungstensor von Cauchy

Auf einer Schnittfläche durch einen Körper, die über den nach außen gerichteten normierten Normalenvektor festgelegt ist, wird ein Flächenelement ΔA herausgegriffen. Die auf dem Flächenelement wirkende Schnittkraft wird im resultierenden Kraftvektor $\Delta \mathbf{f}$ zusammengefasst. Nach Cauchy existiert dann der Grenzwert

$$\mathbf{t} = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{f}}{\Delta A}. \quad (2.19)$$

Der Vektor \mathbf{t} heißt Spannungsvektor. Die Vielzahl aller möglichen Schnittflächen durch einen Punkt definiert seinen Spannungszustand.

Man kann zeigen, dass drei aufeinander senkrecht stehende Schnittflächen zur vollständigen Beschreibung des Spannungszustandes ausreichend sind. Der Spannungstensor $\boldsymbol{\sigma}$ ergibt sich aus

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{n}. \quad (2.20)$$

Setzt man die aus der Drehimpulsbilanz folgende Symmetrie des Cauchy'schen Spannungstensors bereits hier voraus, ergibt sich auch

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad (2.21)$$

Der Cauchy'sche Spannungstensor ist auf die Momentankonfiguration bezogen, d.h. er enthält die wahren Spannungen.

2.2.2 Spannungstensoren von Piola-Kirchhoff

Auf die Referenzkonfiguration bezogen gilt:

- Es existiert ein Spannungstensor \mathbf{T}_R genannt 1. Piola-Spannungstensor, sodass die Kraft auf ein Element der Oberfläche $\partial \mathcal{B}$ von \mathcal{B} gegeben ist durch

$$\mathbf{t}_R(\mathbf{n}_R) = \mathbf{T}_R \cdot \mathbf{n}_R \quad (2.22)$$

- \mathbf{T}_R erfüllt die makroskopische Kräftebilanz

$$\nabla \cdot \mathbf{T}_R + \mathbf{f}_R = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad (2.23)$$

- \mathbf{T}_R erfüllt die Symmetriebedingung

$$\mathbf{T}_R \cdot \mathbf{F}^T = \mathbf{F} \cdot \mathbf{T}_R^T, \quad (2.24)$$

was aus der Drehimpulsbilanz folgt.

Es ergibt sich die Beziehung zwischen dem 1. Piola-Spannungstensor und dem Cauchy-Spannungstensor

$$\mathbf{T}_R = \mathbf{J} \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T} \quad (2.25)$$

2 Kontinuumsmechanische Grundlagen

bzw.

$$\mathbf{T} = J^{-1} \mathbf{T}_R \cdot \mathbf{F}^T \quad (2.26)$$

beide Tensoren ergeben eine 9-dimensionale Abbildung

$$\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varphi}(\mathcal{B}) \rightarrow \mathbb{R}^{3 \times 3} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{T}_R : \mathcal{B} \rightarrow \mathbb{R}^{3 \times 3}.$$

Der Spannungstensor \mathbf{T}_R ist der 1. Piola-Kirchhoff'sche Spannungstensor. Es sind die bekannten Ingenieurspannungen. Er ist auf die Ausgangsfläche bezogen und im Unterschied zum Cauchy'schen Spannungstensor unsymmetrisch. Er wird daher zur Formulierung konstitutiver Gleichungen nicht verwendet. Durch Einführung eines fiktiven Kraftvektors \mathbf{f}_0 gelangt man zu einem symmetrischen Spannungstensor. Der 2. Piola-Spannungstensor lautet:

$$\tilde{\mathbf{T}} = J \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{F}^{-T} \quad (2.27)$$

Er ist, mit Blick auf die Symmetrie des Cauchy-Spannungstensors \mathbf{T} , symmetrisch.

2.3 Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen beschreiben allgemein geltende Prinzipien unabhängig von den speziellen Kontinuumseigenschaften. Bilanzgleichungen werden in integraler Form als globale Aussagen für den Gesamtkörper angegeben. Für hinreichend glatte Felder der zu bilanzierenden Größen können aber auch lokale Formulierungen in Differentialgleichungsform, die sich auf einen beliebig kleinen Teil des Körpers beziehen, gewählt werden. Bleibt bei einem zu bilanzierenden Prozess die Bilanzgröße unverändert erhalten, haben die Bilanzgleichungen den Charakter von Erhaltungssätzen [14, 101]. Formuliert werden die Bilanzgleichungen bzw. Erhaltungssätze für Masse, Impuls, Drehimpuls, Energie und Entropie. Alle Bilanzgleichungen können als Spezialfall einer allgemeinen Volumenbilanz einer physikalischen Größe Ψ formuliert werden.

2.3.1 Allgemeine Bilanzgleichung

Die Bilanzgleichungen besitzen eine gemeinsame Struktur. Die Änderung einer physikalischen Größe wird bilanziert mit dem Fluss $\mathcal{F}(\partial\mathcal{B}, t)$ dieser Größe über die Oberfläche des Körpers, einer Zufuhr $\mathcal{Z}(\mathcal{B}, t)$ im Inneren des Körpers (von außerhalb) und einer Produktion $\mathcal{P}(\mathcal{B}, t)$ im Inneren des Körpers.

Die allgemeine Bilanzgleichung kann folgendermaßen formuliert werden

$$\frac{d}{dt} \Psi(\mathcal{B}, t) = -\mathcal{F}(\partial\mathcal{B}, t) + \mathcal{P}(\mathcal{B}, t) + \mathcal{Z}(\mathcal{B}, t), \quad (2.28)$$

wobei der Fluss als Ausfluss aus dem Volumen positiv gezählt wird, woraus ein negatives Vorzeichen resultiert. Die Bilanzierungsgrößen lassen sich als Oberflächen- und Volumenintegrale über den zugehörigen Dichten ausdrücken

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \Psi(\mathbf{x}, t) dv = - \oint_{\partial\mathcal{B}} \mathcal{F}(\mathbf{x}, \mathbf{n}, t) da + \int_{\mathcal{B}} \mathcal{P}(\mathbf{x}, t) dv + \int_{\mathcal{B}} \mathcal{Z}(\mathbf{x}, t) dv \quad (2.29)$$

Hierin enthalten ist die Forderung, dass die Flussdichte \mathcal{F} aus der Fläche $\partial\mathcal{B}$ nur von deren Normaleneinheitsvektor \mathbf{n} abhängt und nicht von anderen differentialgeometrischen Eigenschaften wie einer Krümmung (Cauchy-Postulat). Unter der Annahme von Stetigkeit und Differenzierbarkeit kann Gl. (2.29) in lokaler Form angegeben werden. Anwendung des Reynolds'schen Transporttheorems auf die linke Seite und Umwandlung der Oberflächen- in Volumenintegrale mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes ergibt

$$\int_{\mathcal{B}} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \operatorname{div}(\Psi \mathbf{v}) + \operatorname{div} \mathcal{F} - \mathcal{P} - \mathcal{Z} \right) dv = 0 \quad (2.30)$$

bzw.

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathcal{F} + \Psi \mathbf{v}) + \mathcal{P} + \mathcal{Z}. \quad (2.31)$$

Aus der allgemeinen Bilanzgleichung können nun die speziellen Bilanzgleichungen für Masse, Impuls, Drehimpuls, Energie und Entropie abgeleitet werden¹. Dabei besteht die Besonderheit der genauen Festlegung von Zufuhr- und Produktionstermen im Hinblick auf die aufzustellenden, konstitutiven Gleichungen für das betrachtete Material.

2.3.2 Massenbilanz

Die Masse ist eine charakteristische Eigenschaft eines materiellen Körpers und ändert sich während einer Bewegung nicht:

$$m(\mathcal{B}, t) = \int_{\mathcal{B}} \rho \, dv = \int_{\mathcal{B}} dm = \text{const.} \quad (2.32)$$

Die zeitliche Änderung ist demnach:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \, dv = 0 \quad (2.33)$$

Sie wird durch das Integral über das Dichtefeld beschrieben. Durch einen Vergleich mit der allgemeinen globalen Volumenbilanz Gl. (2.29) erkennt man

$$\Psi = \rho, \quad \mathcal{F} = 0, \quad \mathcal{P} = 0, \quad \mathcal{Z} = 0 \quad (2.34)$$

und aus Gl.(2.31)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (2.35)$$

¹Auf die Formulierung der Bilanzgleichungen auf der Referenzkonfiguration sowie auf die Diskussion von Sprungbedingungen sei an dieser Stelle verzichtet.

2.3.3 Impulsbilanz

Für den Fall, dass die betrachtete Größe der Impuls ist, ergibt sich:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{v} dv = \oint_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{t} da + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{f} dv \quad (2.36)$$

mit $\mathbf{n} = d\mathbf{a}/\|d\mathbf{a}\|$

$$\oint_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{t} da = \oint_{\partial \mathcal{B}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} da = \int_{\mathcal{B}} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} dv. \quad (2.37)$$

Ebenso wie die Masse ist der Impuls eine Erhaltungsgröße, sodass keine Produktionsdichte vorliegt:

$$\Psi = \rho \mathbf{v}, \mathcal{F} = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}, \mathcal{P} = 0, \mathcal{Z} = \mathbf{f} \quad (2.38)$$

Aus Gl. (2.36) leitet man die lokale Impulsbilanz ab:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} \quad (2.39)$$

Wirken keine Beschleunigungen, ist das betrachtete Volumenelement im Gleichgewicht. Dieser Zusammenhang kann auch aus einer Kräftebilanzierung am infinitesimalen Volumenelement hergeleitet werden.

2.3.4 Drehimpulsbilanz

Der Drehimpulsbilanz besagt, dass die zeitliche Änderung des Drehimpulses gleich der Summe der Momente aller auf den Körper einwirkenden Kräfte ist

$$\mathbf{l} = \int_{\mathcal{B}} \mathbf{x} \times \rho \dot{\mathbf{x}} dv \quad (2.40)$$

Wiederum bezogen auf die Momentankonfiguration lässt sich der Drehimpulssatz folgendermaßen schreiben:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \mathbf{x} \times \rho \dot{\mathbf{x}} dv = \oint_{\partial \mathcal{B}} \mathbf{x} \times \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} da + \int_{\mathcal{B}} \mathbf{x} \times \rho \mathbf{f} dv \quad (2.41)$$

Auch der Drehimpuls ist eine Erhaltungsgröße, sodass Produktionsterme entfallen:

$$\Psi = \mathbf{x} \times \rho \mathbf{v}, \mathcal{F} = -\mathbf{x} \times \boldsymbol{\sigma}, \mathcal{P} = 0, \mathcal{Z} = \mathbf{x} \times \mathbf{f} \quad (2.42)$$

Man kann zeigen, dass aus der Drehimpulsbilanz Gl. (2.41) die Symmetrie des Spannungstensors folgt:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T \quad (2.43)$$

2.3.5 Energiebilanz (1. Hauptsatz der Thermodynamik)

Der 1. Hauptsatz bilanziert die mechanische und thermische Energie. Die zeitliche Änderung der gesamten Energie \mathbb{E} eines Systems muss gleich der Summe aus Wärmezufuhr und Leistung der äusseren Kräfte sein. Dabei setzt sich die gesamte Energie zusammen aus der kinetischen Energie \mathbb{E}_{kin} und der inneren Energie U

$$\frac{d\mathbb{E}}{dt} = \text{Leistung der mechanischen Kräfte} + \text{Wärmezufuhrleistung} \quad (2.44)$$

$$\dot{\mathbb{E}}_{\text{kin}} + \dot{U} = \dot{Q} + \dot{\mathbb{E}}_{\text{mech}} \quad (2.45)$$

Mit $\mathbb{E} = U + \mathbb{E}_{\text{kin}}$; \mathbb{E} ist die Gesamtenergie als Summe von innerer Energie U und kinetischer Energie \mathbb{E}_{kin} . \mathbb{E}_{mech} ist die durch Volumen- und Oberflächenkräfte geleistete Arbeit, Q ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme. Dabei wird eine spezifische innere Energie pro Masseneinheit definiert:

$$U = \int_m u \, dm = \int_{\mathcal{B}} \rho u \, dv \quad (2.46)$$

sowie

$$\mathbb{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \, dv \quad (2.47)$$

und

$$\frac{dQ}{dt} = - \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{n} \cdot \mathbf{q} \, da + \int_{\mathcal{B}} \rho r \, dv. \quad (2.48)$$

Ferner gilt

$$\frac{d\mathbb{E}_{\text{mech}}}{dt} = \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \, da + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \, dv. \quad (2.49)$$

Damit ergibt sich die globale Formulierung der Energiebilanz

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho \left(u + \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \right) dv = \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{t} \cdot \mathbf{v} \, da + \int_{\mathcal{B}} \rho r \, dv - \int_{\partial\mathcal{B}} \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \, da + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{f} \cdot \mathbf{v} \, dv \quad (2.50)$$

mit

$$\Psi = \rho \mathbf{v}, \quad \mathcal{F} = -\mathbf{t}, \quad \mathcal{P} = 0, \quad \mathcal{Z} = \mathbf{f}. \quad (2.51)$$

Die weitere Umformung erfolgt unter Verwendung des Reynoldsschen Transporttheorems (Vertauschung von Integration und Differentiation) für die linke Seite von Gl.(2.50) und der Umwandlung von Oberflächen- in Volumenintegralen für die rechte Seite zu:

$$\int_{\mathcal{B}} \rho \dot{u} + \int_{\mathcal{B}} \rho \dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v} \, dv = \int_{\mathcal{B}} \nabla \cdot (\boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{v}) \, dv + \int_{\mathcal{B}} \rho \mathbf{f} \, dv \quad (2.52)$$

2 Kontinuumsmechanische Grundlagen

mit der Symmetrie des Spannungstensors aus der Drehimpulsbilanz und der Umformung

$$\nabla(\boldsymbol{\sigma}^T \cdot \mathbf{v}) = (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}) \cdot \mathbf{v} + \underbrace{\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \mathbf{v}}_{=\boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}} \quad (2.53)$$

ergibt sich:

$$\int_{\mathcal{B}} \left[\underbrace{(\rho \dot{\mathbf{v}} - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f}) \cdot \mathbf{v}}_{=0} + \rho \dot{u} + \nabla \cdot \mathbf{q} - \rho r - \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} \right] dv = 0 \quad (2.54)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho r \quad (2.55)$$

in der lokalen Form der aktuellen Konfiguration. Der Beitrag der kinetischen Energie kommt nicht mehr vor.

Die Gesamtenergie ist eine Erhaltungsgröße, nicht jedoch die kinetische Energie und die innere Energie. Eine potentielle Energie wird in den meisten Lehrbüchern nicht eingeführt, stattdessen gehen die äußeren Kräfte als Energiezufuhr ein. In der Mischungstheorie, in der zwischen einzelnen Phasen explizit unterschieden wird, erscheinen in den Bilanzgleichungen zusätzliche Produktions- und Zufuhrterme wie eine Massenproduktionsdichte bei chemischen Reaktionen. Die eingeführte Strahlungsleistung r wird oft als Beispiel für eine innere Wärmequelle angeführt. Darunter ist die Erwärmung durch Absorption von Strahlung zu verstehen, die im Inneren eines Körpers entsteht. Diese Form der Energieaufnahme wird daher als Zufuhrterm betrachtet, der das Merkmal besitzt, unabhängig gesteuert werden zu können. Innere Wärmequellen können aber auch andere Ursachen haben, wie z.B. die Reaktionswärme, die einen Produktionsterm darstellt. Sie ist immer mit dem konstitutiven Verhalten gekoppelt.

2.3.6 Entropiebilanz (2. Hauptsatz der Thermodynamik)

Die Entropie ist eine additive Funktion Es gilt

$$S = \int_m s dm = \int_V \rho s dv \quad (2.56)$$

mit s als Entropiedichte pro Masseneinheit. Mit den Termen für den Entropiefluss, die Entropieproduktion und die Entropiezufuhr erhält man aus Gl. (2.31)

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\text{div}(\mathcal{F} + \Psi \mathbf{v}) + \mathcal{P} + \mathcal{Z} \quad (2.57)$$

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die intrinsische Entropieproduktion stets grösser sein muss, als die Summe aus innerer Entropieproduktion und über die Oberfläche zugeführter Entropie. Mit der Dissipation

$$\Gamma = \int_V \rho \gamma dv \geq 0 \quad (2.58)$$

lautet der 2. Hauptsatz der Thermodynamik in globaler Form:

$$\int_{\mathcal{B}} \rho \gamma \, dv = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho s \, dv - \left[\int_{\mathcal{B}} \rho \frac{r}{\theta} \, dv - \int_{\partial \mathcal{B}} \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \mathbf{n} \, da \right] \geq 0. \quad (2.59)$$

Unter Berücksichtigung des Gaußschen Theorems

$$\int_{\partial \mathcal{B}} \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \mathbf{n} \, da = \int_{\mathcal{B}} \left(\frac{1}{\theta} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{\theta^2} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \right) \, dv \quad (2.60)$$

folgt daraus in der lokalen Form

$$\rho \theta \gamma = \rho \dot{s} \theta - \rho r + \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta} \geq 0, \quad (2.61)$$

$$\mathcal{P} \geq 0. \quad (2.62)$$

Die Entropie ist somit keine Erhaltungsgröße.

3 Thermodynamik

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen behandelt, die zur Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen und der thermodynamisch konsistenten Werkstoffgesetze benötigt werden. Hierbei soll der Gedankengang aufgezeigt werden, wie von der klassischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsthermodynamik und der erweiterten sogenannten chemischen Thermodynamik der Übergang auf die rationale Thermodynamik vollzogen werden kann. Zur Herleitung eines konsistenten konstitutiven Gesetzes unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen soll den thermodynamischen Grundlagen ein etwas größerer Raum gegeben werden. Als grundlegende Schriften zu diesem Thema seien Prigogine [71], Müller [135, 136, 138], Becker [24], Schwarzer [155] und Truesdell [170] zitiert.

Bei der Formulierung des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik werden die Existenz der inneren Energie und der Entropie als thermodynamische Zustandsfunktionen vorausgesetzt. Der 2. Hauptsatz ermöglicht es, vorherzusagen, welche Prozesse spontan ablaufen. Dabei macht die Thermodynamik aber keine Aussage über die Geschwindigkeit eines spontanen Prozesses. Die treibende Kraft für spontane Vorgänge hat ihre Ursache im Bestreben von Energie und Materie, sich möglichst ungeordnet zu verteilen. Als Maß für den Grad der Ordnung verwendet man die Entropie. Sie drückt die Unordnung in einem System aus. Die auf Clausius [39] zurückgehende Beschreibung ist¹

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{\theta} \quad (3.1)$$

ΔS ist die Entropieänderung, q_{rev} ist die reversibel zugeführte Wärme und θ die absolute Temperatur. Die Übertragung von Energie als Arbeit ändert die Entropie eines Systems nicht. Dieselbe zugeführte Wärmemenge führt bei niedrigerer Temperatur zu einer größeren Entropieänderung, als bei höherer Temperatur. Bei allgemeinen Prozessen, die auch irreversible Anteile enthalten, gilt:

$$\Delta S > \frac{q_{\text{rev}}}{\theta} \quad (3.2)$$

3.1 Energieformen und Prozesse

Bei der Beschreibung von Energieformen kann die Regel [64]

$$d\mathbb{E} = \mathbb{I} d\mathbb{J} \quad (3.3)$$

¹In der Thermodynamik wird das Symbol Δ als Bezeichnung für eine finite Differenz und als Operator für die Änderung nach der Reaktionskoordinate ξ verwendet ($\frac{\partial}{\partial \xi}$).

3 Thermodynamik

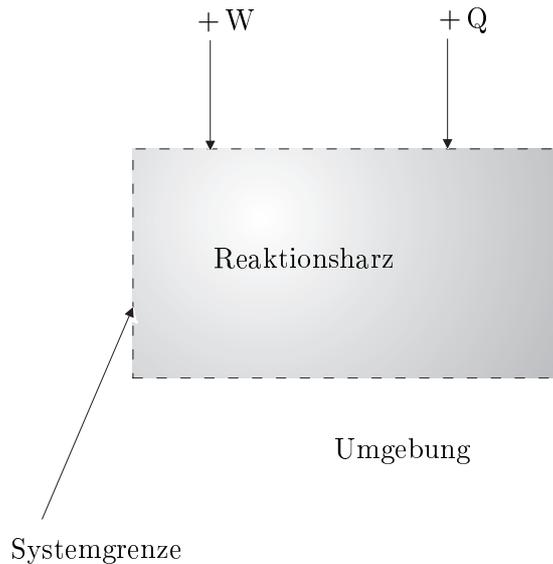


Abbildung 3.1: Vorzeichenregel für thermodynamische Systeme (hier Reaktionsharz)

angegeben werden. Die Änderung einer extensiven Größe \mathbb{J} bewirkt in Verknüpfung mit einer zugeordneten intensiven Größe \mathbb{I} den Austausch von Energie \mathbb{E} in einer bestimmten Form². Da zur Charakterisierung einer bestimmten Energieform eine extensive und eine intensive Größe einander zugeordnet sind, heißen diese energetisch konjugiert. Intensive und extensive Größen sind nicht vertauschbar. Konjugierte extensive und intensive Größen können tensor-, vektor- oder skalarwertigen Charakter haben. Es gilt folgende Vorzeichenkonvention (s. Abb. 3.1): zugeführte Energien sind positiv und abgeführte negativ. Die Regel ist allgemein gültig und besitzt axiomatischen Charakter. Beispiele aus dem Bereich der klassischen Mechanik sind: die Verschiebungsenergie $\mathbf{f} \cdot d\mathbf{r}$ mit Kraft mal Weginkrement, die Verdrehungsenergie $\mathbf{M} \cdot d\boldsymbol{\varphi}$ mit Moment mal Winkelinkrement, die Kompressionsenergie $-p dV$ mit Druck mal Volumenänderung oder die translatorische Bewegungsenergie $\mathbf{v} \cdot d\mathbf{P}$ mit Geschwindigkeit mal Impulsänderung [64].

Die Energieform Wärme als Grundvoraussetzung zur Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik soll an dieser Stelle kurz erläutert werden. Der Austausch von Wärmeenergie $d\mathbb{E}_Q = \theta dS$ ist durch die absolute Temperatur $\theta > 0$ als intensive Größe und die Entropie S als extensive Größe gegeben. Historisch gesehen wurde die Entropie von Clausius als energetisch konjugierte Größe zur bereits bekannten thermischen Größe Temperatur eingeführt [39]. Die Temperatur tritt dabei als intensive Größe auf, da sie keinen mengenartigen Charakter besitzt; d.h. zwei Systeme gleicher Temperatur haben zusammen wieder die gleiche Temperatur und nicht die doppelte. Ein Gleichgewichtszustand eines Systems ist dadurch charakterisiert, dass er bei festen äußeren Systemparametern seinen Zustand nicht ändert. Die klassische Thermodynamik beschäftigt sich mit der

²Man unterscheidet in der Thermodynamik zwischen extensiven (von der Stoffmenge abhängig) und intensiven (von der Stoffmenge unabhängig) Zustandsgrößen. Druck und Temperatur gehören somit zu den intensiven, Volumen zu den extensiven Zustandsgrößen.

Untersuchung von Gleichgewichtszuständen (Gleichgewichtsthermodynamik). Bei einem Prozess werden dabei nur Anfangs- und Endzustand betrachtet und sichergestellt, dass der Prozess den beiden Hauptsätzen genügt. Die beiden Hauptsätze sind dabei in der zeitfreien Gibbs'schen Fundamentalform [180] angegeben, d.h. alle ein System beschreibenden Energieformen besitzen die zeitfreie Form Gl. (3.3).

3.2 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

Überführt man die beiden Hauptsätze in eine Formulierung in Raten bzw. Energieströmen, ergibt sich analog zu Gl. (3.3) nach Wedler [180]

$$\frac{d\mathbb{E}}{dt} \geq \mathbb{I} \frac{d\mathbb{J}}{dt} \quad (3.4)$$

Mit Gl. (3.4) wird der thermodynamische Prozess in seinem zeitlichen Ablauf erfasst. Man postuliert somit, dass nicht nur der Anfangs- und der Endzustand Gleichgewichtszustände sind, sondern der ganze Prozess nun in Abhängigkeit von der Zeit aus einer Abfolge von Gleichgewichtszuständen besteht [128]. Geht ein System nach Änderung der äußeren Parameter von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen über, müssen jedoch alle Zwischenzustände Nichtgleichgewichtszustände sein, da sonst der Prozess nicht bis zu seinem Ende ablaufen würde. Die Anwendung der Gesetze der Gleichgewichtsthermodynamik (1. und 2. Hauptsatz) auf die Nichtgleichgewichtsthermodynamik ist eine Idealisierung. Diese Idealisierung ist für nicht zu schnell ablaufende Prozesse gerechtfertigt, d.h. die Nichtgleichgewichtszustände befinden sich in der Nachbarschaft zu Gleichgewichtszuständen. Setzt man das Prinzip des lokalen Zustandes voraus, d.h. die thermodynamischen Gesetze gelten lokal für jeden infinitesimal kleinen materiellen Punkt, gelangt man zur irreversiblen Thermodynamik. In der irreversiblen Thermodynamik wird ein Term zur Entropieproduktion explizit angenommen [23,41].

Die klassische Thermodynamik und ihre Aussagen beschränken sich auf Gleichgewichtszustände. Wenn Prozesse sehr langsam ablaufen, können Sie als quasistatisch und damit als Abfolge von Gleichgewichtszuständen betrachtet werden. Dagegen sind reale Vorgänge stets mit endlicher Geschwindigkeit ablaufende irreversible Prozesse, d.h. Ausgleichsvorgänge gestörter Gleichgewichte. Die irreversible Thermodynamik stellt als Thermodynamik des Nichtgleichgewichtes einen formalen Rahmen für die makroskopische Beschreibung irreversibler Prozesse dar [104,105]. Sie ist eine phänomenologische, aber logische und selbständige Theorie der Vorgänge in kontinuierlicher Materie. Dabei müssen lokale Zustandsvariablen eingeführt werden, die Feldvariablen sind, d.h. stetige Funktionen der Raumkoordinaten und der Zeit darstellen. Basierend auf dem Postulat adiabatisch unerreichbarer Zustände wurde von Caratheodory die Existenz der Temperatur und der Entropie für reversible Zustandsänderungen nachgewiesen [35]³. Es gilt der Satz [57]: *In einem geschlossenen adiabatischen System kann die Entropie bei allen natürlichen Vorgängen nur zunehmen. Sie kann höchstens im Fall reversibler Vorgänge*

³Eine ausführliche Darstellung über die grundsätzliche Bedeutung des Caratheodory'schen Prinzips findet sich in Elsner [57] sowie in den Arbeiten von Born [34] und Margenau [124].

3 Thermodynamik

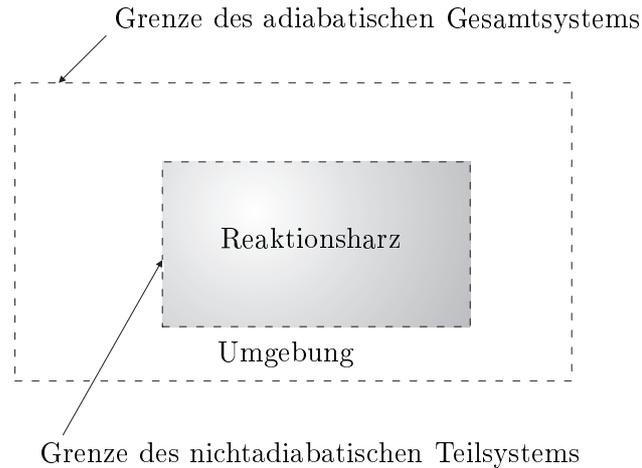


Abbildung 3.2: Modellvorstellung des adiabatischen Gesamtsystems mit nichtadiabatischem Teilsystem Reaktionsharz und Umgebung

konstant bleiben. Mathematisch wird dieses Verhalten durch die Ungleichungen

$$dS \geq 0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta S \geq 0 \quad (3.5)$$

zum Ausdruck gebracht. Für ein aus mehreren Teilsystemen i bestehendes geschlossenes adiabatisches Gesamtsystem nehmen die vorstehenden Ungleichungen nach Elsner [57] die modifizierte Form an:

$$dS \equiv \sum_i dS_i \geq 0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta S \equiv \sum_i \Delta S_i \geq 0 \quad (3.6)$$

Die Beziehungen (3.5) und (3.6) stellen den Ausdruck für den richtungsgebundenen Ablauf des Geschehens in geschlossenen adiabatischen Systemen dar.

Konkret kann man aus Gl. (3.6) den Fall ableiten, dass ein geschlossenes nichtadiabatisches System von einem geschlossenen adiabatischen System umgeben ist. Damit nimmt die Bedingung (3.6) folgende Form an:

$$dS + dS^* \geq 0 \quad (3.7)$$

mit dS als Entropieänderung des nichtadiabatischen (Teil-)Systems und dS^* als damit verbundene Entropieänderung der in das Gesamtsystem einbezogenen Umgebung⁴. Beide Systeme stehen im Augenblick der Wärmeübertragung im thermischen Gleichgewicht. Besitzt die Umgebung die Temperatur θ^* , gilt dort mit $dV^* = 0$ der Ansatz

$$dS^* = \frac{dU^*}{\theta^*}, \quad (3.8)$$

andererseits gilt die Energiebilanz

$$dU + dU^* - dW = 0. \quad (3.9)$$

⁴Im Folgenden bezeichnet $\{\dots\}^*$ den Bezug auf das Gesamtsystem.

3.2 Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

Da nach Voraussetzung die Temperatur im Gesamt- und im Teilsystem übereinstimmt $\theta^* = \theta$, folgt für die Entropieänderung der Umgebung

$$dS^* = -\frac{dU - dW}{\theta} \quad (3.10)$$

und damit wegen Gl. (3.7) für das Entropieverhalten des nichtadiabatischen (Teil-)Systems

$$dS \geq \frac{dU - dW}{\theta} \quad (3.11)$$

und schließlich die beide Entropieänderungen berücksichtigende Gleichung

$$dS = \frac{dQ}{\theta} + dS_{\text{irrev}} \quad (3.12)$$

mit $dU - dW = dQ$. Danach lässt sich die Entropieänderung eines geschlossenen nichtadiabatischen Systems aufteilen in einen durch Wärmetransport über die Systemgrenze hervorgerufenen äußeren Anteil $dS_a = dQ/\theta$ und in einen durch Entropieerzeugung verursachten inneren Anteil $dS_i = dS_{\text{irrev}}$, sodass

$$\underbrace{dS}_{\geq 0} = \underbrace{dS_a}_{\geq 0} + \underbrace{dS_i}_{\geq 0} \quad (3.13)$$

geschrieben werden kann. Da dS_a je nach Richtung des Wärmetransports über die Systemgrenze sowohl positiv als auch negativ sein kann (entgegen dem eindeutigen Vorzeichenverhalten von dS_i), ist damit auch über das Vorzeichen von dS keine Aussage möglich. Das bedeutet: *Die Entropie eines geschlossenen nichtadiabatischen Systems kann sowohl zunehmen als auch abnehmen*⁵. Die Gleichung (3.13) gilt also auch für nichteinfache Systeme im Sinne von Elsner [57] wie z.B. Systeme mit chemischen Reaktionen.

Zu den irreversiblen Prozessen kann man dissipative Vorgänge und Ausgleichsvorgänge zählen. Änderungen der Entropie mit beiden Vorzeichen treten somit bei Vorgängen wie Schmelzen und Verdampfen, Phasenseparationen in mehrphasigen Systemen sowie bei chemischen Reaktionen auf.

Dieser Sachverhalt hat große Auswirkungen auf die Herleitung konstitutiver Gleichungen im Rahmen der Kontinuumsmechanik, wo u.a. die materielle Objektivität (Beobachterinvarianz) der beteiligten Größen gefordert wird⁶. Erweiterungen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse beziehen sich auf höhere Ordnungen des Entropieflusses Diese so genannte „Extended irreversible Thermodynamics“ wurde in den 80er Jahren von Jou und Lebon [67,98–100] entwickelt.

Nach der Argumentation von Caratheodory kann ein einfaches System einen Zustand niedrigerer innerer Energie nicht erreichen. Bei chemischen Reaktionen als potentielle Energie als Bestandteil der inneren Energie ist das auch dann nicht möglich, wenn dieses Potential abgebaut wird.

⁵Die Herleitung wird exakt so in Elsner [57] wiedergegeben. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 4 am Beispiel eines Epoxidharzsystems experimentell nachgewiesen.

⁶Eine vergleichende Behandlung einer thermodynamischen Problemstellung unter Nutzung der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse und der rationalen Thermodynamik wurde von Anders und Weinberg [17,181] mit Erfolg demonstriert.

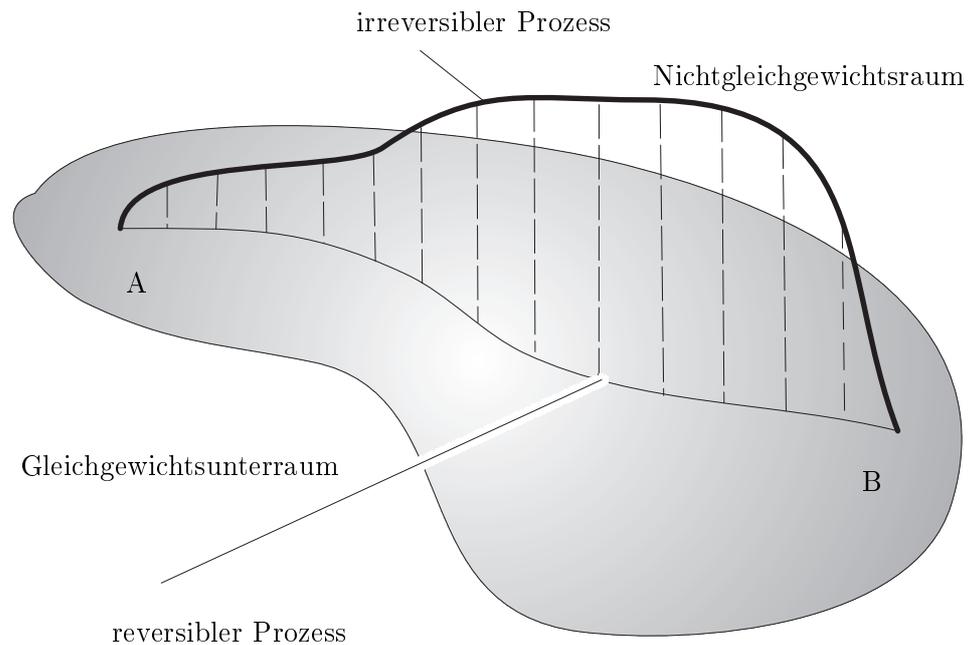


Abbildung 3.3: Reversibler Prozess als Trajektorie im Gleichgewichtsunterraum des Nichtgleichgewichtsprozesses zwischen 2 thermodynamischen Zuständen A und B

3.3 Innere Variablen

In der Theorie der Thermodynamik mit inneren Variablen werden weitere zusätzliche Zustandsvariablen ξ mit unterschiedlichen Eigenschaften, die so genannten inneren Variablen, neben gewöhnlichen messbaren Zustandsvariablen (wie Temperatur oder Verzerung) eingeführt, um den allgemeinen thermodynamischen Zustand des Systems auch außerhalb des Gleichgewichtes beschreiben zu können [126, 127].

