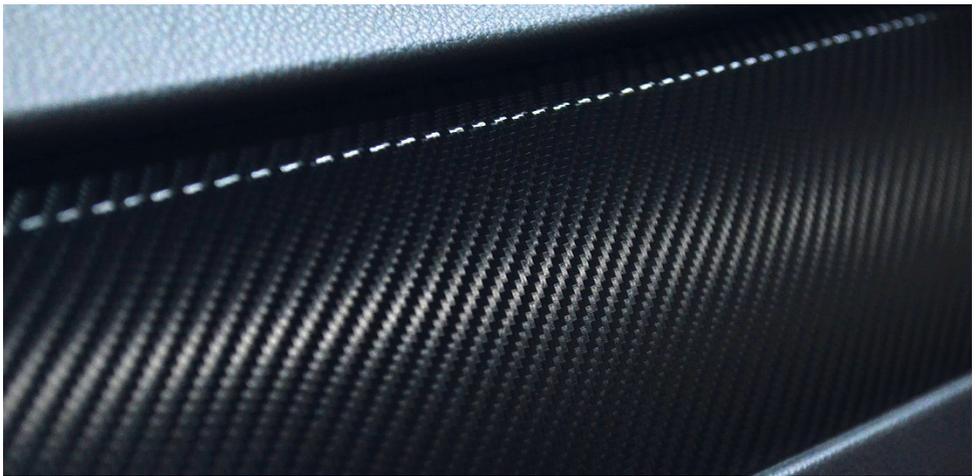


Qingfeng Ai

Variotherme Verarbeitung von Epoxidharz zur Zyklusverkürzung im RTM Prozess



Qingfeng Ai

**Variotherme Verarbeitung von Epoxidharz
zur Zyklusverkürzung im RTM Prozess**

Die *Schriftenreihe Kunststoff-Forschung* wird herausgegeben von:
Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl

Qingfeng Ai

**Variotherme Verarbeitung von Epoxidharz
zur Zyklusverkürzung im RTM Prozess**

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Universitätsverlag der TU Berlin, 2018

<http://verlag.tu-berlin.de>

Fasanenstr. 88, 10623 Berlin

Tel.: +49 (0)30 314 76131 / Fax: -76133

E-Mail: publikationen@ub.tu-berlin.de

Zugl.: Berlin, Techn. Univ., Diss., 2017

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Uwe Gleiter

Die Arbeit wurde am 20. Oktober 2017 an der Fakultät III unter Vorsitz von Prof. Dr.-Ing. Claudia Fleck erfolgreich verteidigt.

Diese Veröffentlichung – ausgenommen Zitate – ist unter der CC-Lizenz CC BY lizenziert.

Lizenzvertrag: Creative Commons Namensnennung 4.0

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Umschlagfoto: Qingfeng Ai

CreaPark | <https://pixabay.com/de/kohlenstoff-folie-automobil-auto-2797211/> | CCO

<https://creativecommons.org/choose/zero/>

Druck: docupoint GmbH

Satz/Layout: Qingfeng Ai

ISBN 978-3-7983-2982-9 (print)

ISBN 978-3-7983-2983-6 (online)

ISSN 0174-4003 (print)

ISSN 2197-814X (online)

Zugleich online veröffentlicht auf dem institutionellen Repository der Technischen Universität Berlin:

DOI 10.14279/depositonce-6664

<http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-6664>

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Polymer-Institut Kunststofftechnik an der Hochschule Heilbronn. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Dietmar Auhl (Technische Universität Berlin), Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner (Technische Universität Berlin) sowie Prof. Dr.-Ing. Uwe Gleiter (Hochschule Heilbronn) für die wertvolle Betreuung der vorliegenden Arbeit und die hervorragende Zusammenarbeit. Sie haben mir die Möglichkeit gegeben als externe Doktorandin an der Technischen Universität Berlin zu promovieren und unter deren wissenschaftlicher Verantwortung einen Beitrag zu einem aktuellen Forschungsthema zu leisten. Ihre Hilfsbereitschaft und konstruktiven Hinweise haben entscheidend zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen. Ebenso bedanke ich mich sehr bei Prof. Dr.-Ing. August Burr (Hochschule Heilbronn) für die Initiierung und Organisation der Promotion. Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Claudia Fleck für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen geschätzten Arbeitskollegen des Polymer-Instituts bedanken, besonders Dr.-Ing. Christoph A. Bleesen, der mir mit seinem reichhaltigen Erfahrungsschatz stets hilfreich zur Seite stand. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dr. Waldemar Knauer der Firma Netzsch Gerätebau GmbH in Selb für die Unterstützung der thermodynamischen Experimente und die sehr interessanten Diskussionen zum Thema Reaktionskinetik. Auch für die unkomplizierte und angenehme Kooperation mit den Partnern aus Industrie und Forschung gilt meine Dankbarkeit, da diese zum Gelingen dieser Arbeit ebenso einen Beitrag geleistet haben.

Mein ganz herzlicher Dank gilt schließlich meinen Eltern Sitong Ai und Jinfeng Zhou, die mich mit maßgeblichem und stabilem Rückhalt bei meiner persönlichen und fachlichen Entwicklung die ganze Zeit unterstützen.

Brackenheim, im August 2017

Qingfeng Ai

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein dynamischer, variothermer RTM-Prozess zur gezielten Beeinflussung und Steuerung der Vernetzungsreaktion eines Epoxidharzsystems unter praxisnahen Bedingungen entwickelt, mit dem Ziel, den Produktionszyklus stark zu verkürzen und gleichzeitig hochwertige Formteile mit geforderten Eigenschaften herzustellen.

Als Grundlage für den praktischen Verarbeitungsprozess erfolgte zuerst die systematische Charakterisierung der Vernetzungsreaktion des verwendeten Materialsystems. Hierzu wurde anhand von DSC-Messungen ein reaktionskinetisches Modell, das sowohl eine chemisch- als auch diffusionskontrollierte Reaktion einschließt, zur Beschreibung des Aushärtvorgangs erstellt. Mit diesem Modell können die Umsätze und Glasübergangstemperaturen für beliebige Härtungstemperaturen und -zeiten beschrieben und vorhergesagt werden. Ausgehend von diesen materialspezifischen Kenntnissen können für die praktische Verarbeitung, je nach Anwendungsfall und Anforderungen, geeignete Prozessparameter vorgegeben werden.

Zur Validierung der Übertragbarkeit des aufgestellten Reaktionsmodells auf die Praxis wurden im Labormaßstab einfache Epoxidharz-Formteile mit einem variotherm temperierbaren Werkzeug hergestellt. Die analysierten Aushärtzustände der hergestellten Formteile stimmten mit den jeweiligen Vorhersagen gut überein und bestätigten das Modell. Mit variothermer Herstellung bei deutlich höheren Härtungstemperaturen konnte die Aushärtzeit für den gleichen Vernetzungszustand wie bei einem isothermen Referenzprozess um bis zu 90 % reduziert werden. Allerdings besteht eine Abhängigkeit zwischen Formteilquerschnitt, Vernetzungsgrad und den resultierenden Formteileigenschaften.

Weiterhin wurde die Anwendbarkeit des Verfahrens für die industrielle Herstellung von kohlefaserverstärkten Epoxidharz-Formteilen (CFK) mit einem variotherm ausgelegten RTM-Werkzeug geprüft. Eine wesentliche Herausforderung bestand dabei in der Auslegung und Realisierung der dynamischen und homogenen Temperierung des Werkzeugs mit einer relativ großen Freiformoberfläche. Für die Implementierung einer konturnahen und konturfolgenden fluidischen Temperierung wurde in dieser Arbeit konventionelle Fräsbearbeitung mit einem thermischen Spritzverfahren kombiniert, wodurch ein stabiler und betriebsfester Formeinsatz erzeugt werden konnte.

Auch mit einseitiger variothermer Temperierung konnte in den durchgeführten Versuchen eine Verkürzung der Aushärtezeit um bis zu 50 % im Vergleich zum bisher angewandten Prozess erzielt werden.

Abstract

In the present thesis a dynamic and variothermal RTM process has been established that, under application-oriented conditions, accomplishes the manipulation and regulation of the crosslinking reaction in an epoxy resin system. This development is motivated by the need to shorten production cycles in industry whilst ensuring at the same time the quality and conformity of the manufactured moulded parts.

In order to analyse the practical moulding process a systematic characterisation of the crosslinking reaction of the underlying material system is carried out in the first instance. For this purpose, based on a set of DSC measurements, a reaction kinetic model for the description of the curing process is derived that incorporates both, chemical and diffusion controlled parts of the reaction. By means of this model, conversion rates and glass transition temperatures can be described and predicted for arbitrary curing temperatures and times which in a further step allow, according to application and requirements, the appropriate tuning of process parameters in a practical manufacturing operation.

For validation purposes and in order to constrain the practical relevance of the derived reaction model, simple epoxy resin parts have been manufactured at a laboratory scale by a variothermal mould. The analysed curing states of the resulting parts perfectly fit into the model, thus providing verification. Via variothermal moulding at distinctly high curing temperatures the curing time to reach a defined degree of crosslinking could be significantly reduced, up to 90 %, in comparison to an isothermal reference process. However correlations among the cross-section of the mould, the degree of crosslinking, and the resulting part properties should be taken into account.

Furthermore the applicability of this procedure for industrial production of carbon fiber reinforced epoxy resin moldings (CFRP) was tested by using a variothermal RTM tool. An essential challenge was posed by the reasonable adjustment and realization of a dynamic and homogenous temperature control of the tool with a relatively large freeform surface. In order to implement a close-to-contour and contour-following fluidic temperature control, the present investigation combines conventional milling operations with thermal spraying process, thus leading to a stable and operationally reliable mould insert. Even by use of one-sided variothermal heating the conducted experiments reveal a shortening of curing time up to 50 % in comparison to the conventional process.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen	XI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1 Chemische Vernetzungsreaktion von Epoxidharz	5
2.1.1 Übergangszustände während der Netzwerkbildung	8
2.1.2 Mathematisches Materialmodell zur Beschreibung der Reaktionskinetik	11
2.2 Dynamische Werkzeugtemperierung	16
3 Materialcharakterisierung	19
3.1 Kalorimetrische Messungen zur Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens	20
3.2 Beschreibung der Aushärtung mit reaktionskinetischen Modellen	29
3.3 Modellanwendung auf die RTM-Verarbeitung	41
4 Praktische Versuche zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion	47
4.1 Versuchswerkzeug mit dynamischer Temperierung	47
4.2 Versuchsaufbau mit thermischer Validation	52
4.3 Versuchsplan und -durchführung	57
4.4 Versuchsergebnisse / Untersuchung der Prüfkörper	60
4.4.1 Ergebnisse Aushärtung	60
4.4.2 Ergebnisse der mechanischen Messungen	65
4.4.3 Zusammenfassung	67
5 Verfahrenstechnisches Konzept für die industrielle Anwendung	69
5.1 RTM-Versuchswerkzeug	69
5.2 Versuchsaufbau und -durchführung	77
5.3 Ergebnisse	80
5.3.1 Aushärtung	80
5.3.2 Mechanische Eigenschaften	86

5.4 Zusammenfassung.....	88
6 Zusammenfassung und Ausblick	89
Literaturverzeichnis	93
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	101

Formelzeichen und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Definition
A, A_1, A_2	1 s^{-1}	präexponentieller Faktor
c	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	Konzentration
c	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	mittlere spezifische Wärmekapazität
C_1, C_2	-	Konstante
E_A, E_1, E_2	J mol^{-1}	Aktivierungsenergie
G_1, G_2	-	Anpassungsparameter
k	1 s^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{chem}	1 s^{-1}	Chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{diff}	1 s^{-1}	Konstante der Diffusionsgeschwindigkeit
k_{eff}	1 s^{-1}	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
n, n_1, n_2	-	Reaktionsordnung
ΔQ_{ges}	J g^{-1}	Gesamtwärmemenge
ΔQ_{Rest}	J g^{-1}	Restwärmemeng
\dot{q}	W g^{-1}	Wärmestrom
R	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
R_M	MPa	Zugfestigkeit
T_H	°C	Härtungstemperatur
T_g	°C	Glasübergangstemperatur

T_{g0}	°C	Glasübergangstemperatur bei Ausgangsgemisch
T_{g1}	°C	Glasübergangstemperatur vollständiger Aushärtung
t	s	Zeit
v	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
X	-	Umsatz

Griechische Formelzeichen

Symbol	Einheit	Definition
η	Pa s	Viskosität
ρ	kg m^{-3}	Dicht
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ϑ	°C	Temperatur
ϑ_E	°C	Entformungstemperatur

Abkürzungen

CFD	Computational Fluid Dynamics
CFK	Kohlefaserverstärkter Kunststoff
DSC (DDK)	Differential Scanning Calorimetry (Dynamische-Differenz-Kalorimetrie)
DMTA	Dynamisch Mechanische Thermo-Analyse
FEM	Finite Element Methode
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
RIM	Reaction Injection Moulding
RTM	Resin Transfer Moulding
SLM	Selective Laser Melting (selektive Laserschmelzen)
SMC	Sheet Moulding Compound
TM-DSC	temperaturmodulierte DSC
TMA	Thermomechanische Analyse

1 Einleitung und Zielsetzung

Epoxidharze zählen aufgrund ihres breiten Anwendungsbereichs zu den am häufigsten verwendeten Reaktionsharzen. Neben ihrem Einsatz als Klebstoffe, der Anwendung in der Elektroindustrie und dem Bauwesen werden Epoxidharze auch als bevorzugtes Matrixmaterial in Kombination mit Verstärkungsfasern für Leichtbaukomponenten verwendet. Diese Faserverbundwerkstoffe mit duroplastischer Matrix vereinen eine sehr hohe Festigkeit und Steifigkeit mit niedrigem Gewicht. Hervorragende Alterungs-, Korrosions-, Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit sind weitere Eigenschaften, die den Einsatz als Leichtbau- und Substitutionskomponenten für Metallteile unterstützen. Durch das breite Eigenschaftsspektrum werden hochwertige Faserverbundwerkstoffe vor Allem in der Luft- und Raumfahrt und in den letzten Jahren zunehmend auch in der Automobilindustrie als Karosserie- und andere Funktionsbauteile eingesetzt.

Die Serienfertigung duroplastischer Faserverbundbauteile erfolgt überwiegend mit dem RTM-Verfahren (Resin Transfer Moulding). Dabei werden in ein entsprechendes Formwerkzeug Fasermatten eingelegt und in der anschließenden Injektionsphase das duroplastische Matrixmaterial (Harz und Härter) in das geschlossene Werkzeug bis zur vollständigen Formfüllung injiziert. Nachdem das Materialsystem durch chemische Vernetzung ausgehärtet vorliegt, kann das Werkzeug geöffnet und das Bauteil stabil entformt werden. Die derzeitigen Werkzeuge werden mit einer relativ niedrigen konstanten Temperatur temperiert, damit eine zu schnelle Aushärtung während der Injektionsphase und eine unvollständige Formfüllung der Kavität verhindert werden. Diese eingestellte Werkzeugtemperatur führt zu einer Kompromisslösung zwischen vollständiger Formfüllung der Werkzeugkavität in der Injektionsphase und einer möglichst kurzen Vernetzungszeit des Polymers in der Aushärtephase. Da der Zyklus hauptsächlich durch die Aushärtung des Materialsystems dominiert wird (siehe Abbildung 1-1), entstehen unter anderem sehr lange Zykluszeiten (bis zu einigen Stunden). Diese Problematik soll im Rahmen dieser Dissertation bearbeitet werden.

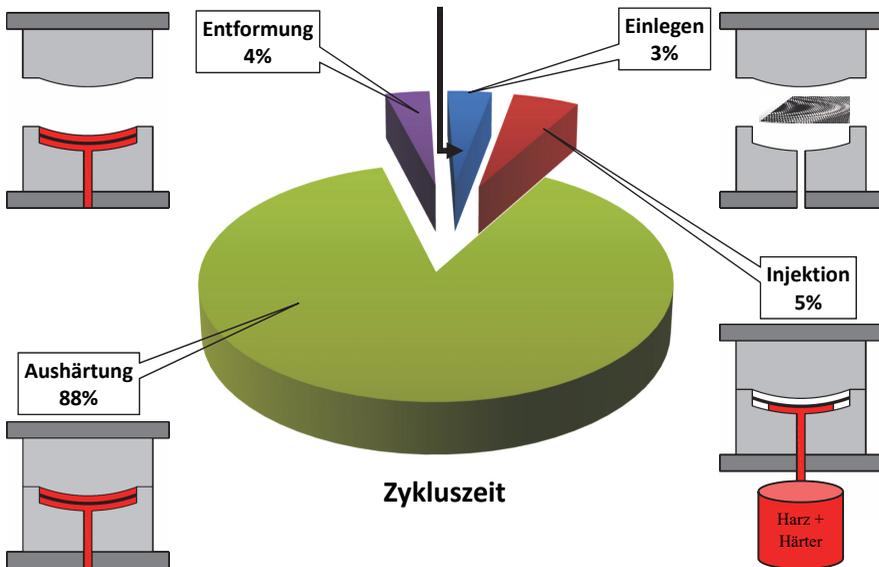


Abbildung 1-1: Prinzipieller RTM Zyklus mit beispielhaften Prozesszeiten

Aus der Chemie ist allgemein bekannt, dass eine chemische Reaktion und deren Reaktionsgeschwindigkeit signifikant von der Temperatur abhängt und durch Temperaturerhöhung stark beschleunigt werden kann. In verschiedenen Arbeiten (Cohen & van't Hoff, 1896; Kritsman, 1997) wurde nachgewiesen, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur den Vernetzungsvorgang von Epoxidharzen deutlich beschleunigen kann. Dies hat Auswirkungen auf den erreichbaren Aushärtungsgrad und somit auch auf die mechanischen und thermischen Eigenschaften. Daraus ergibt sich das Ziel dieser Arbeit, die Zykluszeit bei der Formteilherstellung im RTM-Prozess durch eine thermische Entkopplung der Aushärtephase von der Injektionsphase unter Anwendung einer dynamischen Werkzeugtemperierung zu reduzieren. Dieses variotherme Verfahren ermöglicht eine niedrige Werkzeugwandtemperatur zum Zeitpunkt der Füllphase. Dadurch werden unerwünschte Vernetzungsreaktionen vermieden und somit eine vollständige Formfüllung der Kavität gewährleistet. Zur Beschleunigung der Vernetzung und Verkürzung der Aushärtezeit wird die Werkzeugwandtemperatur nach volumetrischer Füllung auf ein höheres Niveau angehoben. Nachstehende Abbildung erläutert den prinzipiellen Zyklusverlauf eines variothermen RTM-Prozesses.

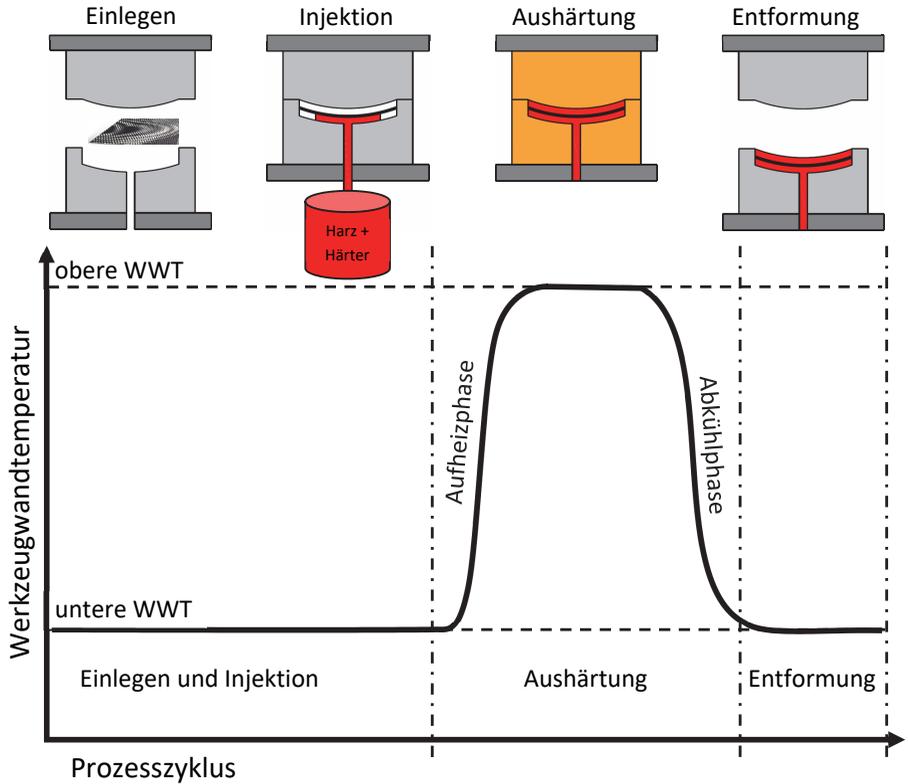


Abbildung 1-2: Variothermer RTM-Zyklus

Zur Realisierung dieser Verfahrenstechnologie müssen zum einen optimale Prozessparameter (z. B. Werkzeugtemperaturen und Zeit) entsprechend den verwendeten Materialsystemen eingestellt werden können. Dazu muss das Harz-Härter Material zuvor thermisch charakterisiert werden, um das temperaturabhängige Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit während des chemischen Vernetzungsvorgangs zu ermitteln. Zum anderen ist für die variotherme Verarbeitung des Polymers ein entsprechendes RTM-Werkzeug mit dynamischer Temperaturerzeugung zu entwickeln und praktisch umzusetzen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Für die Verarbeitung eines chemisch vernetzenden Materialsystems bzw. für die Steuerung der Reaktion ist die Kenntnis des chemischen Reaktionsverlaufs und der Einflussfaktoren notwendig. Im Folgenden werden daher zunächst die Grundlagen der chemischen Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen erläutert. Zur Realisierung eines dynamischen Temperaturwechsels in einem Formwerkzeug werden anschließend entsprechende Temperiersysteme vorgestellt.

2.1 Chemische Vernetzungsreaktion von Epoxidharz

Phänomenologisch verläuft die Vernetzungsreaktion eines Harzsystems vom flüssigen Ausgangsmaterial (Edukt) zum festen Harzformstoff (Produkt). Bei Reaktionsharzen besteht die Harzkomponente meist aus oligomeren Monomereinheiten mit vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen. Durch Zugabe eines Härter findet eine chemische Reaktion zwischen Harz und Härter statt und es entstehen Makromoleküle. Im Vergleich zu thermoplastischen Polymeren sind diese Makromoleküle bei duroplastischen Kunststoffen durch Hauptvalenzbindungen dreidimensional engmaschig vernetzt. Diese kompakte Netzwerkstruktur beeinflusst die physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes. Mit vollständiger Ausbildung des Netzwerks (Aushärtung) ist eine plastische Verformung nicht mehr möglich, da die chemischen Bindungen zwischen den Molekülsegmenten nicht mehr reversibel lösbar sind. Dadurch weisen diese Werkstoffe im Vergleich zu Thermoplasten hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit sowie mechanische Festigkeit auf (Ehrenstein & Hoffmann, 1997).

Der Begriff Epoxidharz wird sowohl für das Vorprodukt (Harzkomponente) als auch für ausgehärtete Endprodukt (vernetzter Formstoff) verwendet. Bei der Harzkomponente handelt es sich um Polymere mit mindestens einer sehr reaktionsfähigen Epoxidgruppe (vgl. Abbildung 2-1). Aufgrund ihrer instabilen Dreiringstruktur kann diese chemische Gruppe relativ leicht reagieren und chemische Verbindungen aufbauen.

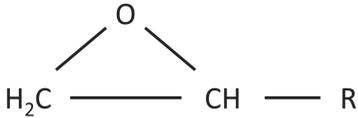


Abbildung 2-1: Epoxidring

Über 85 % der Harzkomponenten basieren auf Bisphenol-A-Epichlorhydrinharzen. Hierbei wird niedermolekulares Epichlorhydrin mit Bisphenol A in mehreren Schritten zur eigentlichen Harzkomponente ausreagiert (vgl. Abbildung 2-2) (Wagner, 2008).

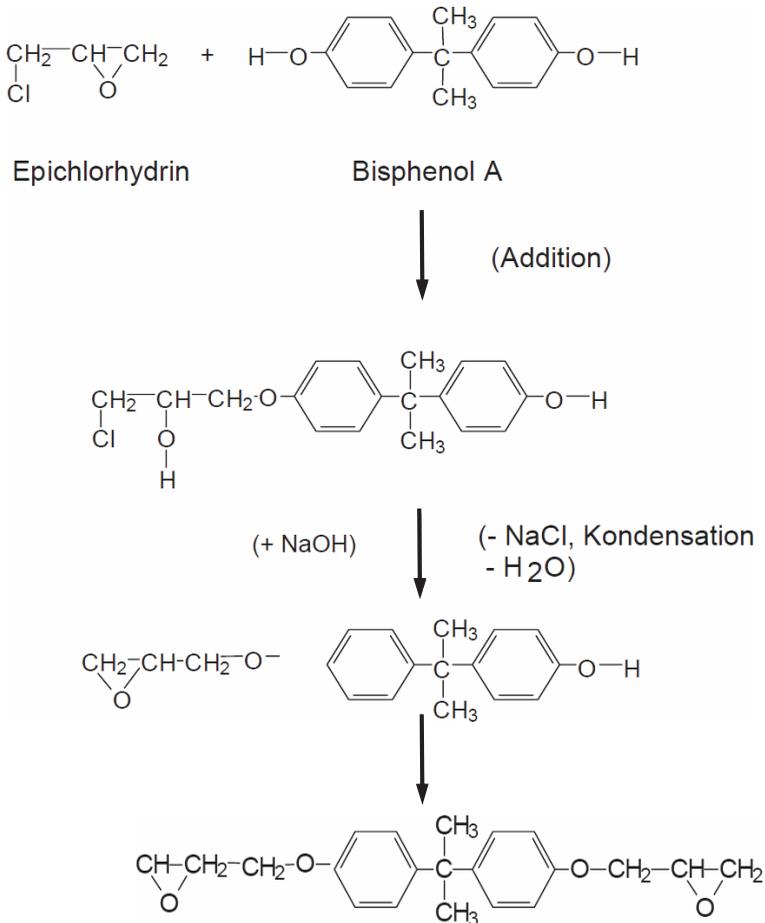


Abbildung 2-2: Bildungsreaktion zur Herstellung von Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harz (Wagner, 2008)

Die Aushärtung von Epoxidharzen basiert auf einer Polyadditionsreaktion der Epoxidringe mit den funktionellen Gruppen des Härter. Häufig werden mehrfache Amine eingesetzt. Aliphatische Di- und Polyamine weisen eine niedrige Viskosität auf, sind sehr reaktiv und härten schon bei Raumtemperatur aus (kalthärtend). Wird die Kohlenstoffkette der aliphatischen Amine durch sperrigere Strukturen ersetzt, wie zum Beispiel bei cycloaliphatischen Aminhärttern, ergeben sich eine verminderte Beweglichkeit und Reaktivität, was zu einer längeren Verarbeitungszeit führt. Die Vernetzungsreaktion von Epoxidharz und cycloaliphatischen oder aromatischen Aminen wird bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt (warmhärtend). Im Vergleich zu den mit aliphatischen Aminen gehärteten Harzen weist der vernetzte Stoff eine höhere Glasübergangstemperatur und bessere Wärmeformbeständigkeit auf (Grindling, 2006).

In Abbildung 2-3 sind die Hauptreaktionen des Epoxidharzes mit einem Amin dargestellt. In einer ersten Stufe reagiert das Epoxidharz mit dem Aminhärtter zu einer Hydroxyaminostruktur, welche in einer zweiten Stufe mit einem weiteren Epoxidharzmonomer zu einem sekundären Amin weiterreagiert. Die entstehenden OH-Gruppen beschleunigen die Vernetzungsreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Schritte sind unterschiedlich und zeigen eine starke Abhängigkeit von den eingesetzten Komponenten (Naß, 2005).

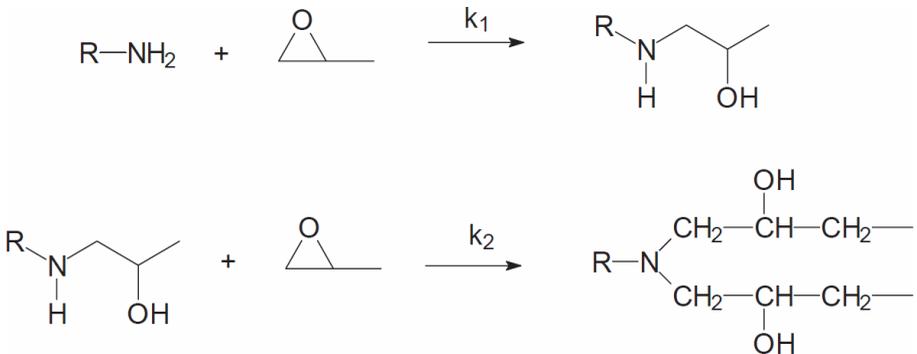


Abbildung 2-3: Hauptreaktionen der Epoxidvernetzung mit Polyaminen (Naß, 2005)

2.1.1 Übergangszustände während der Netzwerkbildung

Während des Aushärtungsvorgangs eines flüssigen Harz-Härter-Gemisches treten Übergangszustände auf. Hierbei sind der Gelpunkt sowie die Glasübergangstemperatur von großer Relevanz.