Topologisch können die Nichtgleichgewichtsprozesse folgendermaßen aufgefasst werden. Die eingeführten, zusätzlichen inneren Variablen erweitern die Dimension des Zustandsraumes mit weiteren Koordinaten. Die zeitunabhängigen Zustände des isolierten Systems werden Gleichgewichtszustände genannt. Durch die Gleichgewichtszustände wird ein Unterraum des neuen ausgedehnten Zustandsraumes aufgespannt, der Gleichgewichtsunterraum genannt wird. Die Trajektorien der Nichtgleichgewichtsprozesse im Gleichgewichtsunterraum sind die reversiblen Prozesse (s. Abb. 3.3). Im allgemeinen werden aber die inneren Variablen auch im Gleichgewichtszustand benötigt, um den thermodynamischen Zustand zu beschreiben. Bei der Wahl der inneren Variablen sind folgende allgemeine Kriterien bei der Modellbildung zu beachten:

- In einem neu zu entwickelnden Modell sollen die Zahl und die Dimension der Zustandsvariablen festgelegt werden, wobei die Anzahl der zusätzlich eingeführten inneren Variablen möglichst niedrig gehalten werden soll.

- Die physikalische Natur der inneren Variablen soll definiert sein. Im Allgemeinen gilt, dass die inneren Variablen eine messbare, aber nicht kontrollierbare Eigenschaft des Systems beschreiben. Daher kann den inneren Variablen eine klare physikalische Bedeutung zugewiesen werden.
- Die Rolle der inneren Variablen in den Konstitutivgleichungen soll geklärt werden, damit ihre Bedeutung mit Blick auf die thermomechanischen Eigenschaften dargestellt wird.

Die inneren Variablen charakterisieren die irreversiblen Prozesse im Material, ihre zeitliche Änderung ist durch die Evolutionsgleichungen gegeben. Eine Vielzahl von erfolgreichen Anwendungen finden sich bei der Beschreibung viskoelastischer und (visko)plastischer Modelle, bei denen die innere Variable als viskoser Teil der Verzerrung betrachtet wird (z.B. in Arbeiten von Chaboche [37], Alber [11] sowie originär in Coleman und Gurtin [40]). In dieser Arbeit wird die Methode der Thermodynamik mit inneren Variablen dargestellt und verwendet, um einen allgemeinen Rahmen für die makroskopische Beschreibung von irreversiblen Prozessen in Reaktionsharzen zu gewinnen. Diese Methode findet heutzutage auch bei den meisten modernen kontinuumsmechanischen Materialtheorien Anwendung; insbesondere bei Problemen der Plastizität, Schädigung und bei Materialien mit Phasenwechseln.

3.4 Chemische Thermodynamik und chemisches Potential

In der chemischen Thermodynamik werden insbesondere diejenigen Vorgänge betrachtet, deren Erscheinungen auf dem molekularen Größenordnungsmaßstab auftreten. Der zentrale Begriff ist dabei das chemische Potential. Hiermit werden Mischungsvorgänge, Phasenwechsel, aber auch chemische Reaktionen mit Bildung von kovalenten Bindungen behandelt. Hierunter fallen also Wechselwirkungen zwischen Molekülen in beliebiger Form. Typisch ist z.B. die Formulierung von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen als chemisches Potential.

Der Begriff des chemischen Potentials muss zur Beschreibung von Reaktionsharzen verwendet werden, weil es sich vor der Verarbeitung um eine Werkstoffvorstufe handelt. Eine kontinuumsmechanische Beschreibung eines Werkstoffes von der jeweiligen Werkstoffvorstufe ausgehend ist selbstverständlich auch für andere Werkstoffklassen wie Metalle oder Keramik möglich (z.B. bei Aluminiumschmelzen als Gußwerkstoff). Derartige Fertigungsprozesse mit Werkstoffvorstufen sind in der Regel mit Phasenumwandlungen verbunden, die entsprechende Phasenumwandlungsenthalpien und Umwandlungsentropien enthalten. Für die kontinuumsmechanische Modellbildung ergeben sich daraus erweiterte thermodynamische Einschränkungen bezüglich der thermodynamischen Konsistenz des Modells.

Zur Erläuterung des Begriffes seien zunächst allgemein geläufigere Potentiale betrachtet. Jedes System besitzt einen Energieinhalt (auch Potential genannt). Kennzeichen von potentiellen Energien ist, dass sie generell aus einem Produkt aus 2 Faktoren bestehen: Dieses Produkt kann man als Menge \cdot Zustand oder auch Quantität \cdot Qualität oder als extensive \cdot intensive Größe beschreiben, s. Abb. 3.4. Wenn sich das Potential über dem

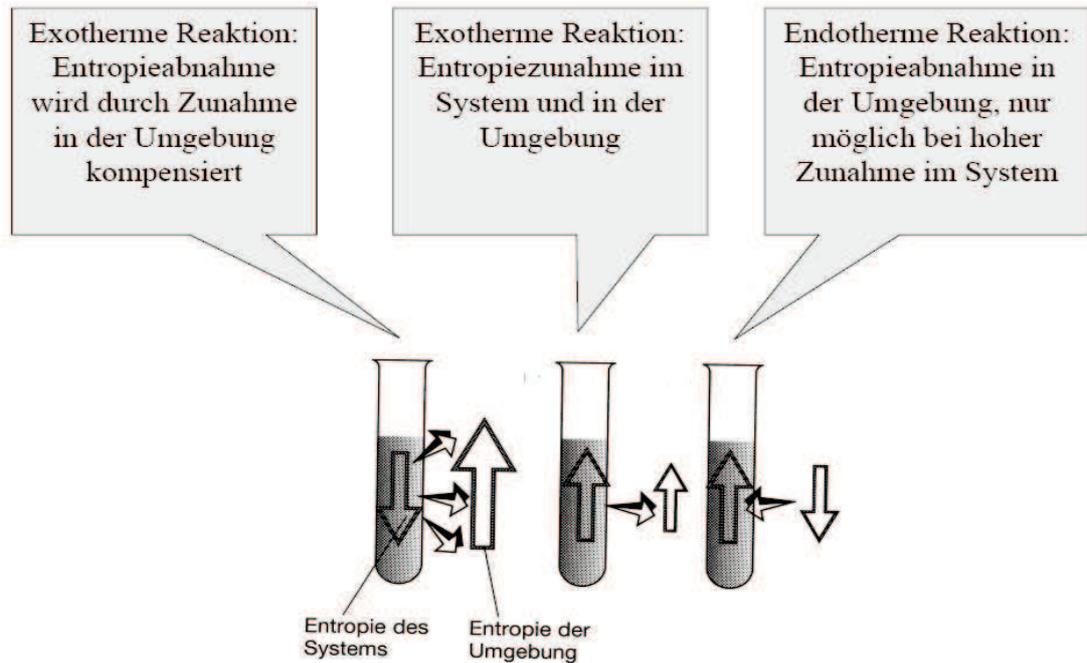


Abbildung 3.4: Exotherme Reaktion und Entropie nach Kratky und Ribitsch [112]

Ort, der chemischen Zusammensetzung oder der Temperatur ändert, dann gibt es eine Triebkraft, die das System in den Zustand niedrigeren Potentials versetzen will (Energeminimierung). Beispiele sind nach Näser [143]

- Mechanische Energie \Rightarrow Gewicht \cdot Höhe
- Elektrische Energie \Rightarrow Elektrizitätsmenge \cdot Spannung
- Strahlungsenergie \Rightarrow Lichtmenge \cdot Frequenz
- Thermische Energie \Rightarrow Entropie \cdot Temperatur
- Chemische Energie \Rightarrow Stoffmenge \cdot Affinität

Die chemische Affinität ist generell von Umgebungsparametern abhängig [184]:

$$\text{Triebkraft}_{\text{Reaktion}} = \frac{\partial \text{Energie}}{\partial (\text{Ort, Konzentration, Temperatur})} \quad (3.14)$$

In der chemischen Thermodynamik wird eine Änderung von Teilchenzahlen betrachtet, die die Einführung eines Potentials in die Energieerhaltung nach sich zieht.

Da ein geschlossenes System die Erhaltung der Masse impliziert, jedoch durch chemische Reaktionen sich die Art von Teilchen, die das System bildet, ändert, wird die Anzahl der Teilchen N einer Sorte i , bezogen auf die Avogadrozahl in mol angegeben N_i . Weiterhin bezeichnet μ_i [Jmol^{-1}] das chemische Potential der i -ten chemischen Komponente.

3.4 Chemische Thermodynamik und chemisches Potential

Beginnend mit der zu erweiternden Form des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, sowie unter der Annahme $p = \text{const.}$ und $\theta = \text{const.}$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.15)$$

$$dU_{\theta,p} = \theta dS - p dV \quad (3.16)$$

unter Einbeziehung eines chemischen Potentials ergibt sich:

$$dU_{\theta,p} = \theta dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (3.17)$$

Gibbs [69] definiert die freie Enthalpie G mit

$$G = U - \theta S + pV \quad (3.18)$$

und dem totalen Differential

$$dG = dU + p dV + V dp - \theta dS - S d\theta. \quad (3.19)$$

Das Einsetzen von dU aus Gl.(3.17) führt auf

$$dG = V dp - S d\theta + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (3.20)$$

Unter der Annahme isobarer und isothermer Prozesse können weitere Aussagen getroffen werden.

$$dG_{\theta,p} = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (3.21)$$

Für ein System aus einer Sorte Moleküle ist das chemische Potential gleich der freien Enthalpie nach Gibbs.

Die Teilchenzahlen N_i können nicht unabhängig vom System ausgetauscht werden, daher wird in der chemischen Thermodynamik eine explizite Variable eingeführt, die den Ablauf der Veränderung von Teilchenzahlen in einem System beschreibt, die Prozessvariable ξ sowie die partielle Ableitung $\partial G/\partial \xi$ [149]. Bei nur einer ablaufenden Reaktion ist

$$(dG)_{\theta,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\theta,p} d\xi. \quad (3.22)$$

Führt man einen stöchiometrischen Koeffizienten

$$\nu_i = \frac{\partial N_i}{\partial \xi} \quad (3.23)$$

ein, der beschreibt, wie viele Moleküle einer Spezies erzeugt oder verbraucht werden, erhält man einen Ausdruck für die partielle Ableitung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\theta,p} = \sum_i \mu_i \nu_i = -\mathcal{A}. \quad (3.24)$$

3 Thermodynamik

Der Begriff Affinität einer chemischen Reaktion wurde von DeDonder [45] eingeführt. Für jeden physikalisch unabhängigen Prozess kann mit Einführung der Reaktionsgeschwindigkeit $\partial\xi/\partial t$ gezeigt werden, dass

$$\mathcal{A}\dot{\xi} \leq 0 \quad (3.25)$$

gilt. Dies ist eine Folge des zweiten Hauptsatzes bzw. der Clausius-Duhem Ungleichung. Nach Ablauf der chemischen Reaktion ist die Affinität Null, d.h. das System ist im Gleichgewichtszustand.

Da in der Chemie Reaktionen häufig bei konstantem Druck ablaufen, ist die Darstellung mit der Gibbsschen freien Enthalpie üblich. Analog dazu kann die Darstellung mit der Helmholtzschen freien Energie erfolgen:

$$d\psi = -S d\theta - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (3.26)$$

Die Bedingung für den spontanen Ablauf von chemischen Reaktionen kann nun hergeleitet werden. Rückblickend auf Gl.(3.7) bei der $\Delta S^* = -Q/\theta$ der Anteil der an die Umgebung abgegebenen Entropie ist, ergibt sich

$$\Delta S^* = -\frac{Q}{\theta}, \quad (3.27)$$

so dass gilt

$$\Delta S - \frac{Q}{\theta} \geq 0 \quad (3.28)$$

oder umgestellt

$$\theta\Delta S - Q \geq 0. \quad (3.29)$$

Wenn der Prozess isobar abläuft, ist $Q_p = \Delta H$ und

$$\theta\Delta S - \Delta H \geq 0 \quad (3.30)$$

oder

$$\Delta H - \theta\Delta S \leq 0 \quad (3.31)$$

Dabei ist H die Enthalpie. Die Änderung der freien Gibbs-Enthalpie bei Ablauf einer chemischen Reaktion ist nun

$$\Delta G = \Delta H - \theta\Delta S \leq 0. \quad (3.32)$$

Für $\Delta G < 0$ kann eine Reaktion spontan erfolgen, bei $\Delta G = 0$ ist der Gleichgewichtszustand erreicht (Stillstand der Reaktion) und im Fall von $\Delta G > 0$ ist eine chemische Reaktion nicht möglich.

Die Ungleichung wird in der chemischen Thermodynamik als Bedingung für das spontane Auftreten von chemische Reaktionen, Mischungen und Phasenumwandlungen verwendet. Ob die Ungleichung erfüllt ist und damit eine chemische Reaktion thermodynamisch möglich ist, hängt zunächst vom Vorzeichen von ΔH und ΔS ab. ΔH ist in der Regel

negativ, d.h. Wärme und mechanische Arbeit werden vom System abgegeben bzw. vom System verrichtet. Die Reaktion ist also exotherm.

Die Temperatur ist neben den spezifischen Größen ΔH und ΔS die frei wählbare Größe. Man erkennt, dass eine obere und eine untere Temperaturgrenze existiert, oberhalb derer und unterhalb derer eine Polymerisation thermodynamisch unmöglich ist. Die obere Temperatur wird als Ceiling- die untere als Floor-Temperatur definiert⁷. Einzelheiten zur Ceiling-Temperatur werden z.B. in [93] diskutiert. Analog zu den Fallunterscheidungen der freien Energie kann man auf der rechten Seite von Gl. (3.32) 4 Fälle unterscheiden:

- $\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$
Chemische Reaktionen laufen immer spontan ab, wenn die Enthalpie abnimmt und die Entropie zunimmt,
- $\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$
Endotherme chemische Reaktionen können nur ablaufen, wenn die Entropie zunimmt und die Temperatur so hoch ist, dass $|\theta\Delta S| > |\Delta H|$,
- $\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$
Chemische Reaktionen mit Entropieabnahme können nur ablaufen, wenn sie exotherm sind und die Temperatur so niedrig ist, dass $|\theta\Delta S| < |\Delta H|$,
- $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$
Chemische Reaktionen laufen nicht ab.

In der chemischen Thermodynamik werden an dieser Stelle Messwerte für ΔH und ΔS als Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsentropien hinzugezogen⁸. Eine für messtechnische Zwecke oft anzutreffende Darstellung ergibt sich aus folgender Umformung: ersetzt man in der Definitionsgleichung für die freie Enthalpie

$$G = H - \theta S \quad (3.33)$$

die Entropie durch den Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{p=\text{const}} = -S, \quad (3.34)$$

ergibt sich

$$G - H = \theta \left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{p=\text{const}} \quad (3.35)$$

⁷Als Ceiling-Temperatur bezeichnet man in der Polymerisationstechnik die Temperatur, bei der Polymerisation und Depolymerisation gleich schnell ablaufen. Unterhalb der Floor-Temperatur findet keine Polymerisation statt.

⁸Eine Abschätzung des Verhältnisses zwischen geleisteter Arbeit und abgegebener Wärmemenge kann anhand einer DSC-Messung erfolgen. Die Aushärtung einer Probe ergibt typischerweise eine Reaktionsenthalpie von 100 J/g. Bei einem Volumenschwund von 5% erhält man grob geschätzt eine Energiedichte von $< 0,1\%$. Der Einfluss der mechanischen Arbeit in einem DSC-Experiment ist also zu vernachlässigen.

3 Thermodynamik

oder durch Einführung von Differenzbeträgen bei den thermodynamischen Potentialen G und H

$$\Delta G - \Delta H = \theta \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \theta} \right)_{p=\text{const}} \quad (3.36)$$

oder

$$d\Delta G = \left(\frac{\Delta G - \Delta H}{\theta} \right) d\theta. \quad (3.37)$$

Division durch θ ergibt

$$\frac{\theta d\Delta G}{\theta^2} - \frac{\Delta G d\theta}{\theta^2} = -\frac{\Delta H d\theta}{\theta^2}, \quad (3.38)$$

mit der Identität

$$d\left(\frac{x}{y}\right) = \frac{y dx - x dy}{y^2} \quad (3.39)$$

folgt

$$d\left(\frac{\Delta G}{\theta}\right) = \Delta H d\frac{1}{\theta}. \quad (3.40)$$

Damit ist

$$\left[\frac{\partial(\frac{\Delta G}{\theta})}{\partial(\frac{1}{\theta})} \right]_{p=\text{const}} = \Delta H. \quad (3.41)$$

Trägt man $\Delta G/\theta$ gegen $1/\theta$ auf, erhält man als Steigung der Funktion den Wert von ΔH .

Diese Besonderheit soll im folgenden näher betrachtet werden. Bei jeder chemischen Reaktion findet nicht nur ein Stoffumsatz, sondern auch ein Energieumsatz statt [188]. Dieser Energieumsatz tritt als Entwicklung (exotherm) oder Verbrauch (endotherm) einer Wärmemenge Q_{Reaktion} auf. Diese Wärmemenge ist aus 2 Anteilen zusammengesetzt. Der eine Teil ist in seiner Energieform nicht festgelegt und kann in Form von mechanischer Arbeit auftreten (freie Energie), während der andere nur als Wärme erscheinen kann und somit in seiner Energieform gebunden ist (gebundene Energie)⁹

$$\mathbb{E}_{\text{Reaktion}} = \mathbb{E}_{\text{frei}} + \mathbb{E}_{\text{gebunden}}. \quad (3.42)$$

Der gesamte Umsatz an Energie wird durch den 1. Hauptsatz, der Anteil an freier Energie durch den 2. und der gebundene Anteil durch den 3. Hauptsatz beschrieben. Dabei sind den Energieanteilen die Begriffe Reaktionswärme, Reaktionsarbeit und Reaktionsentropie zugeordnet.

Durch Abgabe von Wärme an die Umgebung wird die Entropie der Umgebung erhöht. Bei einer chemischen Reaktion mit der Reaktionsenthalpie ΔH wird die Wärmemenge $q_{\text{Umg}} = -\Delta H$ abgegeben. Dies führt zu einer Entropieänderung in der Umgebung von

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -\frac{\Delta H}{\theta}. \quad (3.43)$$

⁹Die Unterscheidung von freier und gebundener Energie wurde von H. v. Helmholtz eingeführt (1882).

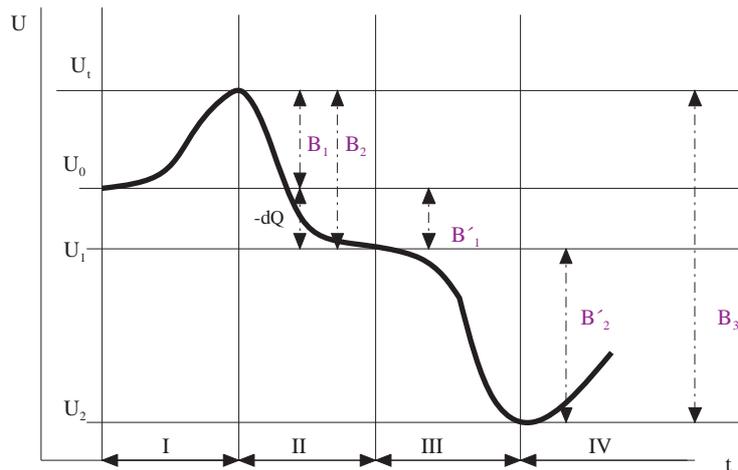


Abbildung 3.5: Prinzipieller Verlauf der inneren Energie U eines wärmehärtenden Epoxidharzes nach Tomashevsky [166]

3.5 Thermodynamik der Polymere

Ein besonderes Kennzeichen der Thermodynamik der Polymere, in denen die Reaktionsharze als Spezialfall beinhaltet sind, ist die Bildung von Festkörperstrukturen aus monomeren Flüssigkeiten oder auch Gasen. In einer nichtisothermen Betrachtungsweise ändert das Reaktionsharz nacheinander seinen Zustand von einer viskosen Flüssigkeit über ein Gemisch aus kleinen Molekülen und schon teilweise vernetzten Molekülstrukturen zu einem duroplastischen Zustand [5,6]. Dabei steigt die Glasübergangstemperatur stark an und kann am Ende der Reaktion in einem großen Temperaturbereich liegen. Die Änderung des Zustandes ist mit der Änderung der Entropie S , der inneren Energie U oder freien Energie ψ oder der Enthalpie und mit den Aktivierungsschwellen B_k ($k = 1, 2, 3$) verbunden. Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf der inneren Energie bei der Aushärtung eines Reaktionsharzes. Hierbei wird ein Temperaturprofil angenommen, das sich aus einer Erwärmung (Phase I), einer konstanten Temperatur (Phase II und III) sowie einer Abkühlung auf Raumtemperatur (Phase IV) zusammensetzt.

Zusätzlich zur chemischen Reaktion tritt nun die Besonderheit auf, dass ein Aufbau von langen Molekülketten stattfindet, die im Material makroskopische Änderungen hervorrufen:

- Exotherme Wärmeentwicklung bei der chemischen Reaktion,
- Volumenschwund, durch Bildung kovalenter chemischer Bindungen verringert sich der Abstand zwischen Molekülen bzw. sie werden zu einem einzigen großen Molekül verbunden,
- Umwandlung von einer Flüssigkeit in einen Feststoff,
- Anstieg der Glasübergangstemperatur.

3 Thermodynamik



Abbildung 3.6: Polymerisation von Ethylen

Die Ursache für alle 4 Phänomene ist das Vorhandensein eines chemischen Potentials. Aus chemischer Sicht kann man z.B. die Ringspannung bei Epoxiden (d.h. die darin gespeicherte potentielle Energie) oder die π -Bindungen einer Allylgruppe als Potential identifizieren. Bei der chemischen Reaktion wird dieses Potential umgewandelt in Wärmeabgabe an die Umgebung, in Volumenschwund, d.h. mechanische Arbeit, und Umwandlung von flüssig auf fest.

Diese 4 Nichtgleichgewichtphänomene müssen in der thermodynamischen Beschreibung berücksichtigt werden. Es muss angemerkt werden, dass auch Systeme existieren, in denen nur eine chemische Reaktion stattfindet oder nur ein Phasenwechsel. Die Berücksichtigung von Volumenschwund bedingt durch die chemische Reaktion ist ebenfalls spezifisch für die betrachtete Materialklasse. Es gibt aber auch Reaktionsharze, die dieses Phänomen nicht zeigen wie z.B. vernetzende Silikone. Die Änderung der Teilchenzahl ist bei den betrachteten Materialien sogar extrem, weil im vernetzten Zustand praktisch nur noch ein Molekül vorliegt. Im Gegensatz zu den häufigsten Fällen, bei denen zwar eine chemische Reaktion abläuft, aber damit keine Umwandlung von flüssig auf fest oder viskos zu elastisch verbunden ist, muss bei den betrachteten Materialien noch die spezielle Thermodynamik der Polymerisation berücksichtigt werden. Hierbei wird die Änderung der freien Enthalpie betrachtet. Bei Polymerisationsreaktionen verlieren die Monomere hauptsächlich an Translationsentropie. Die Rotations- und Schwingungsentropien werden beim Polymer weitgehend ausgeglichen. ΔS ist negativ (exoentropisch). Die spontan ablaufende chemische Reaktion erfordert (wie bereits gezeigt): $\Delta G < 0$.

Für die meisten Polymerisationsreaktionen gilt: $\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$. Diese Entropieänderung ist deshalb negativ, weil aus kleinen Molekülen lange Ketten werden, so dass die einzelnen Moleküle Bewegungsfreiheitsgrade verlieren. Als Beispiel kann die Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen (Abb. 3.6) angeführt werden. Dieser Vorgang ist dennoch kein Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik, weil die gesamte Entropieproduktion positiv ist¹⁰. Es existiert also die Grenztemperatur oberhalb der keine Polymerisation möglich ist - die so genannte Ceiling-Temperatur. In seltenen Fällen gilt: $\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0 \Rightarrow$ ebenso relevant ist die untere Temperaturgrenze - die Floor-Temperatur. Die einfache Definition der Ceiling-Temperatur betrachtet zunächst nur isotherme Prozesse. Die thermodynamischen Abläufe in einem Reaktionsharz können also nicht ohne die entstehende Wärmemenge betrachtet werden. Insbesondere kann kein konstitutives Modell ohne die nach außen abfließende Wärme thermodynamisch konsistent begründet werden.

Die in der Betrachtung stehenden Reaktionsharze werden thermodynamisch als ein ho-

¹⁰Weitere Beispiele derartiger Phänomene wurden von I. Müller in anschaulicher Weise beschrieben [139].

mogenes, isotropes Einstoffsystem betrachtet. Das System besteht also zwar aus mehreren Komponenten, ist aber homogen, wie es real im Fall einer homogenen Reaktionsharzmischung vorliegt [8].

3.6 Materialtheorie und rationale Thermodynamik

Die Gleichungen der Kinematik und die Bilanzgleichungen sind materialunabhängig. Zur Lösung von Randwertproblemen benötigt man weitere Bestimmungsgleichungen, die als konstitutive Gleichungen bezeichnet werden¹¹. Unbekannt sind die Bewegung (3 skalarwertige Gleichungen), die Dichte ρ (1 Skalar), die Spannungen \mathbf{T} (bei Symmetrie 6 skalarwertige Gleichungen) die Temperatur θ (1 Skalar), die innere Energie U (1 Skalar) und der Wärmefluss \mathbf{q} (3 skalarwertige Gleichungen). Zunächst stehen zur Verfügung: Die Massenbilanz (1 skalarwertige Funktion), die Impulsbilanz (3 skalarwertige Gleichungen) und die Energiebilanz (1 skalarwertige Gleichung). Die Differenz der Unbekannten $15 - 5 = 10$ bedeutet, dass die konstitutiven Gleichungen mindestens den Spannungstensor (6 Gleichungen), die innere Energie (1 Gleichung) und den Wärmefluss (3 Gleichungen) beschreiben müssen, um eine formale mathematische Behandlung zu ermöglichen. Im Rahmen der allgemeinen Materialtheorie bezeichnet man die gesuchten konstitutiven Gesetze als Funktionale von Prozessvariablen. Dabei werden einige Prinzipien (Determinismus, Äquipräsens, lokale Wirkung und Materialsymmetrie) berücksichtigt, die in den Werken der Kontinuumsmechanik beschrieben werden [28, 50, 170].

3.7 Freie Energie und Clausius-Duhem-Ungleichung

Die rationale Thermodynamik wurde von Coleman, Truesdell [169] und Noll ab den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt [40, 150]. Sie beinhaltet die Konzepte der Nichtgleichgewichtsthermodynamik im Rahmen der Kontinuumsmechanik. Die Zielsetzung ist die Entwicklung von konstitutiven Gleichungen unter Beachtung mathematischer Grundsätze. Während in der klassischen technischen Thermodynamik der Gebrauch vektorieller und tensorieller Größen möglichst vermieden wird (z.B. durch integrale Betrachtung), ist die rationale Thermodynamik eine Theorie, die sich den mathematischen Anforderungen stellt und somit eine klare richtungsweisende und präzise Formulierung von konstitutiven Gleichungen ermöglicht. Ein aktuelles Beispiel der konsequenten Anwendung der rationalen Thermodynamik findet man in der Arbeit von Anand et al. [121]. Ausgangspunkt ist auch hier zunächst die Clausius-Planck Ungleichung

$$\Delta S \geq \int_A^B \frac{dQ}{\theta} \Leftrightarrow \Delta S - \int_A^B \frac{dQ}{\theta} \geq 0 \quad (3.44)$$

Da die Wärmemenge δQ sich aus dem Austausch mit der Umgebung über die Ränder und den inneren Entropiequellen zusammensetzt, wird für die Entropie die Bilanzgleichung

¹¹Die folgenden Darstellungen sind den Ausführungen von Diebels [50] entnommen

3 Thermodynamik

chung bzw. -ungleichung verwendet:

$$\int_{\mathcal{B}} \rho \gamma \, dv = \frac{d}{dt} \int_{\mathcal{B}} \rho s \, dv - \left[\int_{\mathcal{B}} \rho \frac{r}{\theta} \, dv - \int_{\partial \mathcal{B}} \frac{\mathbf{q}}{\theta} \cdot \mathbf{n} \, da \right] \geq 0 \quad (3.45)$$

Für den Entropiefluss wird der Quotient aus Wärmefluss \mathbf{q} und absoluter Temperatur θ angesetzt, für die Entropiezufuhr der Quotient aus Wärmezufuhr ρr und absoluter Temperatur θ . In der rationalen Thermodynamik wird also die Existenz der absoluten Temperatur vorausgesetzt. Ebenso werden Entropiezufuhr und -produktion als voneinander unabhängig steuerbar angenommen. In Gl. (3.45) ist, wie schon in Kapitel 2 beschrieben, der Term der Entropieproduktion γ enthalten. Es gilt ebenso das Axiom, dass in einem materiellen Körper die Entropieproduktion nicht negativ ist. In lokaler Formulierung lautet Gl. (3.45) mit

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{q}}{\theta} \right) = \frac{1}{\theta} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{1}{\theta^2} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \quad (3.46)$$

$$\rho \theta \gamma = \rho \dot{s} \theta - \rho r + \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta} \geq 0. \quad (3.47)$$

Durch Einsetzen der Energiebilanz kann weiter umgeformt werden. Dadurch wird die Spannungsleistung in die Gleichung eingeführt

$$\rho \theta \gamma = \rho \dot{s} \theta + \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \rho \dot{u} - \frac{\mathbf{q} \cdot \nabla \theta}{\theta} \geq 0 \quad (3.48)$$

Diese Form des 2. Hauptsatzes führt auf eine spezielle Formulierung des Prinzips der Irreversibilität in Form der Clausius-Duhem-Ungleichung, wenn die Existenz einer freien Helmholtz'schen Energie und die dazugehörigen Legendre-Transformationen postuliert werden. Die freie Energie ψ spielt in einem konstitutiven Materialmodell eine grundlegende Rolle. Das vollständige Differential der freien Energie gibt bei konstanter Temperatur an, wie viel Energie in mechanische Arbeit maximal umgewandelt werden kann. Die freie Energie ψ wird durch innere Energie und Entropie mittels der Legendre-Transformation wie folgt definiert:

$$\rho \psi = \rho u - \rho \theta s \quad (3.49)$$

$$\rho \dot{\psi} = \rho \dot{u} - \rho \theta \dot{s} - \rho s \dot{\theta} \quad (3.50)$$

Die konkrete Definition der freien Energie ergibt sich aus den speziellen Materialeigenschaften des betrachteten Systems. Einsetzen in die Ungleichung Gl.(3.45) ergibt

$$\rho \theta \gamma = \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho \frac{d\psi}{dt} - \rho s \frac{d\theta}{dt} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad (3.51)$$

Auch in der rationalen Thermodynamik wird das Konzept der inneren Variablen verwendet [11]. Dadurch ergeben sich Erweiterungen der Clausius-Duhem-Ungleichung. Nach Wilmanski [190] wird die Form der Clausius-Duhem-Ungleichung für Einstoff-Systeme

verwendet. Bei nichtmechanischen Feldern (z.B. elektro- magnetischer Art) ist sie inadäquat¹². Die pragmatische Behandlung von chemischen Reaktionen, Phasenwechsel und Grenzflächenphänomenen bereitet der mathematisch fundierten Beschreibung in der rationalen Thermodynamik erhebliche Probleme. Šilhavý [179] und Wilmanski weisen auf die nicht konvexen Potentiale hin, die nicht mehr als mathematische Pathologien betrachtet werden, sondern Gegenstand aktueller Forschung sind. In der Literatur werden chemische Reaktionen von Gasen und Flüssigkeiten behandelt, z.B. bei DeCastro [44].

3.7.1 Erweiterungen der Energiebilanz

Die Energiegleichung wurde von Müller [134] in erweiterter Form angegeben [53, 137]. Ziel dabei war es, weitere Potentiale in der Energiebetrachtung mit einzubeziehen. Unter Berücksichtigung von potentieller (im hier betrachteten Fall ein chemisches Potential) und kinetischer Energie kann der Energiesatz geschrieben werden:

$$\frac{d(U + \mathbb{E}_{\text{pot}} + \mathbb{E}_{\text{kin}})}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.52)$$

und

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{int}} \quad (3.53)$$

Beide Formen lassen sich mit Hilfe des Impulssatzes ineinander überführen. Die Arbeits-terme sind jedoch unterschiedlich.

$$\dot{W} = \int_{\partial\mathcal{B}} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\nu}) \cdot \mathbf{n} \, dA \quad (3.54)$$

$$\dot{W}_{\text{int}} = \int_{\mathcal{B}} \boldsymbol{\sigma} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{\nu}}{\partial \mathbf{x}} \, dV. \quad (3.55)$$

Im Spezialfall der unbewegten Oberfläche verschwindet $\boldsymbol{\nu}$ auf $\partial\mathcal{B}$ und es gilt

$$\dot{W} = 0 \quad (3.56)$$

und \dot{W}_{int} ist beliebig. Angewendet auf den zweiten Hauptsatz bedeutet dies

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{\dot{Q}}{\theta_0} \quad (3.57)$$

mit θ_0 als homogener Temperatur auf der Oberfläche $\partial\mathcal{B}$. betrachtet man die Gleichungen (3.52), (3.56) und (3.57), erhält man

$$\frac{d(U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}})}{dt} \leq \theta_0 \frac{dS}{dt}, \quad (3.58)$$

¹²In Wilmanski [190] findet sich folgende Darlegung *The difference between the volume supply \mathcal{Z} and the production \mathcal{P} can be recognized only in relation to the constitutive definition of the material. Then the volume supply is a quantity which is controlled from the external world it can be, for instance, switched off, and the production(source) is controlled by the constitutive variables which characterize a particular material.*

3 Thermodynamik

so dass bei konstanter Oberflächentemperatur θ_0 die freie Energie

$$\psi = U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} - \theta_0 S \quad (3.59)$$

gegen ein Minimum konvergiert. Ingo Müller hat diese Zusammenhänge klar erkannt, allerdings unter der Voraussetzung, dass keine äusseren Kräfte wirken. [135].

3.7.2 Chemisches Potential im Rahmen der rationalen Thermodynamik

Im Vergleich zu den einfachen Materialien, die in der rationalen Thermodynamik den weitaus größten Teil ausmachen, ist hier die Einbeziehung eines chemischen Potentials erforderlich. Die mechanische Arbeit dW wird in der chemischen Thermodynamik oft als Produkt von Druck und Volumenänderung $p dV$ angegeben, weil dort Gase und Flüssigkeiten als ideale Medien betrachtet werden. Ebenso werden chemische Reaktionen in der Regel durch die freie Gibbs-Energie modelliert, weil die Reaktionen häufig bei konstantem Druck durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise ist bei Gasen und Flüssigkeiten vorteilhaft. In der rationalen Thermodynamik wird das mechanische Potential allgemeiner verwendet für nicht ideale Medien, die auch Schubspannungen übertragen können. An dieser Stelle müssen die innere Energie, die mechanische Arbeit und die Entropie genauer betrachtet werden. Alle 3 Anteile werden bei chemisch reaktiven Systemen beeinflusst. Der Ausdruck

$$\Delta G = \Delta H - \theta \Delta S < 0 \quad (3.60)$$

ist also in diesem Fall durch folgende Beziehung zu ersetzen:

$$\Delta \psi = \Delta U - \theta \Delta S < 0 \quad (3.61)$$

In der rationalen Thermodynamik ist es üblich, die spezifische innere Energie mit Hilfe der Legendre Transformation durch die spezifische freie Energie $\rho \psi = \rho u - \theta \rho s$ auszudrücken. Dies hat den Vorteil, dass in der Clausius-Duhem-Ungleichung die Rate der Entropie durch die Rate der absoluten Temperatur ersetzt wird.

Bei Anwesenheit eines chemischen Potentials lautet der 1. Hauptsatz der Thermodynamik für den speziellen Fall, dass nur Stoff beteiligt ist

$$\rho(\dot{u} + \dot{g}) = \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{q} + \rho r \quad (3.62)$$

mit

$$\rho \dot{g} = \frac{d}{dt} \sum_i \mu_i N_i.$$

Wie in der (Kontinuums-) Thermodynamik üblich, wird durch Einsetzen des 1. in den 2. Hauptsatz der Thermodynamik die Clausius-Duhem Ungleichung erhalten. Dazu wird

$$\rho \theta \dot{s} - (\rho r - \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{q}) - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\nabla} \theta \geq 0 \quad (3.63)$$

betrachtet. Der in Klammern gesetzte Ausdruck kann mit Hilfe von Gl.(3.62) ersetzt werden

$$\rho \theta \dot{s} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho(\dot{u} + \dot{g}) - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\nabla} \theta \geq 0, \quad (3.64)$$

3.7 Freie Energie und Clausius-Duhem-Ungleichung

umgeformt folgt

$$\rho \frac{d}{dt}(\theta s - u - g) - \rho s \frac{d\theta}{dt} + \boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0. \quad (3.65)$$

Mit der freien Helmholtz'schen Energie, die ebenfalls den Term des chemischen Potentials enthält

$$\rho \psi = \rho(u - \theta s + \underbrace{\sum_i \mu_i N_i}_{=g}), \quad (3.66)$$

erhält man weiter die bekannte Form der Clausius-Duhem-Ungleichung

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho \frac{d\psi}{dt} - \rho s \frac{d\theta}{dt} - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0 \quad (3.67)$$

Zur weiteren Auswertung muss allerdings beachtet werden, dass die Rate der freien Energie $\rho \psi$ hier den dissipativen Anteil

$$\rho \frac{d \sum_i \mu_i N_i}{dt}$$

enthält. Die reversiblen Anteile können mit einer Standardargumentation weiterbehandelt werden. Es verbleibt die Restungleichung, die die nichtisothermen und die chemisch induzierten Anteile enthält. Weiter, reduziert auf den isothermen Fall, verbleibt die Restungleichung

$$\rho \frac{d \sum_i \mu_i N_i}{dt} \leq 0 \quad (3.68)$$

Bildet man

$$g(\xi(t)), \quad (3.69)$$

ist nach der Kettenregel

$$\frac{dg}{dt} = \frac{dg}{d\xi} \frac{d\xi}{dt}, \quad (3.70)$$

welches der thermodynamischen Forderung entspricht. Daraus folgt die Bedingung

$$\sum_i \mu_i \nu_i \dot{\xi} < 0, \quad (3.71)$$

was mit $\dot{\xi} \geq 0$ Gl.(3.25) entspricht

$$\Delta G = \Delta H - \theta \Delta S < 0 \quad (3.72)$$

Man beachte, dass ΔG gleich $\frac{\partial G}{\partial \xi}$, also die Ableitung nach der Reaktionskoordinate, ist. Die thermodynamische Konsistenz ist also gewährleistet, unter der Voraussetzung, dass die Zeit immer positiv ist und damit auch die Zeitableitung von Gl. (3.25) und $\sum_i \mu_i \nu_i \hat{=} \Delta G$. Dies ist die Vorgehensweise des Nachweises der thermodynamischen Konsistenz eines Modells in der rationalen Thermodynamik.

Es ergibt sich mit der rationalen Thermodynamik das gleiche Resultat, wenn das Geseinanderwirken von Energie und Entropie in der formalen Behandlung beachtet wird. Es ergeben sich für die Gültigkeit des Modells folgende Einschränkungen:

3 Thermodynamik

- Der Temperaturbereich muss zwischen der Ceiling- und der Floor-Temperatur liegen,
- Die Temperatur zur Aushärtung darf nicht mehr als 20°C unterhalb der maximal erreichbaren Glasumwandlungstemperatur des modellierten Systems liegen, weil andernfalls die chemische Reaktion zum Stillstand kommt, also nicht thermodynamisch aber kinetisch gehemmt ist.

Die zeitliche Änderung der Entropie¹³ führt auf die Theorie des Übergangszustandes nach Eyring [63]¹⁴.

3.7.3 Anmerkungen zur thermodynamischen Konsistenz

An dieser Stelle seien noch einige Punkte hervorgehoben. Bei den betrachteten Reaktionsharzen treten innere Wärmequellen auf. Bei der gängigen Betrachtung der rationalen (Kontinuums-)Thermodynamik werden die Zufuhr- oder Produktionsterme nicht näher betrachtet bzw. scheinbar eliminiert. Der Ausdruck $\int_V \rho r \, dV$ wird als innere Wärmequelle bezeichnet, damit ist die Absorption von Strahlung gemeint. Das ist aber ein Zufuhrterm (von Aussen) und damit separat bilanzierbar. Im Fall von chemischen Reaktionen tritt tatsächlich eine innere Wärmequelle auf, die aus einem Produktionsterm der inneren Energie herrührt. Diese Energie tritt wiederum als Dissipationsterm auf. Beides kann als additiver Teil der freien Energie ausgedrückt werden.

Somit ist eine Beschreibung durch die Clausius-Duhem-Ungleichung möglich. Oft verbindet sich auch die Vorstellung, dass die Entropie nur steigen kann, mit der Annahme, dass ein Materialmodell nur derartige Änderungen beschreiben kann. Der Sachverhalt ist aber, dass dies nur für adiabatische Prozesse gilt. Wenn in dem adiabatischen System jedoch ein isothermes Teilsystem enthalten ist, gilt folgendes: Es existiert eine Entropie vor dem Prozess, während des Prozesses kann die Entropie im adiabatischen Gesamtsystem nur steigen (2. Hauptsatz), aber nach Abschluss des Prozesses kann die Entropie im isothermen Teilsystem niedriger sein, als vor dem Prozess. Das kann an einem Reaktionsharz messtechnisch nachgewiesen werden¹⁵. Wenn man in die freie Energie ein chemisches Potential (eine potentielle Energie) mit aufnimmt, ist eine Bedingung nach Art der Ungleichung möglich. Die, in der chemischen Thermodynamik etablierten Bedingungen (eine höchste und eine niedrigste Temperatur), stellen eine zusätzliche Einschränkung für das Materialmodell dar. Der Fall $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$ braucht in der rationalen Thermodynamik nicht betrachtet zu werden, weil a priori ein System vorausgesetzt wird, dass chemisch reagieren kann¹⁶. Damit ist aber eine direkte Anbindung

¹³Es existiert wie bei der Energie auch bei der Entropie eine Aktivierungsschwelle

¹⁴In Dreyer [53] findet sich folgende Darlegung: *Hier ist allerdings nicht bekannt, welche konkrete Form der lokale Entropieflussvektor $\frac{\mathbf{q}}{\theta}$ hat. Bereits für ideale Gase folgt aus der kinetischen Gastheorie von Maxwell und Boltzmann in Gleichgewichtsnähe $\frac{\mathbf{q}}{\theta} - \frac{2}{5p\theta}\mathbf{q}t$ [72] sowie bei der Wärmeleitung von Kristallen bei tiefen Temperaturen $\frac{\mathbf{q}}{\theta}(1 - \frac{3}{32c^2a^2\theta^8}\mathbf{q}^2)$ [52] und für den Entropiefluss eines Bündels schwarzer Strahlen die Korrektur $\frac{4}{3}\frac{\mathbf{q}}{\theta}$ [146].*

¹⁵Daher der alte Streit des Wärmetods des Universums (wenn adiabatisch, dann unausweichlich).

¹⁶Die Kontinuumsmechanik kann und will nicht nachweisen, ob z.B. Eisen mit Chlor reagiert.

der rationalen Thermodynamik an die klassische und insbesondere chemische Thermodynamik erreicht. Die oben ausgeführte Herleitung zeigt, dass es einen stetigen Übergang zwischen (Kontinuums-) Thermodynamik und Chemie in Gestalt der freien Enthalpie gibt. Die Chemie liefert die Methoden zur Bestimmung der freien Enthalpie, die Kontinuumsmechanik bindet diese Erkenntnisse in klarer mathematischer Formulierung in die Berechnung von Feldproblemen ein, die wiederum nicht Gegenstand der Chemie sind.

3.7.4 Innere Variable der Härtungsreaktion

Die erste Annahme für das betrachtete Material ist die Homogenität und Isotropie im Ausgangs- und Endzustand. Die Ausgangskomponenten sind Flüssigkeiten mit gering ausgeprägten elastischen Anteilen. Weiterhin wird ein chemisches Potential postuliert, das zu Beginn der chemischen Reaktion existiert und am Ende verbraucht ist [173–176, 191,192]. Ohne Berücksichtigung koexistierender Phasen im flüssigen Zustand erfolgt eine Umwandlung [65]



vom ungehärteten Zustand A zum ausgehärteten Zustand B . Als Reaktionsgleichung kann der Aushärtungsprozess aufgeschrieben werden als



$$\begin{aligned} \xi_c &= \frac{[\text{Polymer}]}{[\text{Monomer}]} = \frac{[\Delta Q_R]}{[\Delta Q_{R0}]} \\ \xi_m &= \frac{[n]}{[n_0]} \end{aligned} \quad (3.75)$$

Im Detail laufen hier Folge- und Parallelreaktionen mit unterschiedlicher thermischer Aktivierungsenergie ab. Durch Gl.(3.74) können alle relevanten zeitlichen Veränderungen eines Reaktionsharzes beschrieben werden. ξ_c modelliert den Reaktionsumsatz der reaktiven Molekülgruppen und die proportional damit freiwerdende Reaktionswärme Q_R . Die Variable ξ_m beschreibt den Verlauf der Molekülkettenverlängerung und Vernetzung.

Durch Einführung der inneren Variablen ξ_c und ξ_m kann die chemische Dissipation als additiver Teil der freien Energie ψ dargestellt werden.

$$\psi = \psi(\theta, \boldsymbol{\varepsilon}, \xi_c, \xi_m) \quad (3.76)$$

Im Fall von Reaktionsharzen können folgende Kenntnisse zur Formulierung der freien Energie nützlich sein:

1. Die Verknüpfung von Spannung und Dehnung ist abhängig vom Reaktionsumsatz.
2. Die bei der chemischen Reaktion entstehende exotherme Wärme ist wichtiger Bestandteil der freien Energie.

3 *Thermodynamik*

3. Der chemische und der mechanische Reaktionsumsatz sind ξ_c und ξ_m als innere Variable der Indikator des zeitlichen Verlaufs der Aushärtungsreaktion.

Eine weitere Annahme ist, dass keine Strömungsvorgänge im Reaktionsharz während der Aushärtung ablaufen. Weiterhin werden keine Relaxationsvorgänge als Reaktion auf äußere Lasten betrachtet. Damit ist auch der Fall ausgeschlossen, dass die Aushärtung durch Verglasung kinetisch behindert wird und eine Restreaktion dauerhaft unterbleibt. Die Betrachtung setzt also eine Aushärtungstemperatur oberhalb von $T_{g\infty}$ voraus. Durch die Annahme ausreichend hoher Härtungstemperatur werden die in der Realität ablaufenden Relaxationen und die damit verbundenen Halbwertszeiten so kurz, dass sie sich einer Messung entziehen.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

4.1 Modellbildung auf Basis der rationalen Thermodynamik

In diesem Kapitel werden konstitutive Gleichungen für Reaktionsharze hergeleitet, in denen die Phänomene des chemischen Reaktionsschwundes, der Änderung der elastischen Eigenschaften und der entstehenden Reaktionswärme berücksichtigt werden. Aufbauend auf den grundlegenden Prinzipien der Materialtheorie wird anschließend ein deduktiv entwickeltes mathematisches Modell vorgestellt. Hierbei bilden die Bilanzgleichungen der Thermodynamik einen Rahmen, der mit Hilfe der Axiome der Materialtheorie schrittweise eingengt wird. Aus der so entstandenen Gleichungsstruktur wird dann über konstitutive Annahmen die konkrete Gleichung bestimmt. Die Vorgehensweise wird in der Literatur umfassend beschrieben, besonders sei auf die Arbeiten von Truesdell und Noll [169], sowie auf Coleman, Gurtin [41, 78] und Haupt [81] verwiesen. Die speziellen Annahmen für Reaktionsharze beruhen auf den Grundlagen der Härtung nach Ehrenstein [56] und Gillham [54, 70, 158]. Die grundsätzliche Berücksichtigung von chemischen Potentialen aus kontinuumsmechanischer Sicht wurde u. a. von Huyghe [92] vorgenommen.

4.2 Deduktiv abgeleitete Konstitutivgleichungen

4.2.1 Allgemeine Formulierung der konstitutiven Gleichungen

Ausgangspunkt für die Herleitung der materialabhängigen Gleichungen für das betrachtete Modell ist die Formulierung allgemeiner Konstitutivgleichungen (s. beispielsweise [14]). Dabei wird eine elastische Substanz zugrunde gelegt und eine innere Variable eingeführt: der normierte Reaktionsumsatz $\xi \in [0, 1]$. Für die unterschiedlichen Phänomene, die bei diesem Modell betrachtet werden sollen, wäre es an dieser Stelle möglich, mehrere innere Variablen einzuführen, es kann jedoch gezeigt werden, dass diese Unterscheidung nicht die Funktion selbst, sondern nur unterschiedliche Parameter betrifft. Diese ergeben sich aus den Messwerten für den mechanischen und den chemischen Reaktionsumsatz.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Es folgt damit ein vereinfachter Ansatz.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{T} &= \mathbf{T} \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \psi &= \psi \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 s &= s \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \mathbf{q} &= \mathbf{q} \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \dot{\xi}_c &= \dot{\xi}_c \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \dot{\xi}_m &= \dot{\xi}_m \{ \mathbf{E}, \theta, \xi_c, \xi_m \}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Im Weiteren sollen kleine Deformationen betrachtet werden, d.h. es gilt $\mathbf{T} \approx \boldsymbol{\sigma}$, $\mathbf{E} \approx \boldsymbol{\varepsilon}$.
Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{\sigma} &= \boldsymbol{\sigma} \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \psi &= \psi \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 s &= s \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \mathbf{q} &= \mathbf{q} \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \dot{\xi}_c &= \dot{\xi}_c \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \} \\
 \dot{\xi}_m &= \dot{\xi}_m \{ \boldsymbol{\varepsilon}, \theta, \xi_c, \xi_m \}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Es wird formal die Zeitableitung der freien Energie gebildet:

$$\dot{\psi} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \dot{\theta} + \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{\partial \psi}{\partial \xi_c} \dot{\xi}_c + \frac{\partial \psi}{\partial \xi_m} \dot{\xi}_m \tag{4.3}$$

Setzt man diese in die Clausius-Duhem-Ungleichung (3.51) ein, folgt unmittelbar

$$\left(\boldsymbol{\sigma} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}} \right) \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho \left(s + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \dot{\theta} - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \xi_c} \dot{\xi}_c - \rho \frac{\partial \psi}{\partial \xi_m} \dot{\xi}_m - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0. \tag{4.4}$$

Die Ungleichung ist linear in $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ und $\dot{\theta}$. Die Zustandsgleichungen folgen aus

$$s = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \rho \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}, \quad A_c = -\frac{\partial \psi}{\partial \xi_c}, \quad A_m = -\frac{\partial \psi}{\partial \xi_m} \tag{4.5}$$

und es verbleibt die Ungleichung

$$\rho A_c \dot{\xi}_c + \rho A_m \dot{\xi}_m - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla \theta \geq 0. \tag{4.6}$$

4.2.2 Freie Energie des chemisch reagierenden Materials

Für die nachfolgenden Betrachtungen wird Isotropie vorausgesetzt. Die freie Energie kann durch eine Taylorreihenentwicklung um den Ausgangszustand $\psi = \psi(\theta_0, \mathbf{0}, \xi_{c0}, \xi_{m0})$ bis zu Gliedern höherer Ordnung ausgedrückt werden¹, mit dem Ziel eine Abschätzung für ein physikalisch sinnvolles Modell zu bekommen.

Dazu werden der Spannungs- und der Verzerrungstensor in einen deviatorischen und einen sphärischen Anteil aufgespalten:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{s} + \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{I}, \quad (4.7)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{e} + \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} \quad (4.8)$$

Von den möglichen 30 partiellen Ableitungen der Näherung durch die Reihe von 5 Variablen bis zur 2. Ordnung verbleiben durch Anwendung des Satzes von Schwarz [46] noch 5 Reihenglieder 1. Ordnung, in der 2. Ordnung 5 quadratische und 10 gemischte partielle Ableitungen. Durch die Aufspaltung des Verzerrungstensors in einen deviatorischen und einen hydrostatischen Anteil als unabhängige Variablen entfallen weitere 4 Terme bei der Bildung der Skalarprodukte. Es wird die Annahme gemacht, dass höhere Glieder der Taylorreihe Null sind, oder keinen Einfluss haben.

$$\begin{aligned} \Omega &: \mathbb{R}^{3 \times 3} \rightarrow \mathbb{R}^1 \\ \Omega &\mapsto \psi = \psi(\mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c, \xi_m), \boldsymbol{\varepsilon}_v = \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{I} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Es verbleiben 16 Terme für die weitere Betrachtung. Die physikalische Bedeutung der Koeffizienten in der Taylor-Entwicklung kann aus einer Dimensionsanalyse erhalten werden. Aus den nach Gl. (2.46) definitionsgemäß massebezogenen Größen ergeben sich durch Multiplikation mit der Dichte volumenbezogene Größen. Jeder Term der Taylorreihe hat die Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ (M steht für Masse, L für Länge, T für Zeit). Daraus kann auf die Bedeutung der partiellen Ableitungen innerhalb der Terme geschlossen werden (s. Tabelle 4.1). Dabei sind insbesondere die gemischten und quadratischen Terme zu betrachten². Die gemischten Ableitungen zwischen \mathbf{e} und $\boldsymbol{\varepsilon}_v$ sowie zwischen \mathbf{e} und θ können nicht isotrop sein bzw. sind, unter der Voraussetzung von Isotropie, gleich Null.

Es werden im Weiteren nur die 2. Ableitungen der Taylorreihe betrachtet, was eine

¹Die folgenden Ausführungen orientieren sich an einer Herleitung von Ulm [172].

²In den thermo-chemisch-mechanischen Koppeltermen sieht man die Abhängigkeit der Entropie von der Dehnung und dem Reaktionsumsatz z. B. für die thermische Dehnung unter Nutzung der Maxwell Symmetrien $(\frac{\partial \alpha}{\partial \theta})_{\boldsymbol{\varepsilon}} = -(\frac{\partial s}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}})_{\theta} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \boldsymbol{\varepsilon}_v} = -\alpha E$.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Tabelle 4.1: Physikalische Bedeutung der Reihenglieder

$\rho_0 \psi(\mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi)$	Symbol	Teil des Terms	Einheit	Dimension
$\rho_0 \psi$	ψ	freie Energie	J	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \xi_c, \xi_m$	s	Entropie	$J K^{-1}$	$ML^{-1}T^{-2}\theta^{-1}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v} \right) \mathbf{e}, \theta, \xi_c, \xi_m$	σ	hydrostatische Spannung	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{e}} \right) \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c, \xi_m$	\mathbf{s}	deviatorische Spannung	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi_c} \right) \theta, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \xi_m$	A_{c0}	Anfangswert chemische Affinität	J	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi_m} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c$	A_{m0}	Anfangswert mechanische Affinität	J	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \theta} \right) \mathbf{e}, \xi_c, \xi_m$	α	Längenausdehnung	$Nm^{-2} K^{-1}$	$ML^{-1}T^{-2}\theta^{-1}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \xi_c} \right) \mathbf{e}, \theta, \xi_m$	β	chemischer Volumenschwund	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \xi_m} \right) \mathbf{e}, \theta, \xi_c$	β	mechanischer Volumenschwund	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_m \partial \theta} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \xi_c$	Q_m	Reaktionswärme	$J s^{-1}$	$ML^{-1}T^{-3}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_c \partial \theta} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \xi_m$	Q_c	Reaktionswärme	$J s^{-1}$	$ML^{-1}T^{-3}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_m \partial \xi_c} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta$	k_m	Reaktionsprodukt	$J s^{-1}$	$ML^{-1}T^{-3}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \xi_c, \xi_m$	c	Wärmekapazität	$J K^{-1}$	$ML^{-1}T^{-2}\theta^{-1}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v^2} \right) \mathbf{e}, \theta, \xi_c, \xi_m$	K	Kompressionsmodul	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{e}^2} \right) \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c, \xi_m$	G	Schubmodul	Nm^{-2}	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_c^2} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_m$	A_c	chemische Affinität	J	$ML^{-1}T^{-2}$
$\rho_0 \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_m^2} \right) \mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c$	A_m	mechanische Affinität	J	$ML^{-1}T^{-2}$

4.2 Deduktiv abgeleitete Konstitutivgleichungen

physikalische Linearisierung der Konstitutivgleichungen darstellt

$$\begin{aligned}
\psi & (\mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c, \xi_m) \\
&= \psi(\mathbf{e}, \boldsymbol{\varepsilon}_v, \theta, \xi_c, \xi_m)_0 \\
&+ \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{e}} \cdot \mathbf{e} + \frac{\partial \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_v + \frac{\partial \psi}{\partial \theta} (\theta - \theta_0) + \frac{\partial \psi}{\partial \xi_c} (\xi_c - \xi_{c0}) + \frac{\partial \psi}{\partial \xi_m} (\xi_m - \xi_{m0}) \\
&+ \frac{1}{2} \left[\boldsymbol{\varepsilon}_v \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v^2} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_v + \mathbf{e} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{e}^2} \cdot \mathbf{e} + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \theta} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_v (\theta - \theta_0) \right. \\
&+ 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \xi_c} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_v (\xi_c - \xi_{c0}) + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \xi_c} (\theta - \theta_0) (\xi_c - \xi_{c0}) \\
&+ 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_v \partial \xi_m} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_v (\xi_m - \xi_{m0}) \\
&+ 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_c \partial \xi_m} \cdot (\xi_c - \xi_{c0}) (\xi_m - \xi_{m0}) + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta \partial \xi_m} (\theta - \theta_0) (\xi_m - \xi_{m0}) \\
&\left. + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} (\theta - \theta_0)^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_c^2} (\xi_c - \xi_{c0})^2 + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_m^2} (\xi_m - \xi_{m0})^2 \right] + \dots
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit kann man die Anteile der freien Energie aufteilen in:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 \tag{4.11}$$

Wegen der vorausgesetzten Isotropie ergibt sich

$$\psi_0 = \sigma_0 \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{s}_0 \cdot \mathbf{e} - s_0 (\theta - \theta_0) - A_{c0} \xi_c - A_{m0} \xi_m, \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= -3K(\xi_c) \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} (\alpha (\theta - \theta_0) + \beta \xi_c) + \frac{1}{\theta_0} Q_c(\xi_c) (\theta - \theta_0), \\
&- 3K(\xi_m) \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \xi_m + \frac{1}{\theta} \xi_m (\theta - \theta_0) - A_c A_m \xi_c \xi_m
\end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} K(\xi_m) \text{tr}^2 \boldsymbol{\varepsilon} + G(\xi) \mathbf{e} \cdot \mathbf{e} - \frac{1}{2} \left(\frac{C_v}{\theta_0} \right) (\theta - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} k \xi_c^2 + \frac{1}{2} k \xi_m^2 \tag{4.14}$$

Hierbei kann man die folgenden Interpretationen geben:

- Ψ_0 ist der Anteil des Anfangszustandes für die Spannungen $\boldsymbol{\sigma}_0 = \mathbf{s}_0 + \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{1}$, wobei der Anfangsspannungsdeviator \mathbf{s}_0 ist, der Entropie s_0 und A_{c0} der Anfangswert der chemischen Affinität A_{m0} der Anfangswert der Vernetzung ist.
- Ψ_1 beschreibt die mögliche Kopplung zwischen Volumendehnung $\text{tr} \boldsymbol{\varepsilon}$, Temperaturänderung $\theta - \theta_0$, Reaktionsfortschritt ξ_c und Vernetzungsfortschritt ξ_m .
- Ψ_2 ist der Entwicklungsterm 2. Ordnung bezüglich der Argumente $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{e} + \frac{1}{3} \text{tr} \boldsymbol{\varepsilon} \mathbf{1}$, θ , ξ_c und ξ_m .

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Die Funktion $Q_c(\xi_c)$ beschreibt die Entwicklung der Reaktionswärme. Die Koeffizienten α sind der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und β der chemische Volumenkontraktionskoeffizient.

Die mechanischen Größen sind von der inneren Variablen ξ_m abhängig.

$$K(\xi_m) = \frac{E(\xi_m)}{3(1 - 2\nu(\xi_m))}, \quad G(\xi_m) = \frac{E(\xi_m)}{2(1 + \nu(\xi_m))} \quad (4.15)$$

4.2.3 Konstitutive Gleichungen

Die Zustandsgleichungen für das thermochemisch-elastische isotrope Material lassen sich aus den Anteilen der freien Energie ableiten. Es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{s} &= \boldsymbol{\sigma} - p\mathbf{1}, \\ -p &= \sigma_0 + K(\xi_c)[\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} - 3\alpha(\theta - \theta_0) - 3\beta\xi_c - \xi_m], \\ \mathbf{s} &= \mathbf{s}_0 + 2G(\xi_m)\mathbf{e}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$s = s_0 + \frac{1}{\theta_0}[C_v(\theta - \theta_0) + 3K(\xi_c)\alpha\theta_0\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} - Q_c(\xi_c) - Q_m(\xi_m)], \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} A_{c,m} &= A_{c0} + A_{m0} - k\xi_c - k\xi_m + 3\frac{\partial K(\xi_c)}{\partial \xi_c}[\alpha(\theta - \theta_0) + \beta\xi_c]\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} \\ &+ 3\beta K(\xi_c)\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} - q_c(\xi_c)\frac{\theta - \theta_0}{\theta_0} - \frac{1}{2}\frac{\partial K(\xi_c)}{\partial \xi_c}\text{tr}^2 \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{\partial G(\xi_m)}{\partial \xi_m}\mathbf{e} \cdot \mathbf{e} \\ &+ 3\frac{\partial K(\xi_m)}{\partial \xi_m}\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} \xi_m + A_c A_m, \end{aligned} \quad (4.18)$$

wobei $q_c(\xi_c) = dQ_c(\xi_c)/d\xi_c$ ist. Die Zustandsgleichungen zeigen die Kopplung der Variablen. Die thermodynamischen Kräfte $\boldsymbol{\sigma}$, S , A_c und A_m sind nicht nur abhängig von ihren Zustandsvariablen, es besteht auch eine Kopplung zu den übrigen Variablen. Dieses Modell ist aus einem Potential abgeleitet und nicht hypoelastisch formuliert.

4.2.4 Invertierung der Zustandsgleichungen

Die Invertierung der Zustandsgleichungen ergibt

$$\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{K(\xi_c)}(\sigma - \sigma_0) + 3\alpha(\theta - \theta_0) + 3\beta\xi_c + \xi_m, \quad (4.19)$$

$$\mathbf{e} = \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}_0}{2G(\xi_m)} \quad (4.20)$$

Dabei kann der erste Term in folgender Weise ausgedrückt werden

$$\text{tr } \boldsymbol{\varepsilon} = \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}^e + \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}^t + \text{tr } \boldsymbol{\varepsilon}^c \quad (4.21)$$

mit e für elastisch, t für thermisch und c für chemisch.

4.2 Deduktiv abgeleitete Konstitutivgleichungen

In Gl. (4.19) ist der Koeffizient α der thermische Ausdehnungskoeffizient, der die Volumendilatation mit der Temperaturdifferenz verbindet. Außerdem gilt:

$$\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}_c = 3\beta\xi_c, \quad (4.22)$$

$$s = s_0 + \frac{1}{\theta_0} [C_v + 9\theta_0\alpha^2 K(\xi_c)] (\theta - \theta_0) + 3\alpha(\sigma - \sigma_0) + 9\alpha\beta K(\xi_c)\xi_c\xi_m - \frac{Q_c(\xi_c)}{\theta_0}. \quad (4.23)$$

Durch die Annahme kleiner Deformationen werden die Terme 2. Ordnung in Gl. (4.18) vernachlässigt:

$$A_{c,m} = A_{c0} + A_{m0} - k\xi_c - k\xi_m + 3\beta K(\xi_c)\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{\theta_0} f(\xi_c)(\theta - \theta_0), \quad (4.24)$$

oder mit Gl. (4.20)

$$A_{c,m} = A_{c0} + A_{m0} - [k - 9\beta^2 K(\xi_c)]\xi_c - \frac{1}{\theta_0} [q_c(\xi_c) - 9\alpha\beta K(\xi_c)\theta_0](\theta - \theta_0) + 3\beta(\sigma - \sigma_0). \quad (4.25)$$

Die folgende Ungleichung muß erfüllt sein zum Nachweis der thermodynamischen Konsistenz

$$-\rho \frac{\partial\psi}{\partial\xi_c} \dot{\xi}_c - \rho \frac{\partial\psi}{\partial\xi_m} \dot{\xi}_m - \frac{1}{\theta} \mathbf{q} \cdot \nabla\theta \geq 0. \quad (4.26)$$

Die als grundsätzlich dissipativ angesehenen äußeren Wärmeströme entfallen bei der weiteren Betrachtung, da das Fouriesche Gesetz der Wärmeleitung $\mathbf{q} = -\lambda \cdot \nabla\theta$ mit Gl. (4.26) vertäglich ist.

$$-\rho \frac{\partial\psi}{\partial\xi_c} \dot{\xi}_c - \rho \frac{\partial\psi}{\partial\xi_m} \dot{\xi}_m \geq 0 \quad (4.27)$$

Es verbleibt somit die Forderung, dass das chemische Potential bzw. die Affinität den Forderungen von Kapitel 3 genügt.

4.2.5 Wärmeleitungsgleichung

Die Herleitung der Wärmeleitungsgleichung wird in der Literatur ausführlich beschrieben. Die weiteren Ausführungen sind entnommen von Tautz und Baehr [165]. Für die Beschreibung der Wärmeleitung wird das Fourier'sche Gesetz zugrunde gelegt, das den Wärmeflussvektor mit dem Temperaturgradienten verknüpft:

$$\mathbf{q} = -\lambda\nabla\theta \quad (4.28)$$

wobei λ der Koeffizient der thermischen Leitfähigkeit ist. Die Abhängigkeit des Koeffizienten vom Reaktionsumsatz ξ , d.h. $\lambda = \lambda(\xi)$ ist aktuell Gegenstand der Forschung, wird hier jedoch als konstant angenommen. Arbeiten von Arndt et al. [18,19] bestätigen eine geringe Änderung der Wärmeleitfähigkeit während des Ablaufs der Härtungsreaktion. Im Fall der betrachteten Reaktionsharze liegt ein Temperaturfeld vor, das eine innere

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Wärmequelle enthält, die gemäß der chemischen Reaktionskinetik von der Zeit und der Temperatur abhängt.

Die Wärmeleitungsgleichung kann aus dem ersten Hauptsatz abgeleitet werden. Er liefert unter Vernachlässigung von kinematischen Leistungen die Leistungsbilanz

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}(t) + P(t) \quad (4.29)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität c gilt: $du = c d\theta$ und

$$\frac{dU}{dt} = \rho \int_V c \frac{\partial \theta}{\partial t} dV, \quad (4.30)$$

$$\dot{Q} = \int_V \rho r dV - \int_A \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} dA = \int_V \rho r dV - \int_V \nabla \cdot \mathbf{q} dV \quad (4.31)$$

Der Anteil der Leistung aus externer Strahlenquelle wird im folgenden vernachlässigt. Die von aussen zugeführte mechanische Leistung besteht aus einem reversiblen und einem irreversiblen Anteil, der sich aus der Differenz

$$-\boldsymbol{\sigma} \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} + \rho(\dot{\psi} + s\dot{\theta}) \quad (4.32)$$

ableitet. Für die Leistung der im Inneren des Körpers auftretenden irreversiblen Energieumwandlungen wird

$$P = P_{\text{diss}} = \int_V \dot{Q}_c dV \quad (4.33)$$

gesetzt. Hierzu zählen Leistungen aus chemischer Reaktionswärme, Reibungswärme und Wärme aus elektrischer Leistung.

Zusammenfassung und Einsetzen ergibt:

$$\int_V \left[\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{q} - \dot{Q}_c \right] dV = 0, \quad (4.34)$$

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \dot{Q}_c. \quad (4.35)$$

sowie Einsetzen des Fourieschen Gesetzes liefert:

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lambda \nabla \cdot \nabla \theta + \dot{Q}_c \quad (4.36)$$

Oft wird zur Vereinfachung der Schreibweise der Laplace Operator Δ eingeführt, sowie die Abkürzung $a = \lambda/\rho c$. Mit

$$\nabla \cdot (\nabla \theta) = \Delta \theta, \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a \Delta \theta + \frac{\dot{Q}_c}{\rho c} \quad (4.38)$$

Für die Wärmeleitungsgleichung mit Quellterm existieren geschlossene Lösungen für den Fall, dass die Wärmequelle nicht oder linear von der Temperatur abhängt. Einzelheiten zur grundsätzlichen mathematischen Behandlung können z. B. Meinold und Wagner [130] entnommen werden. Im hier betrachteten Fall der chemisch vernetzenden Reaktionsharze ist die Wärmequelle stark temperaturabhängig.

4.2.6 Feldgleichungen der linearen Chemoelastizität

Die Feldgleichungen des betrachteten thermomechanischen Systems (geschlossen bezüglich der chemischen Komponenten) sind die mechanische Gleichgewichtsgleichung

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} = 0 \quad (4.39)$$

und die thermische mit der chemischen Dissipation

$$\theta_0 \dot{S} = Q^0 + A_c \dot{\xi}_c. \quad (4.40)$$

Hier beschreibt $Q^0 = r - \nabla \cdot \mathbf{q}$ den Wärmefluss in das System durch Wärmeleitung und eventuelle externe Wärmequellen. r wird im Weiteren vernachlässigt.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik postuliert, dass die Änderung der Entropie nicht kleiner sein kann als die von außen zugeführte Entropie pro Zeiteinheit:

$$\theta_0 \dot{S} \geq Q^0, \quad (4.41)$$

$$\theta_0 \dot{S} = C_v \dot{\theta} - q_c(\xi_c) \dot{\xi}_c + 3 \alpha \theta_0 K(\xi_c) \text{tr} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = Q^0 + A_c \dot{\xi}_c \quad (4.42)$$

Gleichung (4.42) erlaubt die Identifizierung folgender Größen

- $C_v = \rho c$ als Wärmekapazität in einem Isodeformationsexperiment bei konstantem Reaktionsumsatz,
- Wärme $Q_c(\xi_c)$ als latente Wärme der Polymerisationsreaktion, die an die Umgebung abgegeben wird in einem isothermen und Isodeformationsexperiment und $q_c(\xi) = \frac{dQ_c}{d\xi_c}$ als latente Wärme pro Reaktionsumsatz $d\xi_c$ (positiv für exotherme Reaktionen),
- Wärme $3\alpha\theta_0 K(\xi) \text{tr} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ durch Deformation die an die Umgebung abgegeben wird. Diese wird im Folgenden vernachlässigt gegenüber der Wärme aus chemischer Reaktion (d. h. $|3\alpha\theta_0 K(\xi_m) \text{tr} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}| \ll \dot{Q}_c(\xi_c)$),
- $A_c \dot{\xi}_c$ als Dissipation durch chemische Reaktion. Dadurch ist die Rate der Wärme gegeben durch die Reaktion aus 2 Teilen bestehend: latente Wärme sowie Dissipation, wobei die letztere vernachlässigbar ist gegenüber der ersten in der als exotherm angenommenen Reaktion (d. h. $A_c \dot{\xi}_c \ll \dot{Q}_c(\xi_c)$).