Bei der Ausbildung des makroskopischen, dreidimensionalen Netzwerkes verändert sich das Harzsystem von einer viskosen Flüssigkeit zu einem Festkörper. Dies wird als Gelierung bezeichnet. Der Gelpunkt ist als ein kritischer Reaktionsumsatz definiert, bei dessen Erreichen die Viskosität des Materialsystems in kürzester Zeit stark ansteigt und quasi unendlich ist. Der kritische Aushärtegrad ist nicht abhängig von den Reaktionsbedingungen und liegt nach Flory (Flory, 1953) bei etwa 58 %. Daher muss die Injektionsphase bei einer Guss- oder Spritzverarbeitung vor Erreichen dieses kritischen Punkts abgeschlossen sein. Die Gelierung hat zwar einen großen Einfluss auf die Zustandsänderung bei der Aushärtung und Netzwerkbildung aber jedoch keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Für eine reaktionskinetische Beschreibung des Vernetzungsvorgangs ist die Kenntnis über die Entwicklung der Glasübergangstemperatur notwendig. Die aktuelle Glasübergangstemperatur des vernetzenden Systems in Relation zur vorliegenden Härtungstemperatur hat große Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit (Blumenstock, 2003). Während der chemischen Vernetzung steigt die Glasübergangstemperatur der Harzmasse ausgehend von deren Anfangswert der Ausgangsmischung mit zunehmendem Vernetzungsgrad (Umsatz) und der wachsenden Netzwerkstruktur.

Abhängig davon, ob die Härtungstemperatur unterhalb oder oberhalb der aktuellen Glasübergangstemperatur liegt, herrschen verschiedene Reaktionsmechanismen. Zu Reaktionsbeginn ist die Härtungstemperatur in der Regel deutlich höher als die aktuelle Glastemperatur. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt lediglich von der Konzentration der reaktiven Gruppen ab und ist somit *chemisch kontrolliert*. Mit fortwährender Reaktion entstehen im polymerisierenden Epoxidsystem wachsende makromolekulare Strukturen, die zunehmend den Transport der Reaktanten behindern und einen Anstieg der Glasübergangstemperatur verursachen. Liegt die Glasübergangstemperatur oberhalb der Härtungstemperatur ist die Segmentbeweglichkeit stark eingeschränkt und es kommt zum glasartigen Einfrieren (Vitrifikation) des Reaktionssystems. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich reduziert und die chemischen Reaktionen können ganz zum Stillstand kommen. In diesem Fall ist eine Reaktion der funktionellen Gruppen nur noch in unmittelbarer Nachbarschaft möglich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demzufolge nicht mehr von der Konzentration, sondern von der durch das Einfrieren erschwerten Diffusion beeinflusst. Es findet hier eine dementsprechend *diffusionskontrollierte Reaktion* statt (Wisnarakit & Gillham, 1990). Zur Beschreibung des Verlaufes der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Umsatz existiert in der Literatur eine Reihe von mathematischen Modellen wie beispielsweise die sogenannte DiBenedetto-Gleichung (DiBenedetto, 1987).

In der Praxis kann bei isothermer Aushärtung mit relativ niedrigen Temperaturen die Vernetzung von einer chemisch kontrollierten in eine aufgrund der Verglasung diffusionskontrollierte Reaktion übergehen und somit nicht mehr vollständig ablaufen. Mit höherer Temperatur haben die „eingefroren“ bereits vernetzten Moleküle wieder eine größere Beweglichkeit und können so mit weiteren Reaktionspartnern reagieren.

Die verschiedenen morphologischen Zustände, die ein Reaktionsharz während der isothermen Aushärtung je nach Härtungstemperatur und -zeit durchläuft, können durch das Time-Temperature-Transition-Diagramm (TTT-Diagramm) anschaulich beschrieben werden. Gillham et al. haben mit ihren Arbeiten (Enns & Gillham, 1983; Gillham, 1987; Pang & Gillham, 1990; Peng & Gillham, 1985; Simon & Gillham, 1992; Wisnarakit, Gillham, & Enns, 1990) hierfür einen großen Beitrag geleistet und ausführliche Untersuchungen durchgeführt. In einem TTT-Diagramm mit logarithmischer Zeitskala sind die Übergangszustände über charakteristische Temperaturpunkte zueinander abgegrenzt. Diese sind die Glasübergangstemperatur des frischen Ausgangsgemisches T_{g0} , die Gelpunkttemperatur T_{gel} und die Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Materials T_{g100} .

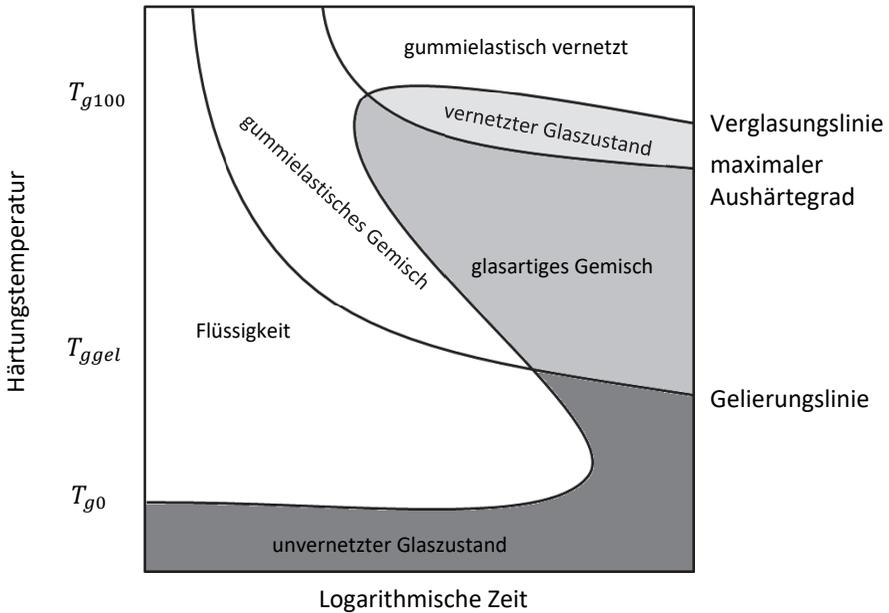


Abbildung 2-4: TTT-Diagramm nach Gillham

Bei Temperaturen unterhalb T_{g0} findet aufgrund massiv eingeschränkter Diffusionsvorgänge keine Vernetzung des Harzsystems statt und es befindet sich im glasartigen Ausgangszustand.

Im Temperaturbereich zwischen T_{g0} und T_{ggel} ist das Reaktionsharz zwar flüssig aber härtet nur sehr gering und träge aus und liegt nach Überschreiten der Verglasungslinie ebenfalls glasartig mit minimalem Vernetzungsgrad vor.

Findet die Reaktion zwischen T_{ggel} und T_{g100} statt vernetzt das flüssige Harzsystem zuerst bis der kritische Umsatz X_{gel} erreicht ist und Gelierung eintritt. Dabei bildet sich ein weitmaschiges Netzwerk aus und das Materialgemisch befindet sich in einem gummielastischen Zustand und ist nicht mehr fließfähig. Bei weiterer Vernetzung erreicht die Glasübergangstemperatur des Gemisches die Härte- und Aushärtungstemperatur worauf das Harzsystem in den glasartigen Zustand übergeht (Verglasung). Bei relativ hohen Härte- und Aushärtungstemperaturen kann aufgrund der diffusionskontrollierten Reaktion auch nach längerer Zeit eine maximale Aushärtung erreicht werden. Erst bei Härte- und Aushärtungstemperaturen oberhalb T_{g100} kann ohne Verglasungsphase eine vollständige Aushärtung des Materialsystems nach sehr kurzer Zeit erreicht werden.

Zusammenfassend können die wesentlichen Umwandlungsphasen, die ein vernetzendes Materialsystem während der Aushärtung durchläuft, durch drei Linien im TTT-Diagramm charakterisiert werden. Die Gelierungslinie kennzeichnet den Übergang vom flüssigen (linksseitig) in einen gelartigen bzw. gummielastischen Zustand. Auf dieser Kurve besitzt das Harzsystem einen bestimmten und konstanten Umsatz X_{gel} , unabhängig davon, bei welcher Härtungstemperatur oder unter welchem Temperaturprogramm das Harz gehärtet wurde. Im TTT-Diagramm kann man auch weitere Aushärtegradlinien für bestimmte Umsätze darstellen, die bei unterschiedlichen Bedingungen (Härtungstemperatur und -zeit) erreicht werden. Bei Überschreiten der Vergasungslinie wird das Harzsystem soweit weiter vernetzt, bis die Glasübergangstemperatur des Harzgemisches die Härtungstemperatur erreicht. Dadurch wird die Beweglichkeit der Kettenmoleküle stark eingeschränkt und das Harz geht in den Glaszustand über (Verglasung). Linksseitig der Vergasungslinie liegt das System entweder im flüssigen ($X < X_{gel}$) oder gummielastischen ($X \geq X_{gel}$) Zustand vor. Rechts der Vergasungslinie geht das Material in den glasartigen Zustand, entweder unvernetzt ($X < X_{gel}$) oder teilweise ausgehärtet ($X \geq X_{gel}$), über. Ist bekannt bei welcher Zeit die T_g die entsprechende Härtungstemperatur erreicht kann die Vergasungslinie ermittelt werden. Die Linie des „maximalen Aushärtegrades“ bezeichnet das Erreichen einer vollständigen Aushärtung des vernetzten Materialsystems.

2.1.2 Mathematisches Materialmodell zur Beschreibung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion. Unter wissenschaftlichem Aspekt wird der komplette Reaktionsmechanismus (als Summe aller Elementarreaktionen) erfasst und interpretiert den ganzen chemischen Reaktionsprozess auf molekularer Ebene (Odian, 2004; Uribe-Arocha, 2006). Hierfür muss ein chemisch kinetisches Modell aufgestellt werden, welches die Kombination der Reaktionsschritte sowie jeden einzelnen Reaktionsschritt mit einem Reaktionstyp formuliert. Solche Modelle bilden den echten Reaktionsablauf zwar genau ab, sind allerdings sehr komplex und schwierig, da in der Praxis bei vielen chemischen Reaktionen der Mechanismus nur teilweise bekannt oder die genaue Zusammensetzung des Materialsystems aufgrund von Schutzrechten nicht bekannt ist (Málek et al., 1992; Mauser, 1968). Des Weiteren müssen die Konzentrationen der Ausgangskomponenten bzw. der Endprodukte genau bekannt sein und während der chemischen Reaktion

präzise gemessen werden. Folglich ist die wissenschaftliche kinetische Untersuchung und Beschreibung einer chemischen Reaktion sehr aufwändig und findet daher nur sehr bedingt praktische Anwendung (Hülder, 2010).

Deshalb wird in der Praxis eine chemische Reaktion nicht auf molekularer Ebene untersucht, sondern formal beschrieben und die echten Reaktionspartner durch formale Komponenten ersetzt. Chemische Reaktionen werden daher häufig mittels formalkinetischer Modelle beschrieben. Hierbei dient die formalkinetische Analyse als ein Instrument zur Datenerfassung und Extraktion der Informationen, mit dem Ziel, das Aushärtungsverhalten exakt mathematisch beschreiben und daraus eine zuverlässige Vorhersage für alle Reaktionsbedingungen (z. B. bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten) ermöglichen zu können. Diese kinetischen Modelle beinhalten einerseits das Reaktionsschema, also die Kombination einzelner Reaktionsschritte und andererseits die konkrete Beschreibung jeden Reaktionsschrittes mit einem spezifischen Reaktionstyp. Die zum jeweiligen Modell gehörenden Parameter müssen derart bestimmt werden, dass die chemische Reaktion bestmöglich beschrieben wird. Schlussendlich wird eine umfassende Lösung angestrebt, die für einen größeren Bereich der Versuchsbedingungen Gültigkeit besitzt (J. Opfermann, 2000).

Sowohl in der chemischen Reaktionskinetik als auch Formalkinetik ist die zentrale Kenngröße die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese gibt an wie viele Teilchen pro Zeit in einer chemischen Reaktion umgesetzt bzw. produziert werden und beschreibt daher die zeitliche Änderung der Konzentration c der Reaktionsedukte.

$$v = \frac{dc}{dt} \quad (2.1)$$

Anstelle der einzelnen Konzentrationsänderung wird auch vereinfacht ein Reaktionsumsatz X definiert, der im Falle von Duroplasten den Aushärtungsgrad von der Ausgangsmischung bis zur vollständigen Aushärtung darstellt und von Null bis Eins verläuft. Daraus kann die Reaktionsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung des Umsatzes X definiert werden.

Als grundlegende Kenngröße hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von vielen Faktoren, wie beispielweise Härtungstemperatur, Konzentration der Edukte bzw. Produkte und eventuelle Katalysatoren, ab. Für die Beschreibung dieser Größe reichen kinetische Ansätze aus, welche die Hauptmerkmale der Umsatz- und Temperaturabhängigkeit erfassen (Hugo, 1993). Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit als Produkt aus zwei separaten Funktionen, einem temperaturabhängigen

Faktor $k(T)$ und einem konzentrationsabhängigen Faktor $f(c)$ beschrieben werden kann.

$$v = \frac{dc}{dt} = -k(T) \cdot f(c) \quad (2.2)$$

Wobei $k(T)$ bei nicht veränderlicher Temperatur als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet werden kann. $f(c)$ ist die Konzentrationsfunktion und wird in der Formalkinetik durch die umsatzabhängige Funktion $f(X)$ ersetzt.

Der Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Reaktionstyp und der zugehörigen Gleichung beschrieben. Übliche Reaktionen n-ter Ordnung ($A \rightarrow B$) lassen sich durch das von (Zhao, Zhang, Sun, & Wong, 2014) entwickelte Modell mathematisch beschreiben.

$$v = \frac{da}{dt} = -k(T) \cdot a^n \quad (2.3)$$

Wobei a die Konzentration der Komponente A und n die Reaktionsordnung ist. Bei einer solchen Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn maximal und nimmt mit fortlaufendem Reaktionsverlauf ab.

Bei der Aushärtung von Reaktionsharzen ist in vielen Fällen zu beachten, dass sich die Reaktion während der Aushärtung selbst beschleunigt. Bei Amin-härtenden Epoxidharzen wirkt das entstehende Zwischenprodukt (Hydroxylgruppen) als Katalysator für die weiteren Reaktionsschritte (Horie, Hiura, Sawada, Mita, & Kambe, 1970). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dementsprechend mit folgendem Formalismus beschreibbar

$$v = \frac{da}{dt} = -k(T) \cdot a^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot b) \quad (2.4)$$

Wobei K_{cat} den Katalysefaktor darstellt.

In der chemischen Reaktionskinetik wird der temperaturabhängige Faktor $k(T)$ in der Regel durch die sogenannte Arrhenius-Gleichung beschrieben (Arrhenius, 1889) .

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (2.5)$$

Dabei ist A der präexponentielle Faktor (auch Häufigkeitsfaktor genannt) und entspricht der Geschwindigkeitskonstanten bei unendlicher Temperatur. R ist die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

E_A wird als Aktivierungsenergie bezeichnet. Um eine Reaktion in Gang zu setzen muss diese Energie zunächst überwunden werden (Menzinger & Wolfgang, 1969).

Die mit der Arrhenius-Gleichung beschriebenen Modelle gehen von einer chemisch kontrollierten Reaktion mit vollständigem Umsatz der Edukte (vollständige Aushärtung) aus. Dies ist in der Regel allerdings nicht der Fall. Aufgrund des glasartigen Einfrierens des vernetzenden Materialsystems (Verglasung) geht die Reaktion von einer chemisch kontrollierten in eine diffusionskontrollierte Reaktion über. In dieser Reaktionsphase wird die Reaktionsgeschwindigkeit so stark reduziert, dass eine vollständige Aushärtung nicht mehr erreicht werden kann. Diese Phase tritt ein, sobald die Glasübergangstemperatur des Harzgemisches in den Bereich der Härtungstemperatur kommt und diese überschreitet. Die diffusionskontrollierte Reaktion muss zur Beschreibung des vollständigen Reaktionsverhaltens dementsprechend mitberücksichtigt werden. Modelle von (Fournier, Williams, Duch, & Aldridge, 1996; Sourour & Kamal, 1976) erweitern bestehende Modelle (Horie et al., 1970) um einen empirischen Diffusionsfaktor. In dieser Arbeit wird das Modell von Rabinowitch (Núñez, Fraga, Núñez, & Villanueva, 1998; Rabinowitch, 1937) zur Beschreibung des diffusionskontrollierten Anteils verwendet. Nach Rabinowitch setzt sich die resultierende effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{eff} aus dem geometrischen Mittel der chemischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{chem} und der Konstante für den diffusionskontrollierten Reaktionsschritt k_{diff} zusammen.

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{chem}} + \frac{1}{k_{diff}} \quad (2.6)$$

k_{chem} wird über die Arrhenius-Gleichung berechnet. Für die Berechnung von k_{diff} muss die aktuelle Glasübergangstemperatur $T_g(X)$ des Materialsystems bekannt sein und diese mit Härtungstemperatur T_H verglichen werden. Dabei werden drei verschiedene Bereiche (Fälle) definiert. Ist die Härtungstemperatur deutlich höher als die aktuelle T_g der Harzmasse ($T_H > T_g + 100$) dominiert chemisch kontrollierte Reaktion. Ist $T_H < T_g$ überwiegt der diffusionskontrollierte Anteil. Zwischen beiden Phasen ist ein Übergangsbereich mit sowohl chemisch als auch diffusionskontrollierter Reaktionsgeschwindigkeit definiert. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die jeweils größere Geschwindigkeitskonstante dominiert (Flammersheim & Opfermann, 1999).

$T_H > T_g + 100$: chemisch kontrollierter Bereich

$$\begin{aligned}
 k_{diff}(T) &= \log k_{diff}(T_H \\
 &= T_g + 100) \\
 &\cdot \exp\left(-\frac{100 \cdot C_1}{C_2 + 100}\right) \\
 &+ \frac{C_1 \cdot C_2 \cdot (T_H - T_g(X) - 100) \cdot (T_g(X) + 100)}{T_H \cdot (100 + C_2)^2}
 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Wobei wegen $k_{diff} \gg k_{chem} k_{eff} = k_{chem}$ gesetzt werden kann.

 $T_g + 100 > T_H > T_g$: Übergangsbereich

k_{diff} wird über den Ansatz von Williams-Landel-Ferry (WLF nach Malcolm L. Williams, Robert F. Landel und John D. Ferry) (M. L. Williams, Landel, & Ferry, 1955) wie folgt berechnet (Wise, Cook, & Goodwin, 1997).

$$k_{diff}(T) = \log k_{diff}(T_H = T_g) \cdot \exp\left(\frac{C_1 \cdot (T_H - T_g(X))}{C_2 + T_H - T_g(X)}\right) \quad (2.8)$$

Beide Prozesse sind im Einsatz und k_{eff} wird mit Gleichung (2.6) berechnet.

 $T_g > T_H$: diffusionskontrollierter Bereich

In der variierten Arrhenius-Formel wird $\frac{E_A}{R} = \frac{C_1 \cdot T_g^2}{C_2}$ eingesetzt. Daraus wird abgeleitet

$$k_{diff}(T) = \log k_{diff}(T_H = T_g) \cdot \exp\left(-\frac{C_1 \cdot (T_H - T_g(X)) \cdot T_g(X)}{C_2 \cdot T_H}\right) \quad (2.9)$$

Wobei wegen $k_{diff} \ll k_{chem} k_{eff} = k_{diff}$ gesetzt werden kann.

Wie aus den Gleichungen (2.7) bis (2.9) ersichtlich ist für die Ermittlung von k_{diff} die Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Umsatz X und T_g notwendig. In dieser Arbeit wird dieser Zusammenhang nach Gleichung (2.10) (Puglia & Kenny, 2015; R. J. Williams, Rozenberg, & Pascault, 1997) mit den Anpassungsparametern G_1 und G_2 beschrieben. Die entsprechenden Messungen für das verwendete Materialsystem sind in Kapitel 3.2 zu finden.

$$T_g(X) = T_{g0} \cdot \exp\left(\frac{G_1 \cdot X}{G_2 - X}\right) \quad (2.10)$$

2.2 Dynamische Werkzeugtemperierung

Zur Herstellung von Verbundbauteilen aus den gängigen Fasermaterialien und Harzsystemen unternimmt vor allem die Automobilindustrie große Anstrengungen, um die aktuell notwendigen Zykluszeiten deutlich zu reduzieren und eine serientaugliche Massenfertigung für mittlere bis hohe Stückzahlen zu ermöglichen. Ansätze sind dabei höhere Injektionsdrücke zur Verkürzung der Injektionszeit bei großflächigen Formteilen, höhere Aushärtetemperaturen zur Beschleunigung der Aushärtung und die Verwendung von speziell entwickelten, schnellreagierenden Harzmaterialsystemen. Die erreichbaren Zykluszeiten liegen hier bei etwa nur noch zehn Minuten.

Die in der Einleitung zuvor genannte Möglichkeit der variothermen Verarbeitung beschreibt einen weiteren Ansatz die Aushärte- und Zykluszeiten bei der Herstellung von Faserverbundbauteilen zu reduzieren. Für eine aktive und dynamische Änderung der Werkzeugwandtemperatur ist daher die Integration von Heiz-Kühl-Modulen in das entsprechende Formwerkzeug notwendig. Temperiersysteme zur Beheizung von Werkzeugen basieren in der Praxis auf fluidischen Wärmeträgern (Wasser, Wasserdampf, Öl, CO₂), elektrischen Widerstandsheizelementen, Infrarotstrahlung oder Induktion (Bleesen, Burr, Kübler, Deckert, & Kuhn, 2008, 2009). Zur Abfuhr der Wärmeenergie aus dem Werkzeug und dem Formteil in der Abkühlphase werden in der Regel vor allem fluidische Kühlmittel wie beispielsweise Wasser, Luft, Wasser-Luft-Gemische u. a., mit zum Teil überlagertem endothermen Phasenübergang (Verdampfung), eingesetzt (Bleesen, 2015).

Diese verschiedenen variothermen Temperiersysteme bieten unterschiedliche Ausführungen, Entwicklungsstadien als auch Vor- und Nachteile. Hinsichtlich vergleichsweise geringer Investitionskosten, einer hohen Zuverlässigkeit und dem Vorteil, dass die Temperierkanäle sowohl zum Aufheizen als auch zum Abkühlen der Werkzeugform genutzt werden können, wird im Rahmen dieser Arbeit die Temperierung der Formwerkzeuge mittels Wasser präferiert und dementsprechend durchgeführt. Abhängig von den Wasserkanälen, den verwendeten Temperiergeräten sowie den Schlauch- bzw. Rohrleitungen sind mit diesen Systemen eine bestimmte Temperaturdynamik, Temperaturhomogenität sowie Maximaltemperatur erreichbar (Beckhaus & Wortberg, 2015).

Im Vergleich zu aktuellen RTM-Werkzeugen, die in der Regel über einfache, gebohrte Wasserkanäle auf ein konstantes Temperaturniveau temperiert werden, bestehen für

die variotherme Temperierung eines RTM-Werkzeugs zusätzliche Herausforderungen, die gestellten Anforderungen zu erfüllen. Für eine hohe Temperaturwechselfrequenz des alternierend temperierten Einsatzes müssen die in das Werkzeug zu integrierenden Wasserkanäle möglichst dicht unter der Formoberfläche positioniert werden, um die zu temperierende Masse möglichst gering zu halten. Eine gleichzeitig notwendige homogene Temperaturverteilung auf der Werkzeugoberfläche muss über ein entsprechendes Kanallayout ebenso realisiert werden.

Für die Herstellung von konturnahen und konturfolgenden Temperierkanälen in Werkzeugeinsätzen werden in der Regel Verfahren wie Löten oder Schweißen verwendet. Bei diesen Verfahren werden die Wasserkanäle in ein massiveres Unterteil (eine Hälfte des Formeinsatzes) mittels Fräsverfahren nach einem bestimmten Layout eingebracht. Anschließend wird ein separates Oberteil (Deckel, andere Hälfte des Formeinsatzes) passgenau darüber fixiert und mittels Löten oder Schweißen mit dem Unterteil fest verbunden. Einschränkungen sind bei diesen Verfahren in der bedingten Möglichkeit gekrümmte Oberflächen (komplexe Geometrie) zu verbinden sowie der maximal möglichen Werkzeuggröße zu sehen. Bei hoher Temperatur- und Druckbeanspruchung können hier eventuelle Probleme in der Dichtigkeit der beiden verbundenen Hälften auftreten (Sicherheitsrisiko).

Im Vergleich zu den herkömmlichen (spanenden) Bearbeitungsverfahren bieten Generative Verfahren wie das thermische Spritzen oder selektive Laserschmelzen (Selective Laser Melting, SLM) deutlich größere Geometriefreiheit. Beim thermischen Spritzen wird der pulverförmige Werkstoff mit hoher Temperatur und kinetischer Energie auf die zu beschichtende Oberfläche gespritzt und stellt eine kraft- und stoffschlüssige Verbindung mit dem Untergrund her. Auf das gefräste Einsatzunterteil mit den Wasserkanälen wird so eine geschlossene Deckschicht vollflächig aufgebracht. Diese kann durch Fräsen, Schleifen und Polieren entsprechend weiterbearbeitet werden.

Bei den SLM-Verfahren ist ebenfalls eine Mischbauweise aus konventionell gefertigten einfachen Geometrien und mit SLM hergestellten anspruchsvolleren Bereichen möglich. Dazu wird der zu verarbeitende pulverförmige Werkstoff in einer dünnen Schicht auf das Substrat aufgetragen und mittels Laser lokal (selektiv) aufgeschmolzen und wieder erstarrt, wodurch eine Verbindung mit dem Untergrund stattfindet. Successive wird das metallische Bauteil unmittelbar nach den vorgegebenen CAD-Daten schichtweise aufgebaut bzw. generiert.

Dadurch eignet sich dieses Verfahren für Werkstücke mit komplexer Geometrie, die mit konventionellen Fertigungsverfahren nicht realisiert werden können. Die mechanischen Eigenschaften des generativ hergestellten Bauteils entsprechen weitgehend denen des Grundwerkstoffs (Kruth, Mercelis, Van Vaerenbergh, Froyen, & Rombouts, 2005; Meiners, 1999).

3 Materialcharakterisierung

Als Grundlage für eine Verarbeitung im RTM-Prozess ist die Charakterisierung des verwendeten Materialsystems notwendig, um das Aushärteverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit zu ermitteln und damit je nach Anwendung und Anforderung entsprechende Vorgaben für Prozessparameter wie z. B. Werkzeugtemperaturen (Werkzeugtechnik und Prozess) geben zu können.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Materialsystem handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Epoxidharzsystem, das für industrielle Anwendungen ausgelegt ist. In einem stöchiometrischen Verhältnis von 100 zu 24 werden das Harz und der Härter vermischt (vgl. Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Informationen zum verwendeten Materialsystem ("Datenblatt EPIKOTE™ Resin 05316 EPIKURE™ Curing Agent 943," 2015)

	Harz	Härter
Handelsname	EPIKOTE™ Resin 05316	EPIKURE™ Curing Agent 943
Bezeichnung	Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz	3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin
Äquivalent	179±4 g/Äquiv.	43 g/Äquiv.
Mischanteil	100 Teile	24 Teile

Zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens von Harzformstoffen können thermische Analyseverfahren wie DSC (Differential Scanning Calorimetry), DMA (dynamisch-mechanische Analyse) und TMA (Thermomechanische Analyse) aber auch Spektroskopie, Dielektrometrie und mechanische Prüfungen angewendet werden. In (Ehrenstein & Hoffmann, 1997) sind die verschiedenen Analysemethoden detailliert beschrieben sowie ihre Vor- und Nachteile zur Analyse verschiedener Harzsysteme gegenübergestellt. Das Verfahren der DSC zeichnet sich hierbei besonders gut aus, da nicht nur Glasübergangstemperaturen gemessen werden können, sondern auch aufgrund der messbaren Restenthalpie quantitative Aussagen über den Aushärtegrad geliefert werden können (Widmann & Riesen, 1987). Aufgrund dieser Vorteile wird zur Charakterisierung der Aushärtung des zu untersuchenden Epoxidharzes in dieser Arbeit das DSC-Verfahren verwendet.

In diesem Kapitel werden nicht nur kalorimetrische Messungen zur Bestimmung der konkreten Reaktionskinetik des Materialsystems durchgeführt, sondern auch unter Anwendung der Reaktionskinetik (Formalkinetik) ein materialspezifisches Reaktionsmodell zur Beschreibung und Vorhersage des Vernetzungsvorgangs für beliebige Temperaturen und Zeiten entwickelt.

3.1 Kalorimetrische Messungen zur Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens

Prinzipiell verläuft die Aushärtung des Epoxidsystems vom flüssigen Materialgemisch (Harz und Härter) zum festen Formstoff. Während dieser chemischen Reaktion (Vernetzung) wird Energie größtenteils in Form von Wärme frei. Über das kalorimetrische Messverfahren der Differential Scanning Calorimetry (DSC) kann die freigesetzte Wärmemenge während der exothermen Reaktion sehr gut gemessen werden und aufgrund der direkten Proportionalität zwischen freigewordener Wärmemenge und Reaktionsverlauf so der Vernetzungszustand ermittelt werden. Der Aushärtzustand eines Harzformstoffes wird durch zwei wichtige Messgrößen charakterisiert, den Umsatz- oder Vernetzungsgrad $X(T, t)$ sowie die Glasübergangstemperatur $T_g(X)$ (vgl. (Hugo, 1993)). Im Folgenden wird die Ermittlung dieser beiden Kenngrößen mit entsprechenden DSC-Messungen beschrieben.

Mittels einer dynamischen DSC-Messung mit zwei Aufheizvorgängen wird die Gesamtwärmemenge Q_{ges} für eine vollständige Vernetzung ($X = 1$) des Materialsystems sowie die Glasübergangstemperaturen des unvernetzten ($T_g(X = 0)$) und vollständig vernetzten ($T_g(X = 1)$) Systems bestimmt. In einem ersten Aufheizvorgang wird das Materialgemisch von einer Starttemperatur von -50 °C und einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf ca. 300 °C erhitzt. Aus dieser Messkurve können die Glasübergangstemperatur T_{g0} und die Gesamtwärmemenge Q_{ges} ermittelt werden. Nach Abkühlung und einer anschließenden zweiten Aufheizphase, ebenfalls mit 10 K min^{-1} , kann die Glasübergangstemperatur T_{g1} für das vollständig vernetzte System ermittelt werden (vgl. Abbildung 3-1). Die ermittelte Gesamtwärmemenge für $X = 1$ beträgt etwa $Q_{ges} = 470\text{ J g}^{-1}$. Die beiden Glasübergangstemperaturen liegen für $X = 0$ bei $T_{g0} = -33,5\text{ °C}$ und für $X = 1$ bei $T_{g1} = 154,2\text{ °C}$.