Dadurch wird Gl. (4.42) in folgender Weise vereinfacht:

$$C_v \dot{\theta} = Q_0 + \dot{Q}_c(\xi_c) \quad (4.43)$$

4.3 Evolutionsgleichungen für das Modell

Der zeitliche Verlauf der chemischen Härtung von Reaktionsharzen kann von wenigen Sekunden bis zu mehreren Stunden dauern. Bei langsamen Reaktionen existiert mindestens eine geschwindigkeitsbestimmende langsame Reaktion. Bei schneller Reaktionen findet eine Erwärmung durch die Reaktionsenthalpie statt.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Die Entropieänderung des Systems hängt von der zeitlichen Änderung der Temperatur ab. Die Variablen ε_v und ξ_c ändern sich mit der Zeit, in der sich das System vom Gleichgewicht (vor der Reaktion) über das Nichtgleichgewicht (während der Reaktion) in den neuen Gleichgewichtszustand (nach der Reaktion) verändert. Sie hängen von einer zeitabhängigen Funktion ab, die den Verlauf der Reaktion beschreibt (ξ - Reaktionsumsatz) und in einfachen Fällen folgende Gestalt hat:

$$\dot{\xi}_c = ae^{\frac{E}{\theta}}(1 - \xi_c)$$

Die Änderung des Volumens und die entstehende Wärmemenge sind direkt proportional dem Reaktionsumsatz oder indirekt proportional dem Abreagieren der reaktiven molekularen Gruppen. Der Aufbau von langen Molekülketten, die im Verlauf der Reaktion auch noch untereinander vernetzen, verläuft nichtlinear über die Zeit.

Bis zu dieser Stelle wurde ein Modell aufgestellt, dass die konstitutiven Gleichungen in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz beinhaltet. Zur Kenntnis der zeitabhängigen Feldgrößen ist eine Evolutionsgleichung erforderlich, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

4.3.1 Evolutionsgleichung für die inneren Variable ξ_c und ξ_m

Die Beziehung zwischen Affinität A_c und Geschwindigkeit der Reaktion $\dot{\xi}_c$ wird als linear angenommen. Der Einfluss der Temperatur kann für die meisten Reaktionen durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden, welches sich auch experimentell bestätigen lässt.

$$A_c = -\frac{\partial\psi}{\partial\xi_c} = k\xi_c e^{\frac{E_a}{R\theta}} \quad (4.44)$$

In Larive [117] wird eine Konstante angegeben, die den Verlauf der chemischen Kinetik realistisch wiedergibt, weil ein Abklingen der Reaktion zu beobachten ist, was durch die zunehmende Unbeweglichkeit der Moleküle zum Ende der Reaktion hervorgerufen wird.³

Aus den hergeleiteten Zustandsgleichungen ergibt sich unter Verwendung des Ansatzes von Larive:

$$1 - \xi_c = t_c(\theta, \xi_c) \frac{d\xi_c}{dt} \quad (4.45)$$

mit

$$t_c = \tau_c(\theta_0) \lambda(\xi_c, \theta_0) \quad (4.46)$$

und

$$\lambda(\xi_c, \theta_0) = \frac{1 + e^{\frac{-\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}}{\xi_c + e^{\frac{-\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}} \quad (4.47)$$

³Die formale Kinetik bezieht sich auf Gasreaktionen, bei denen zwar die statistische Wahrscheinlichkeit abnimmt, noch einen reaktionsfähigen Partner zu finden, aber keine Abnahme der Beweglichkeit. In diesem Zusammenhang spricht man auch von diffusionskontrollierter Reaktion.

4.3 Evolutionsgleichungen für das Modell

Hierbei handelt es sich um eine separierbare Differentialgleichung 1.Ordnung. Es ergibt sich nach Trennen der Variablen, Partialbruchzerlegung und Integration:

$$\ln |\xi_c + e^{\frac{\tau_L}{\tau_c}}| - \ln |\xi_c - 1| + C = \frac{t}{\tau_c} \quad (4.48)$$

Mit dem Anfangswert $\xi_{(t=0)} = 0$ folgt

$$C = \frac{\tau_L}{\tau_c}. \quad (4.49)$$

Eingesetzt und vereinfacht erhält man

$$\xi_c(t) = \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_c}}}{1 + e^{-\frac{t}{\tau_c} + \frac{\tau_L}{\tau_c}}}. \quad (4.50)$$

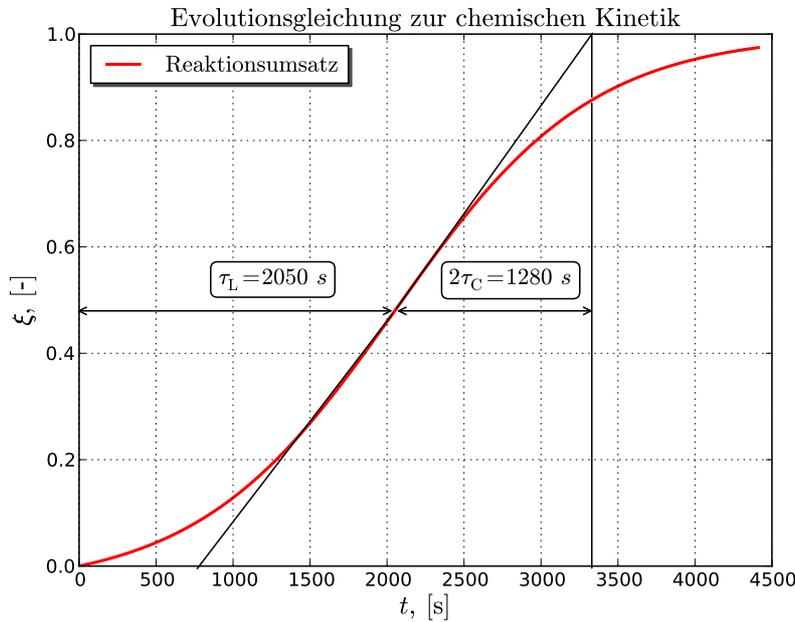


Abbildung 4.1: Latenzzeit und Härtungszeit

Die Anwendung dieser Gleichung erlaubt es, die drei Phänomene Entwicklung von Reaktionswärme, Volumenschwund und Aufbau einer elastischen Materialstruktur zu beschreiben. Dadurch ist es möglich, den Einfluss unterschiedliche Härtungstemperaturen zu analysieren und Unterschiede im mechanischen Spannungsaufbau zu verifizieren. Bildet man die Zeitableitung, erhält man wieder die Differentialgleichung in der Form

$$\frac{d\xi_c}{dt} = \frac{e^{-\frac{t}{\tau_c}} + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}}{\tau_c \left(1 + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}\right)^2} \quad (4.51)$$

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

sowie die 2. Ableitung nach der Zeit

$$\frac{d^2\xi_c}{dt^2} = \frac{\left(e^{\frac{-t}{\tau_c}} + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}\right) \left(-1 + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}\right)}{\tau_c^2 \left(1 + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}\right)^3}. \quad (4.52)$$

Eine Nullstelle von Gl. (4.52) ist offensichtlich durch $t = \tau_L$ gegeben, was auch der Wendepunkt von Gl.(4.50) ist (Gleichung der Wendetangente).

$$\xi_c(t) = \frac{1}{4} \frac{(t - \tau_L) \left(1 + e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}}\right)}{\tau_c} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-\frac{t-\tau_L}{\tau_c}} \quad (4.53)$$

4.3.2 Temperaturabhängigkeit von τ_c und τ_L

Die Temperaturabhängigkeit von τ_c und τ_L lässt sich durch e-Funktionen vom Arrhenius-Typ beschreiben:

$$\tau_c(\theta) = \tau_c(\theta_0) e^{(U_c(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0}))} \quad (4.54)$$

und

$$\tau_L(\theta) = \tau_L(\theta_0) e^{(U_L(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0}))}. \quad (4.55)$$

Die Auftragung ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen $\ln \tau_{c,L}$ und $1/\theta$.

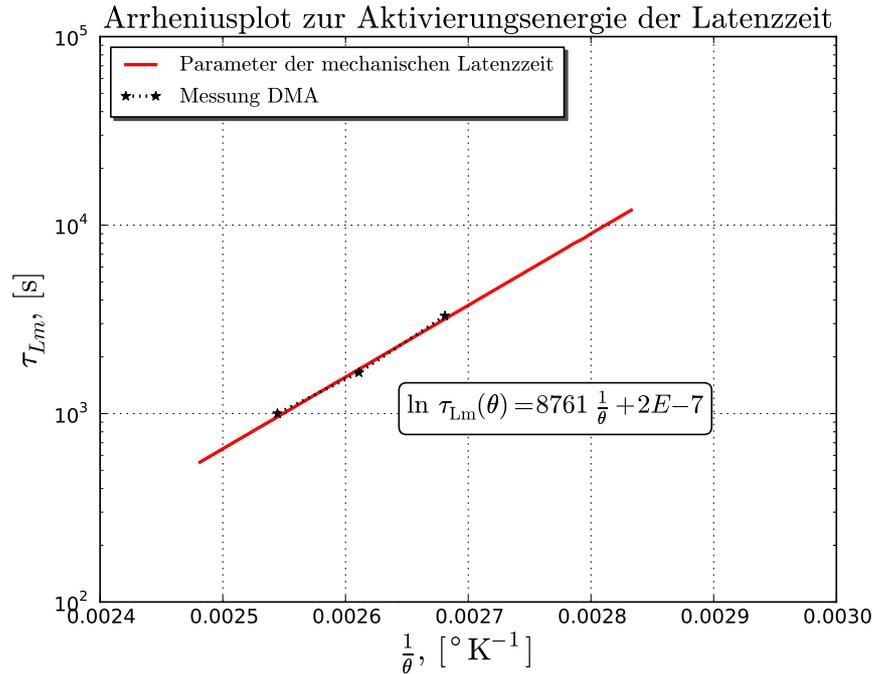


Abbildung 4.2: Berechneter Verlauf der thermischen Aktivierungsenergie für die mechanische Latenzzeit τ_{Lm}

4.3.3 Berechnung des Härtungsverlaufs und der Temperatur

Der Einfluss der Temperaturentwicklung durch die Reaktionswärme kann mit Hilfe der gefundenen Aktivierungskonstanten U_c und U_L für den Sonderfall rein adiabatischer Verhältnisse berechnet werden. Aus der Gleichung der Wärmeleitung (4.38) wird im Fall adiabatischer Bedingungen $a \Delta\theta = 0$ und dem zeitlichen Verlauf der pro Zeiteinheit freigesetzten Wärme der Reaktion $\dot{Q}_c = Q_c \frac{d\xi_c}{dt}$ mit Q_c als gesamter Reaktionswärme pro Volumen aus DSC-Messung

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = Q_c \frac{d\xi_c}{dt}. \quad (4.56)$$

Die Integration ergibt

$$\xi_c(t) = \frac{\rho c}{Q_c} [\theta(t)^{\text{ad}} - \theta_0] \leftrightarrow \frac{Q_c}{\rho c} = \theta_\infty^{\text{ad}} - \theta_0. \quad (4.57)$$

Dies gilt für den Grenzwert $\xi_c = 1$. Einsetzen der Gln. (4.50), Gl.(4.54) und (4.55) ergibt

$$\frac{\theta(t)^{\text{ad}} - \theta_0}{\theta_\infty^{\text{ad}} - \theta_0} = \xi_c(t) = \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_c(\theta)}}}{1 + e^{-\frac{t}{\tau_c(\theta)} + \frac{\tau_L(\theta)}{\tau_c(\theta)}}}. \quad (4.58)$$

Diese nichtlineare algebraische Gleichung wird iterativ für jeden Zeitschritt unter Vernachlässigung von $\frac{\tau_L}{\tau_c} \ll 1$ gelöst

$$\theta_{(t)} = \xi_{c(t-1)}(\theta) \quad (4.59)$$

Beispielhaft läßt sich die Temperaturerhöhung für das untersuchte Reaktionsharz mit einer Anfangstemperatur von 100°C und einer Reaktionswärme von $89,5 \text{ J/g}$ auftragen. Die maximale Temperatur $\theta_\infty^{\text{ad}}$ ergibt sich aus

$$Q = \rho c (\theta_\infty^{\text{ad}} - \theta_0) \quad (4.60)$$

zu $149,4^\circ\text{C}$. Der Verlauf in Abbildung 4.3 zeigt den stark nichtlinearen Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungskonstanten. Trägt man die normierte Temperatur $(\theta(t) - \theta_0)\rho c/Q$ aus einer Messung am Bauteil während der Härtung über dem Reaktionsumsatz auf, kann man eine Abschätzung darüber erhalten, ob der Härtungsverlauf nahezu isotherm verläuft. In einem Becher mit 20 ml Vergussvolumen wurde das Reaktionsharz bei 100°C gehärtet und die Temperatur in der Mitte mit einem Thermoelement gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

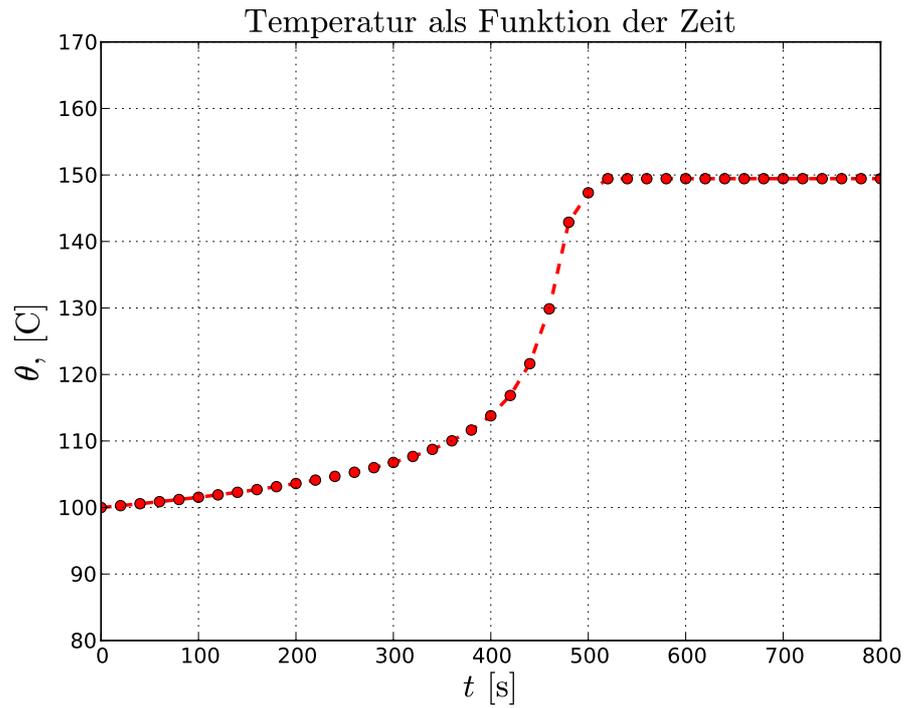


Abbildung 4.3: Adiabatischer Verlauf der Härtung mit der Anfangstemperatur 100°C

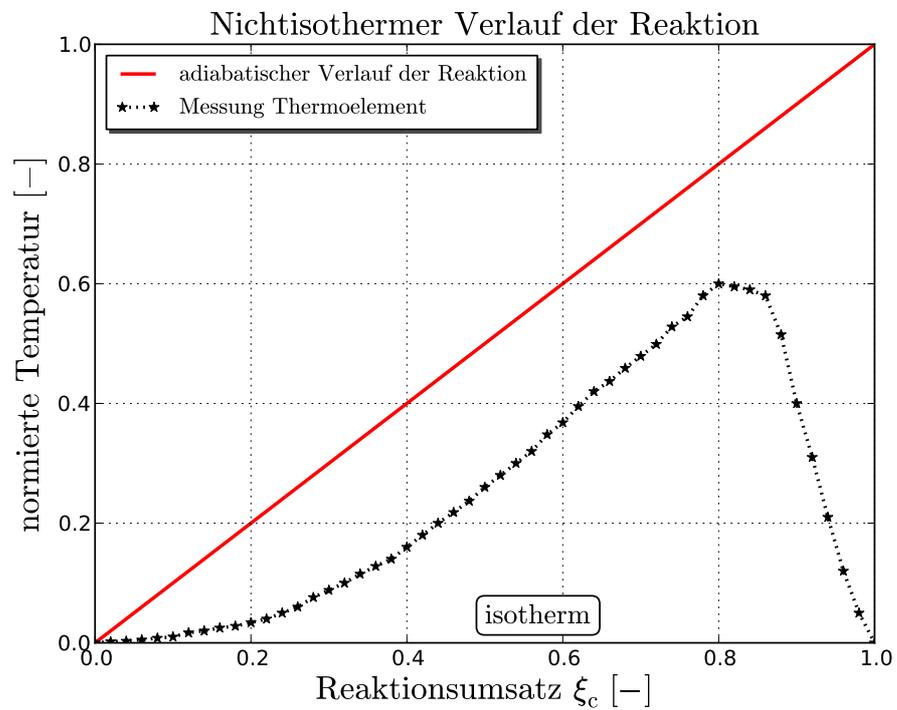


Abbildung 4.4: Verlauf der Härtung mit der Anfangstemperatur 100°C am Bauteil

Man erkennt, dass auch eine moderate Härtungstemperatur in dicken Schichten (10 mm Durchmesser) deutliche Abweichungen von einer isothermen Reaktionsführung ergibt (Maximum bei $\xi_c = 0,8$ in Abb. 4.4. Die Konsequenzen für den mechanischen Spannungsaufbau sind nicht trivial abzuschätzen. Ein grosser Temperaturgradient führt zu einem stark inhomogenen Feld des Reaktionsumsatzes. Bei niedrigen Temperaturen und Reaktionsumsätzen ist der Gelpunkt noch nicht erreicht, während an Orten hoher Temperaturen die Reaktion schon weit fortgeschritten ist, damit der Volumenschwund spannungsfrei erfolgt. Dann ist ein Nachfließen des Materials möglich. Diese Vorgehensweise wird beim ADG-Verfahren⁴ genutzt, um den Reaktionsschwund teilweise zu kompensieren. Ist das Material allerdings schon geliert an Orten niedriger Temperatur bei festen Gehäusewänden, werden die nachteilenden Volumenanteile einer erhöhten Schwunddehnung ausgesetzt. Diese Fragestellung erscheint nur im Rahmen einer gekoppelten Temperatur-/Strukturanalyse unter Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit der Wärmequellen diskutierbar zu sein.

4.3.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie aus dynamischen Versuchen

Oft bereitet es grosse experimentelle Schwierigkeiten, DSC-Messungen unter isothermen Bedingungen durchzuführen. Schon beim Abfahren der gewünschten Temperatur treten deutliche Einflüsse der Reaktionsenthalpie auf. Messtechnisch wird in solchen Fällen eine dynamische Temperaturrampe verwendet. Eine bekannte Methode zur Analyse der Kinetik ist der Kissinger Ansatz [110]. Hierzu nimmt man die Temperatur als lineare Funktion der Zeit an

$$\theta(t) = \theta_0 + \gamma t, \quad (4.61)$$

wobei γ die Temperaturrate ist. Für die Beschreibung der chemischen Kinetik schneller Reaktionen wird eine Reaktion 1. Ordnung zugrunde gelegt.

$$\frac{d\xi_c}{dt} = k(1 - \xi_c)^n \quad k = Ae^{-\frac{E}{R\theta}} \quad (4.62)$$

Die Funktion, mit der die Reaktionskinetik beschrieben wird, ist nicht nur durch eine Parameterdarstellung mittelbare Funktion des Parameters, sondern zusätzlich auch direkte Funktion von t

$$F(t, \xi_c(t), \theta(t)) = 0, \quad (4.63)$$

$$\frac{d}{dt}F(t, \xi_c(t), \theta(t)) = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial \xi_c} \frac{\partial \xi_c}{\partial t} + \frac{\partial F}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (4.64)$$

Der Ansatz von Kissinger setzt nun voraus, dass die Geschwindigkeit der Reaktion, als Funktion der Temperatur, mindestens ein Maximum aufweist. Dort ist die zeitliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gleich 0. Die Temperatur des Maximums wird aus

⁴ADG (Automatisches Druck Gelieren, Verfahren, bei dem eine hohe Formtemperatur ein rasches Gelieren an der Werkzeugwandung erzeugt und flüssiges Material nachdosiert wird um den Schwund zu kompensieren.

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

DSC-Messungen mit Heizraten zwischen 2 K min^{-1} und 10 K min^{-1} bestimmt (Abb. 4.5).

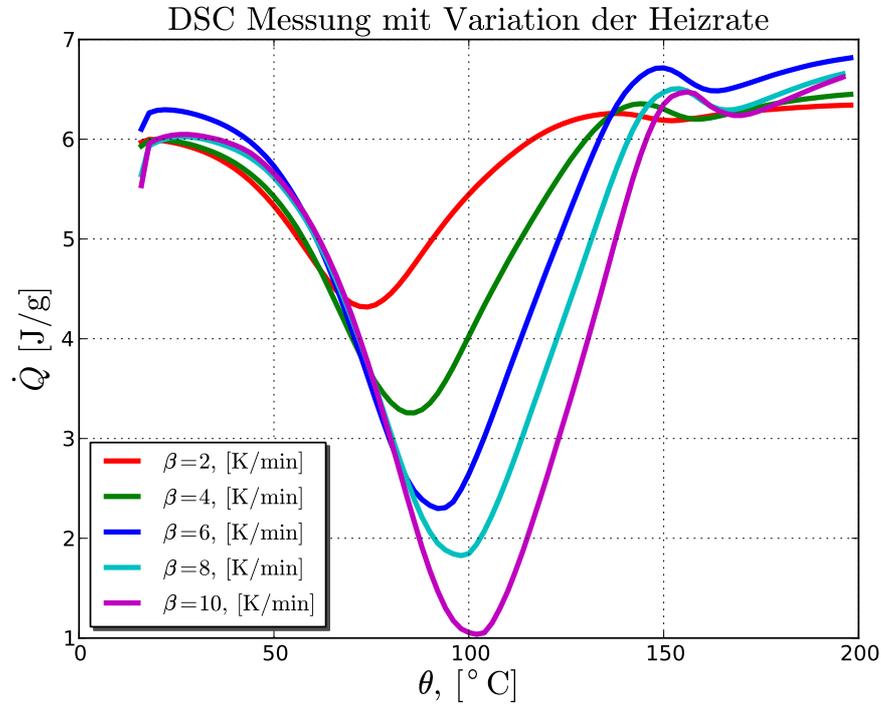


Abbildung 4.5: Temperatur am Maximum als Funktion der Heizrate aus dynamischen DSC-Messungen

Differenzieren von Gl.4.62 liefert

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = \frac{d\xi}{dt} \left(\frac{E\gamma}{R\theta^2} - An(1-\xi)^{n-1} e^{\frac{-E}{R\theta}} \right). \quad (4.65)$$

Für $\frac{d}{dt} \left(\frac{d\xi}{dt} \right) = 0$ ergibt sich

$$\frac{E\gamma}{R\theta^2} = An(1-\xi)^{n-1} e^{\frac{-E}{R\theta}} \quad (4.66)$$

oder

$$\ln \frac{\gamma}{\theta^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{R\theta}. \quad (4.67)$$

Diese Funktion kann als Plot von $\ln \frac{\gamma}{\theta^2}$ über $\frac{1}{\theta}$ aufgetragen werden (Abb. 4.6).

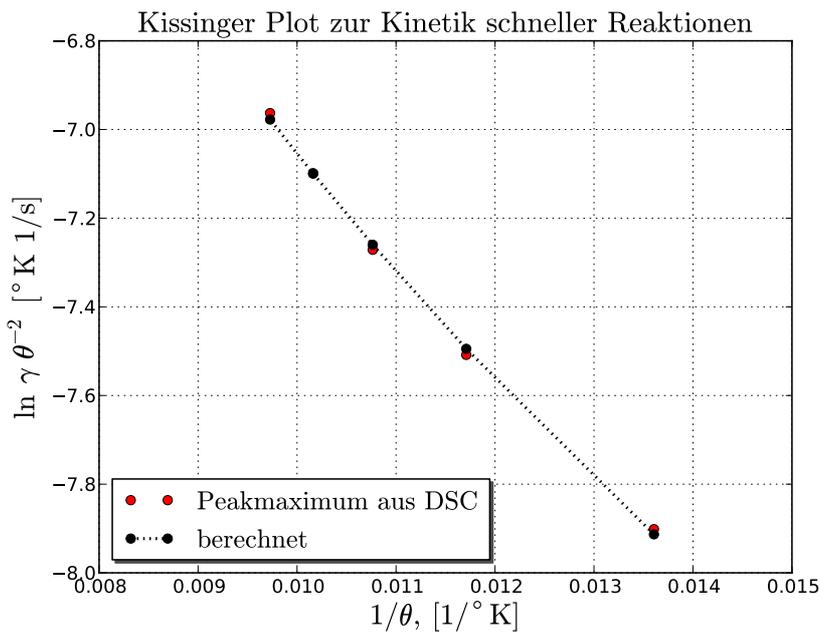


Abbildung 4.6: Aktivierungsenergie und Affinität aus dynamischen DSC Messungen

Daraus können die Aktivierungsenergie E und der Vorfaktor A bestimmt werden.

4.3.5 Gelpunktbedingung

Aus den mechanischen Messungen während des Härtungsvorganges lässt sich ablesen, dass der Übergang von einer Flüssigkeit zu einem duroplastischen Feststoff kontinuierlich ist. Es liegt also kein Phasenwechsel mit einer sprunghaften Änderung des mechanischen Verhaltens vor. Wie zuvor beschrieben, werden nach dem Stand der Technik unterschiedliche Methoden verwendet, um den Beginn eines Spannungsaufbaus zu erfassen. Hier wird dazu vorgeschlagen, die Gelierzeit mit dem Wendepunkt der mechanischen Messkurve zu definieren. Die charakteristische Größe ist dabei die Zeit τ_{Lm} . Die Bedingung für den Aufbau mechanischer Spannungen lässt sich formulieren als Wendepunkt der mechanischen Umsatzkurve.

4.3.6 Vereinfachtes eindimensionales Modell zur Chemoelastizität

Der Schwund wird durch die chemische Reaktion hervorgerufen. Bei spannungsfreien Bedingungen verringert sich das Volumen des Harzes, bis die chemische Reaktion abgeschlossen ist. Das makroskopische Verhalten wird in einer ersten Näherung als elastisch angenommen.

Die Dehnung setzt sich additiv aus den mechanischen, thermischen und chemischen Anteilen zusammen. Die thermische Dehnung wird in diesem vereinfachten Modell nicht

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

berücksichtigt.

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_c \quad (4.68)$$

Mit dem Volumenschwund ändert sich die Steifigkeit des elastischen Materials, hervor-

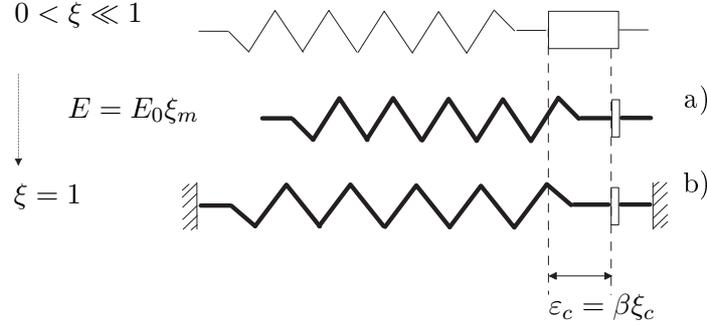


Abbildung 4.7: Federmodell mit chemischem Volumenschwund und Steifigkeitsanstieg
a) $\sigma = 0$, b) $\varepsilon = 0$

gerufen durch die immer dichtere Verknüpfung von Molekülen im Netzwerk des Polymers [177]:

$$\sigma = E \xi_m (\varepsilon + \beta \xi_c) \quad \Rightarrow \quad \sigma = E \xi_m \varepsilon + E \xi_m \beta \xi_c \quad (4.69)$$

Für den spannungsfreien Zustand ergibt sich

$$\sigma = 0; \quad \varepsilon = -\frac{E \beta \xi_m \xi_c}{E \xi_m} = -\beta \xi_c. \quad (4.70)$$

Für den dehnungsfreien Zustand $\varepsilon = 0$ gilt

$$\sigma = E \beta \xi_m \xi_c \quad (4.71)$$

in Analogie zur thermoelastischen Formulierung. Die gesamte Spannung und Dehnung in einem solchen Experiment ist durch die Koeffizienten der chemischen Dilatation β und den Koeffizienten der Verfestigung durch Polymerisation $\xi_m \in [0, 1]$ mit dem Reaktionsumsatz $\xi_c \in [0, 1]$ verknüpft.

Die Zugrundelegung dieser chemo-mechanischen Kopplung bedeutet, dass die charakteristische Zeitskala der Schwund- und Verfestigungsevolution gesteuert wird durch die instationäre Kinetik der chemischen Reaktion. Für das angenommene spannungsfreie Experiment sind die Unbekannten der chemische und der mechanische Reaktionsumsatz ξ_c und ξ_m . Die zeitliche Veränderung von ξ_c und ξ_m ist definiert durch ein kinetisches Gesetz, d. h. eine Gleichung, die die chemischen Affinitäten $A_c = A_c(\xi_c)$ und $A_m = A_m(\xi_m)$ mit der Geschwindigkeit des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes $\dot{\xi}_c$ und $\dot{\xi}_m$ verbindet. Ein linearer Ansatz ergibt

$$\sigma = 0; \quad A_m(\xi_m) = k \frac{d\xi_m}{dt} \quad (4.72)$$

4.3 Evolutionsgleichungen für das Modell

mit $k > 0$. Die Affinitäten $A_{c,m}(\xi_{c,m})$ drücken das lokale Ungleichgewicht aus, dass die treibende Kraft der chemischen Reaktion darstellt. Sie nehmen ab von einem Ausgangszustand $A_{c,m}(\xi_{c,m} = 0) = A_{c,m0}$, der die Reaktion startet, bis zum Gleichgewicht $A_{c,m}(\xi_{c,m} = 1) = 0$ an dem die Reaktion beendet ist (d. h. $\dot{\xi} = 0$). Weiterhin definiert die Funktion $A_{c,m}(\xi_{c,m})$ die Reaktionsordnung, wie aus der physikalischen Chemie bekannt [20]

$$\sigma = 0; \quad 1 - \xi = t_{c,m} \frac{d\xi_{c,m}}{dt}, \quad (4.73)$$

worin $t_{c,m} = \frac{k}{A_{c,m0}}$ die charakteristischen Zeiten der Reaktion sind, die aus Experimenten bestimmt werden. Betrachtet man nun die energetischen Gesichtspunkte des Modells, ist der Ausgangspunkt

$$\sigma \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho \dot{\psi} \geq 0 \quad (4.74)$$

mit der Spannungsleistung $\sigma \cdot \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ und der freien Energie ψ .

Für das 1D Model kann die freie Energie angesetzt werden als

$$\psi = \psi(\varepsilon, \xi_m, \xi_c) = \frac{1}{2} E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c)^2 + g(\xi_c). \quad (4.75)$$

Bildet man die Zeitableitung

$$\dot{\psi} = \frac{1}{2} E (\varepsilon - \beta \xi_c)^2 \dot{\xi}_m + \left(-E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c) \beta + \frac{dg}{d\xi_c} \right) \dot{\xi}_c + E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c) \dot{\varepsilon} \quad (4.76)$$

und setzt diese in die C.D.U. ein

$$\sigma \dot{\varepsilon} - \rho \dot{\psi} \geq 0 \quad (4.77)$$

ergibt sich:

$$[\sigma - E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c)] \dot{\varepsilon} - \frac{1}{2} E (\varepsilon - \beta \xi_c)^2 \dot{\xi}_m + \left[-E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c) \beta + \frac{dg}{d\xi_c} \right] \dot{\xi}_c \geq 0 \quad (4.78)$$

Um diese Ungleichung für beliebige Dehnungsraten zu erfüllen, folgt:

$$\sigma = E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c), \quad (4.79)$$

Restungleichung

$$-\frac{1}{2} E (\varepsilon - \beta \xi_c)^2 \dot{\xi}_m + \left[-E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c) \beta + \frac{dg}{d\xi_c} \right] \dot{\xi}_c \geq 0 \quad (4.80)$$

Um diese Gleichung zu erfüllen muss $\dot{\xi}_m \leq 0$ sein. Das würde eine Abnahme der Steifigkeit bedeuten. Die Evolutionsgleichung für ξ_c wird wie folgt definiert:

$$\dot{\xi}_c = \frac{1}{t_c} \left[\underbrace{E \xi_m (\varepsilon - \beta \xi_c) \beta}_{\sigma} - g'(\xi_c) \right] \quad (4.81)$$

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Bei Annahme fehlender Spannungen: $\sigma = 0$ ergibt sich:

$$\dot{\xi}_c = -\frac{1}{t_c} g'(\xi_c) \quad (4.82)$$

$$g(\xi_c) = \frac{A_0}{2}(1 - \xi_c)^2 \Rightarrow g'(\xi_c) = -A_0(1 - \xi_c) \quad (4.83)$$

$$\Rightarrow \dot{\xi}_c = \frac{A_0}{t_c}(1 - \xi_c) \quad (4.84)$$

Dieses Modell kann keine Verfestigung beschreiben. Als alternative Formulierung wird ein hypoelastischer Ansatz verwendet.⁵

Für die freie Energie wird folgender Ansatz gemacht

$$\rho\psi = \frac{E}{2} \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))]^2 ds + \frac{A_c}{2}(1 - \xi_c)^2 + \frac{A_m}{2}(1 - \xi_m)^2 \quad (4.85)$$

Bildet man die Zeitableitung

$$\begin{aligned} \rho\dot{\psi} &= \frac{E}{2} \dot{\xi}_m(t) \underbrace{[\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))]^2}_{=0(s=t)} \\ &+ \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))] ds (\dot{\varepsilon}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)) \\ &- A_c(1 - \xi_c)\dot{\xi}_c - A_m(1 - \xi_m)\dot{\xi}_m \end{aligned} \quad (4.86)$$

und setzt diese in die C.D.U.

$$\sigma\dot{\varepsilon} - \rho\dot{\psi} \geq 0 \quad (4.87)$$

ein, so folgt

$$\begin{aligned} &[\sigma - E \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))] ds] \dot{\varepsilon}(t) \\ &+ \left[\beta E \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))] ds \right. \\ &\left. + A_c(1 - \xi_c) \right] \dot{\xi}_c - A_m(1 - \xi_m)\dot{\xi}_m \geq 0. \end{aligned} \quad (4.88)$$

Fordert man, dass dieser Ausdruck für beliebige Werte von $\dot{\varepsilon}$ nicht negativ wird, so ergibt sich:

$$\sigma = E \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(s) - \beta\xi_c(s))] ds \quad (4.89)$$

⁵Dieser Ansatz wurde in Teilen analog zu [86] verwendet.

Bildet man die Ratenform der Spannung, so findet man:

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= E \underbrace{[\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t) - (\varepsilon(t) - \beta\xi_c(t))]}_{=0} \dot{\xi}_m(t) \\ &+ E \int_0^t \dot{\xi}_m(s) [\dot{\varepsilon}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)] ds\end{aligned}\quad (4.90)$$

$$\begin{aligned}\dot{\sigma} &= E [\dot{\varepsilon}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)] \int_0^t \dot{\xi}_m(s) ds \\ &= E [\dot{\varepsilon}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)] \left[\xi_m(t) - \underbrace{\xi_m(0)}_{=0} \right]\end{aligned}\quad (4.91)$$

⇒

$$\dot{\sigma} = E\xi_m(t) [\dot{\varepsilon}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)] \quad (4.92)$$

Restungleichung

$$[\beta\sigma + A_c(1 - \xi_c)]\dot{\xi}_c + A_m(1 - \xi_m)\dot{\xi}_m \geq 0 \quad (4.93)$$

Thermodynamisch konsistente Evolutionsgleichungen ergeben sich für beliebige Materialfunktionen:

$$B_m, B_c \geq 0 \quad (4.94)$$

mit:

$$\begin{aligned}\dot{\xi}_m &= B_m(\theta, \xi, \sigma, \varepsilon \dots) A_m(1 - \xi_m) \\ \dot{\xi}_c &= B_c(\theta, \xi, \sigma, \varepsilon \dots) [\beta\sigma + A_c(1 - \xi_c)]\end{aligned}\quad (4.95)$$

In dieser Arbeit werden dazu die Funktionen aus dem Modell von Larive verwendet Gl. [4.47]:

$$B_c, B_m = \frac{1}{\tau_c(\theta)\lambda(\xi, \theta_0)} = \frac{1}{\tau_c} \frac{\xi + e^{\frac{-\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}}{1 + e^{\frac{-\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}} \quad (4.96)$$

Für $\beta < 0$ (Volumenabnahme) folgt $\Rightarrow \sigma < 0$ beschleunigt die Reaktion (Druckerhöhung). Dies ist plausibel. Bei spannungsfreier Aushärtung gilt:

$$\dot{\xi}_c = B_c(\theta, \xi_c) A_c(1 - \xi_c) \quad (4.97)$$

4.3.7 3D Chemoelastizität ohne Temperatureinfluß

Dieses Konzept lässt sich auf drei Dimensionen übertragen. Mit der Aufspaltung des Verzerrungstensors $\boldsymbol{\varepsilon}$ in Deviatorischen- und Kugelanteil $\boldsymbol{e} = \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{3}(\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon})\mathbf{I}$ wird die freie

4 Ableitung eines Materialmodells für Reaktionsharze

Energie wie folgt definiert:

$$\begin{aligned}
\rho\psi &= \frac{G}{2} \int_0^t \dot{\xi}_{mG}(t) [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(s)] \cdot \cdot [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(s)] \, ds \\
&+ \frac{K}{2} \int_0^t \dot{\xi}_{mK}(s) [\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(t) - \beta\xi_c(t) - (\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(s) - \beta\xi_c(s))]^2 \, ds \\
&- \frac{A_{mG}}{2}(1 - \xi_{mG})^2 + \frac{A_{mK}}{2}(1 - \xi_{mK})^2 + \frac{A_c}{2}(1 - \xi_c)^2
\end{aligned} \tag{4.98}$$

Bedingt durch den Split des Verzerrungstensors kann auch die mechanische Reaktionsvariable den deviatorischen und den Kugelanteilen zugeordnet werden $\xi_m = \xi_{mG} + \xi_{mK}$. Die Zeitableitung ist:

$$\begin{aligned}
\rho\dot{\psi} &= G \int_0^t \dot{\xi}_{mG}(t) [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(s)] \, ds \dot{\mathbf{e}}(t) \\
&+ K \int_0^t \dot{\xi}_{mK}(s) [\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(t) - \beta\xi_c(t) - (\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(s) - \beta\xi_c(s))] \, ds [\text{tr}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t) - \beta\dot{\xi}_c(t)] \\
&- A_{mG}(1 - \xi_{mG})\dot{\xi}_{mG} - A_{mK}(1 - \xi_{mK})\dot{\xi}_{mK} - A_c(1 - \xi_c)\dot{\xi}_c
\end{aligned} \tag{4.99}$$

Hierbei wurden die Leibnitzregel, die Produktregel und die Assoziativität der Faktoren benutzt.

Zum Einsetzen in die C.D.U. wird die Spannungsleistung in deviatorische und volumetrische Anteile aufgespalten:

$$\boldsymbol{\sigma}_{dev} \cdot \cdot \dot{\mathbf{e}} + \sigma_m \text{tr}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \rho\dot{\psi} \geq 0 \tag{4.100}$$

eingesetzt ergibt:

$$\begin{aligned}
&\left[\boldsymbol{\sigma}_{dev} - G \int_0^t \dot{\xi}_{mG}(s) [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(s)] \, ds \right] \dot{\mathbf{e}}(t) \\
&+ \left[\sigma_m - K \int_0^t \dot{\xi}_{mK}(s) [\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(t) - \beta\xi_c(t) - (\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(s) - \beta\xi_c(s))] \, ds \right] \text{tr}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t) \\
&+ \left[\beta K \int_0^t \dot{\xi}_{mK}(s) [\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(t) - \beta\xi_c(t) - (\text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(s) - \beta\xi_c(s))] \, ds + A_c(1 - \xi_c) \right] \dot{\xi}_c \\
&+ A_{mG}(1 - \xi_{mG})\dot{\xi}_{mG} + A_{mK}(1 - \xi_{mK})\dot{\xi}_{mK} \geq 0
\end{aligned} \tag{4.101}$$

Daraus folgt für die Spannung

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{\sigma} &= G \int_0^t \dot{\xi}_{mG}(s) [\mathbf{e}(t) - \mathbf{e}(s)] \, ds \\
&+ K \int_0^t \dot{\xi}_{mK}(s) \left[\frac{1}{3} \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(t) \mathbf{I} - \beta\xi_c(t) \mathbf{I} - \left(\frac{1}{3} \text{tr}\boldsymbol{\varepsilon}(s) \mathbf{I} - \beta\xi_c(s) \mathbf{I} \right) \right] \, ds
\end{aligned} \tag{4.102}$$

bzw. für die Ratenform:

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = G\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t)\xi_{mG}(t) + K\left[\frac{1}{3}\text{tr}\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(t)\mathbf{I} - \beta\dot{\xi}_c(t)\mathbf{I}\right]\xi_{mK}(t) \quad (4.103)$$

Die Restungleichung ergibt sich zu:

$$\left[\beta\sigma_m + A_c(1 - \xi_c)\right]\dot{\xi}_c + A_{mG}(1 - \xi_{mG})\dot{\xi}_{mG} + A_{mK}(1 - \xi_{mK})\dot{\xi}_{mK} \geq 0 \quad (4.104)$$

$$(4.105)$$

Thermodynamisch konsistente Evolutionsgleichungen ergeben sich für:

$$B_{mG}, B_{mK}, B_c \geq 0 \quad (4.106)$$

mit:

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_{mG} &= B_{mG}(\theta, \xi, \sigma, \varepsilon \dots) A_{mG}(1 - \xi_{mG}) \\ \dot{\xi}_{mK} &= B_{mK}(\theta, \xi, \sigma, \varepsilon \dots) A_{mK}(1 - \xi_{mK}) \\ \dot{\xi}_c &= B_c(\theta, \xi, \sigma, \varepsilon \dots) [\beta\sigma_m + A_c(1 - \xi_c)] \end{aligned} \quad (4.107)$$

$\beta < 0 \Rightarrow \sigma_m < 0$ beschleunigt die Reaktion. Bei spannungsfreier Aushärtung gilt wie im 1D Fall:

$$\dot{\xi}_c = B_c(\theta, \xi_c) A_c(1 - \xi_c) \quad (4.108)$$

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

In diesem Kapitel werden die experimentellen Arbeiten mit beispielhaft ausgesuchten Materialien zusammengestellt. Nach einer kurzen Beschreibung der verwendeten Messgeräte werden die durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse vorgestellt, die dazu dienen, das hergeleitete Materialmodell zu validieren. Zu den gemessenen Größen gehören die Dichte, die spezifische Wärmekapazität c_p , die spezifische Reaktionsenthalpie h sowie die dynamisch-mechanischen elastischen Konstanten E und G während der Aushärtungsreaktion.

Für Experimente, die im Kapitel 5 diskutiert werden, wurden die nachfolgenden Materialien verwendet:

- EE8200 Vergussmasse auf Basis Epoxid/Saurer Ester (Fa. Henkel),
- Epoxidharz EPILOX A16-02 (Fa. LEUNA Harze),
- Härter UVI 6974 (Fa. UCC Chemicals),
- CW229/HT258 Vergussmasse auf Basis Epoxid/Anhydrid (Fa. Huntsman)

Alle Materialien wurden nach Herstellerangaben präpariert und gehärtet.

5.1 Messgrößen

Die Realisierung von analytischen und numerischen Rechnungen setzt die Kenntnis von Parametern voraus, die in den konstitutiven Modellen auftreten. Zur Bestimmung der Parameter des Modells wurden folgende Messungen durchgeführt [60, 161, 178]:

- Dichtebestimmung
 - flüssiges Material A und B -Komponente gemischt,
 - Dichte nach der chemischen Aushärtung
- Messung des thermischer Ausdehnungskoeffizienten α oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g (TMA)
- kalorimetrische Messung (DSC) der Reaktionsenthalpie bei konstanten Temperaturen und mit linearen Temperaturrampen
- dynamisch-mechanische Messung (DMA) an ausgehärteten Probekörpern mit sinusförmig schwellender Last im Zugmodus

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

- isotherme Messung der Schwundkraft ohne dynamische Belastung
- dynamisch-mechanische Messung mit sinusförmig schwellender Last im Torsionsmodus während der chemischen Reaktion

5.2 Messgeräte

In den Experimenten wurden die folgenden Geräte eingesetzt: DSC Q100 TA Instruments, DMA Q800 TA Instruments, DMA ARES Rheometrics, TMA Q 400 TA Instruments und Gaspiknometrier zur Dichtebestimmung.

5.2.1 Dichtebestimmung mit Dichtewaage und Gaspiknometrier

Die Bestimmung der Dichte der flüssigen Ausgangskomponenten erfolgt zweckmässig in einem Pyknometrier, in dem ein definierter Gasstrom in ein bekanntes Volumen eingeleitet wird. Aus dem eingenommenen Volumen und der gewogenen Masse der flüssigen Probe wird die Dichte direkt bestimmt. An ausgehärteten Proben wird die Dichte mit Hilfe der Auftriebsmethode bestimmt. Typische Dichten ungefüllter Reaktionsharze liegen zwischen 1 und 1,2 g/cm³. Der Koeffizient der Volumenänderung wurde durch Dichtemessung zu $-0,487$ am ausgehärteten Epoxidharz CW229/HT258 bestimmt.

5.2.2 Thermo-mechanische Analyse TMA

Die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α erfolgt in einer temperierbaren Messkammer aus Quarzglas, in der eine Probe durch einen Stempel gegenüber einer Unterlage abgetastet wird. Beim Erwärmen oder Abkühlen der Probe ändert sich der Abstand zwischen Stempel und Unterlage. Dies wird sensorisch erfasst. Die thermische Ausdehnung wird dabei in einer Raumrichtung gemessen. Beispielhaft ist eine Messung am ausgehärteten Epoxidharz Henkel EE8200 in Abb. 5.1 dargestellt.

5.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie DSC

Die Dynamische Differenzkalorimetrie ist ein Verfahren zur Bestimmung von Wärmefluss oder Wärmeentstehung in einer Probe. Dabei wird eine Probe mit wenigen Milligramm Masse in einem Tiegel erwärmt und gegen einen leeren Referenztiegel gemessen. Der Unterschied der Heizleistung entspricht dem Wärmestrom, der in der Probe entsteht (exotherm) oder aus der Umgebung aufgenommen wird (endotherm). Die Temperatur kann während der Messung konstant sein bzw. linear geführt werden, alternativ kann die Temperatur auch von einem sinusförmigen Verlauf überlagert werden. Diese Methode wird als MDSC (modulierte DSC) bezeichnet. Sie erlaubt die Trennung zwischen reversiblen und irreversiblen Anteilen der kalorimetrischen Änderungen in der Probe.

Bei der einfachsten Messung wird die Probe bei einer konstanten Temperatur über den Zeitraum der chemischen Reaktion betrachtet. Exotherme Änderungen in der Probe ergeben einen Peak in negativer Ordinatenrichtung. Beispielhaft ist eine Messung des ausgehärteten Epoxidharzes CW229/HT258 in Abb. 5.2 gezeigt.

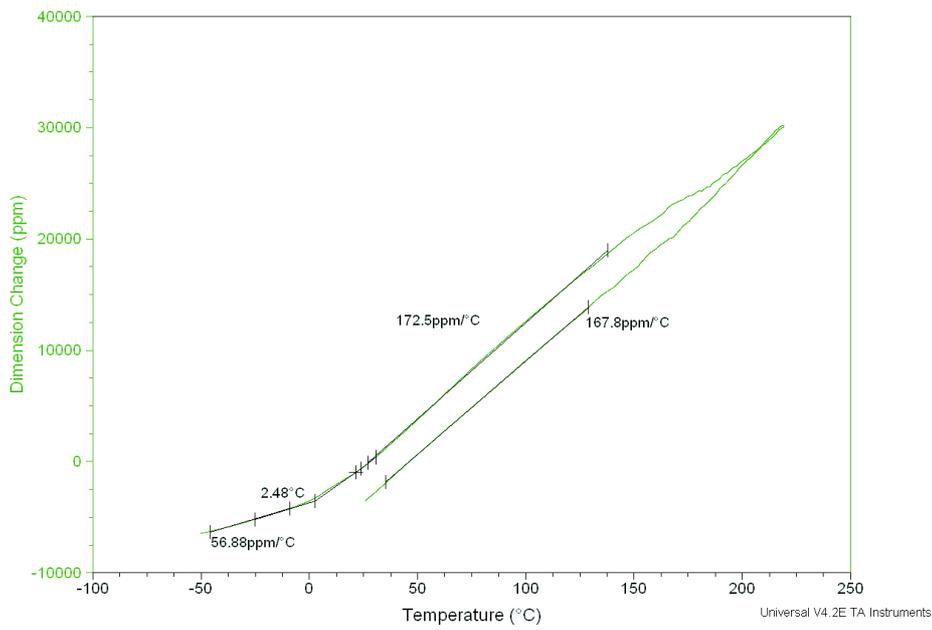


Abbildung 5.1: Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen -50°C und 200°C

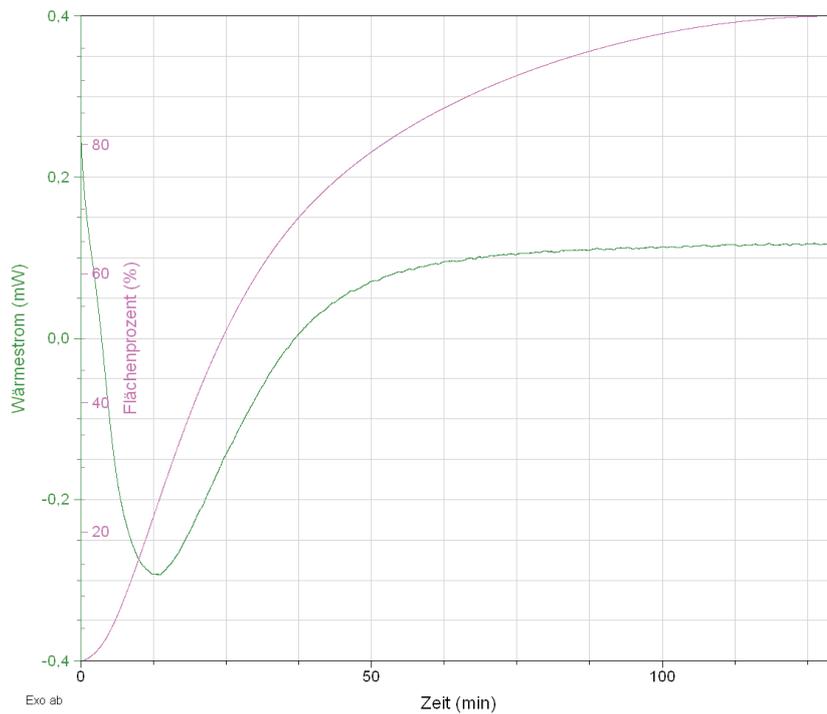


Abbildung 5.2: Isotherme DSC Messung des Epoxid/Anhydridsystems Huntsman CW229 bei 120°C

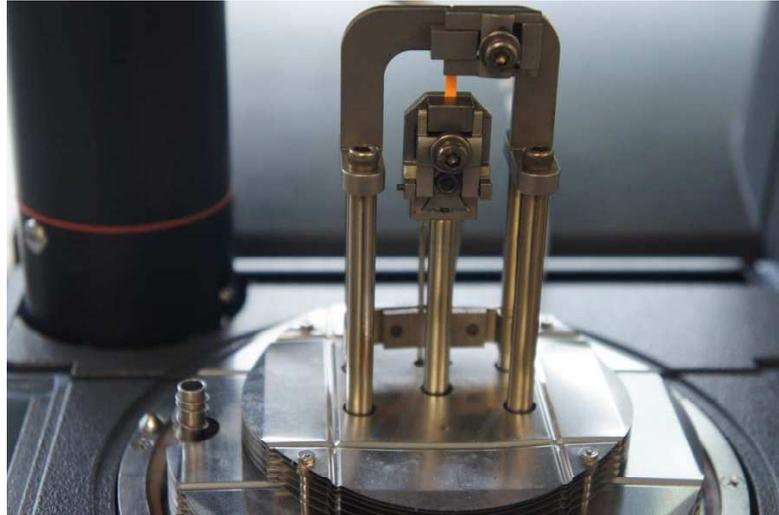


Abbildung 5.3: Messanordnung DMA im Zugmodus

Der Nullpunkt der Messung ist durch das Erreichen der Temperatur festgelegt. Bei dieser Messung wird eine Basislinie mit Hilfe einer ausgehärteten Probe erzeugt. Die Messkurve und die Kurve der Basislinie werden voneinander abgezogen. Die Integration der, als Differenz verbleibenden Peakfläche, ergibt die Reaktionsenthalpie in J/g.

5.2.4 Dynamisch-mechanische Analyse DMA

Die Ermittlung der Gelierzeit und Temperatur erfolgt mit dem dynamisch-mechanischen Versuch. Die Messanordnung für die DMA im Zugmodus ist in Abb. 5.3 gezeigt. Eine exemplarische Messung zeigt Abb. 5.4.

Bei der DMA wird eine sinusförmige Deformation der Probe erzeugt:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (5.1)$$

Die Spannung ergibt sich zu

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta). \quad (5.2)$$

Unter Nutzung der Additionstheoreme folgt:

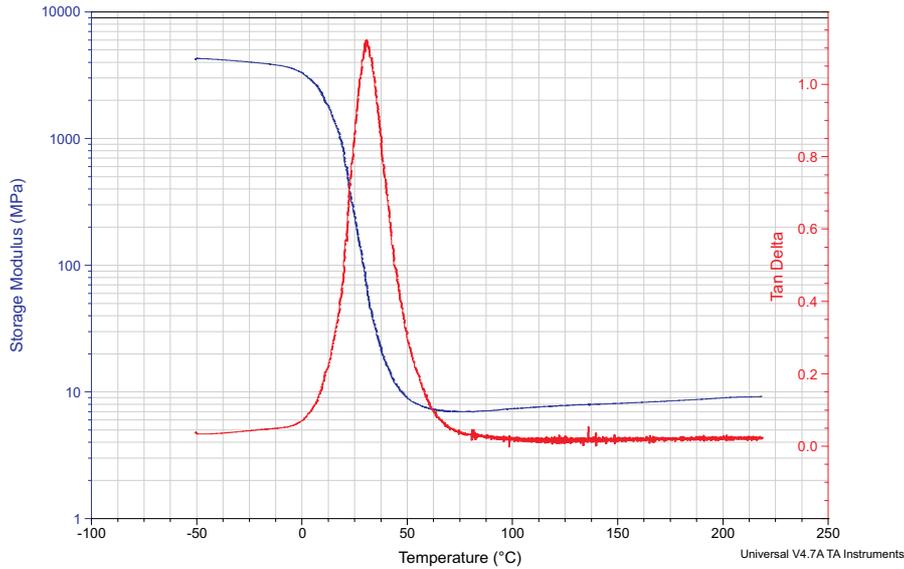
$$\sigma(t) = \sigma_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta] \quad (5.3)$$

Der, bei Aushärtungsprozessen, zeitabhängige Modul wird üblicherweise als komplexe Größe definiert:

$$E^* = E' + iE'' \quad (5.4)$$

Damit ergibt sich

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \Rightarrow \varepsilon_0 E' = \sigma_0 \cos \delta \quad (5.5)$$

Abbildung 5.4: Messung des komplexen Zugmoduls zwischen -50°C und 220°C

und

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \Rightarrow \varepsilon_0 E'' = \sigma_0 \sin \delta. \quad (5.6)$$

Einsetzen ergibt

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (5.7)$$

wie oben definiert

$$E^* = E' + iE''. \quad (5.8)$$

Der entsprechende zeitliche Verlauf von Spannung und Dehnung ist in Abb. 5.5 dargestellt. Bei Messungen am Rheometer kann die axiale Kraftkomponente gemessen werden, ohne die flüssige Probe in Rotation zu versetzen. Die entsprechende Messanordnung ist in Abb. 5.6 dargestellt. Eine exemplarische Messung enthält Abb. 5.7. Der Vorteil der Methode ist, dass abgeschätzt werden kann, ob die gemessene Kraft, mit starren Grenzflächen als Randbedingung, derjenigen Kraft entspricht, die durch die gleiche Dehnung belastet an einer spannungsfrei gehärteten Probe entsteht. Der Nachteil ist, dass schon bei geringsten Abweichungen von isothermen Bedingungen der Reaktionsschwund durch eine entgegengesetzt wirkende thermische Ausdehnung kompensiert und damit das Ergebnis verfälscht wird.

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

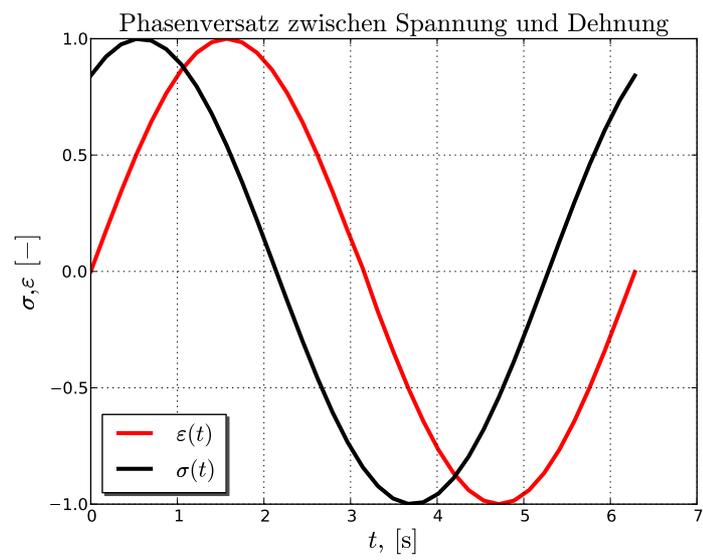


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf von Spannung und Dehnung



Abbildung 5.6: Messanordnung Schwundkraft

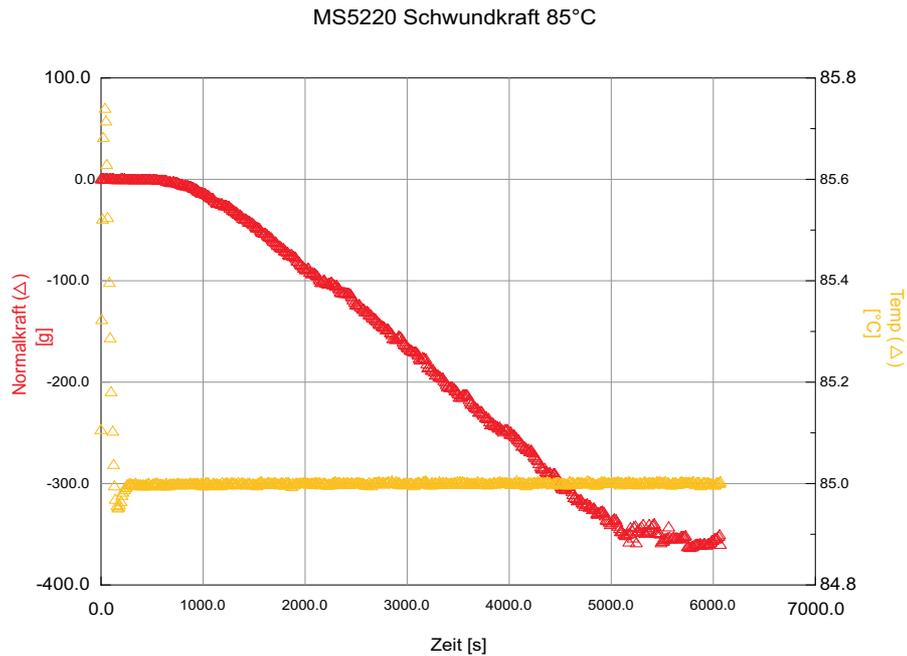


Abbildung 5.7: Isotherme Messung der Schwundkraft bei 85°C

5.3 Validierungsbeispiele

Im Folgenden wird anhand eines ausgewählten Systems die Validierung des Modells gezeigt [82]. Im ersten Schritt wird nachgewiesen, dass ein Reaktionsharz am Ende der chemischen Aushärtungsreaktion eine geringere spezifische Wärmekapazität und damit als Folge eine niedrigere Entropie besitzen kann.

5.3.1 Spezifische Wärmekapazität eines Epoxidharzsystems

Durch Messungen mit DSC-Technik wird ein Reaktionsharz ohne chemische Reaktion, d.h. ohne Beschleuniger oder Härtingkomponente, bzw. katalytisch gehärtet untersucht werden. Dies gelingt durch die Verwendung eines Photoinitiators, der erst nach Belichtung durch UV-Strahlung den katalytischen Härter freisetzt. Dadurch ist es möglich, die Harzmischung ohne Photoinitiator in der DSC Apparatur zwischen Raumtemperatur und 200°C zu untersuchen, ohne dass eine Aushärtungsreaktion einsetzt. Erst nach Entnahme der DSC-Probenmenge (13,35 mg) wird der Photoinitiator zugesetzt und eine Probe ausgehärtet. Von der ausgehärteten Probe wird ebenfalls eine DSC-Messung auf 200°C realisiert. Ziel ist es, den Unterschied der spezifischen Wärmekapazität vor und nach der Aushärtung zu messen. Die sogenannte Saphir-Methode erfordert 3 Messläufe. Im ersten Lauf wird eine Blindprobe ohne Probensubstanz gefahren, der zweite Lauf enthält eine Probe aus Saphir mit bekannter spezifischer Wärmekapazität. Im dritten Lauf wird die Probe selbst gemessen. Die Bestimmung von c_p erfolgt nach DIN 53765 und DIN

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

51007 [2]:

$$c_p = \frac{(\Phi_{\text{mess}} - \Phi_{\text{bl}})}{m} \frac{m_{\text{saphir}}}{(\Phi_{\text{saphir}} - \Phi_{\text{bl}})} c_{p,\text{saphir}} \quad (5.9)$$

Aus in Tabelle 5.1 aufgeführten Komponenten wurden in folgenderweise Proben hergestellt:

- Einwaage der Harzkomponenten, Mischen (Speedmixer, Fa. Hauschild, 1 min),
- Entnahme DSC-Probe (ungehärtet),
- manuelles Vergießen in PTFE-Form (Kavität: 80x10x2mm),
- Evakuieren 0,1 mbar, 5 min,
- UV-Belichtung 50mWcm⁻² (UV B), 1 min,
- Thermische Nachhärtung 1h 100⁰C, 1h 130⁰C, 3h 150⁰C,
- Entnahme der DSC-Probe (gehärtet)

Die spezifische Wärmekapazität des betrachteten Systems ist nach der chemischen Reaktion als absolute Größe gemessen niedriger als vor der chemischen Reaktion. Auf molekularer Größenordnung kann man sich den dazu gehörigen Verlust von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden der Monomere durch kovalente chemische Bindungen an benachbarte Moleküle vorstellen. Translations- und Rotationsfreiheitsgrade um die Bindungsachse bzw. als Kettenbewegung sind nach wie vor vorhanden und werden erst nach Unterschreiten der Glasübergangstemperatur sukzessive eingeschränkt. Aus Abb. 5.8 lässt sich folgendes ablesen.

Masseteile	Chemische Substanz	Handelsname	Hersteller
80	Diglycidylether Bisphenol F	Epilox A 16-02	Leuna Harze
20	Neopentylglykoldiglycidylether	Araldit F	Sigma Aldrich
0,5	Photoinitiator	UVI 6974	UCC Chemicals

Tabelle 5.1: Reaktionsharzmischung zur Bestimmung der Entropie mit und ohne chemischer Aushärtung

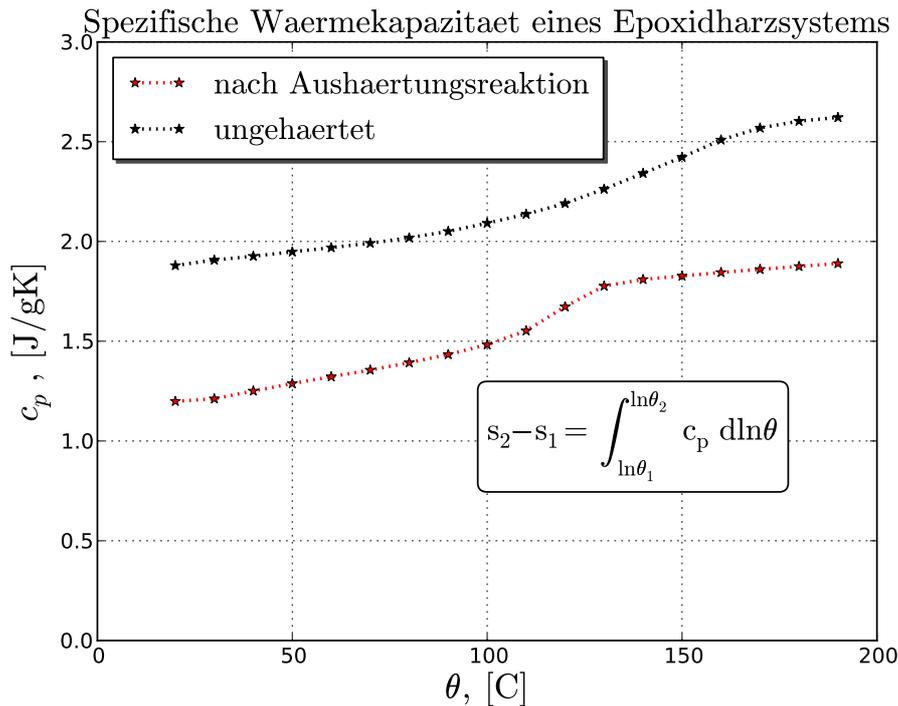


Abbildung 5.8: Spezifische Wärmekapazität vor und nach der Aushärtungsreaktion

Bei Erreichen des absoluten Nullpunktes (0^0K) sind alle Bewegungen auf molekularem Größenmaßstab unmöglich. Legt man durch den linearen Teil der Messkurve (Abb. 5.8) eine Regressionsgerade, ergibt sich die Nullstelle zu $-2,089^0\text{K}$. Die Entropieänderung durch die chemische Reaktion lässt sich aus den Messungen ebenfalls abschätzen

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{\ln \theta_1}^{\ln \theta_2} c_p \, d \ln \theta \quad (5.10)$$

Mit Gl. (5.10) kann man die Entropieänderung zwischen θ_1 und θ_2 ausrechnen. Die Änderung der Entropie durch die chemische Reaktion wird in der physikalischen Chemie als Bildungsentropie der Reaktionsprodukte bezeichnet.

5.3.2 Bestimmung der Modellparameter τ_L und τ_c

Zur Bestimmung des Parameters τ wurde ein Standardverfahren zum Kurvenfit in der Software-Umgebung Mathcad verwendet. Hierbei wird eine Methode eingesetzt, der eine Minimierung der Fehlerquadrate zugrunde liegt. Die isothermen Messläufe bei 100, 110 und 120^0C werden aufgetragen und mit der analytischen Lösung der Evolutionsgleichung angenähert. Zur Charakterisierung dienen die Parameter τ_L und τ_c [27], s. Tabelle 5.2.

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

isotherme Reaktionstemperatur	100°C	110°C	120°C
Parameter			
τ_{Lc}	3980	2050	170
τ_{Lm}	3300	1650	1000
τ_{cc}	1750	640	370
τ_{cm}	600	190	160

Tabelle 5.2: Tabelle der Modellparameter

Die mechanischen Kennwerte wurden aus DMA-Messkurven bestimmt, bei denen eine oszillierende Schubbeanspruchung erfolgte. Die Kennwerte für den chemischen Reaktionsumsatz wurden aus isothermen DSC-Messungen erzeugt. Die folgenden Abbildungen zeigen den Kurvenfit für die chemischen und mechanischen Reaktionen am untersuchten Modellsystem. In der Darstellung wurde jeweils der Mittelwert aus 3 Messungen aufgetragen. Auf den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind Messergebnisse und Simulationen der Reaktionsumsätze gezeigt. Anhand der Messkurven bei 100, 110 und 120°C (s. Abbildungen 5.11, 5.12 und 5.13) ist deutlich die Verschiebung zu kürzeren Reaktionszeiten zu erkennen. Daneben sieht man die Auswirkungen auf das Verhältnis von chemischem Umsatz zu mechanischem Umsatz.