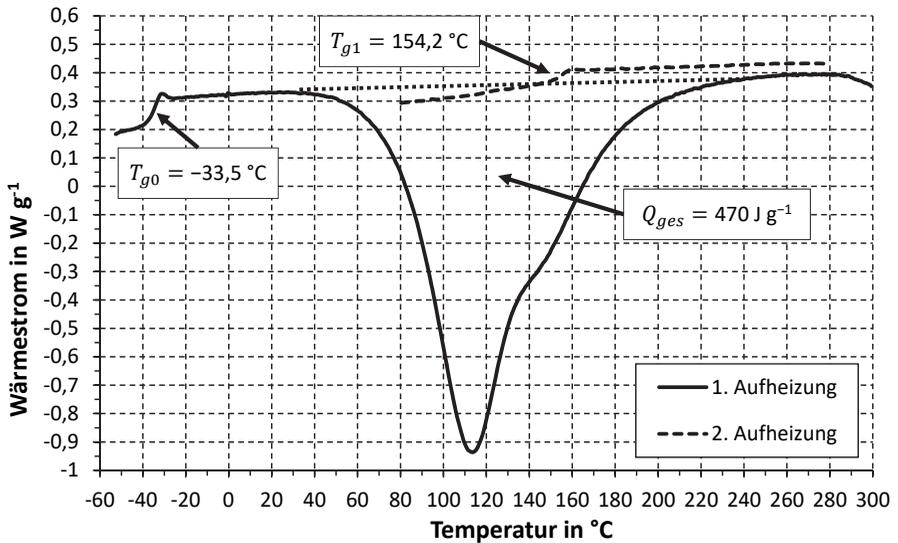


Abbildung 3-1: Dynamische DSC-Messung zur Bestimmung der Gesamtwärmemenge und Glasübergangstemperaturen

Mit Hilfe der DSC-Messungen kann der Aushärtzustand des Materialsystems für eine bestimmte Härtungstemperatur und Härtungszeit ermittelt werden. Dazu wird eine frische Ausgangsmischung bei einer konstanten Temperatur (z. B. 80 °C) für eine definierte Zeit gehärtet und die gestartete Reaktion durch eine sehr rasche Abkühlung unterbrochen. Mit einer daran anschließenden dynamischen Aufheizphase mit 10 K min^{-1} werden die bis zu diesem Zeitpunkt erreichte aktuelle Glasübergangstemperatur $T_g(t)$ und Restwärmemenge $Q_{Rest}(t)$ ermittelt.

Tabelle 3-2: Messprogramm zur Bestimmung von Umsatz X und Glasübergangstemperatur T_g

Messverfahren	Messprogramm			Ergebnisse
DSC	80 °C	10 min	Abkühlen auf -50 °C / Aufheizen -50 °C auf 300 °C mit 10 K min^{-1}	X T_g
	80 °C	20 min		
	80 °C	30 min		
	80 °C	40 min		
TM-DSC ¹	80 °C	50 min	Abkühlen auf -50 °C / TMDSC von -50 °C auf 300 °C mit 5 K min^{-1} , T = 60 s, A = 1 K	
	80 °C	90 min		

¹ Siehe Seite 26

In nachstehender Abbildung ist die Messkurve sowie das Temperaturprogramm (gestrichelt) am Beispiel der Messung bei 80 °C und 20 Minuten dargestellt.

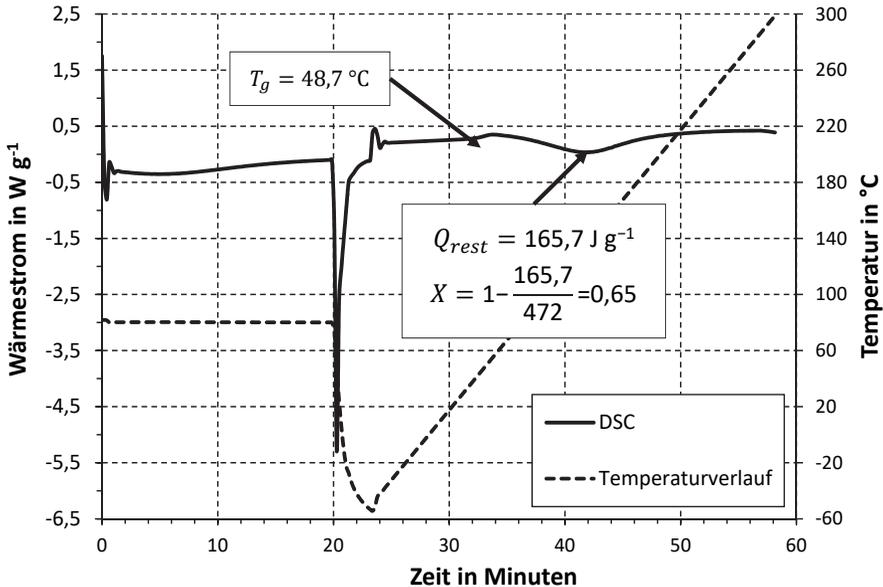


Abbildung 3-2: DSC-Messung zur Bestimmung von T_g und Umsatz bei 80 °C und 20 Minuten

Während der chemischen Reaktion in der ersten Phase bei 80 °C wird das Material teilweise ausgehärtet und entsprechend Reaktionsenergie Q_{rea} frei. In der zweiten Phase mit dynamischer Aufheizung wird die vorvernetztes Probe restvernetzt und es wird eine Restenthalpie Q_{rest} frei. In den meisten Fällen lässt sich der in der ersten Phase erreichte Umsatz anhand der ermittelten Restenthalpie entsprechend folgender Gleichung berechnen.

$$X = 1 - \frac{Q_{rest}}{Q_{ges}} \quad (3.1)$$

Für die Aushärtung bei 80 °C und 20 Minuten ergibt sich somit ein Umsatz von $X = 0,65$ (65 %) und eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 48,7 \text{ °C}$.

Eine weitere Auswertemöglichkeit besteht darin, die bei der isothermen Aushärtereaktion entstehende Wärmemenge ΔQ_{rea} direkt aus der DSC-Kurve zu ermitteln und daraus einen Umsatzgrad abzuleiten. Für das Integral der Wärmestromkurve ist dazu eine passende Bezugslinie (Basislinie) notwendig.

Diese kann aus einer Messung mit genügend langer Aushärzeit ermittelt werden. Untenstehende Abbildung zeigt zwei Messkurven bei gleicher Härtungstemperatur aber verschiedenen Härtezeiten von 20 Minuten und 90 Minuten.

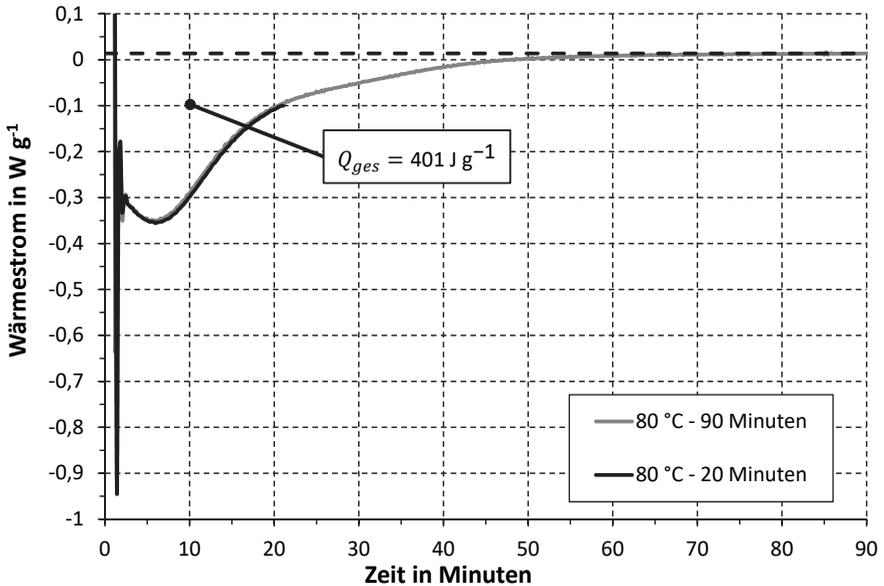


Abbildung 3-3: DSC-Messungen bei 80 °C mit 20 und 90 Minuten

Die freigesetzte Wärmeenergie kann über nachstehende Formel

$$Q_{rea}(t) = \int_0^t \dot{q}(t) dt \quad (3.2)$$

entsprechend berechnet werden. Der Umsatz berechnet sich dann zu

$$X = \frac{Q_{rea}}{Q_{ges}} \quad (3.3)$$

Für die Aushärtung mit 80 °C und 20 Minuten ergibt sich ein ermitteltes $Q_{rea} = 306,8 \text{ J g}^{-1}$ und damit ebenfalls ein Umsatz $X = 0,65$ (65 %).

Auffällig ist bei einer sehr langen Aushärtung von 90 Minuten eine deutlich geringere freigesetzte Wärmemenge von etwa nur 401 J g^{-1} in Bezug zur Gesamtmenge von 472 J g^{-1} . Der erreichte Umsatz beträgt hier lediglich 85 %, das Materialsystem kann bei dieser Härtungstemperatur auch nach sehr langer Härtungszeit nicht vollständig vernetzen (vgl. Kapitel 2.1.1).

Über Gleichung (3.2) kann auch unter der Voraussetzung, dass für eine ausreichende lange Härtingszeit die Basislinie gut bestimmt werden kann, der zeitliche Umsatzverlauf $X(t)$ für eine isotherme Messung ermittelt werden. Das Vernetzungsverhalten des Harzmaterials wurde bei 80 °C für verschiedene Zeiten untersucht (vgl. Tabelle 3-2). In den folgenden Abbildungen sind die Messkurven jeweils für Aushärtung (1. Phase) und die anschließende dynamische Aufheizung (2. Phase) dargestellt.

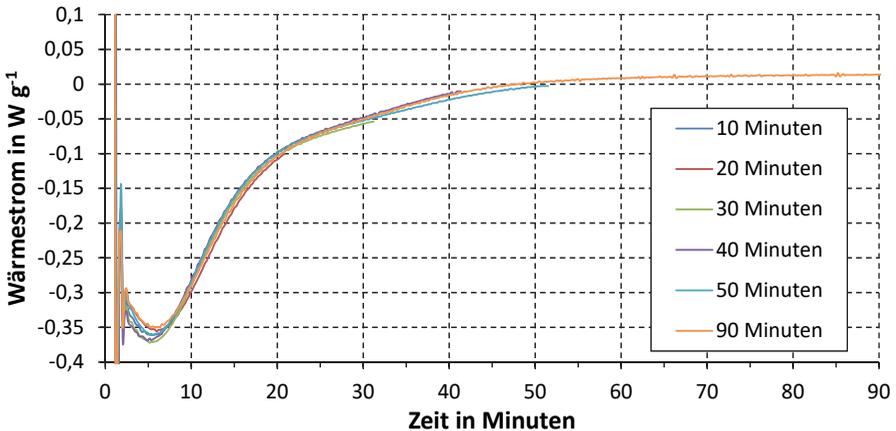


Abbildung 3-4: Isotherme DSC-Messungen bei 80 °C und verschiedenen Zeiten

Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass die Messkurven der einzelnen Proben bis zum jeweiligen Programmende nahezu exakt übereinanderliegen. Der Umsatzverlauf $X(t)$ kann daher aus der längsten Messung mit 90 Minuten und Gleichung (3.2) bestimmt werden (vgl. Abbildung 3-5).

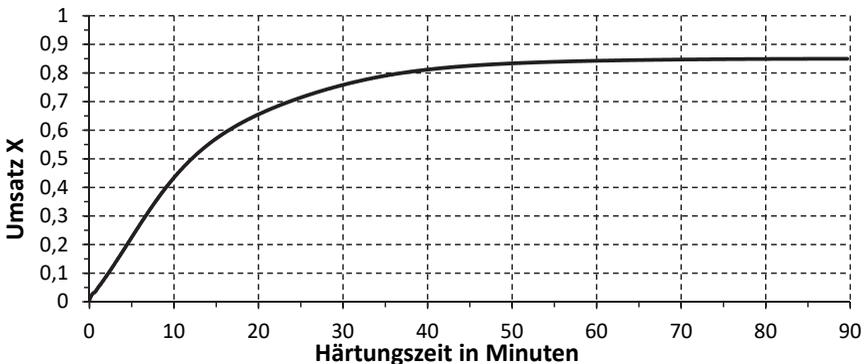


Abbildung 3-5: Umsatzverlauf $X(t)$ für eine Härtung bei 80 °C

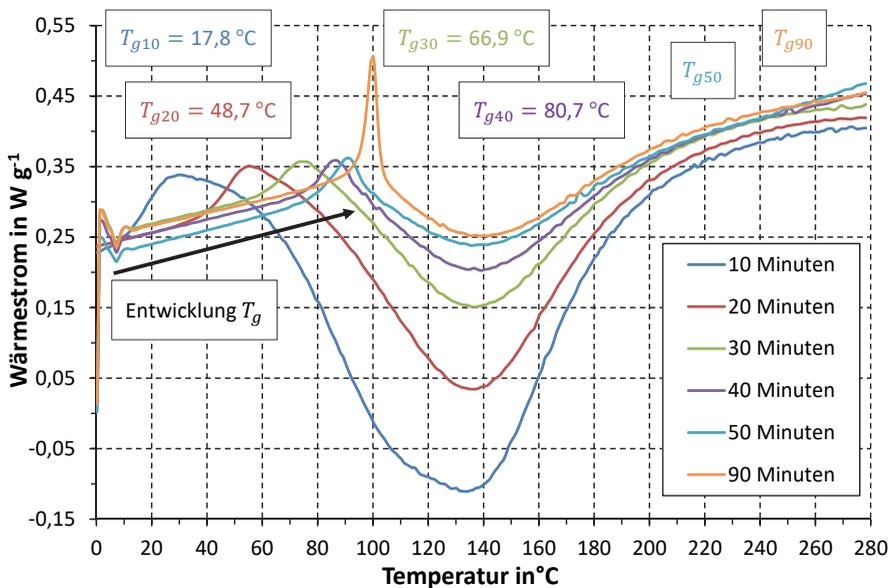


Abbildung 3-6: Dynamische DSC-Messungen mit 10 K min^{-1} der 1. Phase (Aushärtung)

Die Messkurven der 2. Aufheizung zeigen, dass die Glasübergangstemperatur zunächst mit Zunahme der Härtingszeit (bis 40 Minuten) ansteigt und die Restwärme Q_{rest} entsprechend abnimmt. Es sind dabei zwei Effekte zu beobachten. Nach etwa 40 Minuten erreicht die Glasübergangstemperatur $T_g(t)$ des Formstoffes die Härtingstemperatur von 80 °C und überschreitet diese. Hier kommt es zu einem Einfrieren der Molekülketten (Verglasung, Vitrifikation, vgl. Kapitel 2.1.1). Dies führt dazu, dass bei der 2. Aufheizung zuerst mehr Energie zugeführt werden muss, um die Molekülketten zu relaxieren bzw. entspannen. In der DSC-Kurve ist dies als endotherme Stufe zu erkennen und wird als Alterungs- oder Enthalpielaxationsbereich definiert. Je länger die Probe ausgehärtet wird, desto größer ist dieser Alterungspeak. Wie in Abbildung 3-6 für die Härtung bei 50 und 90 Minuten zu erkennen ist, überlagern sich Glasübergangsbereich und Relaxationsbereich. Dies erschwert eine Auswertung der Glasübergangstemperatur T_g und der Restenthalpie Q_{rest} . Es ist daher der Einsatz einer temperaturmodulierten DSC (TM-DSC) notwendig.

Bei einer TM-DSC-Messung wird die Ofentemperatur während des dynamischen Aufheizvorgangs bzw. Abkühlvorgangs periodisch, in der Regel sinusförmig, geändert, womit reversible Vorgänge wie z. B. Glasübergänge mehrmals durchlaufen werden (Ozawa, 2000). Dies ermöglicht eine Trennung reversibler und irreversibler Vorgänge

in separat auswertbare Messkurven. Ein Beispiel für das gleichzeitige Auftreten von reversiblen und irreversiblen Vorgängen sind Glasübergänge, die von Enthalpielaxationen überlagert werden (Schawe, 1997; Schawe & Höhne, 1996). Die nachfolgend aufgezeigten TM-DSC-Messungen wurden von Fa. Netzsch durchgeführt.

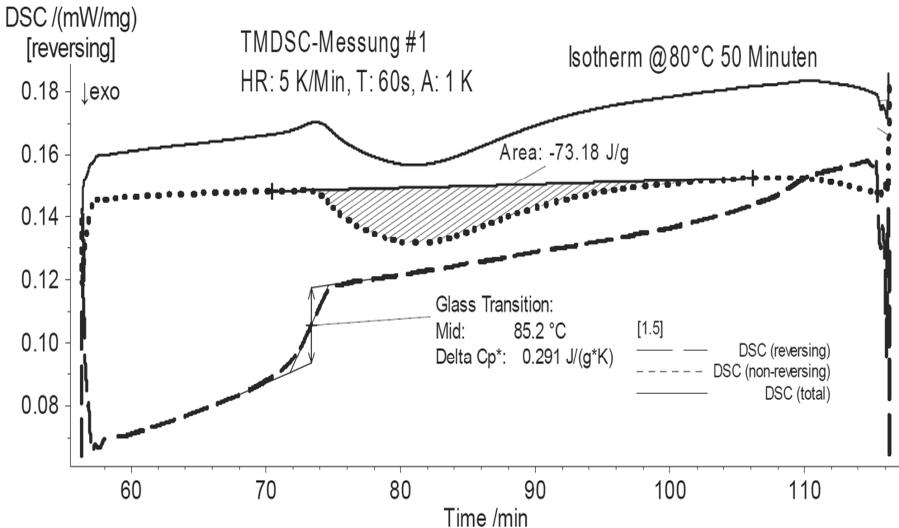


Abbildung 3-7: TM-DSC-Messung der 50 Minuten Probe mit getrennten Vorgängen

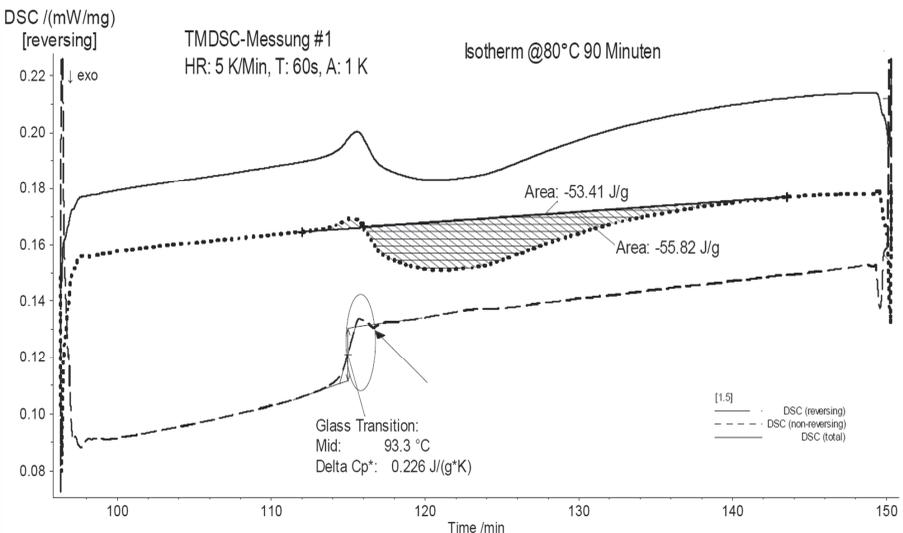


Abbildung 3-8: TM-DSC-Messung der 90 Minuten Probe mit getrennten Vorgängen

Mit den DSC- und TM-DSC-Messungen können nun der zeitliche Verlauf des Aushärtungsgrads $X(t)$ und der Glasübergangstemperatur $T_g(t)$ für die isotherme Härtung bei 80 °C zusammengefasst werden (vgl. Abbildung 3-9). Die Linie kennzeichnet den Umsatzverlauf, der aus der isothermen Messung bei 80 °C und 90 Minuten gemäß Gleichung (3.2) ermittelt wurde. Die einzelnen Messpunkte stellen die nach Gleichung (3.1) berechneten Umsatzwerte für die verschiedenen Härtingszeiten dar und zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Kurve.

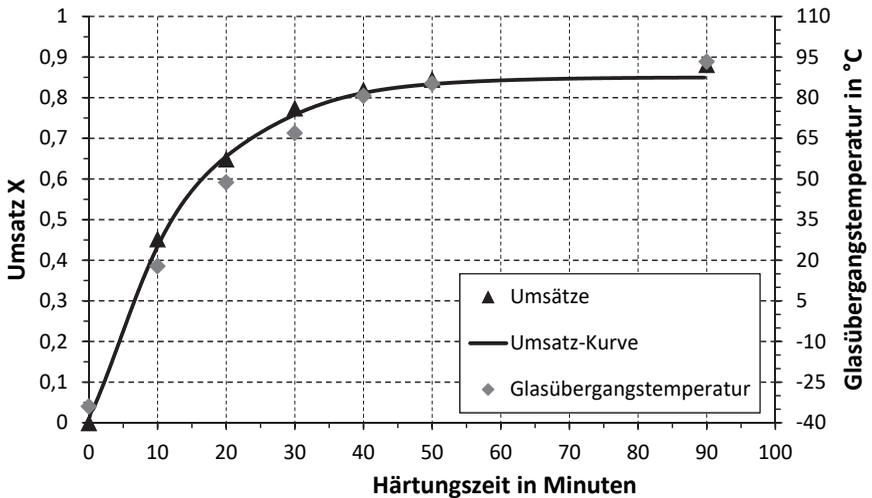


Abbildung 3-9: Isotherme Messung bei 80 °C

In der Anfangsphase steigen Umsatz und T_g mit fortwährender Härtingszeit relativ schnell an, bis nach 40 Minuten $T_g \geq 80$ °C erreicht ist. Danach verändern sich die Werte nur noch sehr langsam. Dies ist auf die bereits erwähnte Verglasung und Beschränkung der Molekülkettenbeweglichkeit sowie die starke Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Der Vernetzungsvorgang geht nun von einer chemisch kontrollierten in eine reaktionsreduzierte diffusionskontrollierte Reaktion über. Demzufolge kann das Harzsystem bei 80 °C auch mit längerer Härtingszeit nicht vollständig ausgehärtet werden und erreicht einen maximalen Endumsatz $X_{max}(T = 80$ °C) von lediglich etwa 85 % bezogen auf eine vollständige Aushärtung mit $X = 1$. Zur weiteren Aushärtung (Nachvernetzung) ist eine Erhöhung der Härtingstemperatur über die Glasübergangstemperatur notwendig, um eine erhöhte Netzwerkbeweglichkeit zu ermöglichen und das Material weiter zu vernetzen. Dies wird in der Praxis mit nachgelagerten Temperprozessen realisiert.

Die Umsatzverläufe für andere isotherme Härtungstemperaturen wurden auf die gleiche Weise mittels entsprechender DSC-Messungen und Härtungszeiten ermittelt und sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

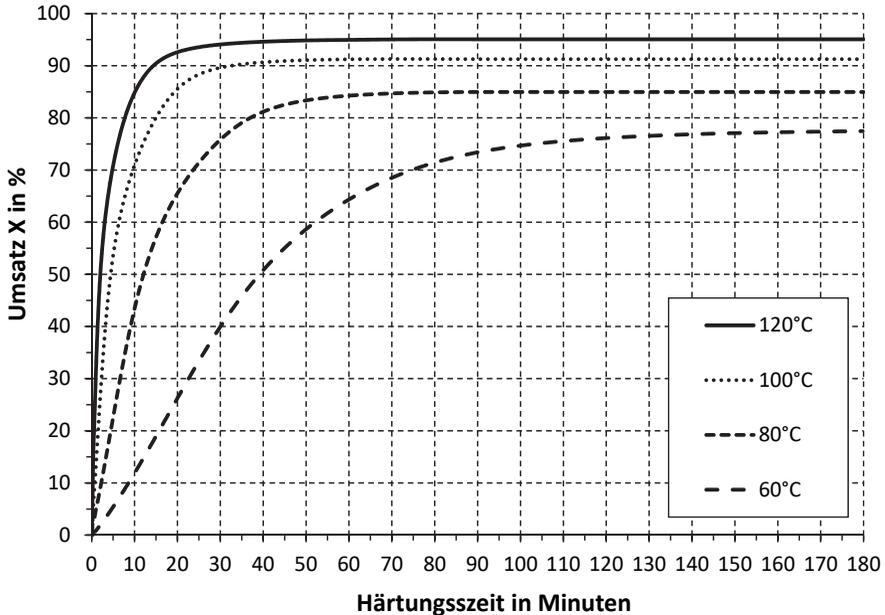


Abbildung 3-10: Umsatzverläufe bei isothermen Härtungstemperaturen von 60 °C–120 °C

Aus Abbildung 3-10 ist zu erkennen, dass mit steigender Härtungstemperatur die Vernetzungsreaktion nicht nur schneller sondern auch stärker verläuft und der jeweilige maximale Umsatzendwert $X_{max}(T)$ zunimmt und zeitlich früher erreicht wird. Während bei einer Härtungstemperatur von 60 °C nach etwa 100 Minuten nur maximal ca. 75 % vernetzt ist, wird dieser Umsatz bei 120 °C schon nach etwa fünf Minuten erreicht. Ein maximaler Vernetzungsgrad von über 90 % ist bereits nach etwa 15 Minuten vorhanden.

Die Ermittlung der Umsatzverläufe $X(T, t)$ ist bei isothermen Messungen aus messtechnischer Sicht mit gewissen Abweichungen verbunden. Dies liegt an der Bestimmung der Basislinie und den beiden Grenzen zur Wärmestromintegration. Bei hoher Härtungstemperatur läuft die Reaktion derart schnell ab, dass der Anfangswert sehr schwierig zu erfassen ist. Bei niedriger Härtungstemperatur und langsamer Reaktion

wird dagegen die Bestimmung des Reaktionsendes schwierig. Basierend auf einer großen Vielzahl an isothermen Messungen bei verschiedenen Härtungstemperaturen und -zeiten kann ein mathematisches Modell entwickelt werden, welches das Aushärteverhalten des Materialsystems (X und T_g) beschreiben und vorhersagen kann (Ai, Bleesen, Burr, Wagner, & Gleiter, 2015).

In den Arbeiten (Sourour & Kamal, 1976; Wenzel, 2005) wurde zur Beschreibung des Aushärtungsverhaltens eines Epoxidharzsystems diese Methode angewendet und in einer Vielzahl an isothermen Messungen die reaktionskinetischen Parameter für die jeweils chemisch- und diffusionskontrollierte Reaktionsphasen bestimmt und in ein entsprechendes Materialmodell implementiert.

Im Vergleich zur vorher genannten Methode sind dagegen mit wenigen dynamischen Messungen bei verschiedenen konstanten Heizraten die Ermittlung von Reaktionsanfang und -ende relativ einfach. Die Messungen werden bei ausreichend niedriger Temperatur und sehr kleinen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten begonnen, sowie mit konstanten Heizraten durchgeführt. Mit ansteigender Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit und in ausreichend kurzer Zeit wird der Bereich des vollständigen Umsatzes erreicht. Damit kann die ganze Vernetzungsreaktion erfasst werden. Daher ist bei thermokinetischen Messungen eine nichtisotherme Messtaktik günstiger (Hugo, 1993).

Die in dieser Arbeit durchgeführten isothermen DSC-Messungen werden hauptsächlich zur Überprüfung des aufgestellten Reaktionsmodells sowie zur Veranschaulichung der Vernetzungsabläufe verwendet. Im nachfolgenden Kapitel wird zur Beschreibung und Vorhersage der Vernetzungsreaktion ein kinetisches Materialmodell auf Basis dynamischer DSC-Messungen aufgestellt.

3.2 Beschreibung der Aushärtung mit reaktionskinetischen Modellen

Zur Charakterisierung des Aushärtungsverhaltens des Harzsystems werden im Folgenden Reaktionsmodelle aufgestellt und verwendet. Dafür werden zuerst thermo-kinetische Messungen mit DSC durchgeführt. Die Messdaten werden nach formalkinetischen Ansätzen (vgl. Kapitel 2.1.2) ausgewertet, um die Reaktionsmodelle bzw. zuge-

hörige Parameter zu ermitteln. Damit kann das Aushärtungsverhalten des untersuchten Materialsystems für beliebige Temperaturverläufe beschrieben bzw. vorhergesagt werden. Zur Überprüfung des Modells werden die berechneten Ergebnisse mit experimentellen Messungen verglichen. Wie bereits erwähnt spielt die umsatzabhängige Entwicklung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur herrschenden Härtungstemperatur eine wesentliche Rolle bei der Vernetzungsreaktion und ob diese chemisch- oder diffusionskontrolliert abläuft. Zur Berücksichtigung dieser Effekte im Reaktionsmodell ist daher zuerst die Bestimmung des Zusammenhangs $T_g(X)$ mit entsprechenden DSC-Messungen notwendig (vgl. Tabelle 3-3).

Für die Probenpräparation wurden mehrere Aluminiumtiegel mit identischer Ausgangsmischung befüllt. Ausgehend von -50 °C wurden die Proben mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf unterschiedliche Temperaturniveaus geheizt und durch eine rasche Abkühlung auf -50 °C die Vernetzung unterbrochen. Dadurch lagen unterschiedliche Aushärtungszustände vor. Zur Bestimmung der entsprechenden umsatzspezifischen Glasübergangstemperaturen wurden die Proben anschließend wieder mit 10 K min^{-1} auf 300 °C aufgeheizt.