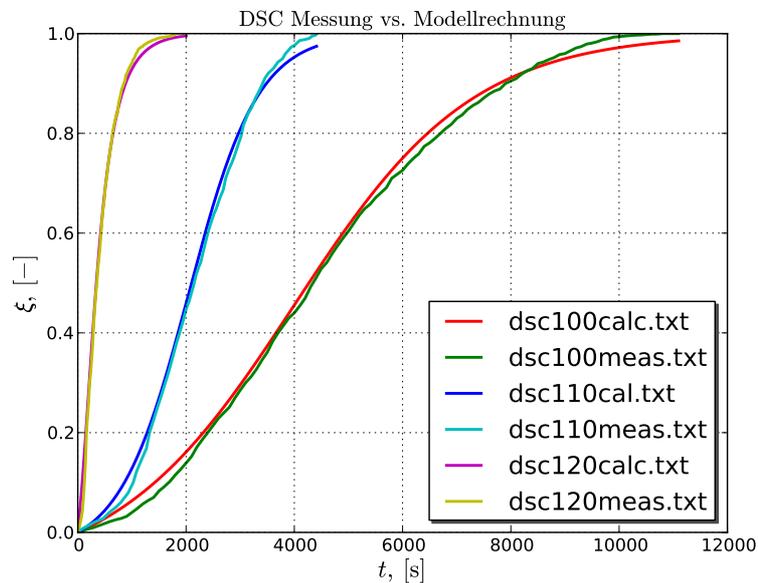


Abbildung 5.9: Messung und Berechnung des chemischen Reaktionsumsatzes

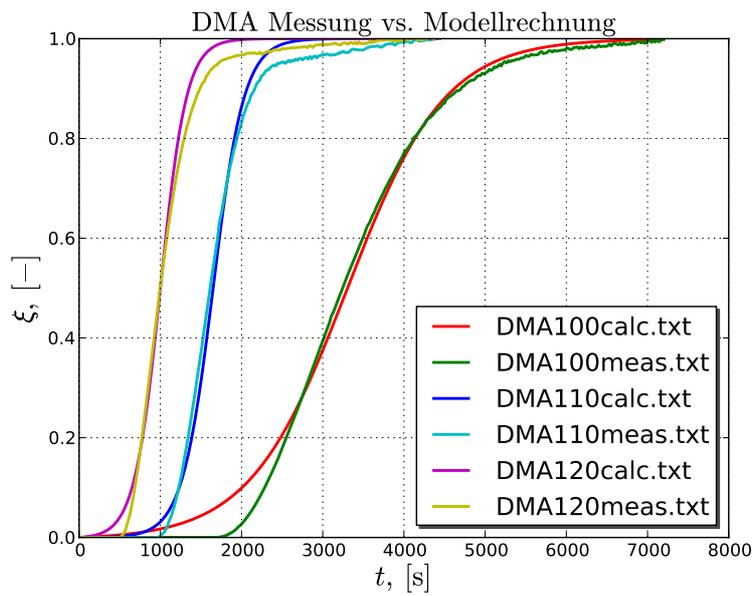


Abbildung 5.10: Messung und Berechnung des mechanischen Reaktionsumsatzes

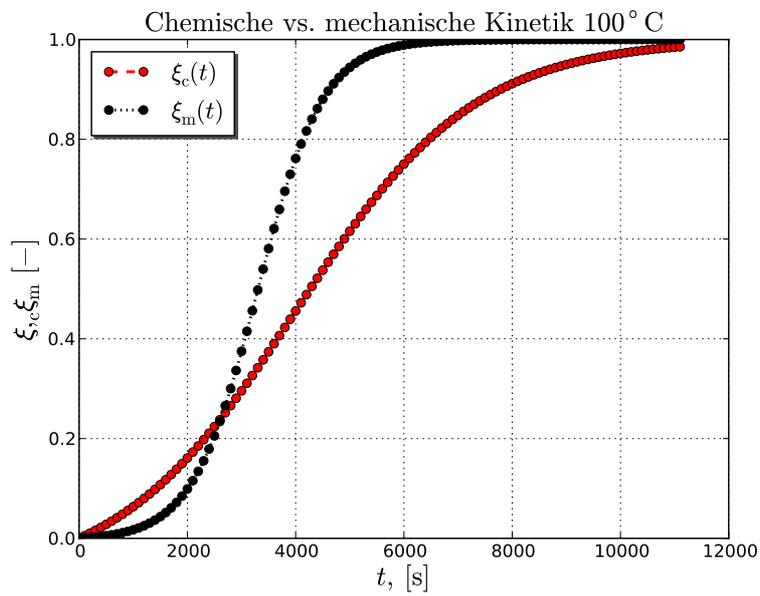


Abbildung 5.11: Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 100°C

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

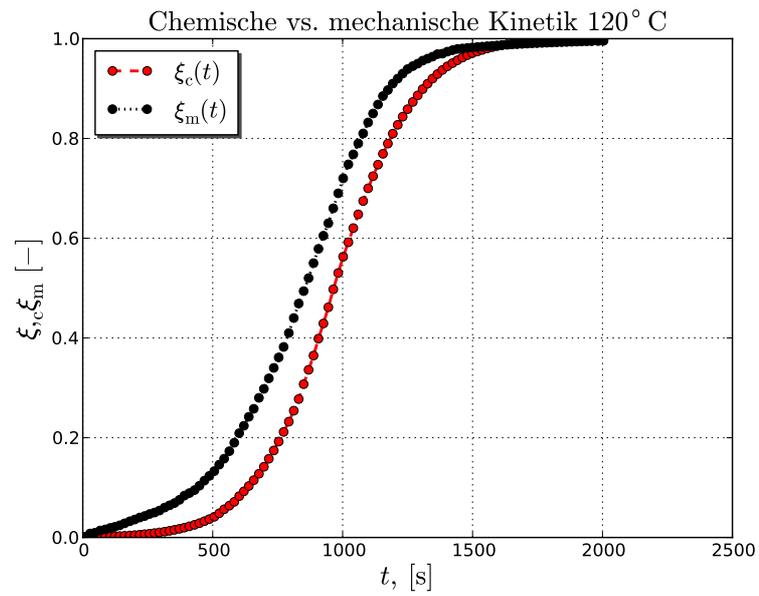


Abbildung 5.13: Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 120°C

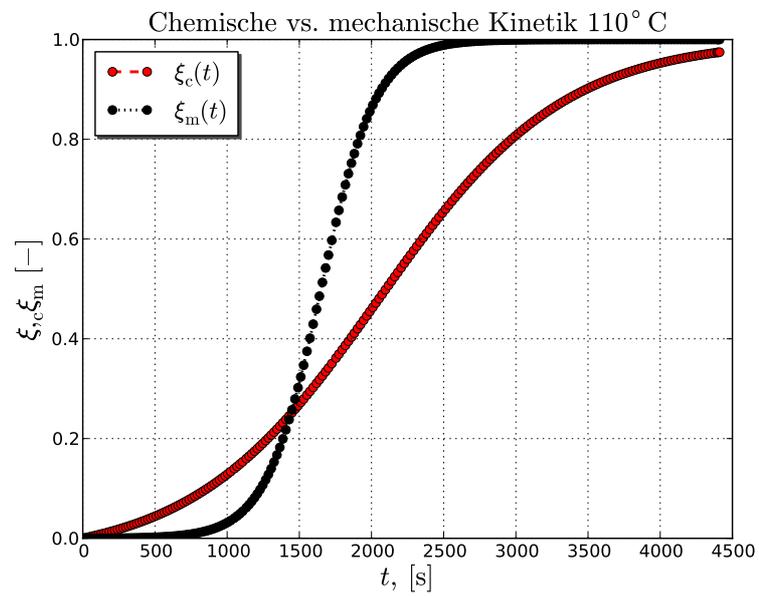


Abbildung 5.12: Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 110°C

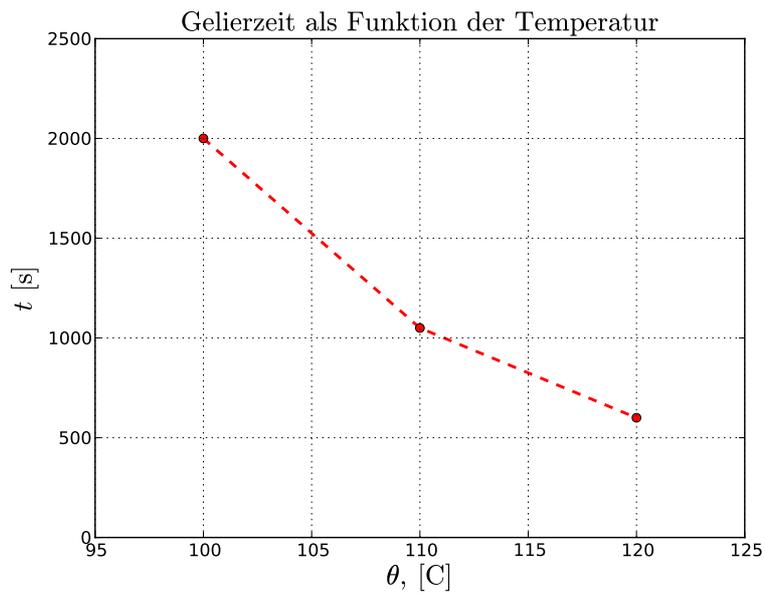


Abbildung 5.14: Gelierzeiten als Funktion der Temperatur

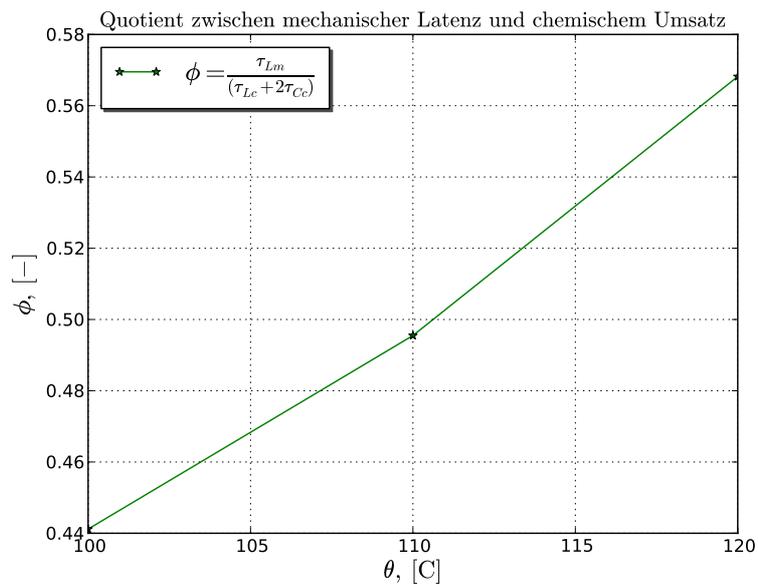


Abbildung 5.15: Aus gemessenen Parametern berechnetes Verhältnis von Gelierzeit zur gesamten Reaktionszeit

Die Reaktionszeiten verkürzen sich auf Grund der starken der starken Temperaturabhängigkeit. Damit werden die Gelierzeiten erwartungsgemäß kürzer mit steigender

5 Experimentelle Analyse des chemischen Aushärtungsprozesses

Reaktionstemperatur (Abb. 5.14). Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass das Verhältnis von mechanischer Gelierzeit zur gesamten chemischen Reaktionszeit nicht konstant ist. Abbildung 5.15 zeigt den Verlauf des Quotienten aus mechanischer Latenzzeit und chemischer Reaktionszeit.

Der für den Aufbau mechanischer Spannungen relevante chemische Umsatz wird mit höheren Temperaturen geringer.

5.3.3 Fehlerrechnung

Für die in diesem Kapitel durchgeführten Messungen ergibt sich folgende Fehlerbetrachtung (s. Tabelle 5.3) für die Messungen an den 3 Systemen.

- DSC
- DMA
- TMA

rel. Fehler DSC	rel. Fehler DMA	rel. Fehler TMA
$\pm 2,2\%$	$\pm 2,35\%$	$\pm 1,3\%$

Tabelle 5.3: Tabelle der Fehlerbetrachtung

Der relative Messfehler beträgt somit $\pm 6\%$.

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

Wie in den bisherigen Untersuchungen gezeigt, liegt bei der Berechnung von Spannungen und Dehnungen bei der Applikation von Reaktionsharzen ein thermisch/mechanisch gekoppeltes Anfangs- Randwertproblem vor. Mit geeigneten Vereinfachungen wie z.B. der Voraussetzung von Rotationssymmetrie und isothermen Bedingungen, können auch erste Abschätzungen der mechanischen Belastungen an einem Bauteil vorgenommen werden. Bei industriellen Anwendungen liegt oft eine zylindrische Struktur vor, beispielsweise beim Verguss von aktiven elektrischen Komponenten in einem becherförmigen Gehäuse. Ebenfalls häufig liegt die Aufgabenstellung vor, eine einseitige Beschichtung, z.B. auf einer Leiterplatte, vorzunehmen. Diese Vorgehensweise hat eine Berechtigung, weil der numerische Aufwand, bedingt durch die erforderliche transiente Berechnung, hoch ist. Anhand des Beispiels einer zylindrischen Struktur soll im Weiteren gezeigt werden, dass die Analogie zur Thermoelastizität zur einer analytischen Abschätzung genutzt werden kann. Die zylindrische Struktur liegt bei der Messung der Schwundkraft vor und kann dadurch dazu dienen, den direkten Vergleich von gemessenen, analytisch abgeschätzten und numerischen Ergebnissen durchzuführen. Am Beispiel einer steifen Grundplatte mit dicker Beschichtung soll beispielhaft die Durchführung einer numerischen Analyse gezeigt werden. Hier sollen die messtechnisch herausgearbeiteten Einflüsse unterschiedlicher Här- tungstemperaturen numerisch quantifiziert werden.

6.1 Analytische Berechnungen an ausgewählten Fragestellungen

6.1.1 Grundgleichungen der Chemo-Thermoelastizität

Die Grundgleichungen der Thermoelastizität (s. beispielsweise [14,33,114]) können durch Terme der Chemoelastizität ergänzt werden. Zunächst gilt:

- Cauchy-Eulersche Bewegungsgleichung

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{f} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \quad \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^T \quad (6.1)$$

- linearisierte Verzerrungs-Verschiebungsgleichungen

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (6.2)$$

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

- Konstitutivgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{\sigma}}(\xi_m(t), \xi_c(t)) &= \left(K(\xi_m(t)) - \frac{2}{3}G(\xi_m(t)) \right) \text{tr} \dot{\boldsymbol{\epsilon}} \mathbf{I} \\ &+ 2G(\xi_m(t)) \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - 3K(\xi_m(t)) [\alpha(\dot{\theta} - \dot{\theta}_0) - \beta(\dot{\xi}_c(t))] \mathbf{I} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Differentialgleichung für die Temperatur ergibt sich durch Einsetzen der konstitutiven Gleichung für die Entropie und aus

$$\theta \rho \dot{s} = \nabla \cdot \mathbf{q} + \rho r \quad (6.4)$$

$$C_v \dot{\theta} - f(\xi_c) \dot{\xi} + 3 \alpha \theta_0 K(\xi_m) \text{tr} \dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \lambda \nabla^2 (\theta - \theta_0) + \rho r \quad (6.5)$$

Zur Lösung der Bewegungsgleichung und der partiellen Diff.-Gl. für die Temperatur müssen noch Anfangs- und Randbedingungen formuliert werden.

- mechanische Randbedingungen (hier beispielhaft 1. Art)

$$\mathbf{t} = \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad \text{auf } \partial \mathcal{B} \quad (6.6)$$

- thermische Anfangsbedingung

$$\theta(\mathbf{x}, t_0) = \theta_0 \quad \text{für } \mathbf{x} \in \mathcal{B} \quad (6.7)$$

- thermische Randbedingungen (beispielhaft für Neumann'sche Randbedingung)

$$\frac{\partial \theta(\mathbf{x}, t_0)}{\partial \mathbf{n}} = \frac{\partial \theta_0(\mathbf{x}, t_0)}{\partial \mathbf{n}} \quad \text{für } \mathbf{x} \in \mathcal{B} \quad (6.8)$$

- chemische Anfangsbedingung

$$\xi_c = \xi_m = 0 \quad \text{für } t = 0 \quad (6.9)$$

- chemische Evolutionsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_m &= B_m \frac{1}{\tau_c} \frac{\xi + e^{-\frac{\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}}{1 + e^{-\frac{\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}} A_m (1 - \xi_m) \\ \dot{\xi}_c &= B_c \frac{1}{\tau_c} \frac{\xi + e^{-\frac{\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}}{1 + e^{-\frac{\tau_L(\theta_0)}{\tau_c(\theta_0)}}} [\beta \sigma + A_c (1 - \xi_c)] \end{aligned} \quad (6.10)$$

6.1 Analytische Berechnungen an ausgewählten Fragestellungen

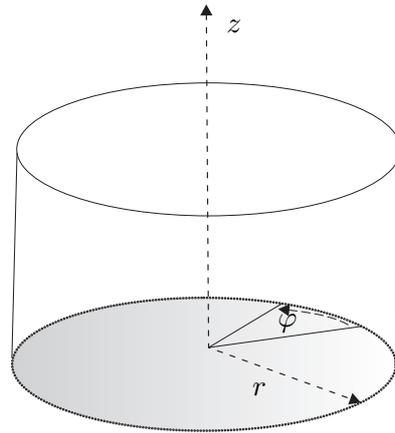


Abbildung 6.1: Zylinderkoordinaten

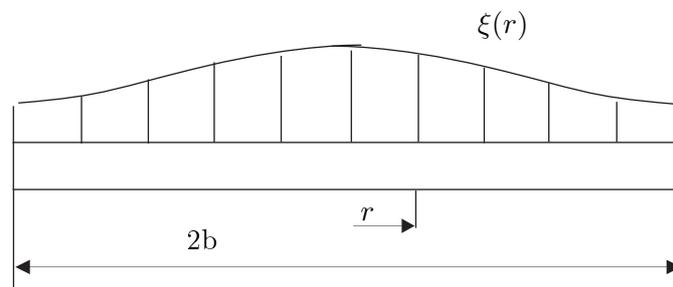


Abbildung 6.2: Geometrie der scheibenförmigen Messstruktur mit chemischer Aushärtungsreaktion

6.1.2 Beispiel 1: Schwundkraftmessung an zylindrischer Struktur

Eine typische Anwendung von Reaktionsharzen ist die Umhüllung von elektrischen oder elektronischen Bauteilen in einem Gehäuse. Eine Abschätzung anhand einer rotations-symmetrischen Struktur soll den Einfluss der Materialparameter auf den Spannungszustand zeigen. Hierzu wird eine einfache Geometrie gewählt (s. Abb. 6.1) und zur vereinfachung die integrierte Form der hypoelastischen Formulierung verwendet. Analog zu den Betrachtungen zur Thermoelastizität in [22, 25, 142, 145] wird ein einfaches Beispiel einer scheibenförmigen Struktur mit einem zweidimensionalen rotationssymmetrischem Spannungszustand, Müller folgend [140], betrachtet. Dabei sind mögliche rotationssymmetrische Belastungen der Reaktionsschwind und das Feld des Reaktionsumsatzes mit radialen Gradienten. Innendruck, Außendruck, Längskräfte und Trägheitskräfte infolge konstanter Winkelgeschwindigkeit um die Achse des Rotationskörpers werden nicht betrachtet. Es wird ein ebener Dehnungszustand vorausgesetzt. Die Struktur ist schematisch in Abb. 6.2 dargestellt.

Die Gleichgewichtsbedingungen in Zylinderkoordinaten erhält man aus der Kräftebi-

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

lanz bezüglich der z -Achse:

$$\frac{\partial \sigma_z(r)}{\partial z} = 0 \quad (6.11)$$

$$\frac{r \partial \sigma_r}{\partial r} - \sigma_\varphi + f_r = 0 \quad (6.12)$$

Die kinematische Gleichungen lauten

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{\partial u_r}{\partial r}, \\ \varepsilon_\varphi &= \frac{u_r}{r}, \\ \varepsilon_z &= \frac{\partial u_z}{\partial z}. \end{aligned} \quad (6.13)$$

weiterhin ergeben sich durch Einsetzen der vereinfachten Formulierung der konstitutiven Gleichungen ohne Berücksichtigung von Temperaturänderungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= \frac{1}{E} [\sigma_r - \nu(\sigma_\varphi + \sigma_z)] + \beta \xi_c(r), \\ \varepsilon_\varphi &= \frac{1}{E} [\sigma_\varphi - \nu(\sigma_r + \sigma_z)] + \beta \xi_c(r), \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_r + \sigma_\varphi)] + \beta \xi_c(r). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Im Weiteren wird nur eine reine Ortsabhängigkeit der Modellparameter berücksichtigt also zu einem beliebigen Zeitpunkt t .

Beim ebenen Verzerrungszustand verschwindet die Hauptdehnung in z -Richtung ($\varepsilon_z = 0$). Die Axialspannung kann durch Radialspannung und Umfangsspannung ausgedrückt werden.

$$\sigma_z = \nu(\sigma_r + \sigma_\varphi) - E(\xi_m(r))\beta\xi_c(r) \quad (6.15)$$

Einsetzen in die Radialdehnung ε_r ergibt

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E(\xi_m(r))} [\sigma_r - \nu(\sigma_\varphi + \nu\sigma_r + \nu\sigma_\varphi - E(\xi_m(r))\beta\xi_c(r))] + \beta\xi_c(r) \quad (6.16)$$

Analog erhält man für ε_φ

$$\varepsilon_\varphi = \frac{1}{E(\xi_m(r))} [\sigma_\varphi - \nu(\sigma_r + \nu\sigma_r + \nu\sigma_\varphi - E(\xi_m(r))\beta\xi_c(r))] + \beta\xi_c(r) \quad (6.17)$$

Die Gleichung der radialen Verschiebung u_r im ebenen Verzerrungszustand lautet damit

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} \right] = \frac{1+\nu}{1-\nu} \beta \frac{\partial \xi_c(r)}{\partial r} - \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{(1-\nu)E(\xi_m(r))} f(r) \quad (6.18)$$

Zweimalige Integration unter Vernachlässigung des Terms für die Volumenkräfte liefert:

$$\frac{r \partial \sigma_r}{\partial r} = 2C_1 r + \frac{1+\nu}{1-\nu} \beta \xi_c(r) r, \quad (6.19)$$

$$u_r = C_1 + \frac{C_2}{r} + \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{\beta}{r} \int_0^r \xi_c(r) r \, dr. \quad (6.20)$$

6.1 Analytische Berechnungen an ausgewählten Fragestellungen

Es treten zwei Integrationskonstanten auf. Die Randbedingung $u_r(0) = 0$ erzeugt im dritten Summanden den unbestimmten Ausdruck $\frac{0}{0}$. Durch Anwendung der Regel von l'Hospital werden Zähler und Nenner durch ihre Ableitungen ersetzt.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \int_0^r \Delta \xi(r) r \, dr = \left. \frac{r \Delta \xi(r)}{1} \right|_{r=0} = 0 \quad (6.21)$$

Es ergibt sich $C_2 = 0$ für $u_r(0) = 0$.

Mit der Randbedingung der Kräftefreiheit am Rand $r = b$: $\sigma_r(b) = 0$ folgt

$$C_1 = (1 - \nu) \frac{\beta \xi_c}{b^2} \int_0^r \xi_c(r) r \, dr. \quad (6.22)$$

Die Verschiebung in radialer Richtung ergibt sich nach Einsetzen und Umformen zu

$$u_r = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \beta \left[\frac{1}{r} \int_0^r \xi_c(r) r \, dr + (1 - 2\nu) \frac{r}{b^2} \int_0^b \xi_c(r) r \, dr \right]. \quad (6.23)$$

Es ergeben sich die Spannungen mit $\varepsilon_z = 0$

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{E(\xi_m(r))\beta}{1 - \nu} \left[\frac{1}{b^2} \int_0^b \xi_c(r) r \, dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r \xi_c(r) r \, dr \right], \\ \sigma_\varphi &= \frac{E(\xi_m(r))\beta}{1 - \nu} \left[\frac{1}{b^2} \int_0^b \xi_c(r) r \, dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r \xi_c(r) r \, dr - \xi_c(r) \right], \\ \sigma_z &= \frac{E(\xi_m(r))\beta}{1 - \nu} \left[\frac{2\nu}{b^2} \int_0^b \xi_c(r) r \, dr - \xi_c(r) \right]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Im einfachsten Fall einer homogenen Aushärtung ergibt sich:

$$\int_0^r \xi_c(r) r \, dr = \xi_c \frac{r^2}{2} \quad (6.25)$$

Für $\nu = 0,5$ ergibt sich mit

$$\sigma_z = \frac{E(\xi_m(r))\beta}{1 - \nu} \xi_c (\nu - 1) \quad (6.26)$$

das Ergebnis für den uniaxialen Zugversuch. Die Rechnung zeigt den Einfluss der Querkontraktion auf das Ergebnis: bei einem Wert von ν von 0,4 ist die gemessene Normalspannungskomponente nur noch 1/3 der (gedachten) uniaxialen Spannung. Wie schon im Kapitel 4 beschrieben, ist eine Abschätzung von Temperaturfeldern ein komplexes Problem, dass große Schwierigkeiten bereitet¹.

¹In den Standardwerken der Wärmelehre wie z.B. dem oft zitierten Werk von Carslaw und Jaeger [36]

6.2 Numerische Beispielrechnungen

Die numerischen Finite-Elemente-Berechnungen wurden mit ABAQUS durchgeführt. Es wurde die dort implementierte Numerik verwendet. Das Prinzip der virtuellen Verschiebungen ist die Grundlage der Finite-Elemente-Methode. Nach Pölling [147] verschwindet die Summe der Arbeiten, die von den äußeren Lasten und den inneren Spannungen mit einer beliebigen, infinitesimalen, kinematisch zulässigen virtuellen Verschiebung $\delta \mathbf{u}$ verrichtet wird, wenn sich der Körper im Gleichgewichtszustand befindet. Der Vorteil dieses Ansatzes beruht darin, dass die Ordnung der zu lösenden Gleichungssysteme auf den Grad eins innerhalb der integralen Ausdrücke reduziert wird. Dadurch ist es möglich, einfache Ansatzfunktionen für jedes Element zu wählen. Zur Anwendung der Methode der finiten Elemente gibt es eine umfangreiche Literatur. An dieser Stelle sei nur auf die Besonderheiten der Implementierung eigener konstitutiver Gleichungen in ABAQUS hingewiesen [3].

6.3 User-Defined Material Modell

Zur Implementierung des Materialmodells in den FEM-code ABAQUS wurde ein user defined material model entwickelt. Verwendet wurde eine subroutine in FOTRAN [58]. Das Modell berechnet zunächst die Evolutionsgleichung der inneren Variablen ξ_m und ξ_c . Davon abhängig werden die elastischen Konstanten und die durch chemischen Reaktionsschwund hervorgerufenen Volumendehnungen berechnet. Das Modell ist bis zum Ende der chemischen Reaktion linear elastisch im Reaktionsumsatz und nichtlinear in der Zeit.

Im ersten Berechnungsdurchlauf wird das Verschiebungsfeld bis zum Ende der chemischen Reaktion berechnet und in einem *txt.file* abgespeichert. Zur Berechnung der Spannungen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das vernetzte Modell noch einmal aufgerufen, das Verschiebungsfeld eingelesen und eine linear-viskoelastische Rechnung durchgeführt². Weitere Untersuchungen zu Reaktionsharzen als Klebefugen finden sich in Johlitz [96].

Zur Berechnung der Reaktionskinetik wurde ein implizites Euler-Rückwärtsverfahren verwendet wie von Ulm in [173] in ähnlicher Weise vorgeschlagen wurde:

$$\wp = \xi_{n+1} - \xi_n - \frac{\Delta t}{\tau_c(\Theta_{n+1})} \frac{1 - \xi_{n+1}}{\lambda(\xi_{n+1}, \Theta_{n+1})} = 0 \quad (6.27)$$

Ein Ansatz für den benötigten Integrationszeitschritt ist

$$\Delta t = \varepsilon_{ii} \tau_c(\Theta_{n+1}) \quad (6.28)$$

wird angegeben, dass es keine analytischen Lösungen für Temperaturfelder mit zeitlich veränderlichen und stark temperaturabhängigen Wärmequellen gibt, wie sie typischerweise als Arrheniusfunktionen bei chemischen Reaktionen vorliegen. Hier wird auf numerische Ansätze verwiesen. In Arbeiten von Grigull und Tautz [76, 165] wird eine analytische Abschätzung von stationären Temperaturfeldern mit stark temperaturabhängigen Parametern vorgestellt, die aber nur auf chemische Reaktionen in einer Rohrströmung anzuwenden ist.

²Es sind beliebige Standardmodelle verwendbar wie viskoplastische etc.

mit der Spur des Verzerrungstensors $\varepsilon_{ii} \ll 1$ (typischerweise wird $\varepsilon_{ii} = 0,05$ gewählt). In der oberen Gleichung ist Θ_{n+1} die Temperatur zur Zeit t_{n+1} als Lösung des Temperaturfelds. Dieses wird hier jedoch nicht weiter betrachtet.

Mit bekannten Werten (Θ_{n+1}, ξ_n) ist ξ_{n+1} die Lösung der Gleichung $\wp(\xi_{n+1}) = 0$, die oben definiert wurde, im Lösungsintervall $\xi_{n+1} \in [\xi_n, 1]$. In einer ersten Näherung kann diese aus der Lösung des vorhergehenden Zeitschritts erhalten werden:

$$\xi_{n+1} \approx \xi_n + \frac{\Delta t}{\tau_c(\Theta_{n+1})} \frac{1 - \xi_{n+1}}{\lambda(\xi_n, \Theta_{n+1})} \quad (6.29)$$

Nach Ulm [177] führt dieses Verfahren nicht notwendigerweise auf $\wp(\xi_{n+1}) = 0$.

In einer verfeinerten Analyse wurde eine lokale Newton-Iteration angewendet:

$$\xi_{n+1}^{k+1} = \xi_{n+1}^k - \wp(\xi_{n+1}^k) \frac{\xi_{n+1}^k - \xi_{n+1}^{k-1}}{\wp(\xi_{n+1}^k) - \wp(\xi_{n+1}^{k-1})}, \quad (6.30)$$

wobei k der Index für die lokale Iteration ist. Die Methode ist stabil für alle Zeitschritte. Die Güte der Näherung hängt aber dennoch von der Wahl der Schrittweite ab,

$$\wp(\xi_{n+1}^{k=1} = \xi_n) = -\frac{\Delta t}{\tau_c(\theta_{n+1})} \frac{1 - \xi_n}{\lambda(\xi_n, \theta_{n+1})} < 0, \quad (6.31)$$

$$\wp(\xi_{n+1}^{k=2} = 1) = 1 - \xi_n > 0 \quad (6.32)$$

und der Annahme, dass $\wp(\xi_{n+1})$ nur einen Wendepunkt im Lösungsintervall $\xi_{n+1} \in [\xi_n, 1]$ besitzt.

6.3.1 Beispiel 2: Zugstab in der Aushärtungsform

Die einfachste Fragestellung ist (analog zum freischwimmenden Tropfen) der in der Form gegossene Zugstab (Abb. 6.3). In der Laborpraxis zur Herstellung von Probekörpern werden die Flächen einer Gießform mit Trennmittel versehen, so dass keine Spannungen durch Reaktionsschwund oder Abkühlkontraktion entstehen können. Abbildung 6.3 zeigt den spannungsfreien Zustand am Ende der chemischen Reaktion. Fixiert man das Harz an beiden Enden der Gießform durch entfernen des Trennmittels in diesem Bereich, ergeben sich Zugspannungen nach Ablauf der Härtungsreaktion (s. Abb. 6.4).

6.3.2 Beispiel 3: Validierung der Schwundkraftmessung

Zur Validierung des Modells wird die Schwundkraft in einem Probekörper (Geometrie der Messstruktur mit Abmessungen nach DIN 53455 s. Abb. 6.5) mit ABAQUS berechnet. In dieser Abbildung ist auch die 2. Hauptspannung für den Temperaturfall 100°C dargestellt. In den Randzonen oben und unten kommt es zu einer leichten Erhöhung der Spannungen in Folge des auftretenden Schwunds.

In Abbildung 6.6 sind die Knotenkräfte auf den Elementen der Oberseite zu einer resultierenden Kraft zusammengefasst. Die resultierende Kraft ist vergleichbar mit dem Ergebnis einer Schwundkraftmessung in der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA). Man erkennt den Unterschied in der Höhe axialen Kraftkomponente.

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

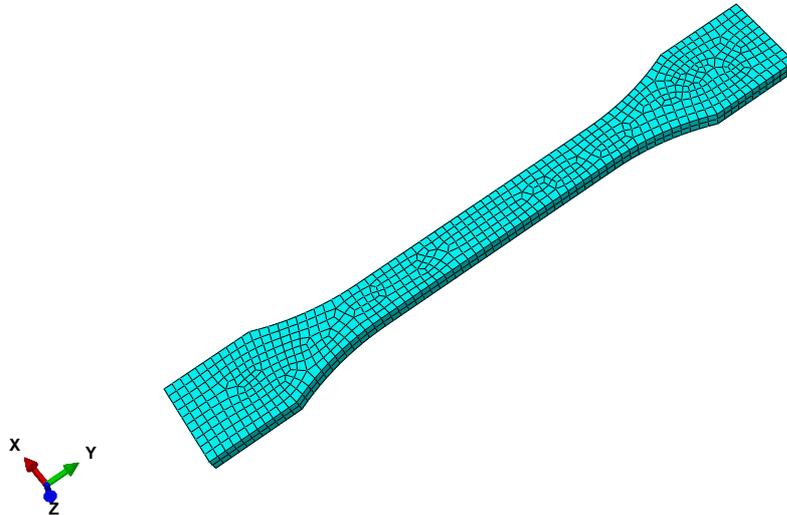


Abbildung 6.3: Zugstab aus Gießharzform

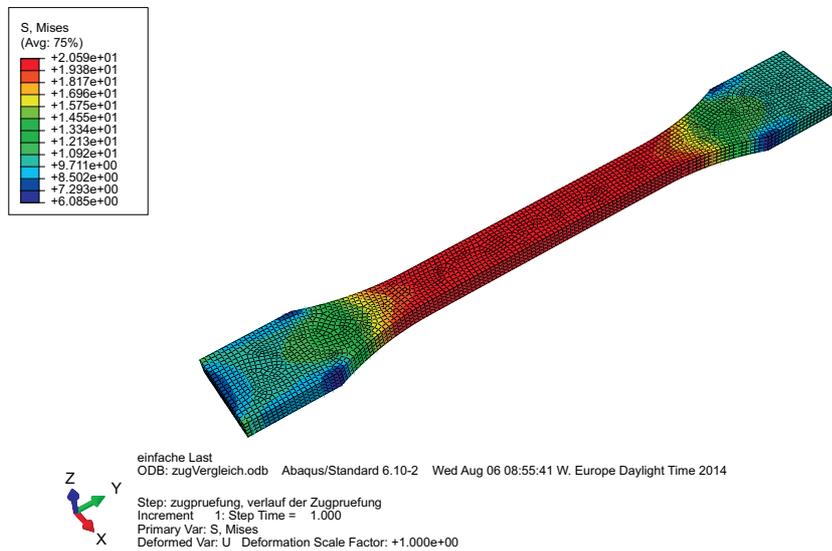


Abbildung 6.4: Zugstab aus Gießharzform an beiden Seiten fixiert nach Härtingsreaktion

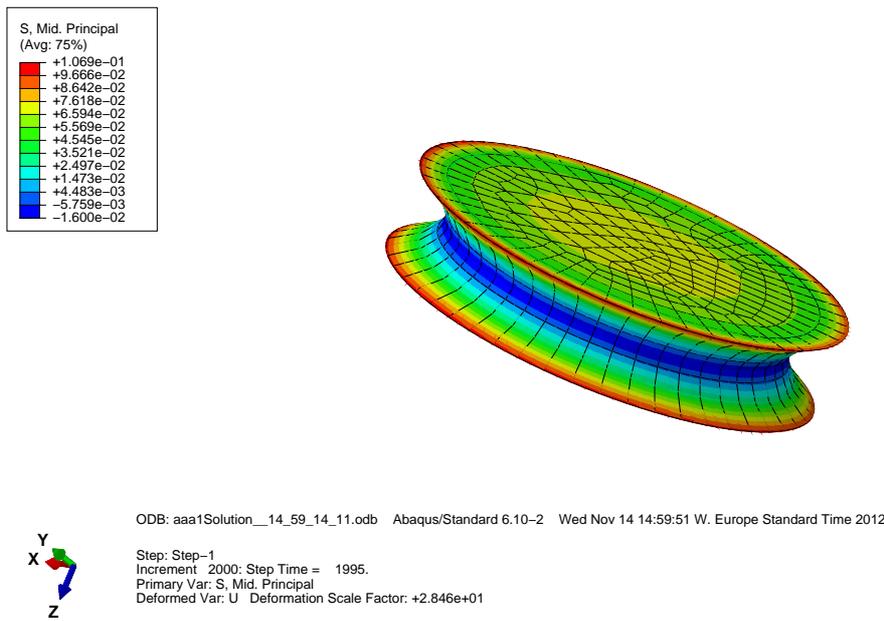


Abbildung 6.5: Isotherme Berechnung der Schwundspannung bei 100⁰C (hier 2. Hauptspannung)

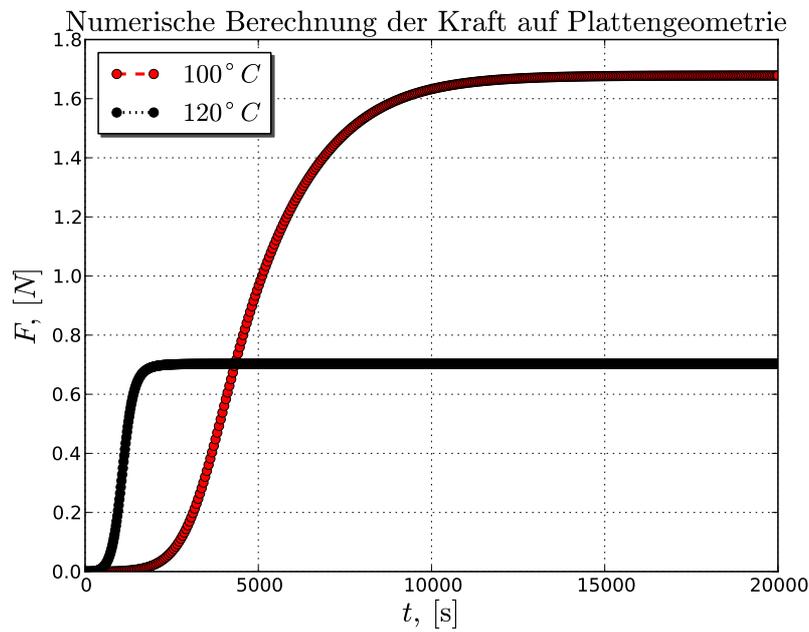


Abbildung 6.6: Berechneter Verlauf der Schwundkraft bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen

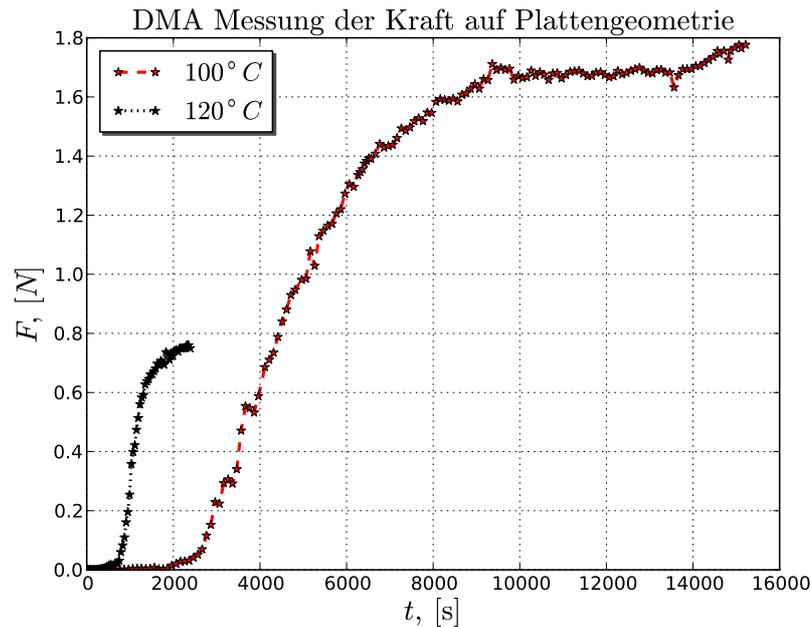


Abbildung 6.7: Messwerte der Schwundkraft aus DMA bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen

6.3.3 Beispiel 4: Zweischichtplatte

Der Einfluss der Härtungstemperatur wird besonders deutlich an einem Verbund aus zwei Schichten. Die untere Schicht besteht aus 1 mm Trägermaterial aus BMC Kunststoff, der obere Teil aus dem Reaktionsharz (Abb. 6.8). Berechnet wurde die Aushärtung bei 100°C und bei 120°C . Aus Abb. 6.9 kann man erkennen, dass der Betrag des Verschiebungsvektors größer als die Dicke der Trägerschicht werden kann. In Abb. 6.10 ist die erste Hauptdehnung dargestellt. Man erkennt zunächst, dass das Bauteil schlecht gelagert ist. Die erste Hauptspannung ist in Abb. 6.11 dargestellt. An einem Randknoten ergeben sich 1,2 MPa Zugspannung. Dieser Wert ist erwartungsgemäß zwar niedrig und wird aus diesem Grund oft vernachlässigt, stellt aber die Spannung durch die chemische Reaktion dar. Der Betrag des Verschiebungsvektors nach Härtung bei 120°C (Abb. 6.12) ist größer. Der Grund hierfür ist der unterschiedliche Reaktionsumsatz beim Gelieren. Die erste Hauptdehnung bei 120°C ist kleiner (Abb. fig:e120). Die erste Hauptspannung bei 120°C ist ebenfalls kleiner (Abb. fig:e120). Der Grund für die kleineren Dehnungs- und Spannungswerte liegt darin begründet, dass bei 120°C das Gelieren nach 58% Reaktionsumsatz möglich. Bei 100°C ist das Gelieren bereits nach 44% Reaktionsumsatz erreicht. Damit werden bei 120°C niedrigere Spannungen erzeugt.

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur entstehen jedoch weitaus kritischere Werte. Abbildung 6.15 zeigt die maximale Hauptspannung am Verbund bei Raumtemperatur. In der oberen Schicht aus Reaktionsharz werden Spannungen von über 80 MPa berechnet.

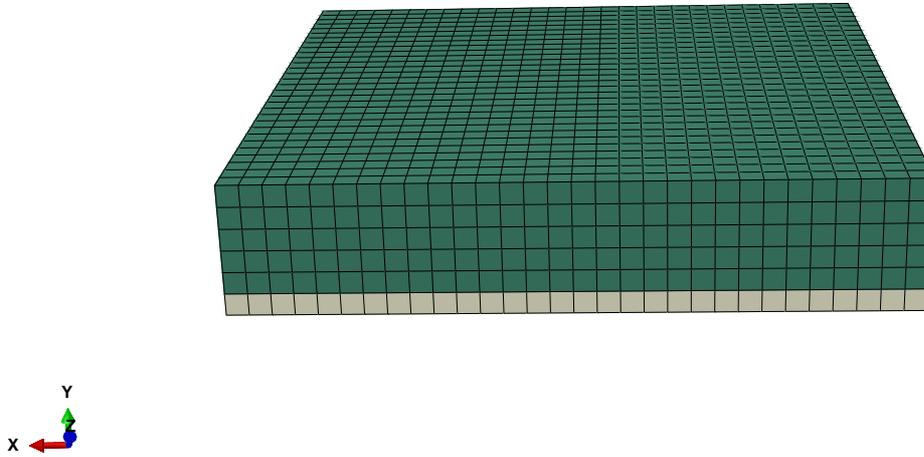


Abbildung 6.8: Verbund von Reaktionsharz und Trägerplatte vor der Aushärtung (FE-Modell)

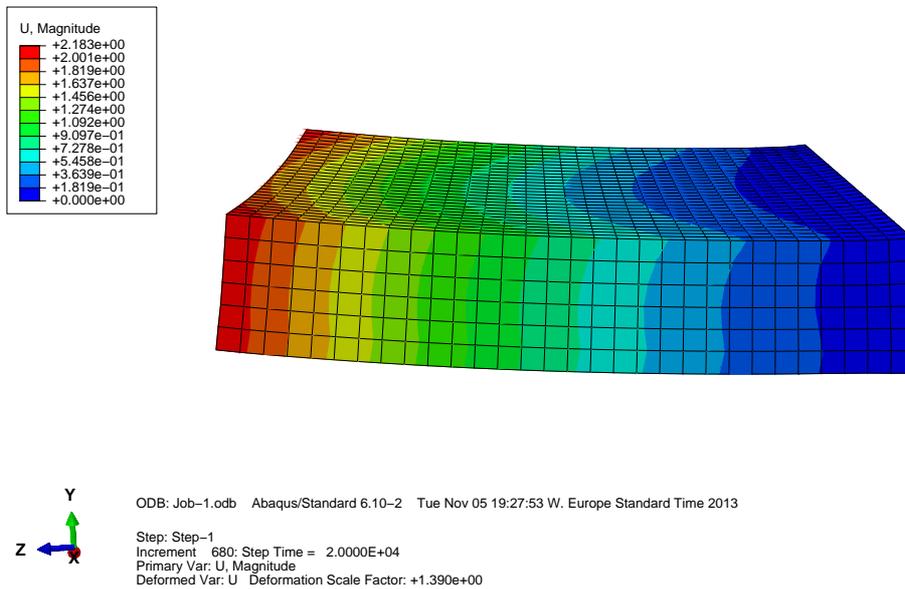


Abbildung 6.9: Betrag des Verschiebungsvektors nach Härtung bei 100°C

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

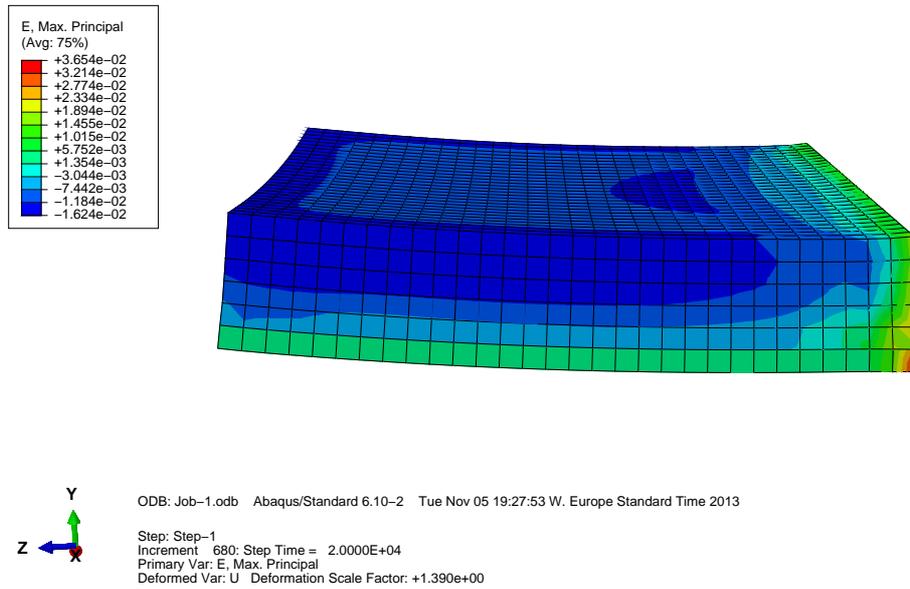


Abbildung 6.10: 1. Hauptdehnung nach Härtung bei 100^0C

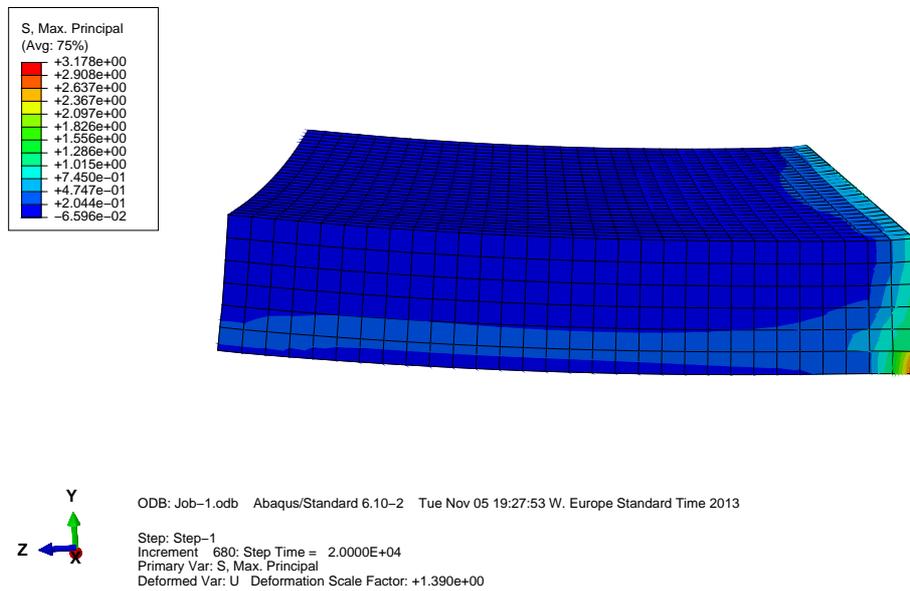


Abbildung 6.11: 1. Hauptspannung nach Härtung bei 100^0C

6.3 User-Defined Material Modell

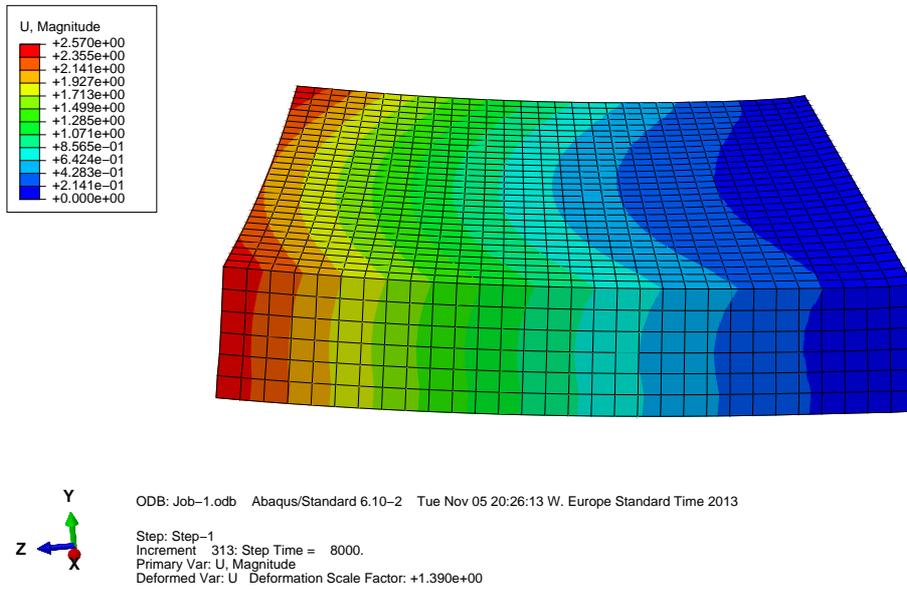


Abbildung 6.12: Betrag des Verschiebungsvektors nach Härtung bei 120⁰C

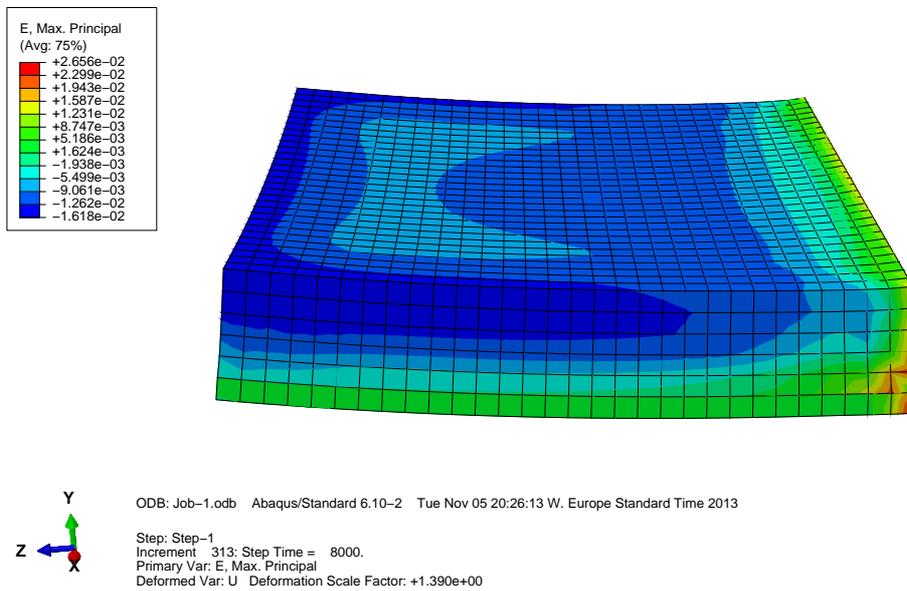


Abbildung 6.13: 1. Hauptdehnung nach Härtung bei 120⁰C

6 Berechnung von Anfangs-Randwertproblemen

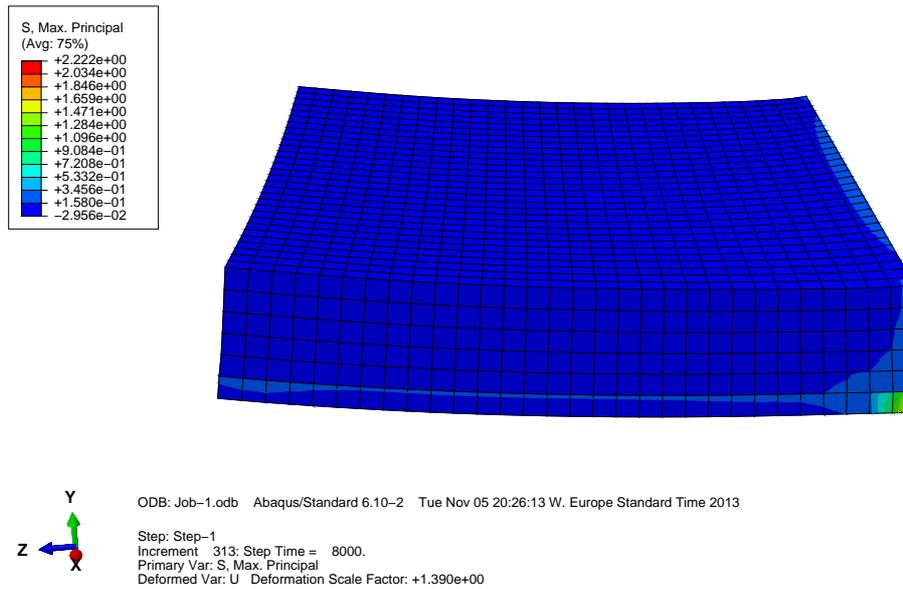


Abbildung 6.14: 1. Hauptspannung im Verbund nach Härtung bei 120°C

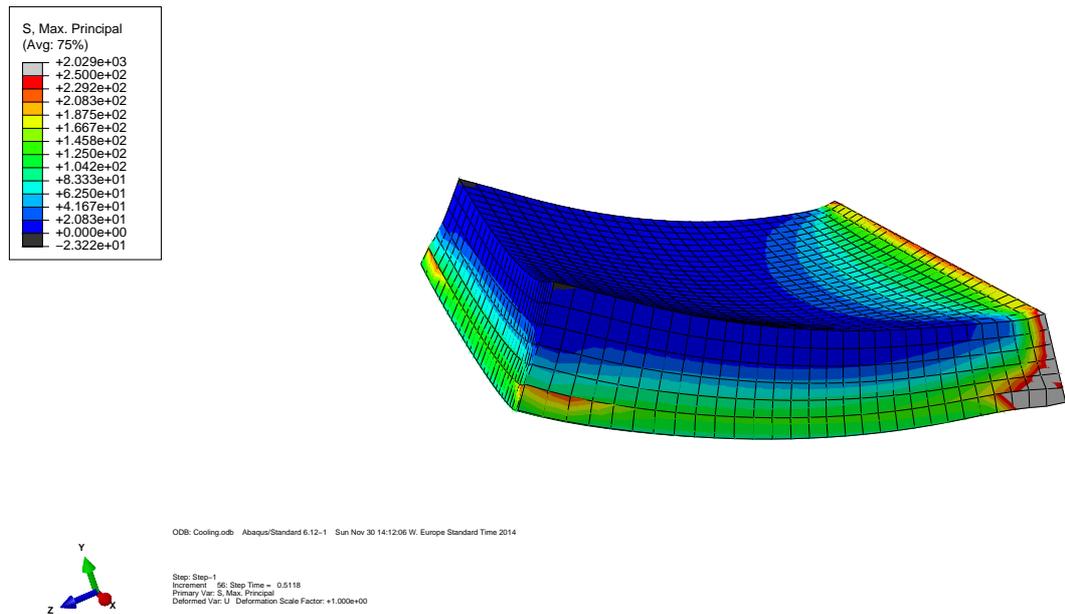


Abbildung 6.15: Verbund von Reaktionsharz und Trägerplatte nach der Aushärtung bei 100°C und Abkühlen auf Raumtemperatur

6.3 *User-Defined Material Modell*

Diese Ergebnis zeigt, dass ein Verbund schon nach dem Herstellungsprozess die Grenzen der Festigkeit erreicht.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

In der Arbeit wird ein konstitutives Modell zur Beschreibung der Umwandlung vom unreaktierten Ausgangszustand zum duroplastischen Endzustand von Reaktionsharzen vorgeschlagen. Dabei werden die Phänomene Volumenschwund, Aufbau einer elastischen Struktur und Wärmeentwicklung berücksichtigt.

Es konnte gezeigt werden, dass sich alle drei relevanten Änderungen mit einem einzigen Typ von Evolutionsgleichung und einer Bedingung für den Gelpunkt abbilden lassen. Die chemische Kinetik wird nicht im Detail betrachtet, sondern durch eine Gesamtreaktion (Bruttoreaktion) beschrieben. Dabei zeigte sich, dass mit dem Modell der Einfluss unterschiedlicher Härtungstemperaturen auf die am Bauteil auftretenden Spannungen abgebildet werden kann. Beim Aushärten von Reaktionsharzen ergibt eine detaillierte Analyse der chemischen Kinetik das Vorhandensein von Folge- und Parallelreaktionen, die einerseits molekulare Segmente verlängern, andererseits Ketten miteinander verbinden und damit zur räumlichen Vernetzung als Endzustand beitragen. Die räumliche Vernetzung von Molekülen führt zu einem elastischen Materialverhalten. Diese Teilreaktionen besitzen unterschiedliche thermische Aktivierungsenergien und laufen daher bei unterschiedlichen Temperaturen schneller oder langsamer ab. Als Folge davon erfolgt das Gelieren, also der mechanische Zustand, bei dem erstmals im Verlauf der Reaktion Schub- und Zugspannungen auftreten können. Dies erfolgt bei unterschiedlichem chemischen Umsatz. Dieser Sachverhalt ist messtechnisch erfassbar und wird vom Modell wiedergegeben. Das Auftreten dieser reaktionsbedingten Spannungen ist, analog zu rein thermoelastischen Fragestellungen, abhängig vom konkret gestellten Randwertproblem. Das Modell erlaubt, die Grenzfälle ungehinderte und vollkommen gehinderte Volumenkontraktion sowie alle Zwischenzustände wiederzugeben. Damit ist das erste Ziel der Arbeit erreicht, die Einflüsse der o. g. Phänomene in eine Berechnung einfließen zu lassen.

Die thermodynamische Konsistenz des Modells wird zunächst mit Hilfe einer Taylorentwicklung der Helmholtzschen freien Energie untersucht. Sie ist an Bedingungen geknüpft, die sich aus der Betrachtung der Thermodynamik der Polymerbildung ergeben. Es zeigte sich jedoch, dass die thermodynamische Bedingung der Polymerbildung sich zwar auch im Rahmen der rationalen Kontinuumsmechanik formulieren lässt, jedoch die schärferen Bedingungen für die Konsistenz des kontinuumsmechanischen Modells nicht erfüllen kann. Ein Ansatz für die freie Energie in Form einer Funktion in Integralform wurde daher verwendet. Dabei kann gezeigt werden, dass damit der Nachweis der thermodynamischen Konsistenz gelingt. Es ergibt sich eine Formulierung der konstitutiven Gleichungen in Ratentform. Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass zusätzlich zur Erfüllung des 2.

Hauptsatzes bei den betrachteten Werkstoffen bzw. Werkstoffvorstufen auch kinetische Bedingungen auftreten. Das beherrschende Phänomen ist der Glaszustand, durch den der Ablauf der chemischen Reaktion zum Stillstand gebracht werden kann.

Im Rahmen der Arbeit wurde ebenfalls eine Messmethode zur Bestimmung der Schwundspannungen verwendet, die zur Validierung von numerischen Berechnungen dient. Diese Methode wurde bereits von Harsch [80] im Jahr 2008 vorgestellt. Damit ist es möglich, alle Modellparameter messtechnisch zu bestimmen. Zusätzlich können aus den Messungen der Schwundkraft Rückschlüsse gezogen werden, wie z. B. die Anwesenheit von Füllstoffen, die durch Bildung von Hohlräumen spannungsreduzierend wirken.

Das einfachste Modell ohne Kopplung mit dem Temperaturfeld wurde in die kommerzielle FEM-Software ABAQUS implementiert. Die Einbindung des entwickelten Modells erfolgte durch eine user subroutine. Aufgrund der Komplexität der chemischen, mechanischen und thermischen Zusammenhänge erfordert schon das vereinfachte isotherme Modell 10 Parameter, die aus Messungen gewonnen werden müssen. Hiermit ist es möglich, den Spannungs- und Verformungszustand des betrachteten Feldproblems numerisch zu bestimmen.

Weitere Betrachtungen wurden zu denkbaren Abweichungen von isothermen Bedingungen angestellt. Bedingt durch die starke Abhängigkeit der kinetischen Parameter von der Temperatur, können große Gradienten der Temperatur und damit des Reaktionsumsatzes entstehen. Eine grundsätzliche analytische Abschätzung dazu wurde gegeben.

Für industrielle Anwendungen lässt sich folgende Vorgehensweise ableiten:

- Untersuchung der günstigsten und dabei wirtschaftlich vertretbaren Härtungstemperatur
- Kontrolle, ob isotherme Bedingungen realisierbar sind
- messtechnische Kontrolle, ob weitere Effekte erfasst werden müssen
- numerische Berechnung der zu erwartenden Spannungen und Verzerrungen

Diese Vorgehensweise lässt sich mit den vorgestellten Methoden und Modellen realisieren.

7.2 Ausblick

Bei einer weitergehenden Betrachtung können, basierend auf dem vorgestellten Modell, Erweiterungen vorgenommen werden, wie die Einbeziehung von großen Verformungen, Abhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit vom Reaktionsumsatz, Abhängigkeiten der thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Reaktionsumsatz sowie aus den großen Verformungen hervorgerufene nicht-linear viskoelastische Effekte beim Abkühlen. Die Berechnung komplizierterer Aushärtungsprofile erfordert weitere user subroutinen, die den Verlauf der Reaktionswärme wiedergeben und damit eine gekoppelte numerische Feldeberechnung. Derartige weitergehende Untersuchungen sind in Zukunft erforderlich, um letztendlich Aussagen zur Zuverlässigkeit von Reaktionsharzen als Konstruktionswerkstoff zu gewinnen. Erste Voraussetzung dabei ist naturgemäß die Kenntnis von verarbeitungsbedingten Spannungen als Ausgangszustand für eine Lebensdaueranalyse.

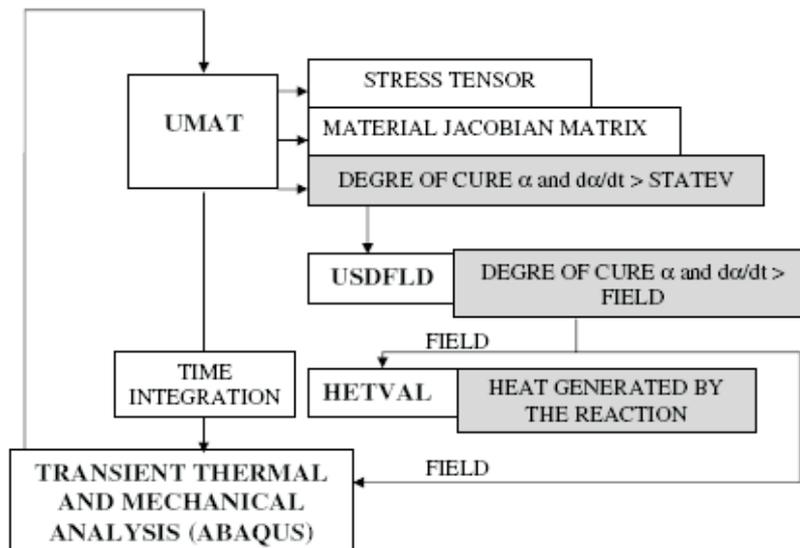


Abbildung 7.1: Schema zur numerischen Berechnung nach Rabearison et al. [73]

Eine weitere Fragestellung ergibt sich aus der Tatsache, dass bisher nur die Härtung von Reaktionsharzen betrachtet wurde, die kinetisch nicht gehemmt wird. In der Praxis ergibt sich allerdings häufig die Situation, dass Reaktionsharze bei niedrigen Temperaturen ($< T_{g\infty}$) gehärtet werden und dabei in einen Glaszustand kommen, der die weitere chemische Reaktion durch Unbeweglichkeit der Moleküle verhindert. In diesem Fall werden Relaxationszeiten wesentlich größer und eine Modellierung muss zwingend viskoelastisch sein.

Das Modell kann erweitert werden auf Harze mit schwundreduzierenden Füllstoffen. Der Mechanismus dieser Kompensation besteht darin, dass gezielt feindisperse Phasen aus Füllstoff eingebracht werden, die bei Anwesenheit von chemischen oder thermischen Schwundspannungen Risse oder Hohlräume bilden. Es handelt sich also um eine gewünschte Vorschädigung des Materials, die jedoch kontrolliert stattfindet. Zur Berücksichtigung derartiger Effekte sind allerdings umfassende elektronenmikroskopische Untersuchungen erforderlich.

Ein Schema für die numerische Berechnung eines Härtungsverlaufs wurde 2009 von Rabearison et al. [73, 74] vorgestellt. Neben einer detaillierten Untersuchung der Reaktionskinetik eines kommerziell stark verbreiteten Epoxidharzes als Matrixwerkstoff, wird eine Feldkopplung zwischen Verschiebungsfeld und Temperaturfeld realisiert. Dazu dienen eine user subroutine für die Verfestigung und die exotherme Wärmeentwicklung. Der hohe numerische Aufwand ergibt Rechenzeiten für ein zweidimensionales rotations-symmetrisches Modell mit 700 Elementen bei typischen Aushärtungsbedingungen von 20 Minuten. Durch die Berechnung mit linear-elastischem Stoffgesetz konnte allerdings der beim Abkühlen unterhalb Glastemperatur hohe Einfluß von Relaxationen nicht berück-

sichtigt werden.

Ein Zugang zur Berücksichtigung von moderat großen Verformungen ist z. B. durch eine Vorgehensweise zu realisieren, die Anand [121] bei der Beschreibung plastischer Deformationen vorschlägt. Hierbei könnte eine multiplikative Zerlegung des Deformationsgradienten \mathbf{F} benutzt werden, wobei der Spannungstensor durch einen Anteil aus 2. Piola-Kirchhoff- und Mandel-Tensor ausgedrückt wird.

Eine weitere Herausforderung stellt die Tatsache dar, dass die Änderung des Zustandes von flüssig auf fest, also das in der Arbeit behandelte Phänomen des Gelierens, offensichtlich keine lokalen Eigenschaften besitzt. Es handelt sich dabei nicht um einen Phasenübergang im Sinne von Kristallisation oder Schmelzen. Bei Phasenübergängen kann die Grenze zwischen zwei Phasen beliebig klein gezogen werden - schon zwei Moleküle sind entweder kristallin angeordnet oder nicht. Beim Gelieren eines Reaktionsharzes lässt sich nicht lokal feststellen, ob ein betrachtetes Volumenelement geliert ist oder nicht. Im Extremfall kann ein Molekül sehr groß werden, ein Gelzustand kann erst durch Adhäsion an Gehäusewänden nachgewiesen werden. Aus der Sicht der Kontinuumsmechanik handelt es sich dabei um ein Gradientenmaterial, das eine modellmäßige Betrachtung von Gradienten des Deformationsgradienten nach sich zieht. Bei der weiteren mathematischen Behandlung entstehen daraus Tensoren höherer Ordnung für Spannungen, Verzerrungen und Steifigkeiten.