Tabelle 3-3: DSC-Messprogramme zur Ermittlung des Zusammenhangs von Umsatz X und T_g

Messverfahren	Messprogramm		Ergebnisse
DSC	$-50\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ mit 10 K min^{-1}	Abkühlen auf -50 °C / Aufheizen -50 °C auf 300 °C mit 10 K min^{-1}	$T_g(X)$
	$-50\text{ °C} \rightarrow 100\text{ °C}$ mit 10 K min^{-1}		
	$-50\text{ °C} \rightarrow 120\text{ °C}$ mit 10 K min^{-1}		
	$-50\text{ °C} \rightarrow 140\text{ °C}$ mit 10 K min^{-1}		
TM-DSC	Abkühlen auf -50 °C / TMDSC von -50 °C auf 300 °C mit 5 K min^{-1} , $T = 40\text{ s}$, $A = 0,5\text{ K}$		

In nachfolgender Abbildung ist der Messdatenverlauf anhand zweier Kurven beispielhaft dargestellt. Die graue Kurve kennzeichnet eine vollständige Aushärtung und die schwarze Kurve kennzeichnet eine teilweise Aushärtung bis 100 °C. Bis zur Temperatur von 100 °C verlaufen beide Kurven gleich und der Aushärtegrad nach Gleichung (3.2) ermittelt werden kann. Die Auswertung ergibt eine Glasübergangstemperatur von $-6,1^{\circ}\text{C}$ für einen Aushärtegrad von ca. 20 %.

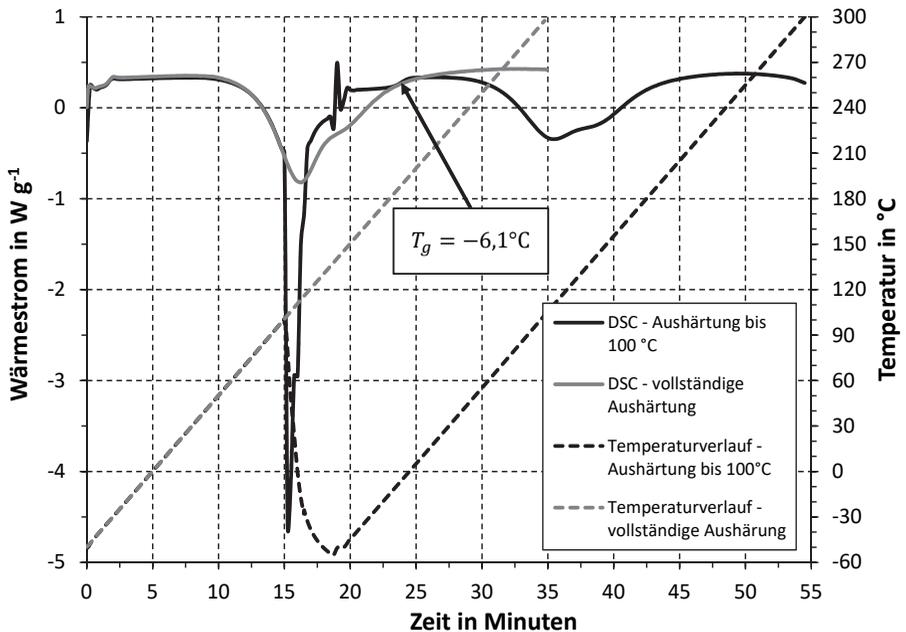


Abbildung 3-11: Dynamische DSC Messungen zur Ermittlung von Umsatz und Glaspunkt, schwarz: teilweise Aushärtung auf 100 °C, grau: vollständige Aushärtung

Zur vollständigen Bestimmung des Zusammenhangs von Umsatz und Glasübergangstemperatur sind in folgenden Diagrammen die Messergebnisse zusammen dargestellt. Abbildung 3-12 zeigt dabei die ersten Aufheizkurven zur Ermittlung des jeweiligen Umsatzes und Abbildung 3-13 zeigt die zweiten Aufheizkurven zur Bestimmung der jeweiligen Glasübergangstemperatur.

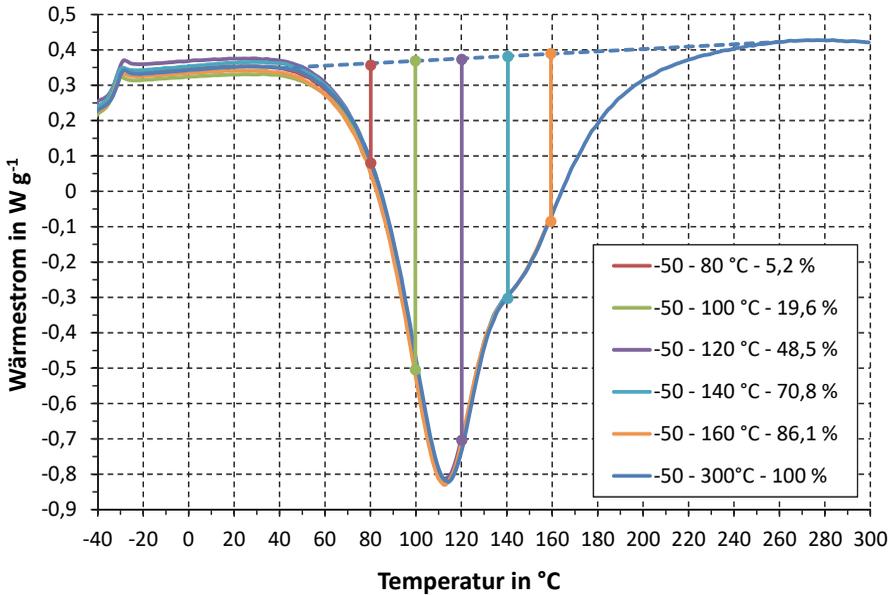
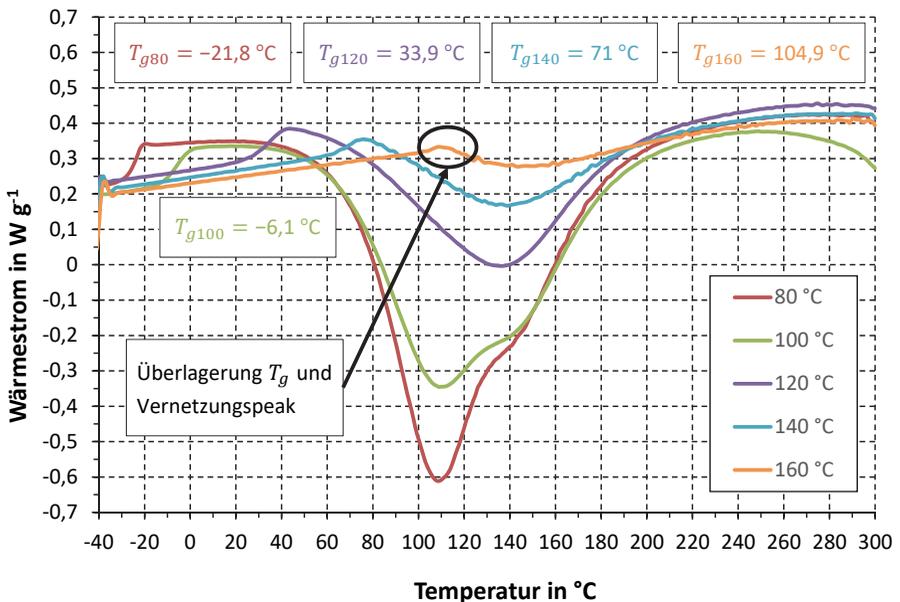
Abbildung 3-12: Erste Aufheizung mit 10 K min^{-1} bis verschiedene Endtemperaturen

Abbildung 3-13: Zweite Aufheizung zur Ermittlung der jeweiligen Glasübergangstemperaturen

Es ist zu erkennen, dass sich der Glasübergang ab einer eingestellten Endtemperatur von 140 °C und einem hohen Vernetzungsgrad mit einem Nachhärtungspeak überlagert und dies eine Auswertung erschwert. Daher wurden auch hier für eine bessere Auswertung TM-DSC-Messungen durchgeführt.

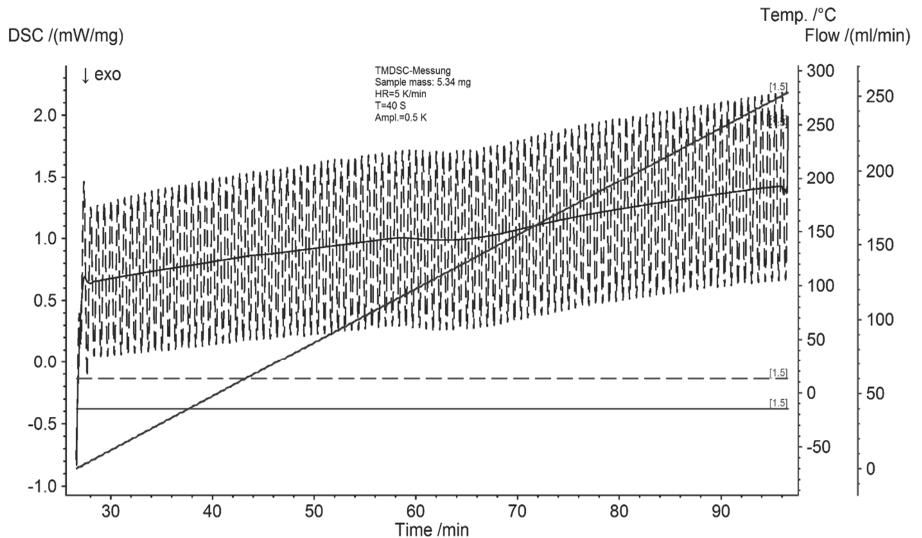


Abbildung 3-14: TM-DSC-Messung der Probe mit hohem Vernetzungsgrad

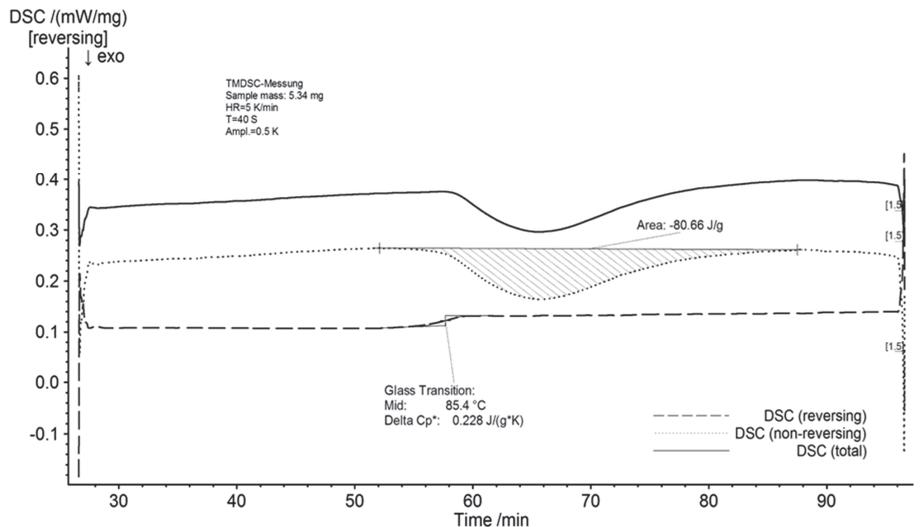


Abbildung 3-15: Auswertung der TM-DSC-Messung

Mit den TM-DSC-Messungen wurden die T_g - X -Wertepaare für hohe Vernetzungsgrade ermittelt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den DSC-Messungen in folgender Tabelle zusammengefasst aufgeführt.

Tabelle 3-4: Zusammenhang von Umsatz und Glastemperatur

X	T_g [°C]	Messprogramm
0	-33,5	DSC Frischharz
0,0524	-21,8	DSC 80 °C
0,1957	-6,1	DSC 100 °C
0,485	33,9	DSC 120 °C
0,7081	71	DSC 140 °C
0,829	85,4	TM-DSC
0,9343	104,8	TM-DSC
0,9551	110,5	TM-DSC
0,957	120,5	TM-DSC
1	154,2	DSC vollständige Aushärtung

Mit den durchgeführten Messungen liegen nun genügend Wertepaare vor, so dass daraus eine mathematische Funktion zur Beschreibung von $T_g(X)$ abgeleitet werden kann (vgl. Gleichung (2.10)).

$$T_g(X) = (T_{g0} + 273,15) \cdot \exp\left(\frac{G_1 \cdot X}{G_2 - X}\right) - 273,15 \quad (3.4)$$

Nachfolgendes Diagramm zeigt die aus den Datensätzen nach Tabelle 3-4 gefittete Funktion gemäß obiger Formel.

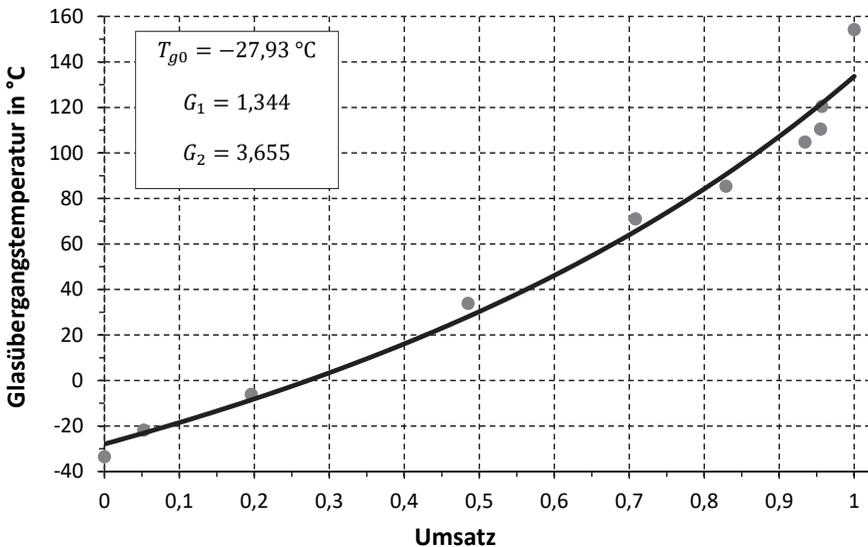


Abbildung 3-16: Messdaten von Umsatz und T_g (Punkte) und gefittete Funktion (Linie)

Die restlichen Parameter des reaktionskinetischen Modells werden unter Berücksichtigung der Diffusionskontrolle im Folgenden ermittelt. Zur messtechnischen Datenerfassung der Vernetzungsreaktion werden mehrere dynamische DSC-Messungen mit verschiedenen Heizraten durchgeführt. Hierbei muss sichergestellt werden, dass in dem durchlaufenen Temperaturbereich die Aushärtung stattfindet und vollständig ($X = 1$) abgeschlossen ist. Daher werden die Messungen in einem breiten Temperaturbereich von -50 °C bis 300 °C durchgeführt. Im Unterschied zur isothermen Härtung, bei der Verglasung stattfindet und ein Umsatz von 100 % nicht möglich ist, kann bei dynamischen Messungen am Ende eine vollständige Aushärtung des Harzsystems erreicht werden, da die Härtungstemperatur kontinuierlich ansteigt und deutlich über 150 °C und der maximalen Glasübergangstemperatur liegt. Ob während dem Vernetzungsprozess die diffusionskontrollierte Reaktion stattfindet, ist abhängig von der Heizrate. Aus diesem Grund werden bei den dynamischen Messungen des verwendeten Materials auch sehr niedrige Heizraten mit 1 K min^{-1} und $0,75 \text{ K min}^{-1}$ gewählt, damit der diffusionskontrollierte Reaktionsbereich erfasst werden kann. Die aus allen Messkurven ermittelte gesamte Wärmemenge ΔQ_{ges} ist unabhängig von der Heizrate und liegt ebenfalls im Mittel bei $\Delta Q_{ges} = 465 \pm 5 \text{ J g}^{-1}$.

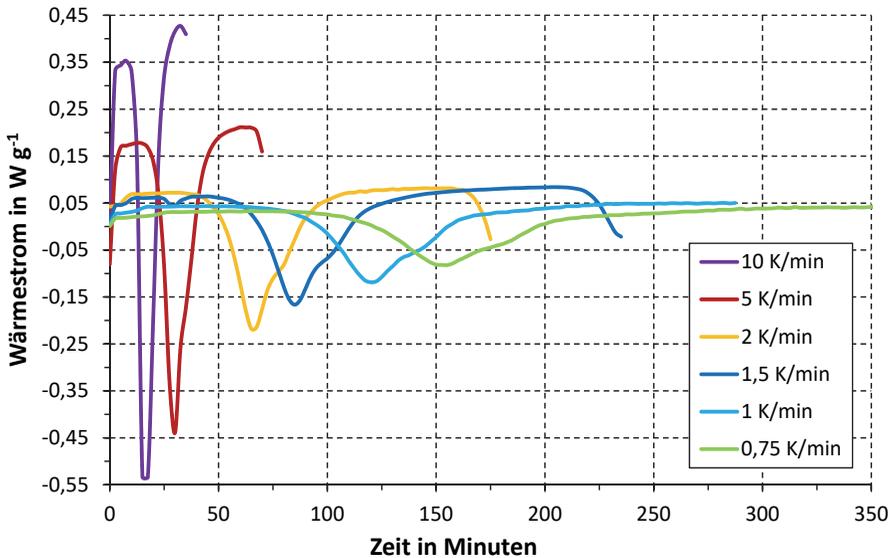


Abbildung 3-17: Dynamische DSC-Messungen mit verschiedenen Aufheizraten

Die vorliegenden Messdaten wurden nach formalkinetischen Ansätzen ausgewertet, um ein reaktionskinetisches Modell zur Beschreibung des Vernetzungsprozesses des Materialsystems aufzustellen. Die Auswertung der thermischen Messungen erfolgte dabei mit der Software „NETZSCH Thermokinetics“. Das Programm bietet die Möglichkeit komplexe chemische Reaktionen in mehrere einfache Schritte zu unterteilen und diese Einzelschritte miteinander zu verknüpfen. Der kinetischen Auswertung können verschiedene Modelle zugrunde gelegt werden, die ein-, zwei-, oder mehrstufige Prozesse beinhalten und in welchen die Einzelschritte als unabhängig, parallel oder aufeinanderfolgend verknüpft sind. So können einzelne Reaktionsschritte in vielfältiger Weise zu komplexen Modellen verknüpft werden, um mehrstufige Reaktionsabläufe darzustellen. Jedem Reaktionsschritt kann wiederum wahlweise eine Reihe von unterschiedlichen Reaktionstypen zugeordnet und mathematisch beschrieben werden. Bei der Berechnung der verschiedenen Modellparameter kommt eine multivariate nichtlineare Regression (Kaisersberger & Opfermann; J. Opfermann, 2000; J. Opfermann, Giblin, Mayer, & Kaisersberger, 1995) zum Einsatz.

Bei den dynamischen Messungen ist je nach Heizrate ein deutlicher Knick in der Wärmestromkurve zu erkennen (vgl. Abbildung 3-12 und Abbildung 3-17). Dieser Knick kann auf eine zweistufige Reaktion hindeuten. Daher wurde bei der Aufstellung des Reaktionsmodells eine erste Reaktionsstufe n-ter-Ordnung mit Autokatalyse und eine

zweite Stufe n-ter-Ordnung definiert. In beiden Stufen wurde dabei die diffusionskontrollierte Reaktion mitberücksichtigt.

In Abbildung 3-18 sind die Messdaten zusammen mit den berechneten Ergebnissen des ausgewählten Reaktionsmodells dargestellt. Die berechneten Kurven stimmen mit den experimentellen Messungen sehr gut überein, wobei die Korrelation zwischen den Messdaten und dem Modell $> 0,999$ beträgt.

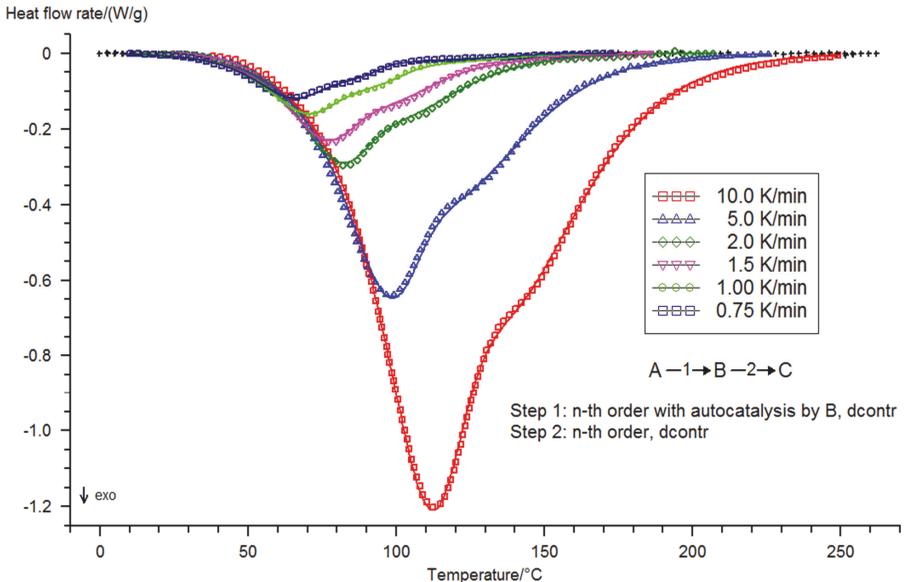


Abbildung 3-18: DSC-Kurven des Harzsystems bei verschiedenen Aufheizraten, Messdaten (Punkte), gefittetes 2-stufige Modell (Linien)

Im Folgenden wird das zweistufige Reaktionsmodell mathematisch beschrieben. Im ersten Reaktionsschritt wird A nach B umgesetzt, im zweiten Schritt B nach C. Dabei sind a, b und c die auf die Anfangskonzentration normierte Konzentrationen und $a + b + c = 1$. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben ergeben sich für die Reaktionsschritte folgenden mathematische Funktionen.

1. Schritt, A → B: Reaktion n-ter-Ordnung mit Autokatalyse

$$\frac{da}{dt} = -k_{eff1} \cdot a^{n_1} \cdot (1 + K_{kat} \cdot b) \quad (3.5)$$

Für den ersten Reaktionsschritt betragen $n_1 = 0,888$, $\log K_{kat} = 0,2858$, $\log A_1 = 5,13$ und $E_1 = 54$.

2. Schritt, B → C: Reaktion n-ter-Ordnung

$$\frac{db}{dt} = k_{eff1} \cdot a^{n_1} \cdot (1 + K_{kat} \cdot b) - k_{eff2} \cdot b^{n_2} \quad (3.6)$$

Für den zweiten Reaktionsschritt betragen $n_2 = 1,499$, $\log A_2 = 4,01$ und $E_2 = 48,569$.

Für die Berechnung von k_{diff} muss der Temperaturbereich in drei Teile eingeteilt werden. Die Diffusionsparameter betragen $\log K_{diff1} = -0,8758$ und $\log K_{diff2} = -2,899$. Die Fitparameter betragen $C_1 = 17,2$ und $C_2 = 50$ K. Der Wechsel von erster Reaktionsstufe auf zweite Stufe findet bei einem Umsatz von ca. 42 % statt.

Mit dem generierten Modell können nun die Umsatz- und Glasübergangstemperaturverläufe für beliebige Temperaturen und Härtezeiten berechnet und vorhergesagt werden. In Abbildung 3-19 ist die Simulation der Umsatz-Zeit-Kurven für verschiedene Härtungstemperaturen dargestellt. Vergleichend dazu sind die Messdaten aus den entsprechenden isothermen DSC-Messungen gegenübergestellt. Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit sehr kleinen Abweichungen bis etwa 3 %.

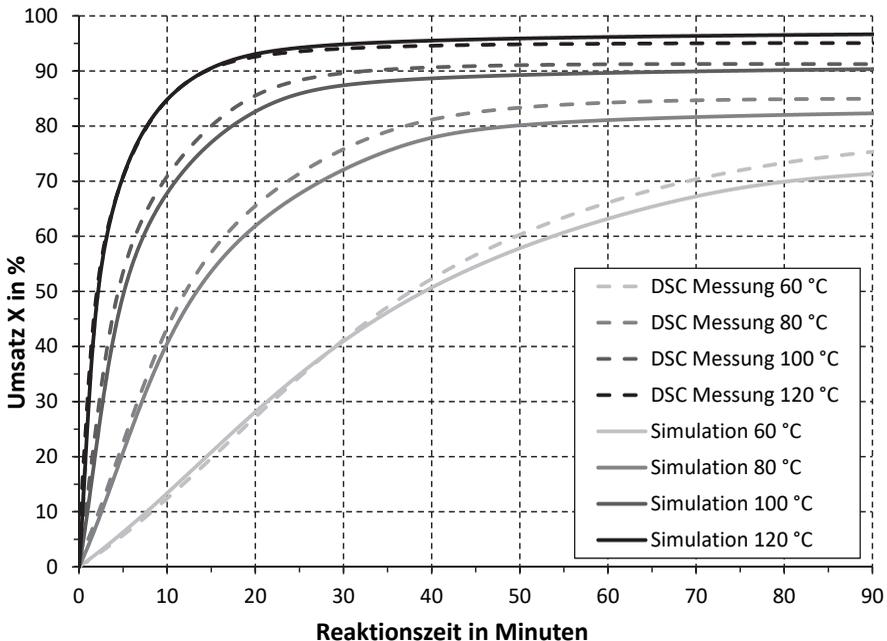


Abbildung 3-19: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen isothermen Aushärtungen

Hierbei zeigt sich wie erwartet, dass mit höherer Härtungstemperatur das System schneller vernetzt. Gleichzeitig werden ein größerer Endumsatz und damit eine höhere Glasübergangstemperatur erreicht. Ab etwa 140 °C Härtungstemperatur kann das Materialsystem vollständig ausgehärtet werden. Auch die berechnete Entwicklung der Glasübergangstemperatur während der Vernetzung bei einer konstanten Temperatur stimmt mit den entsprechenden Messdaten aus DSC-Messungen sehr gut überein. In Abbildung 3-20 ist der berechnete zeitliche Verlauf (Linie) der Glasübergangstemperatur bei 80 °C Härtungstemperatur mit den DSC-Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten/Umsätzen (Punkte) gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

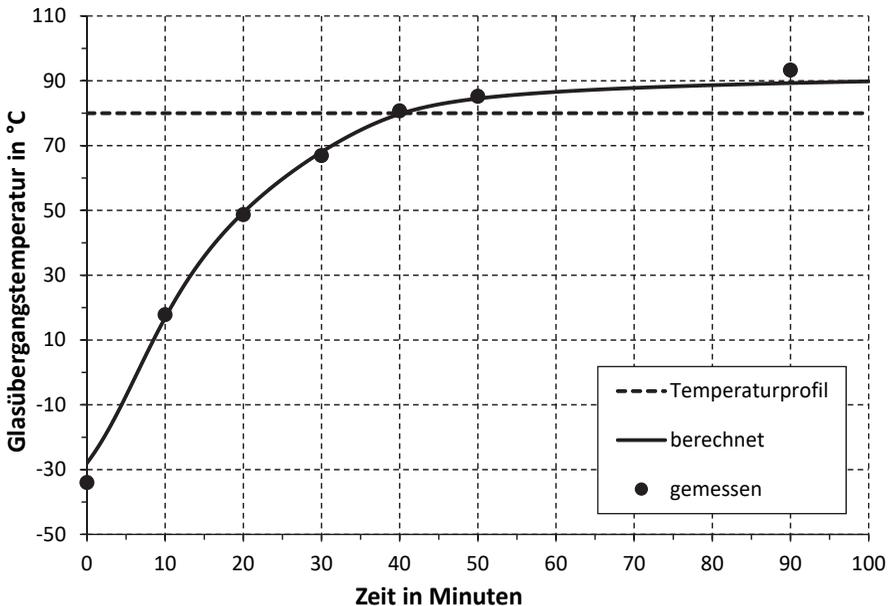


Abbildung 3-20: Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Glasübergangstemperaturen

Zusammenfassung:

Im Folgenden sind für das verwendete Harzsystem die verschiedenen Übergangszustände während der isothermen Härtung in Abhängigkeit von Härtungszeit und -temperatur in einem TTT-Diagramm (vgl. 2.1.1) dargestellt. T_{g0} kennzeichnet die Glasübergangstemperatur des nicht vernetzten und T_{g100} des vollständig ausgehärteten Harzsystems.

Die roten Kurven stellen Umsatzlinien dar, die bei entsprechenden Härtungstemperaturen diejenigen Zeiten charakterisieren, bei denen das Harzsystem einen bestimmten Aushärtegrad erreicht. Die dickere rote Kurve bezeichnet die Gelierungslinie, ab der das Harzsystem aufgrund vorliegender Vernetzungsstrukturen nicht mehr flüssig und für Injektionsprozesse nicht mehr verarbeitbar ist. Der kritische Gelpunkt wurde dabei nach Macosko und Miller (Miller & Macosko, 1976) berechnet. Für das verwendete Materialsystem aus einem difunktionellen Epoxidharz und einem difunktionellen Härter (vgl. Tabelle 3-1) ergibt sich ein Umsatz im Gelpunkt von etwa 58 % (Flory, 1941; Stockmayer, 1943). Der vollständige Aushärtezustand kann in der Regel durch die Umsatzlinie bei 99 % bzw. für die praktische Verarbeitung auch bei 95 % angegeben werden.

Die grüne Kurve stellt die Verglasungslinie dar, bei der die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Vernetzung des Harzformstoffs die Härtungstemperatur erreicht (wobei $T_g - T_H = 0$). Dadurch ist die Beweglichkeit der Molekülketten sehr stark eingeschränkt und das Material geht in den Glaszustand über.

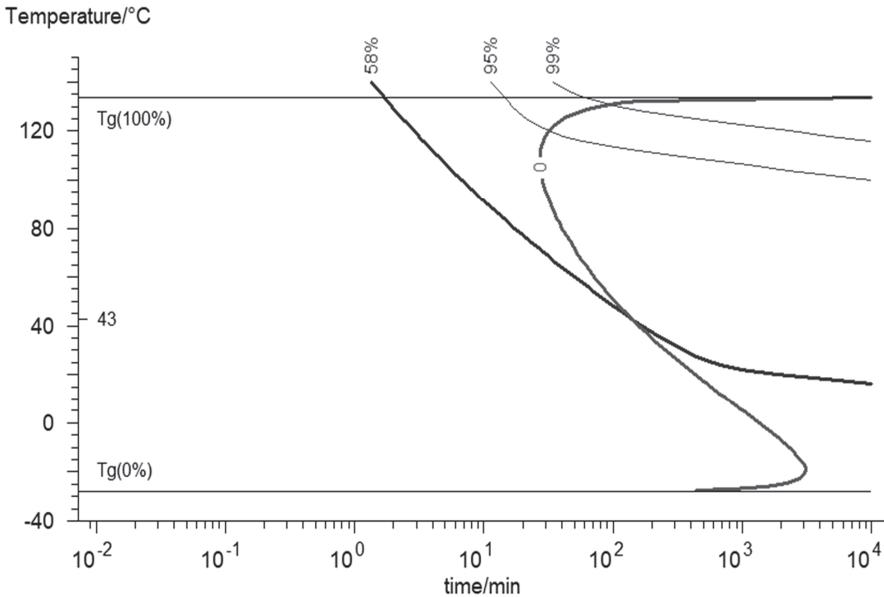


Abbildung 3-21: TTT-Diagramm (Time-Temperature-Transition) für das verwendete Epoxidharz

Bei Härtungstemperaturen unterhalb $T_{g0} \approx -27^\circ\text{C}$ findet keine Härtungsreaktion statt und das Harzgemisch ist im Glaszustand. Im Temperaturbereich zwischen T_{g0}

und $T_{ggel} \approx 43^\circ\text{C}$ vernetzt das flüssige Epoxidsystem langsam und gering und verglast nach einer gewissen Zeit. Nach einer relativ langen Zeitspanne wird der Gelpunkt erreicht bzw. kann gar nicht erreicht werden. Der praktisch sinnvolle Verarbeitungsbe-
reich liegt zwischen T_{ggel} und T_{g100} , da nur hier eine weitgehende Aushärtung erfolgen kann. Zuerst wird die flüssige Zone durchlaufen und die Injektion kann bis zur Gelierung (starker Anstieg der Viskosität) erfolgen. Bei weiterer Vernetzung erhöht sich der Aushärtegrad bis zur Verglasung. Bei hoher Härtungstemperatur ist eine vollständige Vernetzung erreichbar. Ab einer Temperatur oberhalb T_{g100} erreicht das Harzsystem in sehr kurzer Zeit eine vollständige Aushärtung.

Durch eine systematische Materialcharakterisierung (Ermittlung von $T_g(X)$ zur der Diffusion, dynamische Messungen) und einer passenden reaktionskinetischen Auswertung konnte ein geeignetes Materialmodell zur Beschreibung des Vernetzungsverhaltens des verwendeten Materialsystems erstellt werden. Mit entsprechenden DSC-Messungen wurde das Modell bestätigt. Es können so für beliebige Härtungstemperaturen und -zeiten die Umsätze und Glasübergangstemperaturen sehr gut vorhergesagt werden. Für die praktische Materialverarbeitung bietet dieses Modell die Möglichkeit an, je nach Anwendungsfall und Anforderungen optimale Prozessparameter zu ermitteln. Im nächsten Kapitel wird die Anwendung des Materialmodells auf die praktische Verarbeitung näher erläutert.

3.3 Modellanwendung auf die RTM-Verarbeitung

Die Kenntnis über den Vernetzungsprozess und wie dieser durch die jeweilige Härtungstemperatur beeinflusst wird, ist für die industrielle Anwendung solcher Materialsysteme von großer Bedeutung. Dies ermöglicht dem Verarbeiter je nach Anwendungsfall die Einstellung verschiedener Vernetzungszustände sowie eine Kalkulation der zu erwartenden Zykluszeit. Dies ist für im RTM-Verfahren hergestellte Formteile für den Flugzeug- und Automobilbau besonders wichtig.

Wie bereits beschrieben hängt bei dem verwendeten Materialsystem der maximal erreichbare Umsatz und Vernetzungsgrad stark von der Härtungstemperatur ab. Ebenso verlangsamt sich der chemische Reaktionsprozess mit zunehmender Vernetzung, so dass ab einem gewissen Umsatz nur noch wenige Reaktionen stattfinden und der Aushärtevorgang quasi beendet ist.

Zur Ermittlung der notwendigen Aushärtezeiten bei beliebigen Temperaturen wurde daher ein Zielumsatz von 95 % des maximalen Umsatzes $X_{max}(T)$ bei entsprechender Temperatur angesetzt. Die Zeit bis dieser erreicht ist, kann als notwendige Aushärtezeit für die praktischen Verarbeitungsprozesse angegeben werden. Die nachfolgenden Diagramme zeigen die berechneten Umsatz- und Glasübergangstemperaturverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen. Die Markierungen stellen dabei die Zeitpunkte dar, bei denen 95 % vom jeweiligen Maximalumsatz erreicht sind.

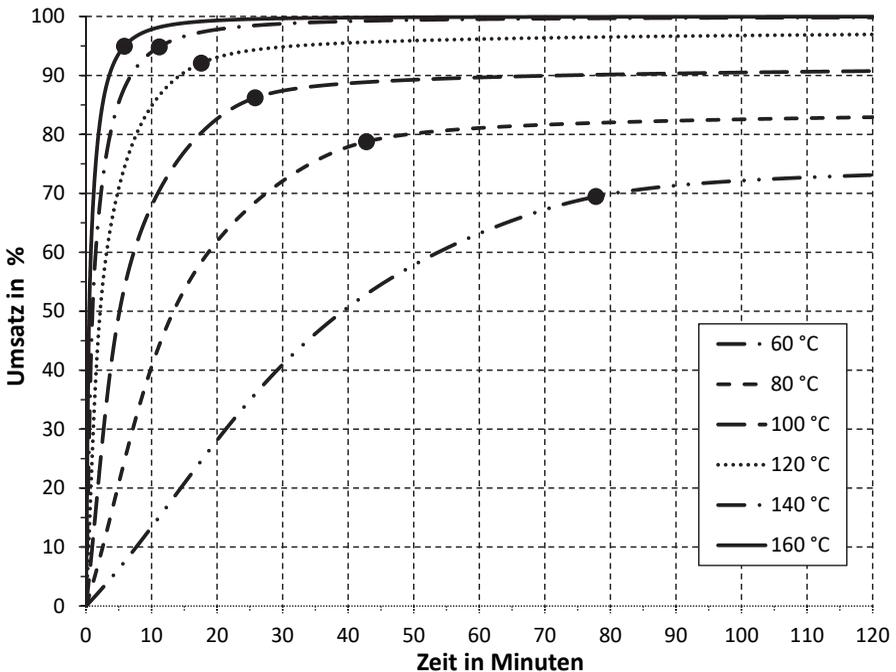


Abbildung 3-22: Berechnete Umsatzverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen

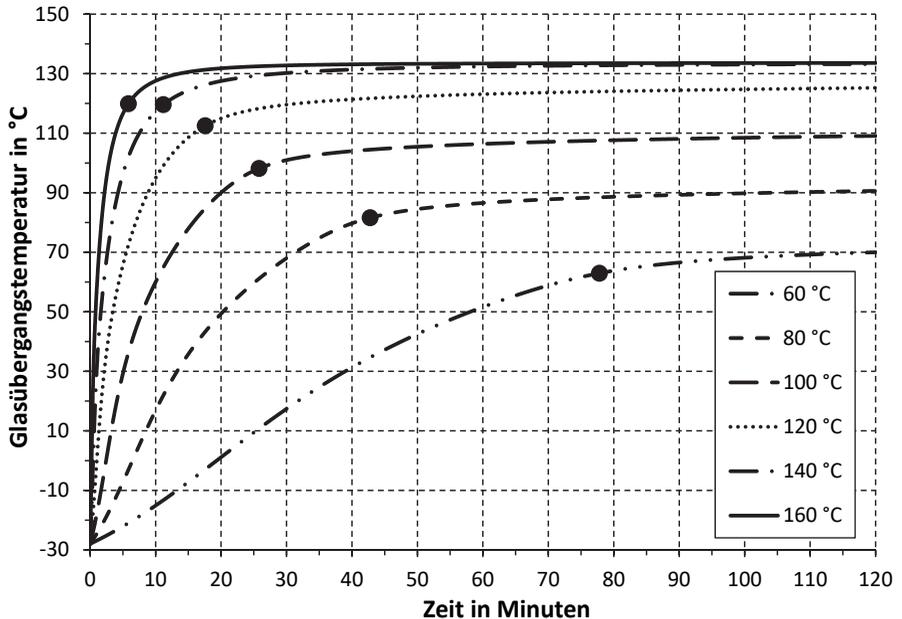


Abbildung 3-23: Berechnete Glasübergangstemperaturverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen

Tabelle 3-5: Geeignete Einstellparameter für verschiedene Härtungstemperaturen

Härtungstemperatur T_H	X_{max}	95 % X_{max}	T_g	notwendige Zeit t_V
60 °C	73 %	69 %	62 °C	76 Minuten
80 °C	83 %	78 %	80 °C	42 Minuten
100 °C	91 %	86 %	98 °C	24 Minuten
120 °C	97 %	92 %	112 °C	16 Minuten
140 °C	100 %	95 %	120 °C	11 Minuten
160 °C	100 %	95 %	120 °C	6 Minuten

Je nach Anwendungsfall und Anforderungen sind die geeigneten Einstellparameter wie Härtungstemperatur und -zeit so auszuwählen, dass ein erforderlicher Umsatz oder eine bestimmte Glasübergangstemperatur erreicht wird.

Beispielsweise ist für Karosseriebauteile in der Automobilindustrie oft eine Wärmeformbeständigkeit bzw. Temperatureinsatzgrenze von mehr als 90 °C gefordert. Dies kann bei dem hier verwendeten Epoxidharzsystem nur bei Härtungstemperaturen von über 100 °C realisiert werden.

Je nach Formteilgröße muss bezüglich des Fließwegs und der Viskosität des Harzsystems eine notwendige Injektionszeit, innerhalb der die Kavität vollständig gefüllt werden kann, zur Verfügung stehen. Dieses Zeitfenster wird bestimmt von der Viskosität und somit von der Temperatur des Materialsystems und des Werkzeugs während der Füllphase. Viskositätsmessungen des verwendeten Materials bei verschiedenen Temperaturen können über den Zeitpunkt, bei dem eine für die Füllung kritische Viskosität vorliegt, Aufschluss geben. Bei dem hier verwendeten Harzsystem liegt der ermittelte Gelpunkt bei etwa 50 % Vernetzungsgrad. Die zur Verfügung stehenden Injektionszeiten für verschiedene Temperaturen sind in nachstehender Tabelle aufgezeigt.

Tabelle 3-6. Zur Verfügung stehende Injektionszeit für verschiedene Härtungstemperaturen

Temperatur	Gelzeit (Injektionszeit)
60 °C	bis zu 38 Minuten
80 °C	bis zu 14 Minuten
100 °C	bis zu 5 Minuten
120 °C	bis zu 2 Minuten

Kann beispielsweise eine vollständige Formfüllung innerhalb 5 Minuten erfolgen ist eine Verarbeitung des Harzsystems bei 100 °C möglich. Sollten jedoch mehr als 5 Minuten benötigt werden (großes Formteil, langer Fließweg) ist eine vollständige Füllung bei dieser Werkzeugtemperatur nicht mehr gewährleistet. Bei isothermer Verarbeitung mit konstanter Werkzeugtemperatur ist diese häufig eine Kompromisslösung zwischen vollständiger Formfüllung und kurzer Zykluszeit. Für das verwendete Materialsystem wird vom Verarbeiter eine Werkzeugtemperatur von 85 °C angegeben. Die zur Verfügung stehende Injektionszeit beträgt bei dieser Temperatur bis zu 10 Minuten, mit einer anschließenden Aushärtezeit von etwa 40-50 Minuten. Der entsprechende Umsatz- und Glasübergangstemperaturverlauf ist für diesen Referenzprozess nachfolgend abgebildet. Am Ende liegt ein Vernetzungszustand mit einem Umsatz von ca. 85 % und einer T_g von knapp 90 °C vor.

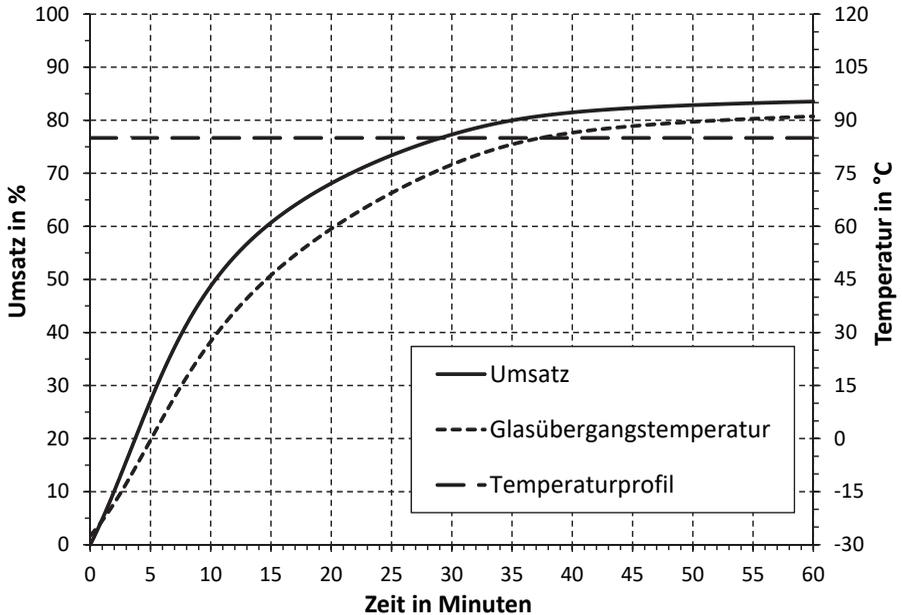


Abbildung 3-24: Berechneter Umsatz- und Glasübergangsverlauf für den Referenzprozess

Ein ähnlicher Vernetzungszustand kann bei einem variothermen Prozess mit einer Werkzeugtemperatur von 85 °C in der Injektionsphase und einer höheren Temperatur, beispielsweise 140 °C, in der Aushärtephase erreicht werden (vgl. Abbildung 3-25). Die Aushärtezeit reduziert sich damit auf vier Minuten, womit die Gesamtzykluszeit um etwa 75 % verringert werden kann. Die angenommene Heiz- und Kühlzeit der Werkzeugtemperierung liegt in einem realistischen Bereich bei Verwendung entsprechender Systeme.

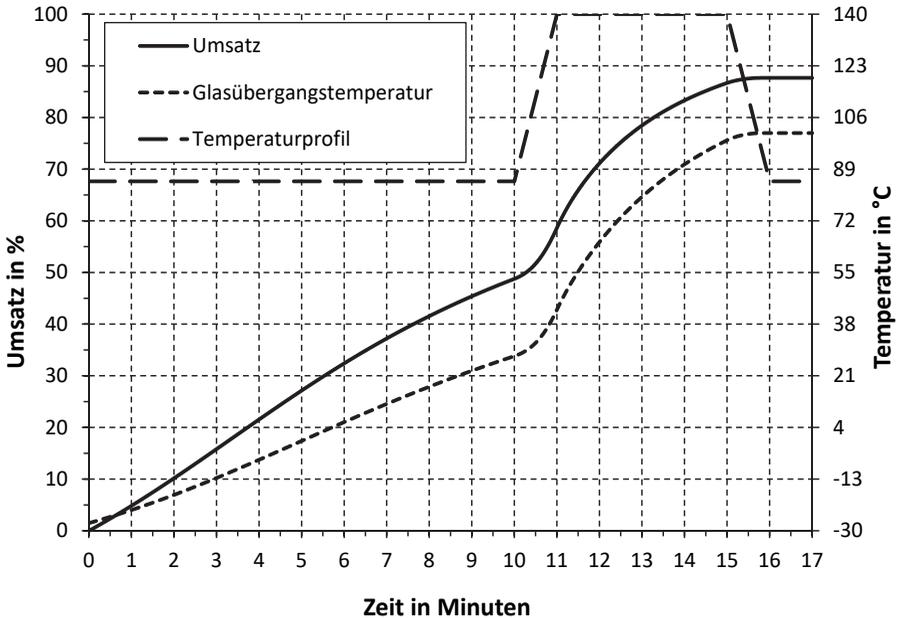


Abbildung 3-25: Berechnete Umsatz- und Glasübergangsverläufe für einen variothermen Prozess

Mit einer variothermen Temperierung können somit eine Vielzahl von vernetzenden Materialsysteme zeitsparend verarbeitet werden. Für langsam reagierende Systeme kann die Aushärte- und Zykluszeit durch erhöhte Werkzeugtemperatur reduziert werden und für schnell reagierende Systeme und große Formteile kann eine lange Injektionszeit durch eine relativ niedrige Temperatur gewonnen werden. Prinzipiell kann durch eine niedrige Werkzeugtemperatur in der Injektionsphase und hohe Temperatur in der Aushärtephase eine vollständige Formfüllung des Werkzeugs und gleichzeitig schnelle Aushärtung erreicht werden.

Die hier beschriebenen und durchgeführten Schritte der spezifischen Materialcharakterisierung und Modellbildung können auch auf andere vernetzende duroplastische Materialsysteme und Verarbeitungsverfahren angewendet werden. Beispielsweise kann für entsprechende Formteile ein gezieltes Temperaturprogramm für einen Temperprozess zur Nachhärtung erstellt werden.

4 Praktische Versuche zur Untersuchung der Vernetzungsreaktion

Im Anschluss an die grundlegende Charakterisierung des Vernetzungsablaufs des verwendeten Materialsystems wird in diesem Kapitel anhand praktischer Versuche mit einfachen Formteilen die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse auf die Praxis untersucht. Zur Steuerung der Vernetzungsreaktion bei der Formteilherstellung ist eine dynamische Temperierung des Werkzeugs erforderlich. Dementsprechend wurde ein Versuchswerkzeug zur variothermen Herstellung der Formteile entwickelt und realisiert. Dieses ermöglicht prinzipiell mit einer relativ niedrigen Werkzeugtemperatur eine vollständige Formfüllung in der Injektionsphase und eine anschließend schnelle Aushärtung mit deutlich höherer Werkzeugtemperatur. Mit diesem Werkzeug wurden im Laboraufbau Zugprüfkörper aus Reinharz bei verschiedenen Temperaturen hergestellt und anschließend untersucht.

4.1 Versuchswerkzeug mit dynamischer Temperierung

Für die Herstellung der Epoxidharz-Prüfkörper wurde ein entsprechendes Formwerkzeug konstruiert (vgl. Abbildung 4-1). Es besteht aus einem Oberteil und einem Unterteil für zwei verschiedene Formteildicken (2 mm bzw. 4 mm) zur Untersuchung des geometrischen Einflusses auf den Vernetzungsprozess. Beide Hälften werden über acht Schrauben miteinander fixiert. Das Harzgemisch wird durch das Inlet in die Kavität injiziert und läuft bei vollständiger Formfüllung aus dem Outlet (Entlüftung) heraus. Zur Temperaturerfassung sind pro Werkzeughälfte jeweils drei Bohrungen für Thermoelemente dicht unterhalb der Kavitätenoberfläche im Bereich des verjüngten Prüfkörperbereichs positioniert.

Für die variotherme Verarbeitung des Epoxidharzsystems wird ein Temperiersystem auf Basis fluidischer Wärmeträger (Wasser) verwendet. Hierzu wurden in den Werkzeughälften entsprechende Temperierkanäle eingebracht. Während des Herstellprozesses werden diese zyklisch mit heißem Wasser (Aufheizphase) und kaltem Wasser (Abkühlphase) durchströmt, um die Temperatur der relevanten Werkzeugoberfläche

zu variieren. Diese Werkzeugtemperierung hat dabei zwei wichtige Kriterien zu erfüllen. Zum einen ist eine homogene Temperaturverteilung auf der Oberfläche wichtig, damit eine gleichmäßige Vernetzung des Materialsystems innerhalb der Kavität gewährleistet wird. Zum anderen soll die aktive Temperaturänderung der Werkzeugwand in einer möglichst kurzen Zeit erfolgen (hohe Dynamik).

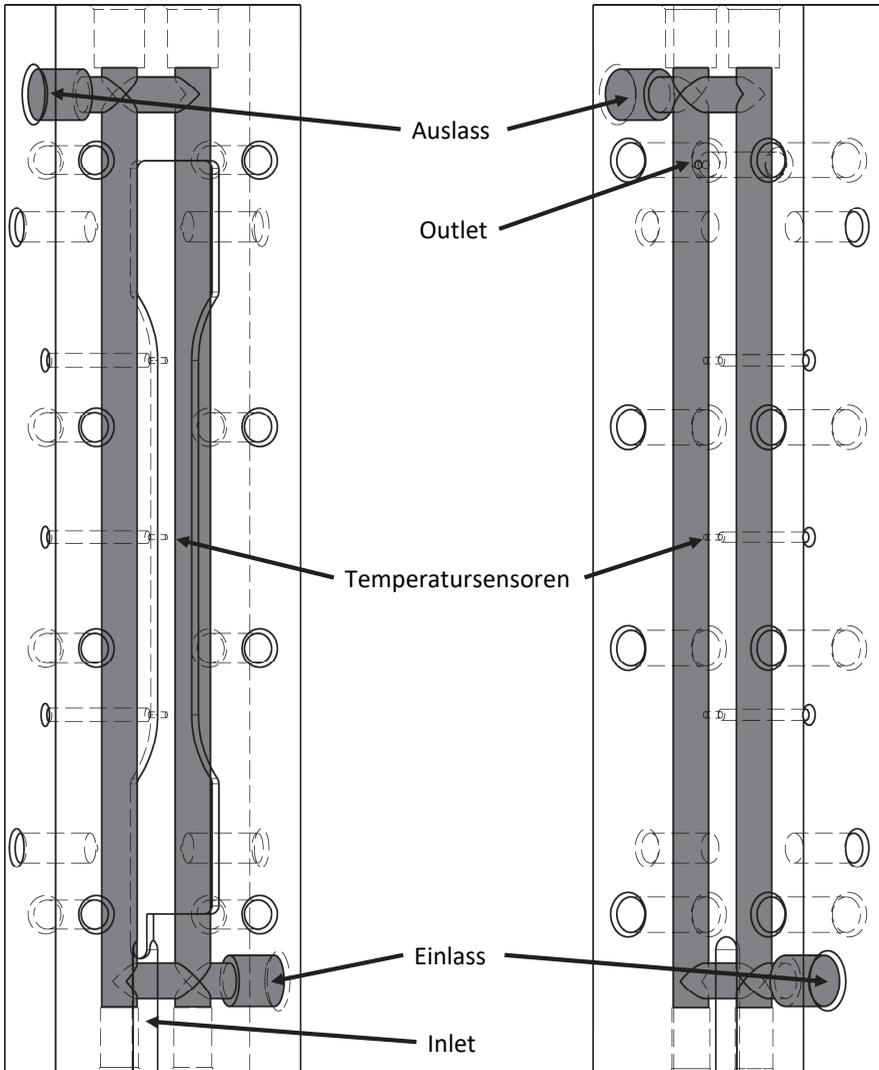


Abbildung 4-1: links: Formwerkzeugunterteil mit Kontur
rechts: Formwerkzeugoberteil

Für die Umsetzung dieser Anforderungen ist eine entsprechende Auslegung des Wasserkanallayouts notwendig, da dies das erreichbare Temperaturprofil an der Formkontur sowie die Temperaturdynamik beeinflusst. Aufgrund der geforderten Kriterien sowie der gegebenen Randbedingungen (Abmessungen, Sensorbohrungen, Outlet-Position, einfache Fertigung) wurde ein paralleles Kanalsystem mit Bohrungen realisiert (vgl. Abbildung 4-1). Die Kanäle haben einen Durchmesser von 8 mm und sind 5 mm unterhalb der Formkonturoberfläche positioniert.

Zur Abschätzung der Temperaturdynamik und -verteilung wurden fluidisch-thermisch gekoppelte Simulationen der beiden Formeinsätze durchgeführt. Die für die Berechnungen notwendigen Materialparameter wurden nachfolgend definiert und verwendet. Dabei wurden konstante Stoffwerte angesetzt.

Tabelle 4-1: Materialdaten für die Simulationen

Bezeichnung	Formeinsatz	Fluiddomäne
Werkstoff	Aluminium	Wasser (60 °C)
Dichte ρ [kg m ⁻³]	2.700	984
mittlere spezifische Wärmekapazität c [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	900	4.180
mittlere Wärmeleitfähigkeit λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	160	0,65
Viskosität [Pa s]		$47 \cdot 10^{-3}$
Randbedingung Einlass (Vorlauf) [l min ⁻¹]		1 5 25
Randbedingung Auslass (Rücklauf) [Pa]		10^5

Nachstehende Abbildungen zeigen das für die durchgeführten Simulationen relativ fein vernetzte Fluidgebiet mit etwa 124.000 Elementen sowie eine Einsatzhälfte mit etwa 367.000 Elementen. In einem ersten Simulationsschritt wurde das Strömungsfeld (mit Turbulenzmodellierung, (Schwarze, 2013)) stationär für drei verschiedene Durchflussmengen (1 l min⁻¹, 5 l min⁻¹, 25 l min⁻¹) berechnet.

Dadurch kann die Abhängigkeit der Aufheizgeschwindigkeit des Aluminiumeinsatzes vom Volumenstrom des Wassers qualitativ ermittelt werden. Abbildung 4-3 links zeigt beispielhaft das berechnete Geschwindigkeitsfeld für einen Volumenstrom von 5 l min^{-1} . Anschließend erfolgt in einem zweiten Schritt eine transiente thermische Simulation zur Berechnung der Erwärmung des Aluminiumeinsatzes. Ausgehend von einer Starttemperatur von 60 °C fließt das 140 °C heiße Wasser mit den jeweilig berechneten Strömungsfeldern durch die Temperierbohrungen und heizt den Einsatz auf. In Abbildung 4-3 rechts ist beispielhaft die berechnete Temperaturverteilung an der Einsatzoberfläche bei einem Durchfluss von 5 l min^{-1} nach zwei Sekunden dargestellt.

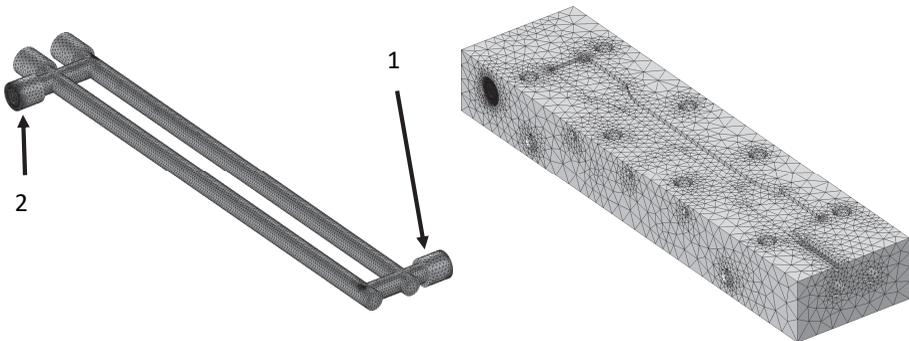


Abbildung 4-2: links: vernetztes Fluidgebiet, Einlass (1), Auslass (2)
rechts: vernetzter Einsatz (Unterteil)

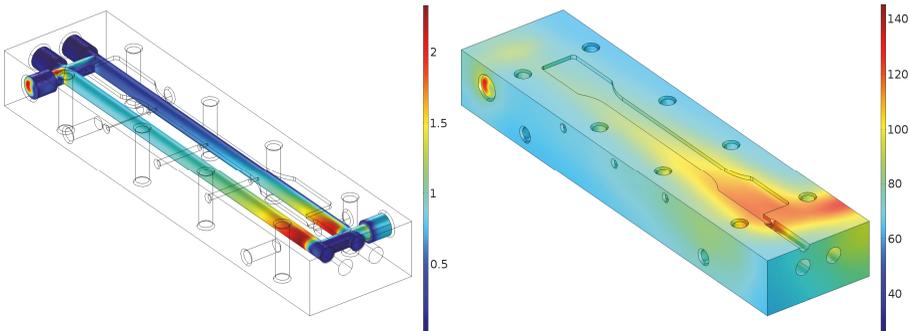


Abbildung 4-3: links: berechnetes Geschwindigkeitsfeld bei 5 l min^{-1}
rechts: berechnete Temperaturverteilung nach zwei Sekunden

Die ermittelten Aufheizzeiten für ein homogenes Temperaturfeld an der Oberfläche liegen für die verschiedenen Volumenströme bei $t_1 > 30$ s, $t_5 \approx 20$ s und $t_{25} \approx 10$ s. Die Aufheizzeit kann nur bis zu einem bestimmten Grad durch Erhöhung des Volumenstromes verkürzt werden und läuft auf einen systembedingten Minimalwert hin. Ein in der Praxis durchaus realistischer Durchfluss von 5 l min^{-1} liefert hier akzeptable Werte. Nachfolgende Abbildung zeigt die Temperaturverteilung an der Einsatzoberfläche nach etwa 20 Sekunden bei einem Wasserdurchfluss von 5 l min^{-1} .