Schlussendlich stellt sich auch die Frage, ob die behandelten Spannungs- und Verzerrungszustände auch direkt messtechnisch am Bauteil erfasst werden können. Aus Sicht der Experimentalphysik handelt es sich dabei um ein Feld aus weicher Materie, das geringe Dichtegradienten aufweist. Eine ultraschallmikroskopische Methode ist denkbar, aber nicht etabliert. Untersuchungen mit Hilfe einer Neutronenquelle können Vorspannungen in Metallen oder Metalloxiden auf Grund von Verschiebungen von Atomen direkt nachweisen, bei polymeren Materialien versagt diese Methode, weil spannungsabbauende Relaxationen mit solchen Verschiebungen verbunden sind.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Wicklung am Stator eines Generators getränkt mit Epoxidharz (Bild: Siemens AG)	6
1.2	Prinzipskizze einer Vakuum-Misch- und Dosieranlage nach Grindling [77]: a) Pressen, b) Vakuumverguss	7
1.3	Verguss von Induktionsspulen mit Epoxidharz. Links Querschnitt mit Wolframoxid gefüllt, rechts Längsschnitt mit Quarz gefüllt (Bild: Siemens AG)	8
1.4	Verguss von Spulen in PPS Gehäuse. Links eine Ringkernspule vor dem Verguss, rechts umhüllt mit Epoxidharz (Bild: Siemens AG)	8
1.5	Folge- und Parallelreaktionen bei der Aushärtung eines Epoxidharzes nach Holst [85]	10
1.6	Wölbung einer einseitig abgedeckten Leiterplatte, hervorgerufen durch chemischen Reaktionsschwund und unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten (Bild: Siemens AG)	11
1.7	Grenzfälle von Randbedingungen vor der Aushärtung eines Reaktionsharzes	12
1.8	Volumenänderungen bei der Aushärtung eines Reaktionsharzes nach Ehrenstein [56]	14
1.9	Glasübergangstemperatur nach DiBenedetto	16
1.10	TTT-Diagramm nach Gillham [70]	16
1.11	Chemische, thermische und mechanische Umwandlungen bei der Aushärtung eines Reaktionsharzes	20
2.1	Referenz- und Momentankonfiguration für einen deformierbaren Körper . .	24
3.1	Vorzeichenregel für thermodynamische Systeme (hier Reaktionsharz) . . .	36
3.2	Modellvorstellung des adiabatischen Gesamtsystems mit nichtadiabatischem Teilsystem Reaktionsharz und Umgebung	38
3.3	Reversibler Prozess als Trajektorie im Gleichgewichtsunterraum des Nichtgleichgewichtsprozesses zwischen 2 thermodynamischen Zuständen A und B	40
3.4	Exotherme Reaktion und Entropie nach Kratky und Ribitsch [112]	42
3.5	Prinzipieller Verlauf der inneren Energie U eines warmhärtenden Epoxidharzes nach Tomashevsky [166]	47
3.6	Polymerisation von Ethylen	48
4.1	Latenzzeit und Härtingszeit	67
4.2	Berechneter Verlauf der thermischen Aktivierungsenergie für die mechanische Latenzzeit τ_{Lm}	68

4.3	Adiabatischer Verlauf der Härtung mit der Anfangstemperatur 100°C . . .	70
4.4	Verlauf der Härtung mit der Anfangstemperatur 100°C am Bauteil	70
4.5	Temperatur am Maximum als Funktion der Heizrate aus dynamischen DSC-Messungen	72
4.6	Aktivierungsenergie und Affinität aus dynamischen DSC Messungen . . .	73
4.7	Federmodell mit chemischem Volumenschwund und Steifigkeitsanstieg a) $\sigma = 0$, b) $\epsilon = 0$	74
5.1	Messung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen -50°C und 200°C	83
5.2	Isotherme DSC Messung des Epoxid/Anhydridsystems Huntsman CW229 bei 120°C	83
5.3	Messanordnung DMA im Zugmodus	84
5.4	Messung des komplexen Zugmoduls zwischen -50°C und 220°C	85
5.5	Zeitlicher Verlauf von Spannung und Dehnung	86
5.6	Messanordnung Schwundkraft	86
5.7	Isotherme Messung der Schwundkraft bei 85°C	87
5.8	Spezifische Wärmekapazität vor und nach der Aushärtungsreaktion	89
5.9	Messung und Berechnung des chemischen Reaktionsumsatzes	90
5.10	Messung und Berechnung des mechanischen Reaktionsumsatzes	91
5.11	Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 100°C	91
5.13	Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 120°C	92
5.12	Berechneter Verlauf des chemischen und mechanischen Reaktionsumsatzes bei 110°C	92
5.14	Gelierziten als Funktion der Temperatur	93
5.15	Aus gemessenen Parametern berechnetes Verhältnis von Gelierzeit zur gesamten Reaktionszeit	93
6.1	Zylinderkoordinaten	97
6.2	Geometrie der scheibenförmigen Messstruktur mit chemischer Aushärtungsreaktion	97
6.3	Zugstab aus Gießharzform	102
6.4	Zugstab aus Gießharzform an beiden Seiten fixiert nach Härtungsreaktion	102
6.5	Isotherme Berechnung der Schwundspannung bei 100°C (hier 2. Hauptspannung)	103
6.6	Berechneter Verlauf der Schwundkraft bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen	103
6.7	Messwerte der Schwundkraft aus DMA bei unterschiedlichen Härtungstemperaturen	104
6.8	Verbund von Reaktionsharz und Trägerplatte vor der Aushärtung (FE-Modell)	105
6.9	Betrag des Verschiebungsvektors nach Härtung bei 100°C	105

6.10	1. Hauptdehnung nach Härtung bei 100 ⁰ C	106
6.11	1. Hauptspannung nach Härtung bei 100 ⁰ C	106
6.12	Betrag des Verschiebungsvektors nach Härtung bei 120 ⁰ C	107
6.13	1. Hauptdehnung nach Härtung bei 120 ⁰ C	107
6.14	1. Hauptspannung im Verbund nach Härtung bei 120 ⁰ C	108
6.15	Verbund von Reaktionsharz und Trägerplatte nach der Aushärtung bei 100 ⁰ C und Abkühlen auf Raumtemperatur	108
7.1	Schema zur numerischen Berechnung nach Rabearison et al. [73]	113

Tabellenverzeichnis

4.1	Physikalische Bedeutung der Reihenglieder	60
5.1	Reaktionsharzmischung zur Bestimmung der Entropie mit und ohne chemischer Aushärtung	88
5.2	Tabelle der Modellparameter	90
5.3	Tabelle der Fehlerbetrachtung	94

Literaturverzeichnis

- [1] DIN 16945. Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen. Technical report, Normenausschuß Kunststoffe, 1989.
- [2] DIN 51007. Thermische Analyse (TA), Differenzthermoanalyse (DTA). Technical report, Deutsches Institut für Normung, 2001.
- [3] ABAQUS. *User Subroutines*. Version 6.5, 2004.
- [4] D.B. Adolf. Bulk relaxations. *Macromolecules*, 28:5978–5980, 1995.
- [5] D.B. Adolf. Calculation of stresses in crosslinking polymers. *J. Comp. Mat.*, 30(1):13–34, 1996.
- [6] D.B. Adolf. Stress during thermoset cure. *J. Mat. Res.*, 13(3):530–550, 1998.
- [7] D.B. Adolf and R.S. Chambers. Verification of the capability for quantitative stress prediction during epoxy cure. *Polymer*, 38(21):5481–5490, 1997.
- [8] D.B. Adolf and R.S. Chambers. A thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic approach for modelling thermosets during cure. *J. Rheol.*, 51(1):23–50, 2007.
- [9] D.B. Adolf and J.E. Martin. Constitutive equation for cure-induced stresses in a viscoelastic material. *Macromolecules*, 23:5014–5019, 1990.
- [10] D.B. Adolf and J.E. Martin. Time-cure-superposition during crosslinking. *Macromolecules*, 23:3700–3704, 1990.
- [11] H.D. Alber. *Materials with Memory Initial-Boundary Value Problems for Constitutive Equations with Internal Variables*. Springer, Berlin, 1998.
- [12] H. Altenbach. Möglichkeiten der Modellierung des mechanischen Werkstoffverhaltens. *Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Magdeburg*, 34(7):6–13, 1990.
- [13] H. Altenbach. *Werkstoffmechanik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993.
- [14] H. Altenbach. *Kontinuumsmechanik - Eine elementare Einführung in die materialunabhängigen und materialabhängigen Gleichungen*. Springer, Heidelberg, 2012.
- [15] H. Altenbach, J. Altenbach, and C. Münch. Analyse des thermomechanischen Verhaltens von Festkörpern. *Arch. Appl. Mech.*, 61:245–258, 1991.

- [16] H. Altenbach, V. Kushnevsky, G.I. Lvov, and V.G. Sukiasov. Herstellungsbedingte Spannungen und Verzerrungen in dünnwandigen Bauteilen aus faserverstärkten Kompositwerkstoffen. In Grellman W.; Kreßler J., editor, *Polymerwerkstoffe*, 2000.
- [17] D. Anders and K. Weinberg. Thermophoresis in binary blends. *Mech. Materials*, 47:33–50, 2012.
- [18] K.F. Arndt, A. Licea-Clavierie, and K.G. Häusler. Thermal conductivity. *Plaste u. Kautschuk*, 37(45), 1990.
- [19] K.F. Arndt, A. Licea-Clavierie, and K.G. Häusler. Thermal conductivity studies on the curing process of diol-modified epoxy systems. *Polymer*, 35(24):5369–5371, 1994.
- [20] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford UK, 1994.
- [21] G. Backhaus. *Deformationsgesetze*. Akademie Verlag, Berlin, 1983.
- [22] H. Balke. *Einführung in die technische Mechanik*, volume 3. Springer, 2010.
- [23] H. Baur. *Einführung in die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1984.
- [24] E. Becker and W. Bürger. *Kontinuumsmechanik*. Teubner, 1976.
- [25] W. Becker and D. Gross. *Mechanik elastischer Körper und Strukturen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [26] A.K. Belyaev and A. Muzaev. Thermodynamic derivation of dynamic and state equations for polarized and thermoelastic materials. In D.A. Indeitsev, editor, *Advanced Problems in Mechanics - Proceedings of XXXV Summer School-Conference*, pages 21–27. Russian Academy of Science, St. Petersburg, 2007.
- [27] H. Benker. *Mathematik mit Mathcad*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [28] A. Bertram. *Axiomatische Einführung in die Kontinuumsmechanik*. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1989.
- [29] J. Betten. *Kontinuumsmechanik: Elastisches und inelastisches Verhalten isotroper und anisotroper Stoffe*. Springer, Berlin, 2001.
- [30] T. Blumenstock. *Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2003.
- [31] T.A. Bogetti and J.W. Gillespie. Process induced stress and deformation in thick-section thermoset composite laminates. *J. Comp. Mat.*, 26(5):626–660, 1992.

- [32] T.A. Bogetti, J.W. Gillespie, and R.L. McCullough. Influence of processing on the development of residual stresses in thick section thermoset composites. *Int. J. Mat. Product Technology*, 9(1/2/3):170–182, 1994.
- [33] B.A. Boley and J.H. Weiner. *Theory of Thermal Stresses*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.
- [34] M. Born. Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik. *Physik. Z.*, 22:218–286, 1921.
- [35] C. Carathéodory. Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. *Math. Ann.*, 67:355–386, 1909.
- [36] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, Oxford, 2nd edition, 1959.
- [37] J.L. Chaboche and G. Rousselier. On the plastic and viscoplastic constitutive equations - Part 1: Rules developed with internal variable concept. *Trans. ASME J. Pressure Vessel Technol.*, 105:153–158, 1983.
- [38] P. Chadwick. *Continuum Mechanics: Concise Theory and Problems*. Dover Publications, Mineola, N.Y.0, 1976.
- [39] R. Clausius. Über eine veränderte Form des 2. Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, XCIII(12):481–506, 1854.
- [40] B.D. Coleman and M.E. Gurtin. Thermodynamics with internal state variables. *J. Chem. Phys.*, 47(2):597–613, 1967.
- [41] W. Coleman and B.D. Noll. The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 13:167–178, 1963.
- [42] H. Czichos, editor. *HÜTTE Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaft*. Springer, Berlin, Heidelberg, 34th edition, 2012.
- [43] U.S. Darshil and P.J. Schubel. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting systems. *Polymer Testing*, 29:629–639, 2010.
- [44] A.B. DeCastro. *Continuum Thermomechanics*. Birkhäuser, Basel, Boston, Berlin, 2005.
- [45] T. Dedonder. Thermodynamics. *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 7(5):197–205, 1922.
- [46] G. Demmig. *Funktionen mehrerer Veränderlicher I*. Demmig Verlag, Darmstadt, 1972.
- [47] H. Denk. Gießharze in der Nachrichtentechnik. *Kunststofftechnik*, 12(5), 1973.

- [48] H. Denk and R. Habrich. Verarbeitungsverfahren von gießbaren Reaktionsharzmassen im Hinblick auf ihre Anwendung in der Elektrotechnik. *Kunststoffe*, 64(7), 1974.
- [49] A.T. DiBenedetto. Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding states. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 25:1949–1969, 1987.
- [50] S. Diebels. *Vorlesungsskript Kontinuumsmechanik*. Universität des Saarlandes, Lehrstuhl für Technische Mechanik, 2011.
- [51] C. Dong. *Dimension Variation Prediction and Control for Composites*. PhD thesis, Florida State Univ., 2003.
- [52] W. Dreyer and P. Strehlow. Quantenthermodynamik und ihre Bedeutung für thermische Präzisionsmessungen. Technical report, Mitteilungen für die Physikalisch Technische Bundesanstalt, 1993.
- [53] W. Dreyer and W. Weiss. Geschichten der Thermodynamik und obscure Anwendungen des zweiten Hauptsatzes. Technical Report 330, Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik, WIAS-Berlin, 1997.
- [54] C. Eck, H. Garcke, and P. Knabner. *Mathematische Modellierung*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [55] G.W. Ehrenstein and S. Pongratz. *Beständigkeit von Kunststoffen*. Hanser, München, 2007.
- [56] G.W. Ehrenstein, M. Wacker, and Trawiel P. Härtung von Reaktionsharzen Time-Temperature-Transition-Diagramm. Sonderdrucke, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.
- [57] N. Elsner. *Grundlagen der technischen Thermodynamik*. Vieweg, Braunschweig, 1973.
- [58] G. Engeln Müllges and F. Reutter. *Numerik-Algorithmen mit FORTRAN77 Programmen*. B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 7. edition, 1993.
- [59] L.J. Ernst, K.L.B. Jansen, and D.G. Yang. Modelling of cure induced warpage of plastic ic packages. *Proceedings of the 5th International Conference on Thermal and Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems*, 2004.
- [60] L.J. Ernst, K.L.B. Jansen, D.G. Yang, H.J.L. Bressers, G.Q. Zhang, and H.J.H. Janssen. Measuring and modelling the cure dependent rubbery moduli of epoxy moulding compound. *6th International Conference on Thermal and Mechanical Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems*, 2005.

- [61] L.J. Ernst, C. van't Hoff, D.G. Yang, and M.S. Kiasat. Mechanical modelling and characterization of the curing process of underfill materials. *J. Electronic Packaging*, 124:97–105, 2002.
- [62] N. Ersoy, K. Potter, M.R. Wisnom, and M.J. Clegg. Development of spring-in angle during cure of a thermosetting composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(12):1700–1706, 2005.
- [63] H. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3(2):107–115, 1935.
- [64] G. Falk and W. Ruppel. *Energie und Entropie*. Springer, Berlin, 1976.
- [65] W. Fischer. Mathematische Modellierung des Phänomens Reaktionsschwund bei Polymeren aus chemisch reaktiven Grundkomponenten. Technical report, AK Stoffgesetze, Braunschweig, 2006.
- [66] W. Fischer and H. Altenbach. Modelling of chemical shrinkage in thermosetting resins using continuum mechanics. In D.A. Indeitsev, editor, *Advanced Problems in Mechanics - Proceedings of XXXV Summer School-Conference*. Russian Academy of Science, St. Petersburg, 2007.
- [67] J. Fort, J. Casas-Vazques, and V. Mendez. Extended irreversible thermodynamics of chemically reacting systems. *J. Phys. Chemistry*, 103:860–867, 1999.
- [68] A. Fritsch. Anschauliche Einführung in die Grundlagen der Mechanik deformierbarer Körper. In *Werkstoffmodelle für Finite Elemente*, Essen, 2006. Haus der Technik.
- [69] J.W. Gibbs. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Trans. of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 2:382–404, 1873.
- [70] J.K. Gillham and J.B. Enns. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram modeling the cure behavior of thermosets. *Appl. Polym. Sci.*, 28:2567–2591, 1983.
- [71] P. Glansdorff and I. Prigogine. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, New York, 1978.
- [72] H. Grad. Principles of the kinetic theory of gases. In S. Flügge, editor, *Handbuch der Physik*, volume III/12. Springer, Heidelberg, 1965.
- [73] J.C. Grandidier, N. Rabearison, and Ch. Jochum. A FEM coupling model for properties prediction during the curing of an epoxy matrix. *Comp. Mat. Sc.*, 45:715–724, 2009.

- [74] J.C. Grandidier, N. Rabearison, and Ch. Jochum. A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependend identification of the Araldite LY556 epoxy. *J. Mat. Sc.*, 46:787–796, 2011.
- [75] R. Greve. *Kontinuumsmechanik*. Springer, Heidelberg, 2003.
- [76] U. Grigull and H. Sandner. *Wärmeleitung*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2nd edition, 1990.
- [77] J. Grindling. *Simulation zur Verarbeitung von reaktiven Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen im Druckgelieren und konventionellen Vergiessen*. PhD thesis, Universität Paderborn, 2006.
- [78] M.E. Gurtin. On the thermodynamics of elastic materials. *J. Math. Anal. Appl.*, 18:38–44, 1967.
- [79] H.T. Hahn and N.J. Pagano. Curing stresse in composite laminates. *J. Comp. Mat.*, 9:91–105, 1975.
- [80] M. Harsch. *Methoden und Ansätze zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen*. PhD thesis, Universität Kaiserslautern, 2008.
- [81] P. Haupt. *Continuum Mechanics and Theory of Materials*. Springer, Berlin, 2nd edition, 2002.
- [82] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [83] H.H. Hilton. Comments regarding viscoelastic properties of an epoxy resin during cure by D.J.O’Brien, P.T.Mather and S.R.White. *J. Comp. Mat.*, 37(1):89–94, 2003.
- [84] H.H. Hilton and S. Yi. Stochastic delamination simulations of nonlinear viscoelastic composites during cure. *J. Sandwich Struct. Mat.*, 1:111–127, 1999.
- [85] M. Holst. *Reaktionsschwindung von Epoxidharzsystemen*. PhD thesis, TU Darmstadt, 2001.
- [86] M. Hossain. *Modelling and Computation of Polymer Curing*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2010.
- [87] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. Towards modelling the curing process of thermosets. *Proc. Appl. Math. Mech.*, 8:10427–10428, 2008.
- [88] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part I: Elasticity. *Comput. Mech.*, 44:621–630, 2009.
- [89] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. A small-strain model to simulate the curing of thermosets. *Comput. Mech.*, 43(6):769–779, 2009.

- [90] M. Hossain, G. Possart, and P. Steinmann. A finite strain framework for the simulation of polymer curing. Part II: Viscoelasticity and shrinkage. *Comput. Mech.*, 46(3):363–375, 2010.
- [91] T.J.R. Hughes. *The Finite Element Method*. Dover Publications, Mineola, N.Y., 2000.
- [92] J.M. Huyghe and P.H.M. Bovendeerd. Swelling media: concepts and applications. In L. Benjamin and J.M. Huyghe, editors, *Chemo-Mechanical Coupling in Porous Media Geomechanics and Biomechanics*, number 462 in CISM Courses and Lectures. Springer, 2004.
- [93] K.J. Ivin. Some recent problems in the thermodynamics and reversibility of addition polymerization. *Pure and Applied Chemistry*, 1:271–285, 1962.
- [94] K. Jellinek. Theoretische Grundlagen der Epoxidharz-Technologie. Technical report, VDI Berichte, 1962.
- [95] K. Jellinek. Schwindungsspannungen in Gießharzformstoffen und Schwindungsdrücke auf eingebettete Fremdwerkstoffe. *Kunststoffe*, 56(7):458–463, 1966.
- [96] M.G. Johlitz. *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Maßstabeffekten in Klebungen*. PhD thesis, Universität des Saarlandes, 2008.
- [97] A.A. Johnston. *An integrated model of the development of process induced deformation in autoclave processing of composite structures*. PhD thesis, University of British Columbia, 1997.
- [98] D. Jou, J. Casas-Vazques, and G. Lebon. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer, Berlin, 1993.
- [99] G. Jugla, C. Jochum, and J.C. Grandidier. Chemical-thermal and mechanical coupling mode for the cure of a thermosetting matrix: application to fem simulation. *Key Engng Mat.*, 334-335:225–228, 2007.
- [100] G. Jugla, C. Jochum, and J.C. Grandidier. Modélisation chimico-thermo-mécanique de la cuisson d’une résine thermodurissable. In *16. Congrès Français de Mécanique*, 2007.
- [101] L. Juhasz. *Herleitung eines konstitutiven Modells für Formgedächtnislegierungen*. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 2004.
- [102] M.R. Kamal and S. Sourour. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.*, 13:59–64, 1973.
- [103] P.I. Karkanas and I.K. Partridge. Modelling the cure of commercial epoxy resin for applications in resin transfer moulding. *Polymer International*, 41:181–191, 1996.

- [104] J. Keller. *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. deGruyter, Berlin, New York, 1977.
- [105] J. Keller. *Technische Thermodynamik in Beispielen*. deGruyter, Berlin, New York, 1979.
- [106] M. Kiasat. *Curing Shrinkage and Residual Stresses in Viscoelastic Thermosetting Resins and Composites*. PhD thesis, TU Delft, 2000.
- [107] J. Kim, T.J. Moon, and J.R. Howell. Cure kinetic model, heat of reaction, and glass transition temperature of AS4/3501-6 graphite-epoxy prepregs. *J. Comp. Mat.*, 36(21):2479–2497, 2002.
- [108] Y.K. Kim and S.R. White. Stress Relaxation behaviour of 3501-6 epoxy resin during cure. *Poly. Eng. Sci.*, 36(23):2852–2862, 1996.
- [109] Y.K. Kim and S.R. White. Process-induced residual stress analysis of AS4/3501-6 composite material. *Mech. Comp. Mat. Struct.*, 5:153–186, 1998.
- [110] H.E. Kissinger. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, 29:1702–1706, 1957.
- [111] S. Kolmeder and A. Lion. On the thermomechanical-chemically coupled behavior of acrylic bone cements: Experimental characterization of material behavior and modelling approach. *Techn. Mech.*, 30(1-3):195–202, 2010.
- [112] C. Kratky and V. Ribitsch. Vorlesungsskript Physikalische Chemie. Universität Graz.
- [113] A. Krawietz. *Materialtheorie: Mathematische Beschreibung des phänomenologischen thermomechanischen Verhaltens*. Springer, Berlin, 1986.
- [114] R. Kreißig and U. Benedix. *Höhere Technische Mechanik*. Springer, Wien, New York, 2002.
- [115] J. Lange, N. Altmann, C.T. Kelly, and P.J. Halley. Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. *Polymer*, 41:5949–5955, 2000.
- [116] J. Lange, S. Toll, and J.A. Manson. Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass transition temperature. *Polymer*, 36(9):3135–3141, 1995.
- [117] C. Larive. *Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques*. PhD thesis, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1997.
- [118] C. Liebl, M. Johlitz, B. Yagimli, and A. Lion. Three-dimensional chemothermomechanically coupled simulation of curing adhesives including viscoplasticity and chemical shrinkage. *Comput. Mech.*, 49:603–615, 2012.

- [119] A. Lion and B. Yagimli. Differential scanning calorimetry - continuum mechanical considerations with focus to the polymeisation of adhesives. *ZAMM*, 88(5):388–402, 2008.
- [120] A. Lion and B. Yagimli. Modelling and simulation of curing processe of epoxy resin. *PAMM*, 9:325–326, 2010.
- [121] K. Loeffel and L. Anand. A chemo-thermo-mechanical coupled theory for elastic-viscoplastic deformation, diffusion, and volumetric swelling due to a chemical reaction. *Int. J. Plast.*, 27:1409–1431, 2011.
- [122] W. Ludek. *Handbuch der Kleb-, Gieß- und Laminiertechnik*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979.
- [123] R. Mahnken, O. Hahn, and J. Jendry. Simulation der Fügeteilverformung während der Warmaushärtung von Klebstoffen: Modellierung und experimentelle Untersuchungen an einem Schiebedachdeckel. In *22nd CADFEM-users meeting*, 2004.
- [124] H. Margenau and G.M. Murphy. *Die Mathematik für Physik und Chemie*. Harri Deutsch, Frankfurt (Main), 1999.
- [125] S. Matsuoka. On the curing reaction of epoxy resins. Technical report, ATT Bell Laboratories, 1987.
- [126] G.A. Maugin. Internal variables and dissipative structures. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 15:173–192, 1990.
- [127] G.A. Maugin and A. Morro. Viscoelastic materials with internal variables and dissipation functions. *Acta Physica Hungarica*, 66(1-4):69–78, 1989.
- [128] G.A. Maugin and W. Muschik. Thermodynamics with internal variables. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 19:217–249, 1994.
- [129] Y. Mei, A.F. Yee, A. Wineman, and C. Xiao. Stress evolution during thermoset cure. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 515, 1998.
- [130] P. Meinhold and E. Wagner. *Partielle Differentialgleichungen*, volume 8 of *Mathematik für Ingenieure, Naturwissenschaftler, Ökonomen und sonstige anwendungsorientierte Berufe*. Teubner Verlagsgesellschaft, 6th edition, 1990.
- [131] S. Meliani and G. Panasenko. Study of a thermo-chemical model of formation of a composite material. *Comptes Rendus Mathematique*, 339(8):597–602, 2004.
- [132] G. Menges. *Werkstoffkunde der Kunststoffe*. Hanser, München, 1980.
- [133] B.V. Milosheva, K.M.B. Jansen, J.H.J. Janssen, H.J.L. Bressers, and L.J. Ernst. Viscoelastic characterization of fast curing moulding compounds. *IEEE Conference EuroSIM*, 2005.

- [134] I. Müller. *Thermodynamics*. Pitman, London, 1985.
- [135] I. Müller. *Grundzüge der Thermodynamik*. Springer, Berlin, 2001.
- [136] I. Müller. Entropy and energy - a universal competition. *Entropie*, 10:462–476, 2008.
- [137] I. Müller. Max Plank, Ein Leben für die Thermodynamik. *Physik Journal*, 7(3):39–45, 2008.
- [138] I. Müller. Miscellanea about entropy, energy and available free energy. *Symmetry*, 2:916–934, 2010.
- [139] I. Müller and T. Ruggeri. *Extended Thermodynamics*, volume 37 of *Tracts in Natural Philosophy*. Springer, Berlin, 1993.
- [140] W.H. Müller and F. Faber. *Technische Mechanik für Ingenieure*. Hanser, München, 4th edition, 2011.
- [141] I. Mondragon, J.A. Ramos, N. Pagani, C.C. Riccardi, J. Borrajo, and S.N. Goyanes. Cure kinetics and shrinkage model for epoxy-amine systems. *Polymer*, 46:3323–3328, 2005.
- [142] W. Nowacki. *Thermoelasticity*. Pergamon, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1986.
- [143] K. Näser, D. Lempe, and O. Regen. *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. Wiley-VCH, Weinheim, 19th edition, 1990.
- [144] W.A. Palmov. Rheologische Modelle für Materialien bei endlichen Deformationen. *Techn. Mech.*, 5(4):20–31, 1984.
- [145] H. Parkus. *Thermoelasticity*. Springer, Wien, New York, 1968.
- [146] M. Planck. *Theorie der Wärmestrahlung*. J.A. Barth, Leipzig, 1966.
- [147] R. Pölling. *Eine praxisnahe, schädigungsorientierte Materialbeschreibung von Stahlbeton für Strukturanalysen*. PhD thesis, Ruhr Universität Bochum, 2000.
- [148] A. Poursatip, N. Zobeiry, and R. Vaziri. Computationally efficient pseudo-viscoelastic models for evaluation of residual stress in thermoset polymer composites during cure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(2):247–256, 2010.
- [149] I. Prigogine and R. Defay. *Chemical Thermodynamics (Treatise on Thermodynamics)*. Longmans, Harlow, 1954.
- [150] D. Ragone. *Thermodynamics of Materials*. John Wiley, New York, 1995.

- [151] J. Retka and P. Höfer. *Numerische Simulation aushärtender Klebstoffe*. Number 1/07 in Beiträge zur Materialtheorie. Herg. A. Lion (Institut für Mechanik, Universität der Bundeswehr), 2007.
- [152] E. Ruiz and F. Trochu. Thermomechanical properties during cure of glass-polyester rtm composites. *J. Comp. Mat.*, 39(10):881–916, 2005.
- [153] S.M. Sabzevan. Cure kinetics and process modelling of a carbon-fiber thermoplastic toughened epoxy resin prepreg. Master’s thesis, Wichita State University, 2010.
- [154] S. Sajjadi, S.A.M. Kesharvarz, and M. Nekoomanesh. Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker. *Polymer*, 18:4141–4148, 1996.
- [155] H.W. Schürmann and E. Schwarzer. *Einführung in die Chemische Thermodynamik*. Universitätsverlag Rasch, Osnabrück, 2002.
- [156] R. Seifi and M. Hojjati. Heat of reaction, cure kinetics, and viscosity of araldite LY-556 resin. *J. Comp. Mat.*, 11(39):1027–1039, 2005.
- [157] D. Shah and P.J. Schubel. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins. *Polymer Testing*, 29:629–639, 2010.
- [158] L. Simon and J.K. Gillham. Thermosetting cure diagrams: Calculation and application. *J. Appl. Polym. Sci.*, 53:709–727, 1994.
- [159] S.L. Simon, G.B. McKenna, and O. Sindt. Modeling the evolution of the dynamic mechanical properties of a commercial epoxy during cure after gelation. *J. Appl. Polymer Sc.*, 76:495–508, 2000.
- [160] A.J.M. Spencer. *Continuum Mechanics*. Dover Publications, Mineola, N.Y., 1980.
- [161] B. Steinmann. Investigation on the curing of epoxy resins with hexahydrphthalic anhydride. *J. Appl. Polym. Sci.*, 37:1753–1776, 1989.
- [162] V. Sukiasov, H. Altenbach, and V. Kushnevski. Analyse technologisch bedingter Spannungen und Verzerrungen in dünnwandigen Bauteilen aus verstärkten Kunststoffen. *Forschung im Ingenieurwesen*, 65:207–216, 2000.
- [163] V. Sukiasov, A. Wahren, and V. Kushnevski. Mathematische Modellierung des Aushärteprozesses von dünnwandigen Konstruktionselementen aus Verbundwerkstoffen. *Forschung im Ingenieurwesen*, 64:129–135, 1998.
- [164] K. Suzuki and Y. Miyano. Change of viscoelastic properties of epoxy resin in the curing process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 21:3367–3379, 1977.
- [165] H. Tautz. *Wärmeleitung und Temperatursausgleich, die mathematische Behandlung instationärer Wärmeleitungsprbleme mit Hilfe der Laplace-Transformation*. VCH Verlag, Weinheim, 1971.

- [166] V.T. Tomashevskii, V.N. Shalygin, and V.S. Yakovlev. Simulation of conditions leading to processing defects in structure of wound composite polymer materials. *Mech. Comp. Mat.*, 16(5):612–617, 1980.
- [167] V.T. Tomashevskii and V.S. Yakovlev. Technological problems of the mechanics of composite materials. *Soviet Appl. Mech.*, 20(11):987–1002, 1984.
- [168] R. Trostel. *Materialmodelle in der Ingenieurmechanik*, volume III of *Mathematische Grundlagen der Technischen Mechanik*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 1999.
- [169] C. Truesdell. *Rational Thermodynamics*. Springer, Berlin, 1984.
- [170] C. Truesdell and W. Noll. The nonlinear field theories of mechanics. In S. Flügge, editor, *Handbuch der Physik*, volume III/3. Springer, Heidelberg, 1965.
- [171] A.E. Tzavaras. Materials with internal variables and relaxation to conservation laws. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 146:129–155, 1999.
- [172] F.-J. Ulm and O. Coussy. *Mechanics and Durability of Solids*, volume 1. Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, 2003.
- [173] F.J. Ulm and O. Coussy. Modeling of thermomechanical couplings of concrete at early ages. *J. Eng. Mech.*, 121(7):785–794, 1995.
- [174] F.J. Ulm and O. Coussy. Creep and plasticity due to chemo-mechanical couplings. *Arch. Appl. Mech.*, 66:523–535, 1996.
- [175] F.J. Ulm and O. Coussy. Strength growth as chemo-plastic hardening in early age concrete. *J. Eng. Mech.*, 122(12):1123–1132, 1996.
- [176] F.J. Ulm and O. Coussy. Couplings in early-age concrete: From material modelling to structural design. *Int. J. Solid Struct.*, 35(31-32):4295–4311, 1998.
- [177] F.J. Ulm, O. Coussy, L. Kefei, and C. Larive. Thermo-chemo-mechanics of ASR expansion in concrete structures. *J. Eng. Mech.*, 5:233–242, 2000.
- [178] M. Vöhringer and E. Haberstroh. Methode zur Bestimmung der Materialparameter. *Kautschuk Gummi Kunststoffe online*, (6), 2007.
- [179] M. Šilhavý. *The Mechanics and Thermodynamics of Continuous Media*. Theoretical and Mathematical Physics. Springer, Berlin, 1997.
- [180] G. Wedler. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. VCH Verlag, Weinheim, 3rd edition, 1987.
- [181] K. Weinberg and D. Anders. Modelling of multicomponent reactive systems. *Tech. Mech.*, 32(2-5):105–112, 2012.
- [182] Y. Weitsman. Residual thermal stresses due to cool-down of epoxy resin composites. *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, 46:563–567, 1979.

- [183] Y. Weitsman. Optimal cool-down in linear viscoelasticity. *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, 47(1):35–39, 1982.
- [184] E. Werner. *Vorlegungsskript: Werkstoffkunde 1*. TU München.
- [185] S.R. White and H. Hahn. Process modelling of composite materials: Residual stress development during cure. *J. Comp. Mat.*, 26(16):2402–2422, 1992.
- [186] S.R. White and A.B. Hartman. Effect of cure state on stress relaxation in 3501-6 epoxy resin. *Trans. ASME J. Eng. Mat. Techn.*, 119:262–265, 1997.
- [187] S.R. White, D. O’Brien, and P. Mather. Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure. *J. Comp. Mat.*, 35(10):883–904, 2001.
- [188] E. Wiberg. *Die chemische Affinität: Eine erste Einführung in die Lehre von der Triebkraft chemischer Reaktionen*. De Gruyter, Berlin, 1972.
- [189] S. Wijskamp, R. Akkerman, and E.A.D. Lamers. Residual stress in non-symmetrical carbo/epoxy laminates. In *ICCM 14, International conference on composites: Bridging the Gap Between Academia and Industry*, 2003.
- [190] K. Wilmanski. *Continuum Thermodynamics*, volume 77 of *Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences*. World Scientific Publishing Co., 2008.
- [191] M. Wolff and L. Böhm, M. and Taleb. Thermodynamic consistency of two-mechanism models in the non-isothermal case. *Techn. Mech.*, 31(1):58–80, 2011.
- [192] M. Wolff, M. Böhm, S. Bökenheide, and N. Kröger. Two-mechanism approach in thermo-viscoelasticity with internal variables. *Techn. Mech.*, 32(2-5):608–621, 2012.
- [193] P. Wriggers. *Non-linear Finite Element Method*. Springer, 2008.
- [194] D. Yang, K. Jansen, K.M.B. Wang, L.J. Ernst, and G.Q. Zhang. Micromechanical modelling of stress evolution induced during cure in a particle filled electronic packaging polymer. *IEEE Trans. Comp. Packag. Techn.*, 27(4):676–683, 2004.
- [195] M. Zarelli, A. Skordos, and I.K. Partige. Investigation of cure induced shrinkage in unreinforced epoxy resin. *Plastic, Rubber and Composites*, 31(9):377–383, 2002.
- [196] O. Zienkiewicz and R.L. Taylor. *The Finite Element Method*. McGraw-Hill, London, 1989.
- [197] J. Zierer. Probleme der Gießharztechnologie. *Kunststoffe*, 53(8):536–540, 1963.
- [198] N. Zobeiry. *Viscoelastic Constitutive Models for Evaluation of Residual Stresses in Thermoset Composites during Cure*. PhD thesis, University of British Columbia, 2006.

- [199] N. Zobeiry, A. Rasekh, R. Vaziri, and A. Poursartip. Efficient modelling techniques for predicting processing residual stress and deformation in composite parts. *J. Comp. Mat.*, 2004.
- [200] N. Zobeiry, R. Vaziri, and A. Poursartip. Differential implementation of the viscoelastic response of a curing thermoset matrix for composites processing. *J. Eng. Mat. Tech.*, 128(1):90–95, 2005.