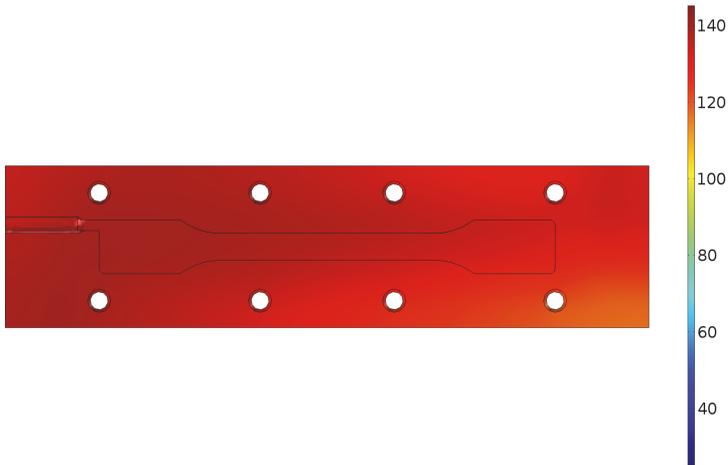


Abbildung 4-4: Temperaturverteilung an der Einsatzoberfläche nach ca. 20 Sekunden

Generell kann mit diesen Simulationen nur eine grobe Abschätzung über das thermische Verhalten der Temperiereinsätze gegeben werden. Ein Vergleich zwischen Simulation und realem Verhalten des Werkzeugs ist in Kapitel 4.2 näher beschrieben.

Die jeweiligen Werkzeughälften wurden aus einer gut spanend bearbeitbaren Aluminiumlegierung mit hoher Wärmeleitfähigkeit angefertigt.

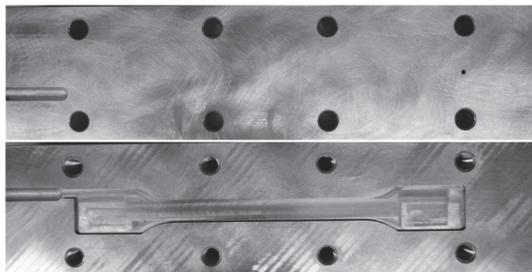


Abbildung 4-5: Angefertigte Werkzeugeinsätze aus Aluminium

4.2 Versuchsaufbau mit thermischer Validation

In der folgenden Abbildung ist der komplette Versuchsaufbau dargestellt. Dieser besteht aus jeweils einem Wassertemperiergerät für den Heiß- und Kaltwasserkreis, einem Ventilsystem zur Umschaltung und dem Werkzeug samt Temperatursensoren und Datenerfassung.

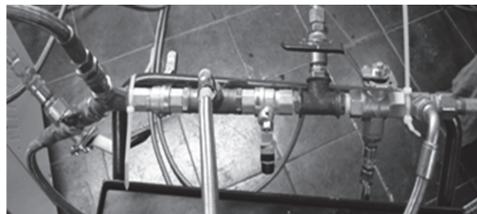
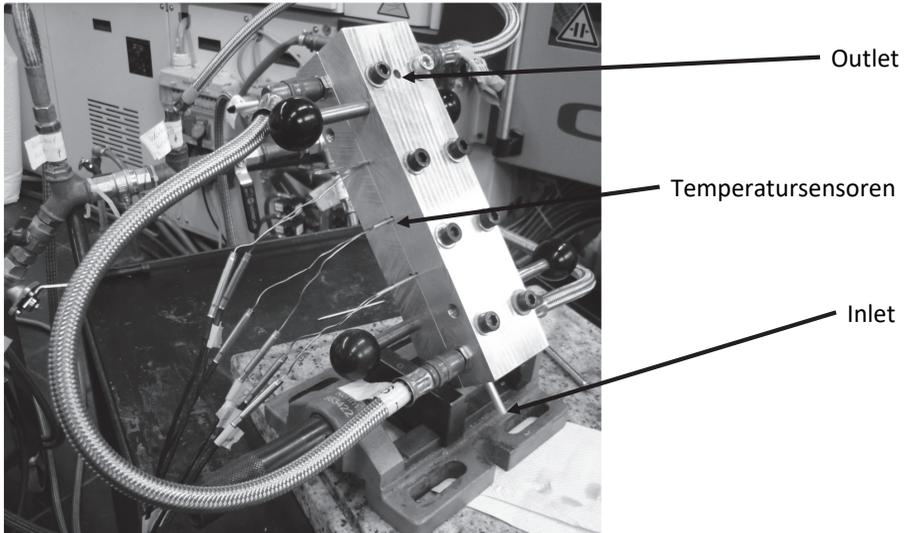


Abbildung 4-6: oben: Versuchsaufbau mit Wassertemperierung
unten: Temperiergeräte für Kalt- und Warmwasser sowie Umschaltvorrichtung

Die prinzipielle Funktion des dynamischen Temperiersystems mit den beiden Temperiergeräten ist in Abbildung 4-7 schematisch dargestellt.

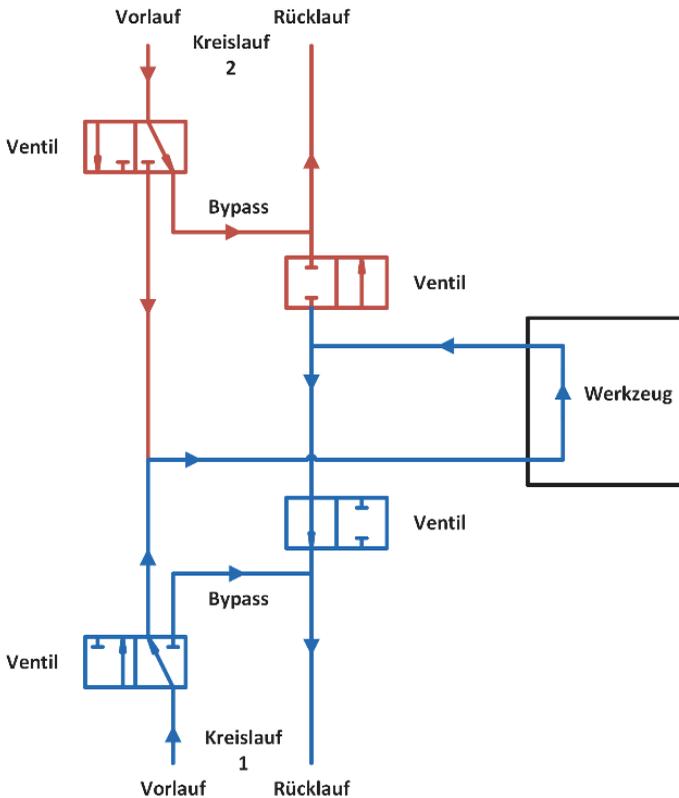
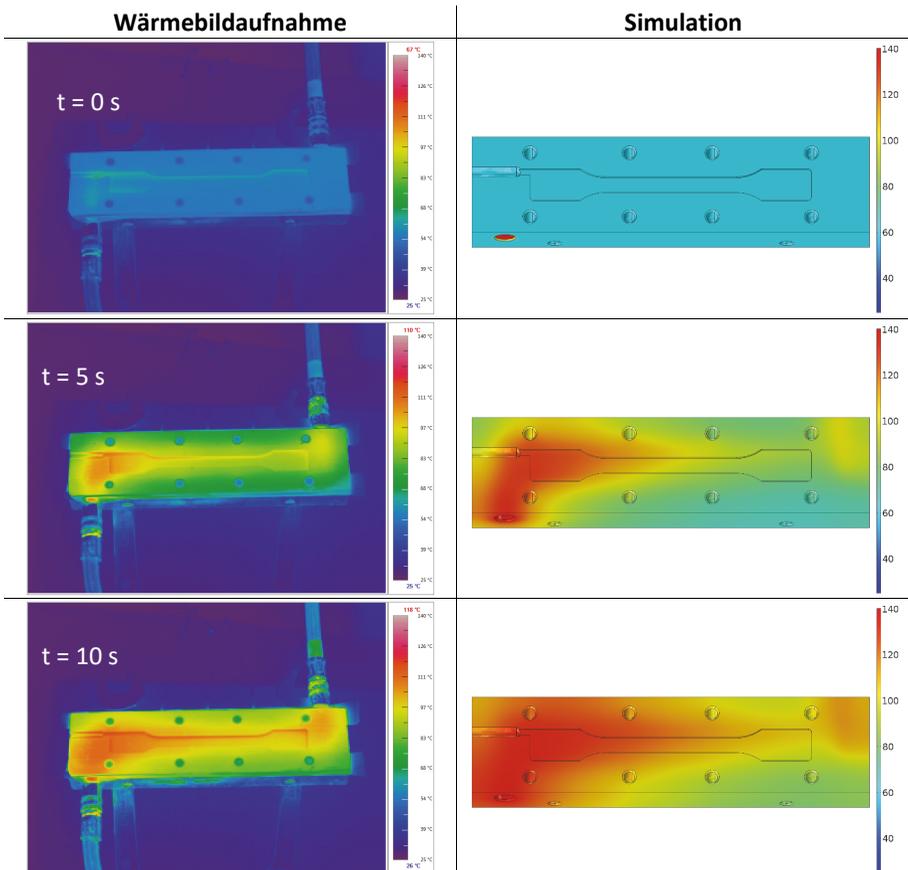


Abbildung 4-7: Prinzip des Temperiersystems mit durchgeschaltetem Kaltwasserkreislauf

Während der Injektionsphase des Materialgemischs ist der Kreislauf 1 (Kaltwasser) durch entsprechende Ventilstellungen mit dem Werkzeug verbunden und hält dies auf dem unteren Temperaturniveau. Kreislauf 2 (Heißwasser) befindet sich dabei im Bypass-Modus. Für die Aushärtephase wird durch manuelle Umschaltung Kreislauf 2 mit dem Werkzeug verbunden und heizt dieses auf das obere Temperaturniveau auf. Kreislauf 1 ist nun im Bypass. Im Anschluss an die Aushärtephase wird zur Entformung des Prüfkörpers bzw. Vorbereitung auf den nächsten Zyklus wieder auf das untere Niveau abgekühlt.

Zur Überprüfung des thermischen Verhaltens wurde das Werkzeug vor den ersten praktischen Versuchen im Versuchsaufbau validiert. Hierzu wurden mittels Wärmebildkamera und den Thermoelementen die Temperaturverteilung sowie der zeitliche Temperaturverlauf erfasst und mit einem angepassten Simulationsmodell verglichen. Der von den Temperiergeräten angegebene Volumenstrom von etwa 6 l min^{-1} wurde dabei als konstante Durchflussmenge für das Berechnungsmodell vorgegeben und mit den gleichen Randbedingungen wie in Kapitel 4.1 simuliert.

Am Beispiel der Werkzeughälfte mit Formkontur ist die Temperaturverteilung an der Oberfläche zu verschiedenen Zeitpunkten während der Aufheizphase im Vergleich zwischen Wärmebildaufnahme und Simulationsergebnis nachfolgend dargestellt. Für den Kaltwasserkreis wurde eine untere Temperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ und für den Heißwasserkreis eine obere Temperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt.



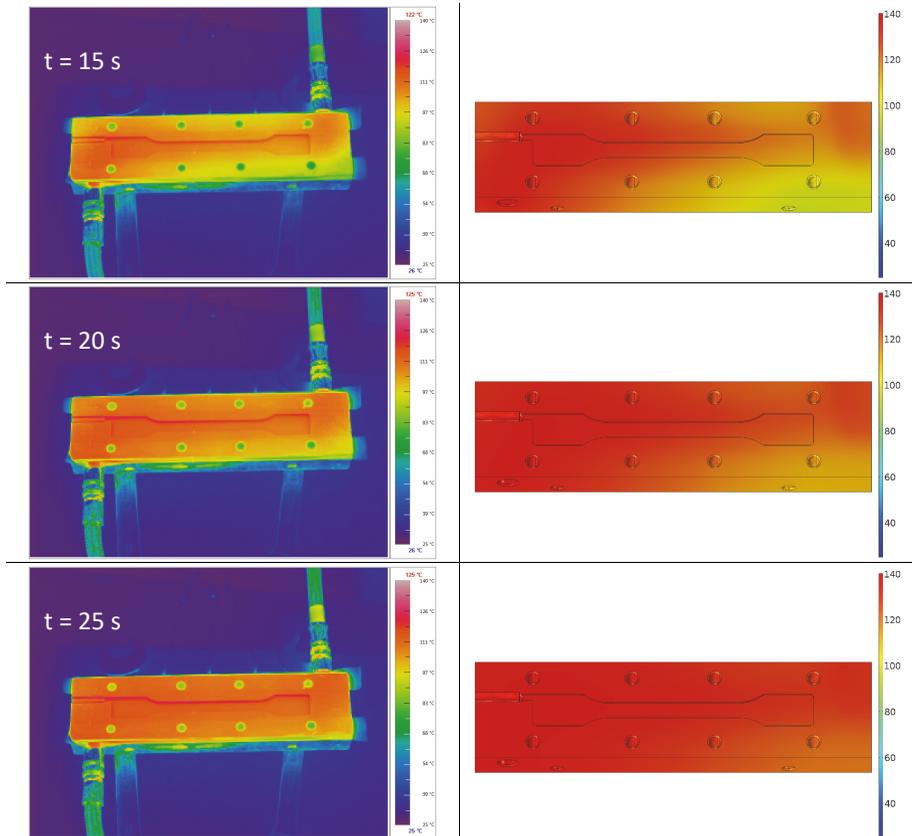


Abbildung 4-8: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Temperaturverteilungen

Nach etwa 20 Sekunden ist eine gute Temperaturhomogenität im relevanten Bereich der Formteilkontur gegeben. Die berechnete Temperaturverteilung sowie der zeitliche Verlauf stimmen im Wesentlichen gut mit den realen Gegebenheiten überein. Leichte Abweichungen sind auf die idealen Annahmen im Simulationsmodell zurückzuführen.

Der zeitliche Temperaturverlauf im Vergleich zwischen Simulation und Messung ist am Beispiel der mittleren Sensorposition im nachfolgenden Diagramm dargestellt.

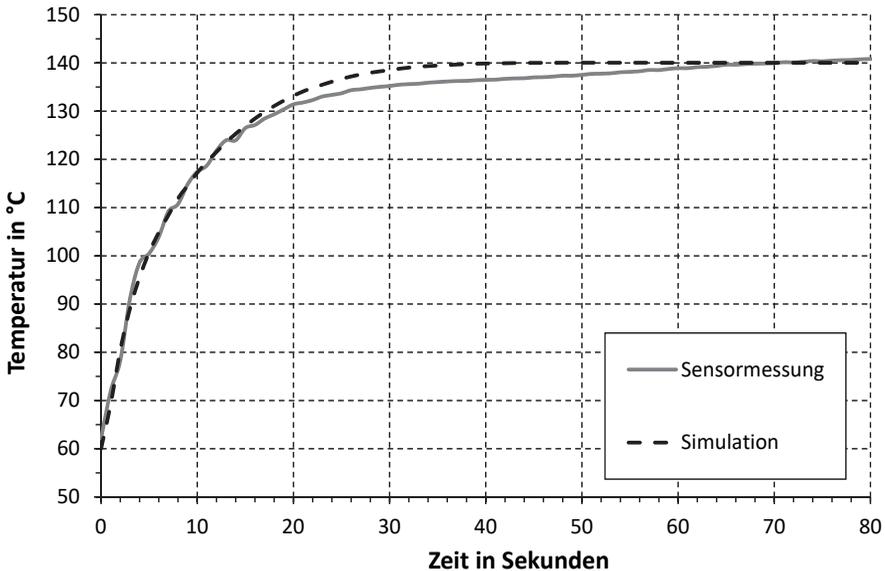


Abbildung 4-9: Zeitlicher Temperaturverlauf an mittlerer Sensorposition

Bis auf eine Abweichung von maximal 3 °C zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung. Die Abweichung im oberen Temperaturbereich ist aufgrund eines begrenzten Tankvolumens des Temperiergeräts auf das Nachheizen des umlaufenden Wassers zurückzuführen.

Zusammenfassung:

Mit dem realisierten Versuchswerkzeug und -aufbau ist eine homogene Temperaturverteilung an der Oberfläche in relativ kurzer Aufheizzeit umsetzbar und somit für eine Anfertigung der Prüfkörper mit definierten Prozessparametern (Aushärtetemperatur und -zeit) ausreichend.

Mit einem angepassten Simulationsmodell kann bereits im Vorfeld (vor der Fertigung des Werkzeugs) das thermische Verhalten eines Werkzeugs relativ gut abgeschätzt werden und bietet somit eine gute Möglichkeit zur Auslegung, Konstruktion und Optimierung des Systems bezüglich der gestellten Anforderungen.

4.3 Versuchsplan und -durchführung

Mit dem Ziel den Fertigungszyklus der Formteile durch eine variotherme Verarbeitung zu beschleunigen und das Simulationsmodell aus Materialcharakterisierung zu überprüfen, wurden praktische Versuche durchgeführt. Im Vergleich zu einem Referenzzyklus wurden dazu Prüfkörper mit verschiedenen Temperatureinstellungen hergestellt und anschließend untersucht. Dem Referenzprozess bei einer isothermen Werkzeugtemperatur von 85 °C wurden zwei variotherme Einstellungen mit einer unteren Temperatur von 60 °C (Injektionsphase) und oberen Temperaturen von 110 °C und 140 °C (Aushärtephase) gegenübergestellt. Mit dem Modell aus Kapitel 3.2 wurden diese Versuche entsprechend simuliert. Die jeweiligen notwendigen Aushärtezeiten für den Prozess wurden aus den simulierten Temperaturverläufen ermittelt. Für die Injektionsphase steht bei einer Temperatur von 60 °C ein Zeitfenster von mehr als 30 Minuten zur Verfügung und ist somit auch für sehr große Formteile ausreichend. Für das hier verwendete Versuchswerkzeug mit kleiner Kavität und kurzer Fließweglänge wurde eine Injektionszeit von fünf Minuten angesetzt, um ein blasenfreies Vorliegen der Proben zu gewährleisten. Die berechneten Umsatz- und Glastemperaturverläufe sind in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt. Die dazugehörigen erwarteten T_g -Werte sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Versuchseinstellungen zur Herstellung der Prüfkörper und berechnete Glasübergangstemperaturen

	Werkzeugtemperatur	Aushärtezeit	berechnete T_g
Referenzprozess	85 °C (isotherm)	50 Minuten	91 °C
Beschleunigter Prozess	60 °C – 110 °C – 60 °C (variotherm)	23 Minuten	108 °C
	60 °C – 140 °C – 60 °C (variotherm)	11 Minuten	121 °C

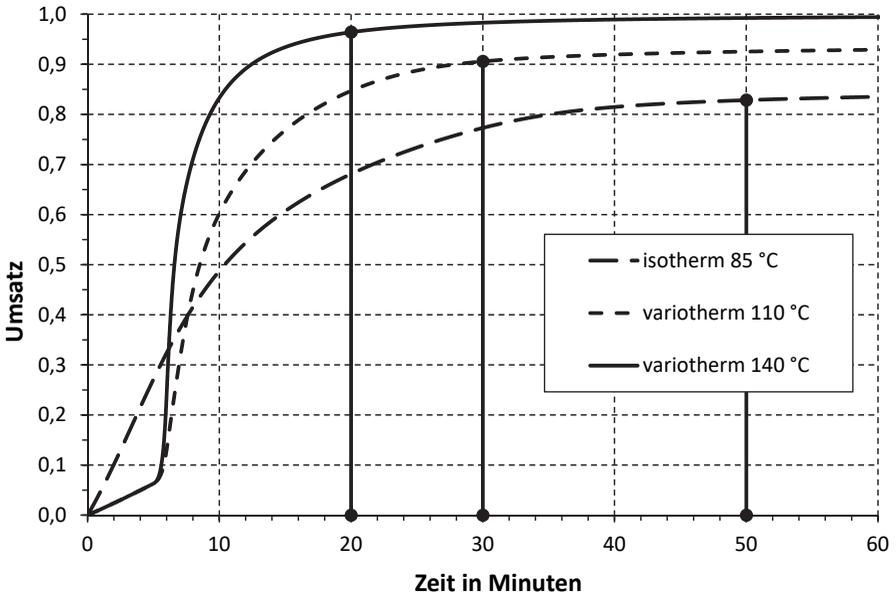


Abbildung 4-10: Berechnete Umsatzkurven für isotherme und variotherme Prozesse

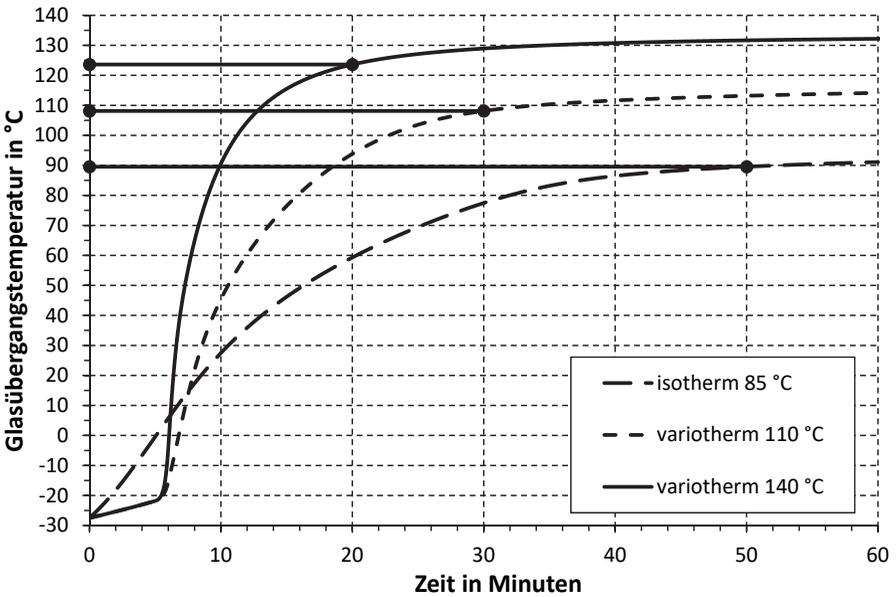


Abbildung 4-11: Berechnete Glasübergangstemperaturen für isotherme und variotherme Prozesse

Versuchsablauf:

Das dickflüssige Epoxidharz wird auf 50 °C vorerwärmt, damit eine gute Vermischung mit dem Härter und eine leichtere Füllung der Kavität mit niedriger Viskosität gewährleistet ist. Durch mehrmalige Evakuierung des Harz-Härter-Gemischs im Vakuumofen kann dieses nahezu blasenfrei für die Injektion bereitgestellt werden. Über das Inlet wird das Gemisch in das geschlossene Werkzeug injiziert und füllt die Kavität von unten auf. Sobald das Material am Outlet austritt wird die Injektionsphase beendet und die Aushärtephase beginnt. Bei variothermer Prozesseinstellung wird auf den Heißwasserkreislauf und das obere Temperaturniveau umgeschaltet und das Material in entsprechender Zeit ausgehärtet. Im Anschluss an die Aushärtephase wird das Werkzeug wieder auf das untere Temperaturniveau abgekühlt und das Formteil aus dem Werkzeug entnommen. Die Konturflächen beider Werkzeughälften wurden zu Beginn des Prozesses mit Entformungshilfsmitteln eingesprüht.

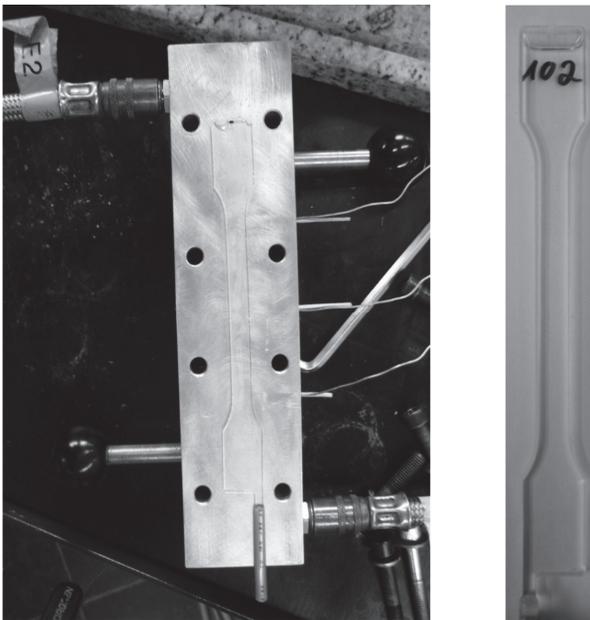


Abbildung 4-12: Werkzeugform und ausgehärteter Prüfkörper

In Abbildung 4-13 ist der mit den Thermoelementen erfasste Temperaturverlauf bei variothermer Temperierung mit 140 °C exemplarisch dargestellt. Als Startzeitpunkt für die Aushärtephase wurde eine um 10 °C geringere Temperatur in Bezug zur Solltemperatur festgelegt.

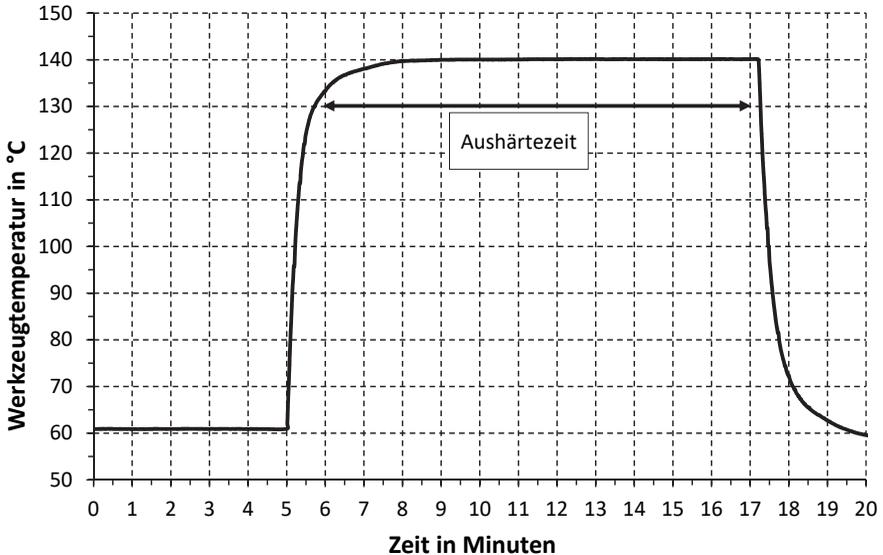


Abbildung 4-13: Temperaturverlauf bei variothermer Temperierung mit 140 °C

Zur Untersuchung des Aushärteverhaltens in Abhängigkeit der Bauteildicke wurden sowohl Prüfkörper mit 2 mm als auch 4 mm Dicke entsprechend dem beschriebenen Versuchsplan und -ablauf hergestellt.

4.4 Versuchsergebnisse / Untersuchung der Prüfkörper

4.4.1 Ergebnisse Aushärtung

Zur Untersuchung des Aushärtezustands bei den verschiedenen Prozesseinstellungen wurden die hergestellten Prüfkörper thermisch analysiert. Da die Glasübergangstemperatur unmittelbar mit dem Aushärte-/Umsatzgrad verbunden ist, wurden die entsprechenden Temperaturen aus den DSC-Messungen jeweils über den kompletten Formteilquerschnitt ermittelt. Zusätzlich wurden zur Untersuchung des Einflusses der Bauteildicke auf den Aushärtezustand bei den 4 mm dicken Prüfkörpern Glasübergangstemperaturen von Proben aus dem Rand- sowie Kernbereich gemessen. Zur Probenentnahme für die DSC-Messungen wurden die Prüfkörper entsprechend Abbildung 4-14 präpariert.

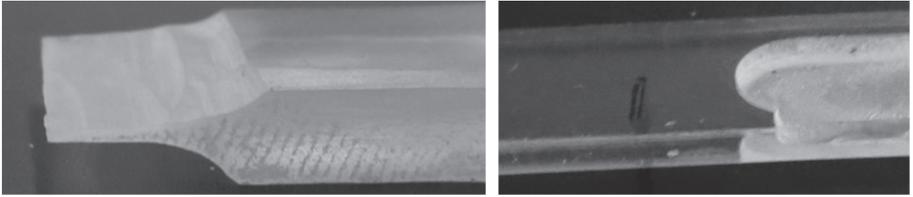


Abbildung 4-14: links: Kernbereich 4 mm Probe
rechts: Randbereich 4 mm Probe

Nachfolgend sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen der Prüfkörper im Vergleich mit den aus Kapitel 4.3 berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 4-3: Auswertungsergebnisse der Prüfkörper mit 2 mm Dicke

Werkzeugtemperatur	Aushärtezeit	T_g (berechnet)	T_g (gemessen)
85 °C	50 min	91 °C	93,6 °C
60 - 110 - 60 °C	23 min	108 °C	106 °C
60 - 140 - 60 °C	11 min	121 °C	127,4 °C
60 - 140 - 60 °C	4 min	92 °C	94 °C

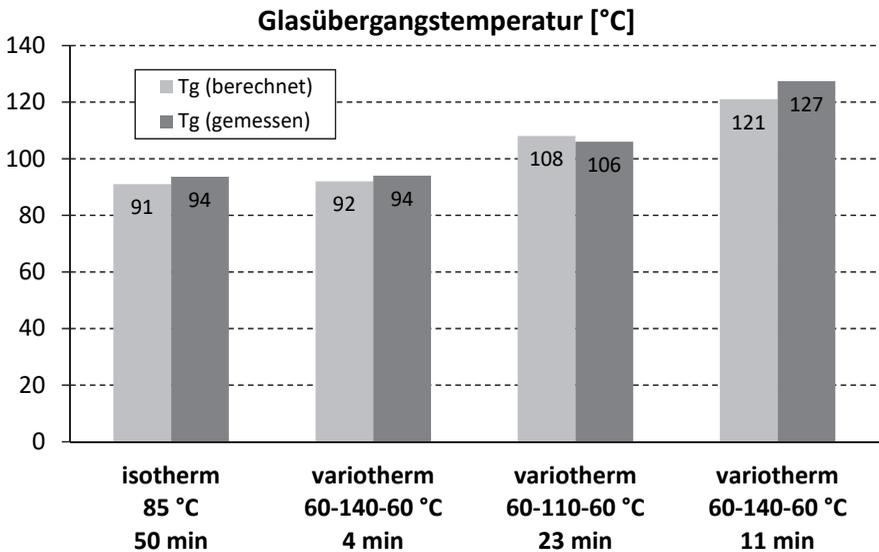


Abbildung 4-15: Vergleich der Glasübergangstemperaturen bei verschiedenen Einstellungen

Bei den 2 mm dicken Proben zeigen die gemessenen Werte eine gute Übereinstimmung und weisen nur geringe Unterschiede zu den berechneten Glasübergangstemperaturen auf. Die variotherm hergestellten Proben haben wie erwartet einen deutlich höheren T_g (und Umsatzgrad) im Vergleich zum Referenzzyklus. Mit steigender Härtungstemperatur kann somit ein höherer Vernetzungsgrad und eine höhere Glasübergangstemperatur in einer kürzeren Zykluszeit erreicht werden. Zusätzlich wurde bei der 2 mm Variante eine variotherme Verarbeitung bei 140 °C und vier Minuten Härtezeit durchgeführt. Laut Simulation (vgl. Abbildung 3-25) ist ein gleicher Aushärtezustand wie beim isothermen Referenzprozess erreichbar. Die DSC-Messung dieser Probe bestätigt dies. Soll mit variothermer Herstellung bei 140 °C der gleiche Zustand wie bei isothermer Fertigung (Referenzprozess) erzielt werden, kann die Aushärtezeit um bis zu 90 % auf etwa vier Minuten reduziert werden.

Tabelle 4-4: Auswertungsergebnisse der Prüfkörper mit 4 mm Dicke

Werkzeugtemperatur	Aushärtezeit	T_g (berechnet)	T_g - Rand (gemessen)	T_g - Kern (gemessen)	T_g - Komplett (gemessen)
85 °C	50 min	91 °C	93,9 °C	94,3 °C	94 °C
60 - 110 - 60 °C	23 min	108 °C	109,9 °C	118,4 °C	113,9 °C
60 - 140 - 60 °C	11 min	121 °C	121,2 °C	133,6 °C	122,8 °C

Da der Randbereich des Formteils während der Aushärtung annähernd auf Werkzeugtemperatur gehalten wird, stimmen die jeweiligen gemessenen T_g -Werte sehr gut mit denen durch das Modell berechneten überein. Die 4 mm dicken, variotherm hergestellten Proben zeigen ein deutlich ungleichmäßigeres Vernetzungsverhalten auf, da hier größere Unterschiede in den T_g -Werten zwischen Rand- und Kernbereich feststellbar sind. Die Kernbereiche weisen deutlich höhere Werte in Bezug zu den Randbereichen und den berechneten Werten auf. Dies deutet auf höhere Temperaturen im Kernbereich des Formteils während der Aushärtung hin. Zurückzuführen ist dies auf die deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit der exothermen chemischen Reaktion aufgrund der hohen Härtungstemperaturen, wodurch in kurzer Zeit eine hohe Energiemenge in Form von Wärme freigesetzt wird. Verbunden mit der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Materials entstehen lokale Temperaturüberhöhungen in Formteilmitteln. Dies wiederum führt zu einem höheren Umsatz/Vernetzungsgrad und einer höheren Glasübergangstemperatur.

Der beschriebene Effekt ist prinzipiell auch bei den 2 mm dicken Proben vorhanden, jedoch aufgrund der geringeren Reaktionsmasse in schwächerer Ausprägung.

Im Folgenden wird dieser Effekt zum Vergleich für beide Varianten beschrieben bzw. berechnet. Durch Wärmeleitung erwärmt das Temperiersystem die Werkzeugwand und somit das Harzmaterial wodurch die exotherme Vernetzungsreaktion startet und die freiwerdende Wärme eine Änderung des Temperaturfelds bewirkt. Zur Berechnung eines instationären eindimensionalen Temperaturfeldes kann die allgemeine Wärmeleitungsgleichung mit konstant angenommenen Stoffwerten gemäß folgendem Ansatz vereinfacht werden (Baehr & Stephan, 1994):

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\dot{W}(x, t, \vartheta)}{c \cdot \rho} \quad (4.1)$$

Der letzte Term der Gleichung berücksichtigt dabei die exotherme Reaktionswärme der Vernetzung als zusätzliche Wärmequelle. Die ermittelten reaktionskinetischen Größen aus Kapitel 3 wurden dabei als innere Wärmequelle mit dem Wärmeleitungsmodell kombiniert. Durch das explizite Differenzenverfahren nach Modell (Kübler, 2010) kann dieses Temperaturfeld numerisch gelöst werden. Nachfolgende Abbildung zeigt den berechneten zeitlichen Temperatur- und Umsatzverlauf bei variothermer Temperaturführung für zwei verschiedene Formteildicken qualitativ auf. Im Simulationsmodell wurden die beiden Werkzeugseiten sowie das dazwischen liegende Epoxidharz als Bereiche mit jeweils identischen und entsprechenden konstanten Stoffwerten definiert.

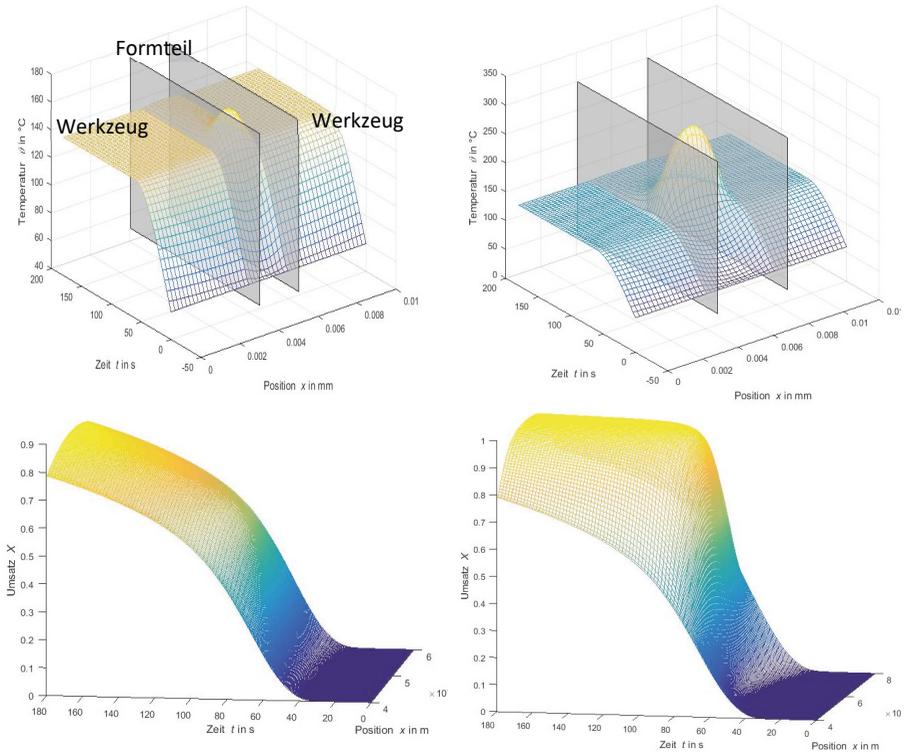


Abbildung 4-16: links: Temperatur- und Umsatzverlauf bei 2 mm Formteildicke
rechts: Temperatur- und Umsatzverlauf bei 4 mm Formteildicke

Im zeitlichen Verlauf zeigt bei gleicher Temperaturführung das berechnete Temperaturfeld bei 4 mm Formteildicke deutlich höhere Temperaturwerte im Kernbereich des Formteils auf. Analog dazu sieht der Umsatzverlauf aus. Dies erklärt die im Vergleich zum Randbereich im Kernbereich höheren T_g -Werte aus den DSC-Messungen. Die Vernetzungsreaktion beginnt im Kernbereich etwas verzögert, verläuft anschließend jedoch deutlich beschleunigt und erreicht bedingt durch die höheren Temperaturen dementsprechend einen höheren Umsatz-/Vernetzungsgrad. Der Randbereich weist dagegen keine Temperaturüberhöhungen auf und härtet bei der vorgegebenen Werkzeugtemperatur auf den entsprechenden Umsatzgrad aus. Im Vergleich zu 4 mm Dicke weist das 2 mm dicke Formteil einen über den Querschnitt gleichmäßigen Vernetzungszustand auf.

4.4.2 Ergebnisse der mechanischen Messungen

Die mit den verschiedenen Einstellungen hergestellten Prüfkörper wurden mittels Zugprüfung mechanisch geprüft, um den Einfluss des Aushärtegrads auf die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Es wurden jeweils fünf Proben gleicher Einstellung nach Norm ISO-527 mechanisch geprüft.

Tabelle 4-5: Auswertungsergebnisse Zugprüfungen 2 mm / 4 mm Proben

Dicke	Werkzeugtemperatur [°C]	Aushärtezeit [min]	E-Modul [MPa]	R_M [MPa]
2 mm	85	50	6.529,2	94,4
2 mm	60 - 110 - 60	23	5.723,6	91,8
2 mm	60 - 140 - 60	11	5.132,2	80,5
4 mm	85	50	5.143,3	83,3
4 mm	60 - 110 - 60	23	4.775,6	82,6
4 mm	60 - 140 - 60	11	4.689,8	69,4

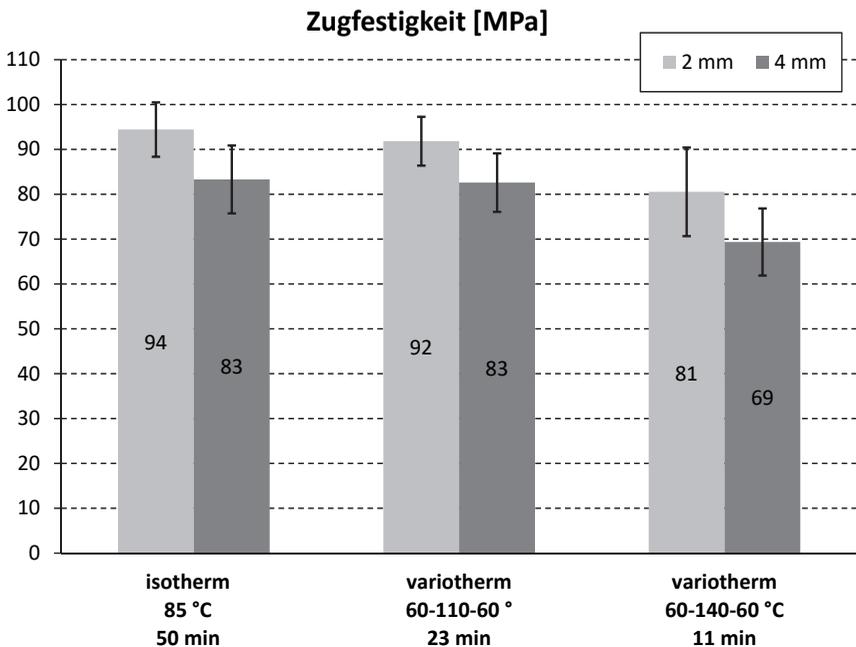


Abbildung 4-17: Vergleich der Zugfestigkeit bei verschiedenen Einstellungen

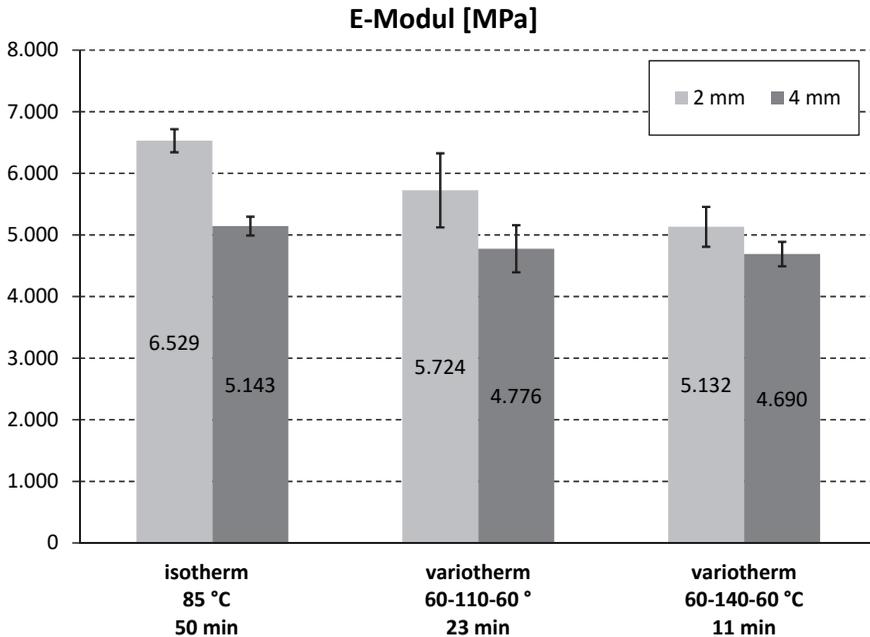


Abbildung 4-18: Vergleich der Zugfestigkeit bei verschiedenen Einstellungen

Aus diversen Quellen wie beispielsweise (Letsch, 1983) ist eine tendenzielle Zunahme der mechanischen Kennwerte mit steigendem Vernetzungsgrad beschrieben. Dies steht im Widerspruch zu den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen in obiger Tabelle. Mit höheren Vernetzungsgraden ist sowohl bei der 2 mm als auch 4 mm Variante eine Abnahme des ermittelten E-Moduls sowie der Zugfestigkeit feststellbar. Eigenspannungen aufgrund der ungleichmäßigen Vernetzung über den Formteilquerschnitt (vgl. Kapitel 4.4.1 Abbildung 4-16) könnten als Ursache für die geringeren Festigkeitswerte erklärt werden. Auch die bei höheren Werkzeugtemperaturen schneller ablaufende Vernetzungsreaktion und rasche Aushärtung/Phasenumwandlung könnte die Entstehung dieser inneren Spannungszustände begünstigen. Bei CFK-Verbundteilen wird dieser Effekt sehr wahrscheinlich aufgrund der in der Regel mehrlagigen Kohlenfasergelege reduziert bzw. kompensiert (vgl. Kapitel 5.3).

4.4.3 Zusammenfassung

Die Ergebnisse aus den DSC-Messungen der hergestellten Bauteile stimmen mit den vorhergesagten Vernetzungszuständen überein und bestätigen somit das hergeleitete Reaktions-/Materialmodell aus Kapitel 3. Die Übertragbarkeit der variothermen Vernetzungsmodellierung auf die Praxis ist nur mit entsprechend ausgelegter Werkzeugtemperierung möglich. Für die praktische Verarbeitung des Materialsystems zur Herstellung von Formteilen können die notwendigen Verfahrensparameter aus dem Modell sehr gut abgeleitet werden.

Zusätzlich müssen jedoch die Wärmeleitungseigenschaften des Materials und deren Einflüsse auf die Vernetzungsreaktion innerhalb eines Formteils berücksichtigt werden. Eine starke exotherme Reaktion in Kombination mit schlechten Wärmeleiteigenschaften kann zu ungleichmäßiger Vernetzung und negativen Formteileigenschaften führen. Mit einem variothermen Verarbeitungsverfahren kann die Zykluszeit bei gleicher oder besserer Oberflächenqualität stark reduziert werden. Die mechanischen Eigenschaften eines nichtverstärkten und aus Reinharz hergestellten Formteils kann dagegen beeinträchtigt werden.

5 Verfahrenstechnisches Konzept für die industrielle Anwendung

Im Anschluss an die Verarbeitung des Harzmaterials im Labormaßstab wird in diesem Kapitel die Umsetzung einer variothermen Temperierung für die industrielle Herstellung der CFK-Formteile im RTM-Verfahren untersucht. In der Praxis werden in der Regel großflächige und gekrümmte (Freiformflächen) Formteile hergestellt. Dies stellt eine große Herausforderung an die Werkzeugtemperierung, welche die Anforderungen an Homogenität und Dynamik erfüllen soll. Im Folgenden wird ein Versuchswerkzeug für den variothermen RTM-Prozess entworfen, realisiert und getestet, wobei die dynamische Temperierung mittels eines Wassertemperiersystems stattfindet. Dieses Versuchswerkzeug entstand dabei im Rahmen eines geförderten Kooperationsprojekts des ZIM-Programms und wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Langer entwickelt und hergestellt. Die praktischen Versuche wurden bei Firma ACE durchgeführt.

5.1 RTM-Versuchswerkzeug

Als Versuchskörper wurde ein relativ großes Formteil mit Außenmaßen von ca. 200 mm auf 400 mm, einer in der Mitte vorhandenen Krümmung und einer Gesamtdicke von 1,8 mm definiert. Nachfolgende Abbildung zeigt das Formteil sowie das dazu aus zwei Hälften bestehende Werkzeug mit den jeweiligen Formplatten und den separat temperierbaren Formeinsätzen.

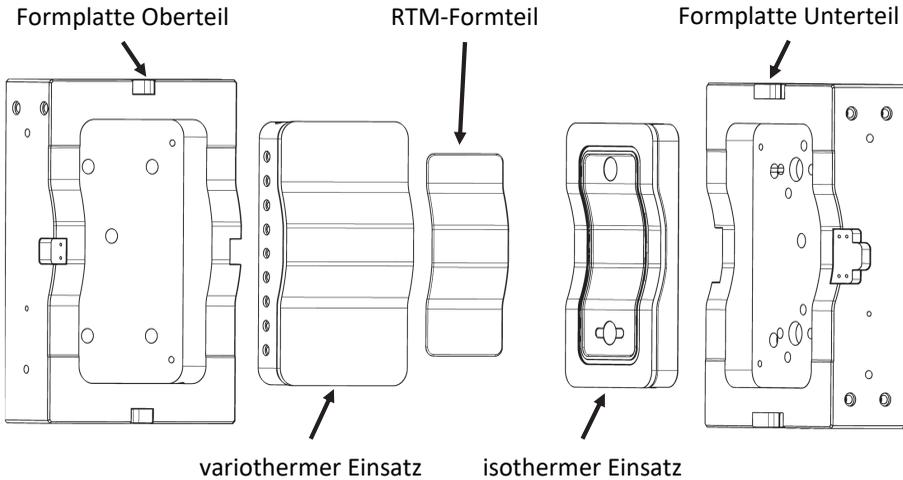


Abbildung 5-1: Testwerkzeug mit variothermer Temperierung

An die zu realisierende variotherme Temperierung bestehen grundsätzlich die gleichen Anforderungen einer homogenen Temperaturverteilung sowie einer hohen Dynamik. Dies ist aufgrund der vorhandenen Krümmung nur mit konturfolgenden und konturnahen Temperierkanälen in den Formeinsätzen machbar. In der Entwicklungs- und Auslegungsphase wurden verschiedene Kanalvarianten zur variothermen Temperierung konstruiert und über fluidisch-thermische FEM-Simulationen hinsichtlich der geforderten Temperaturhomogenität und -dynamik geprüft. Die nachfolgende Abbildung zeigt die finalisierte Anordnung der Temperierkanäle im Formeinsatz des Werkzeugoberteils. Hierbei wurde ein parallel geschaltetes Kanalsystem mit zwei identischen, gespiegelten Teilbereichen definiert. Im unteren Bereich des Einsatzes befinden sich weitere gebohrte Kanäle zur Grundtemperierung mit einer konstanten Temperatur.

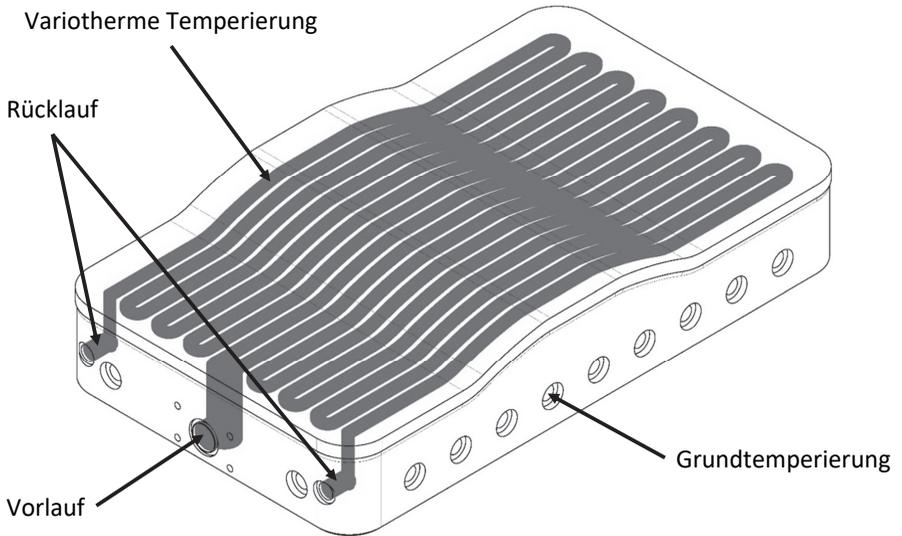


Abbildung 5-2: Variothermer Einsatz mit Kanallayout zur fluidischen Temperierung

Für die Berechnung der Temperaturdynamik und -verteilung wurden die in nachstehender Tabelle aufgeführten Materialparameter definiert und verwendet. Es wurden auch hier konstante Stoffwerte angesetzt.

Tabelle 5-1: Materialdaten für die Simulationen

Bezeichnung	Formeinsatz	Fluiddomäne
Werkstoff	Stahl (1.2343)	Wasser (60 °C)
Dichte ρ [kg m ⁻³]	7.850	984
mittlere spezifische Wärmekapazität c [J kg ⁻¹ K ⁻¹]	460	4.180
mittlere Wärmeleitfähigkeit λ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	25,3	0,65
Viskosität [Pa s]		$47 \cdot 10^{-3}$
Randbedingung Einlass (Vorlauf) [l min ⁻¹]		17,5
Randbedingung Auslass (Rücklauf) [Pa]		10^5

Das Fluidgebiet wurde mit ca. 125.000 Tetraeder-Elementen vernetzt, das komplette Berechnungsmodell besaß eine Elementanzahl von insgesamt 586.000.

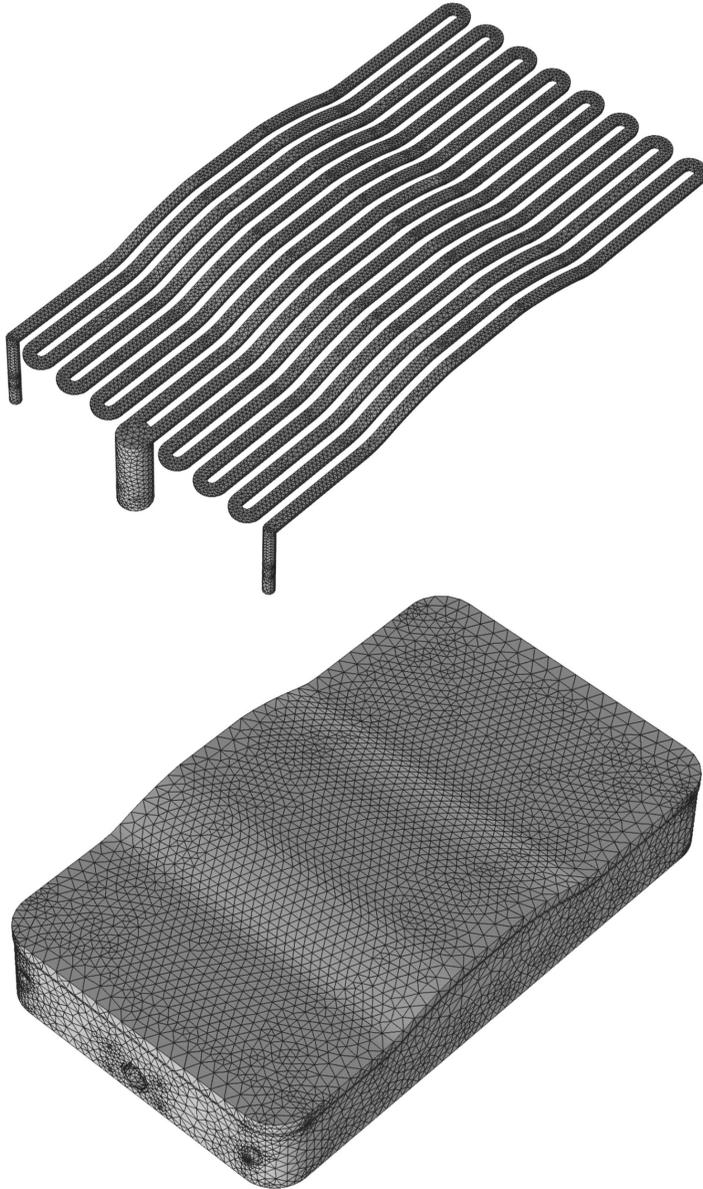


Abbildung 5-3: oben: vernetztes Fluidgebiet
unten: vernetzter Formeinsatz

Die nachfolgende Abbildung zeigt das mit der Simulation berechnete Strömungsfeld durch die Kanäle.

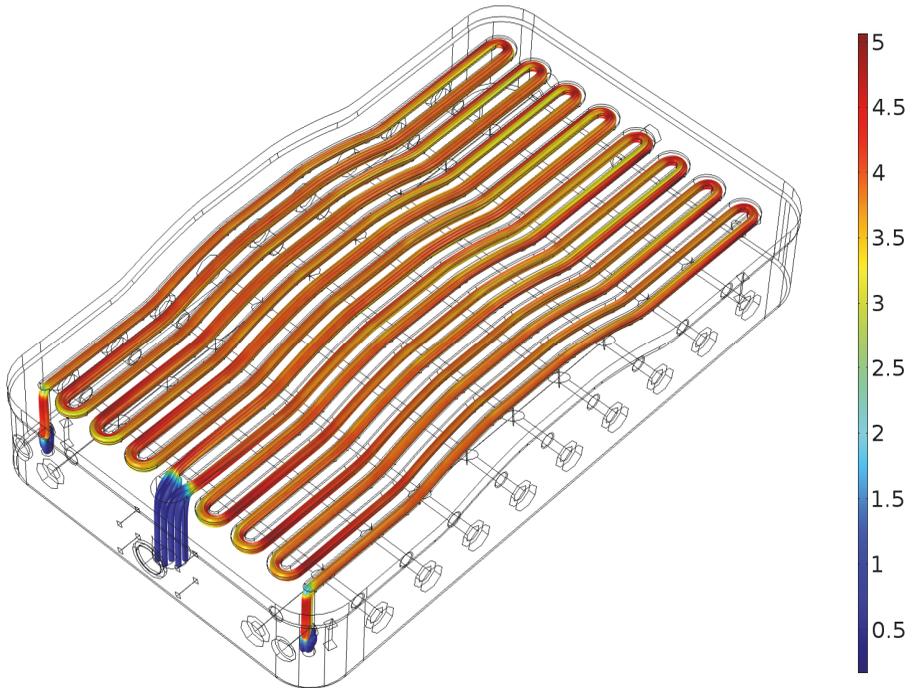


Abbildung 5-4: Berechnetes Strömungsgeschwindigkeitsfeld in m s^{-1} durch die Temperierkanäle

Die Herstellung des konstruierten Formeinsatzes kann prinzipiell mittels konventioneller metalltechnischer Bearbeitung und anschließender Vakuumlötverfahren oder spezieller Sinterverfahren realisiert werden. Dabei werden die Kanäle in die Oberfläche eines Basiseinsatzes eingefräst und ein zweites Teil (Deckel) aufgelötet oder in einem Metall-Sinterverfahren selektiv aufgebaut. Je nach Komplexität und Größe des Werkzeugs ist dies mit hohen Risiken und Kosten verbunden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit lediglich für eine Formeinsatzhälfte eine variotherme Temperierung entworfen und umgesetzt.

Nach Anfrage bei entsprechenden Industrieunternehmen wurden die gängigen Vakuumlötverfahren aufgrund der Werkzeugeinsatzgröße und der vorhandenen Krümmung als nicht umsetzbar eingestuft. Mittels eines Diffusionsschweißprozesses wurde in einem ersten Anlauf der variotherme Einsatz aus zwei Teilen (gefrästes Unterteil und Oberteil) hergestellt. Bei ersten praktischen Versuchen mit dynamischen Temperaturänderungen zeigte dieser jedoch erhebliche Undichtigkeiten auf. Aufgrund mangelhafter Verschweißung und Haftung löste sich das aufgeschweißte Deckelteil infolge der großen Temperaturgradienten und -ausdehnung deutlich sichtbar vom massiveren Unterteil des Einsatzes ab (vgl. Abbildung 5-5, weiße Markierung). Der Formeinsatz konnte daher nicht weiter eingesetzt werden.

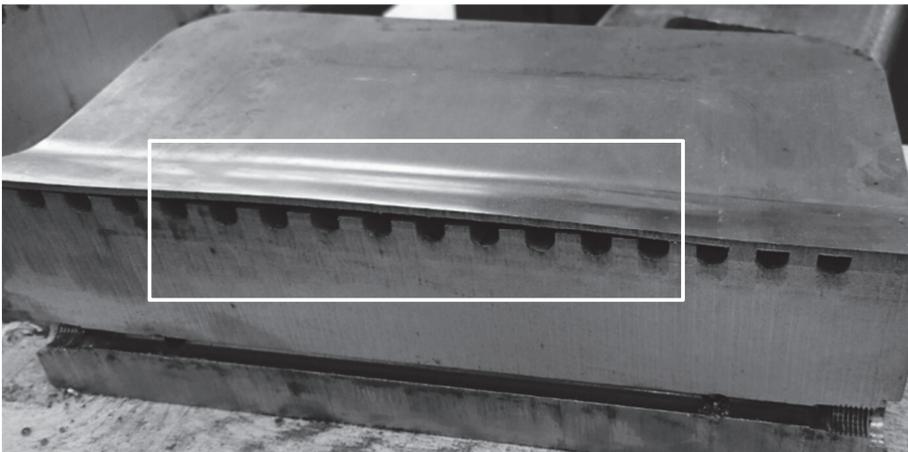


Abbildung 5-5: Durchtrennter diffusionsgeschweißter Einsatz mit abgelöstem Deckelblech

In einem zweiten Anlauf wurde auf das bereits vorhandene gefräste Unterteil über ein thermisches Spritzverfahren eine kompakte, stabile und sehr gut haftende Deckschicht aus einer Stahllegierung generativ aufgebaut. Die so erzeugte Oberfläche wurde in der Endbearbeitung präzise überschliffen. Inlet und Outlet für die Harzinjektion sind im isothermen Einsatz des Werkzeugunterteils eingebracht.

Einsatz mit konturfolgenden
Kanälen zur variothermen
Temperierung

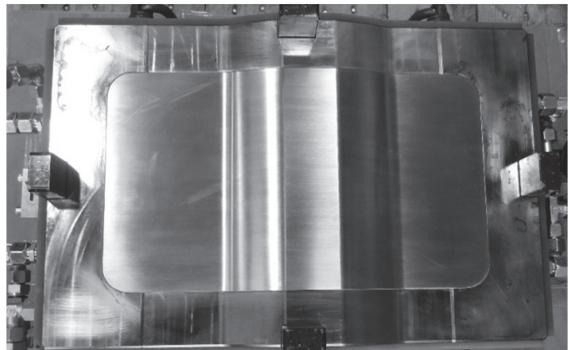
Wassereinlass/-vorlauf

Wasserauslass/-rücklauf



Abbildung 5-6: Gefräster variothermer Werkzeugeinsatz

Werkzeugoberteil
mit Formeinsatz



Werkzeugunterteil
mit Formeinsatz und
Injektionssystem

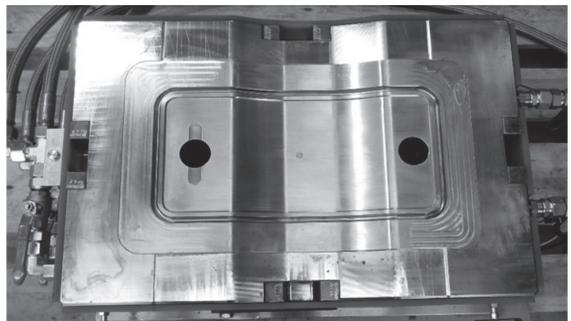


Abbildung 5-7: Ober- und Unterteil des Formwerkzeugs

Vor den ersten praktischen Versuchen wurde der dynamisch temperierbare Werkzeugeinsatz ebenfalls thermisch qualifiziert. Ausgehend von einer unteren Werkzeugwandtemperatur von 60 °C (Injektionsphase) wurde mit einer Vorlauftemperatur des Heißwasserkreises von 170 °C auf eine obere Werkzeugwandtemperatur von etwa 160 °C (Aushärtephase) geheizt.

Der von den Temperiergeräten angegebene Volumenstrom durch das Kanalsystem betrug ca. $17,5 \text{ l min}^{-1}$. Der gleiche Wert wurde in der Simulation als Einlassvolumenstrom definiert. Die folgende Abbildung zeigt Wärmebildaufnahmen der Einsatzoberfläche im Vergleich zu simulierten Temperaturverteilungen während und am Ende der Aufheizphase. Die Markierungen A, B, C entsprechen dabei den Positionen der im Einsatz verbauten Thermoelemente zur Temperaturmessung.

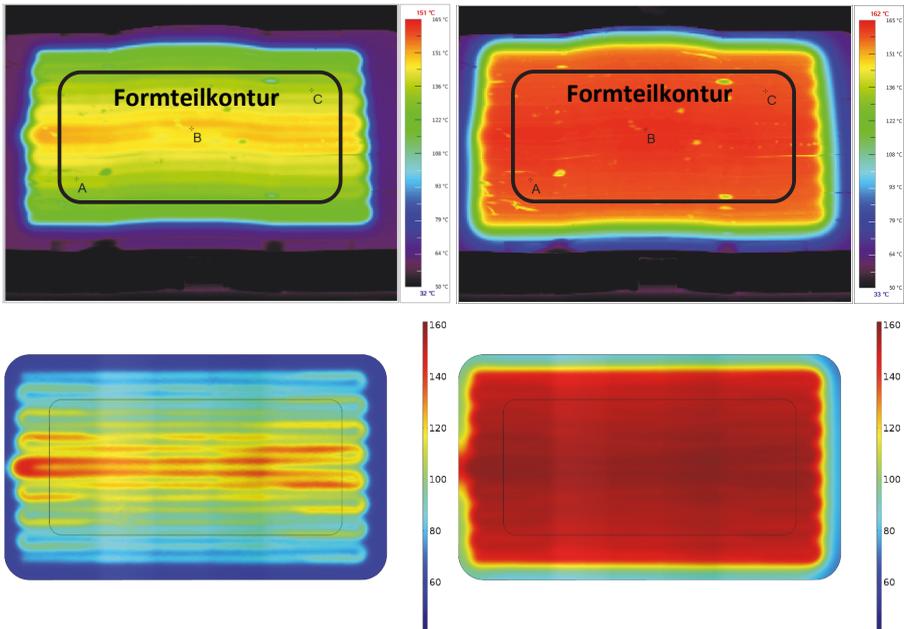


Abbildung 5-8: Temperaturverteilung auf der Oberfläche während und am Ende der Aufheizphase im Vergleich zwischen Messung (oben) und Simulation (unten)

Im Vergleich ist eine gute Übereinstimmung zwischen berechneter und tatsächlicher Temperaturverteilung gegeben. Am Ende der Aufheizphase liegt im relevanten Formteilmereich ein homogenes Temperaturfeld vor.

Im nachfolgenden Diagramm sind sowohl die gemessenen als auch die berechneten Temperaturverläufe während der Heizphase dargestellt. Im Vergleich zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Realität. Die leichten Abweichungen sind auf ideale Annahmen sowie nicht exakt bestimmte Materialeigenschaften im Simulationsmodell zurückzuführen.

Nach etwa 20 Sekunden ist die gewünschte Zieltemperatur erreicht und an der Oberfläche liegt eine homogene Temperaturverteilung im relevanten Formteilbereich vor.

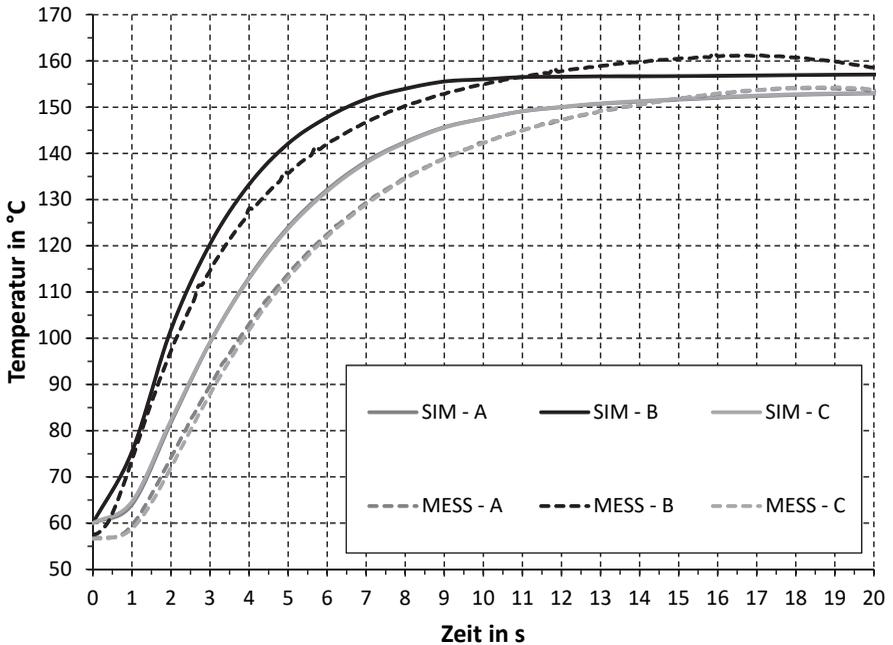


Abbildung 5-9: Temperaturverläufe im Vergleich zwischen Simulation und Messung

Mit dem realisierten Versuchswerkzeug ist eine variotherme Temperierung der relativ großen und gekrümmten Oberfläche mit homogener Temperaturverteilung und einer kurzen Aufheizzeit möglich. Nachfolgend wurden mit dem Werkzeug Versuche durchgeführt und Probekörper hergestellt.

5.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die beiden Werkzeugformplatten mit den Einsätzen wurden in eine hydraulische Presse für RTM-Werkzeuge eingebaut und an die Temperiergeräte entsprechend angeschlossen. Zur Temperierung auf ein gleiches und konstantes Niveau sind beide Werkzeughälften mit einer Grundtemperierung ausgestattet. Die variotherme Werkzeughälfte wurde durch ein Temperiersystem mit separatem Heiß- und Kaltwasserkreislauf dynamisch temperiert.

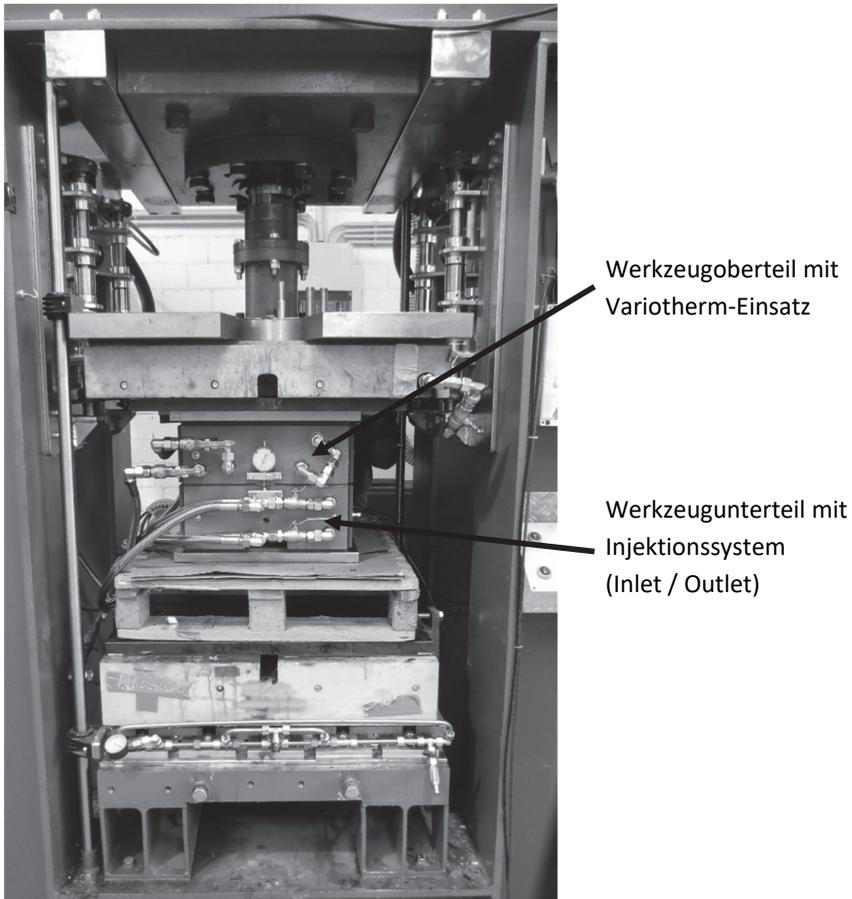


Abbildung 5-10: RTM-Press mit eingebautem Versuchswerkzeug

Die zugeschnittenen Kohlefaserlege mit drei verschiedenen Faserorientierungsrichtungen (0°C , $+45^{\circ}$ und -45°C) wurden in das mit Entformmitteln eingesprühte, geöffnete Werkzeug eingelegt und mit einer Dichtmasse punktuell fixiert, um eine Verschiebung während der Füllung zu vermeiden. In der umlaufenden Nut wurde eine Silikonschnur zur Begrenzung und Abdichtung der Kavität eingelegt (vgl. Abbildung 5-11).

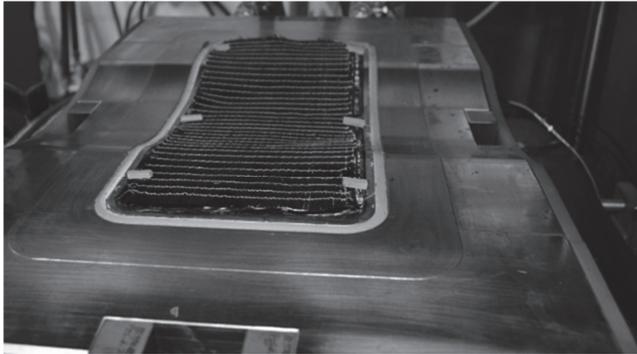


Abbildung 5-11: Silikonabdichtung und fixiertes Kohlefasergelege in der unteren Werkzeughälfte

Die hydraulische Presse fuhr anschließend zu und hielt das Werkzeug geschlossen. Das bei etwa 50 °C vortemperierte dünnflüssige Harz-Härter-Gemisch wurde durch eine Injektionspumpe über die Inletdüse in das geschlossene Werkzeug injiziert. Sobald die Form vollständig gefüllt war und das Harzmaterial aus der Outletdüse herauslief, wurde der variotherme Einsatz aufgeheizt und das Harzsystem härtete bei hoher Werkzeugtemperatur aus. Gleichzeitig wurden die Injektionsköpfe und -leitungen mit Reinigungsmitteln gespült, um ein Aushärten und Verstopfen der Zuleitungen zu verhindern. Am Ende der Aushärtephase wurde der variotherme Einsatz wieder auf das untere Temperaturniveau abgekühlt und das Werkzeug geöffnet. Die Entnahme des Formteils ist in Abbildung 5-12 dargestellt. Die hergestellten Versuchsteile wiesen einen Faservolumengehalt von 40 % auf.



Abbildung 5-12: Entnahme des ausgehärteten CFK-Bauteils

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Aushärtung

In den durchgeführten Versuchen wurden kohlefaserverstärkte Formteile hergestellt. Neben dem Referenzprozess bei beidseitig konstanter Werkzeugtemperatur wurde ein beschleunigter, variothermer Prozess mit maximaler Werkzeugwandtemperatur durchgeführt. Die hergestellten Versuchsteile wurden anschließend ebenfalls zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g thermisch analysiert.

Referenzprozess (isotherm):

Bei den Versuchen im isothermen Referenzprozess wurden sowohl die iso- als auch die variotherme Formeinsatzseite über den kompletten Zyklus konstant auf 85 °C temperiert. Aus den Berechnungen des Reaktionsmodells ist der Vernetzungsvorgang bei dieser Temperatur nach etwa 50 Minuten beendet und die Glasübergangstemperatur beträgt knapp 90 °C (vgl. Abbildung 5-13).

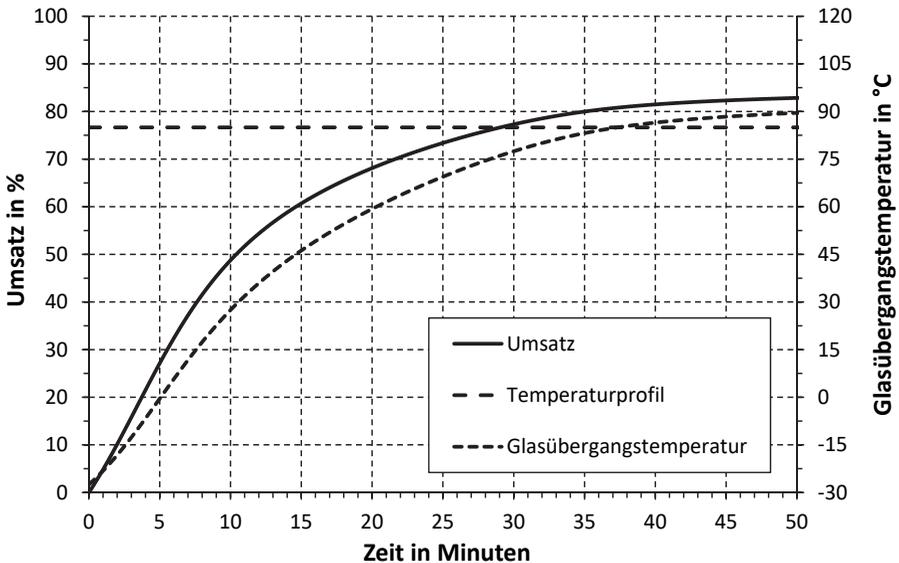
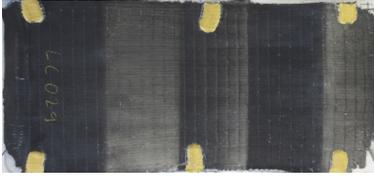
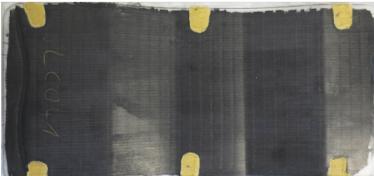


Abbildung 5-13: Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur für isothermen Referenzprozess

Ausgehend von dieser Aushärtezeit wurden weitere Versuche mit sukzessiv kürzeren Zeiten durchgeführt, mit dem Ziel die kürzest mögliche Zykluszeit für qualitativ noch gute Formteile zu ermitteln. Die entsprechenden Proben sowie die ermittelten T_g -Werte sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 5-2: Ergebnisse des isothermen Referenzprozess

Aus- härte- zeit [min]	T_g [°C]	Oberseite Teil	Unterseite Teil
50	88,5		
40	88,1		
35	80,1		

Die Formteilerflächen der Proben sind bei allen Versuchseinstellungen (Aushärtezeiten) gleich gut ausgebildet bzw. abgeformt. Allerdings zeigt sich beim Versuch mit einer Aushärtezeit von 35 Minuten eine Abnahme der gemessenen Glasübergangstemperatur auf etwa 80 °C. Dies entspricht sehr gut dem berechneten Wert aus dem Reaktionsmodell. Das bedeutet bei einer Aushärtezeit von weniger als 40 Minuten ist der Vernetzungsvorgang ungenügend und mit einem niedrigeren T_g -Wert verbunden.

Beschleunigter Prozess (variotherm):

Im variothermen Prozess wurde in der Injektionsphase (drei Minuten) beidseitig ebenfalls auf 85 °C und in der Aushärtephase einseitig auf 170 °C temperiert. Für den beschleunigten Prozess mit einseitig variothermer Temperierung ist die isotherme (kältere) Werkzeugseite für die notwendige Vernetzungszeit maßgeblich. Allerdings findet im geschlossenen Werkzeug aufgrund des höheren Temperaturniveaus der variothermen Seite eine Temperaturerhöhung der isothermen Formeinsatzseite statt. Das nachfolgende Diagramm zeigt den mit dem Sensor erfassten Temperaturverlauf der isothermen Formeinsatzhälfte bei variothermer Prozesseinstellung für genügend lange Zeiten. Mit Beginn der Aufheiz- und Aushärtephase steigt die Temperatur der isothermen Seite kontinuierlich an und liegt nach einiger Zeit um etwa 20 °C höher im Vergleich zum Temperaturniveau während der Injektionsphase.

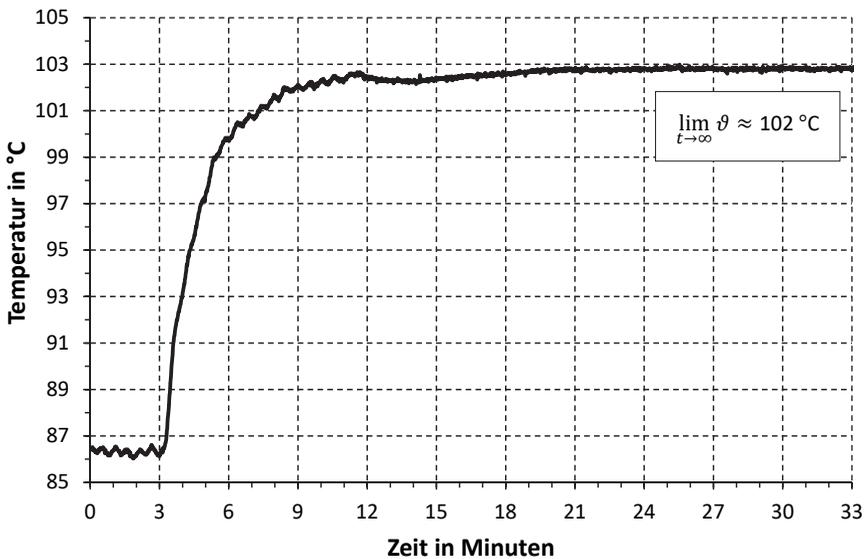


Abbildung 5-14: Temperaturverlauf der isothermen Werkzeugseite bei variothermer Einstellung

Für diese variotherme Einstellung mit 85 °C Ausgangstemperatur (effektiv 102 °C) wurde der Vernetzungsvorgang an der isothermen Seite entsprechend dem obigen Temperaturverlauf nachgebildet und simuliert (vgl. Abbildung 5-15). Der berechnete Endzustand der Vernetzung liegt nach einer Gesamtzeit von 35 Minuten vor. Bei dieser Temperatureinstellung wurden ebenfalls Proben mit schrittweise reduzierter Aushärtezeit hergestellt.

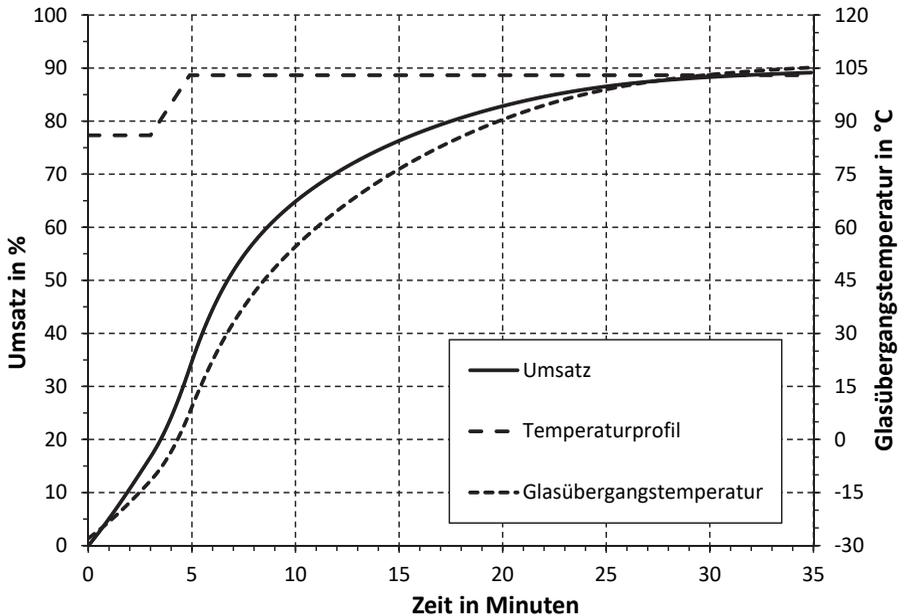
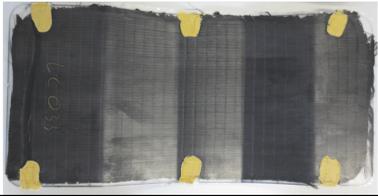
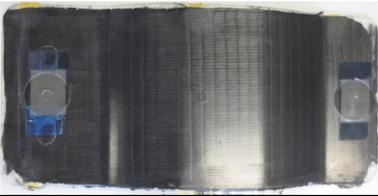
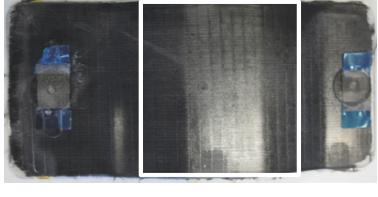
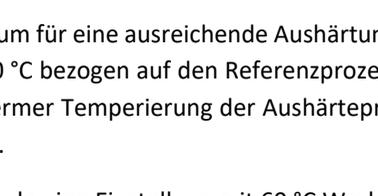
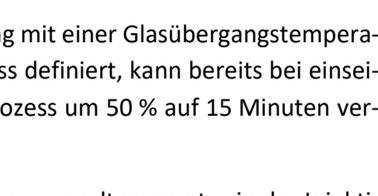
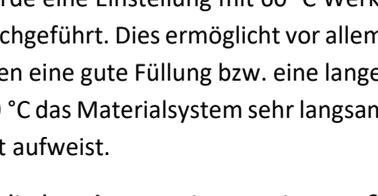
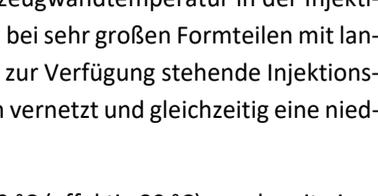


Abbildung 5-15: Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur der isothermen Seite mit höherer Temperatur

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle dargestellt. Abformungen mit einer Aushärtephase von weniger als 15 Minuten und einer Glasübergangstemperatur im Bereich von ca. 70 °C zeigten eine schlechte Oberfläche (siehe weiße Markierung) an der isothermen Seite auf. Aufgrund der kurzen Aushärtezeit liegt das Material in einem schwach vernetzten und zähflüssigen Zustand vor und klebt teilweise beim Entformen noch an der Werkzeugoberfläche.

Tabelle 5-3: Ergebnisse des variothermen Prozess mit 85 °C isotherme Werkzeugseite

Aushärtezeit [min]	T_g [°C]	Oberseite Teil (variotherm)	Unterseite Teil (isotherm)
30	120,4		
20	111,1		
15	98		
10	70,6		

Ist das Kriterium für eine ausreichende Aushärtung mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 90 °C bezogen auf den Referenzprozess definiert, kann bereits bei einseitiger variothermer Temperierung der Aushärteprozess um 50 % auf 15 Minuten verkürzt werden.

Zusätzlich wurde eine Einstellung mit 60 °C Werkzeugwandtemperatur in der Injektionsphase durchgeführt. Dies ermöglicht vor allem bei sehr großen Formteilen mit langen Fließwegen eine gute Füllung bzw. eine lange zur Verfügung stehende Injektionszeit, da bei 60 °C das Materialsystem sehr langsam vernetzt und gleichzeitig eine niedrige Viskosität aufweist.

Der Prozess mit einer Ausgangstemperatur von 60 °C (effektiv 80 °C) wurde mit einer Aushärtezeit von 30 Minuten gefahren. Aus dem Umsatz- und T_g -Verlauf ist zu erkennen, dass der Vernetzungsvorgang nach insgesamt 35 Minuten noch nicht abgeschlossen ist und eine unvollständige Vernetzung vorliegt. Im Versuch führte dies ebenfalls zur Ausbildung einer schlechten Oberfläche (siehe weiße Markierung) auf der isothermen Formteilseite (Unterseite).

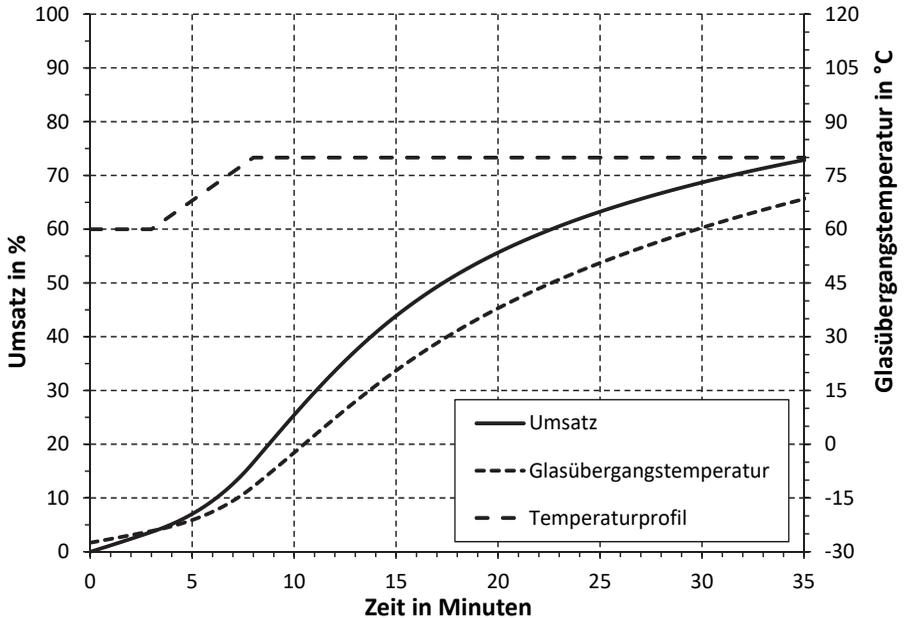
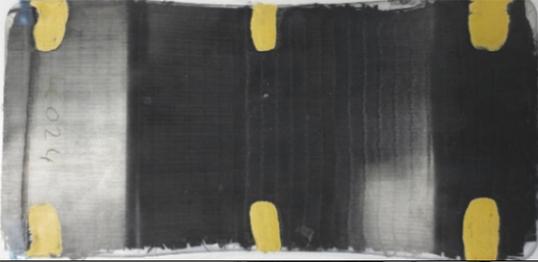


Abbildung 5-16: Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur der isothermen Seite bei 60 °C

Untenstehend sind das abgeformte Teil sowie die Glasübergangstemperaturen der iso- und der variothermen Seite aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur der variothermen Seite deutlich höher als die der isothermen Seite ist und somit höher vernetzt ist und eine glattere Oberfläche aufweist. Die über den kompletten Querschnitt gemessene Glasübergangstemperatur liegt mit 70 °C deutlich näher an der der isothermen Seite. Die mit hoher Temperatur einseitige variotherme Temperierung hat aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Harzes einen geringen Einfluss auf das komplette Bauteil.

Tabelle 5-4: Ergebnisse des variothermen Prozess mit 60 °C isotherme Werkzeugseite

<p>Unterseite Teil (variotherm)</p>		<p>$T_g = 68,5\text{ °C}$</p>
<p>Oberseite Teil (isotherm)</p>		<p>$T_g = 125,4\text{ °C}$</p>

5.3.2 Mechanische Eigenschaften

Von den mit verschiedenen Prozessbedingungen (Aushärtetemperatur und -zeit) hergestellten CFK-Bauteilen wurden jeweils zwei Zugprüfkörper herausgefräst und anschließend mechanisch geprüft, um den Einfluss der variothermen Verarbeitung und der verschiedenen Aushärtegrade auf deren Eigenschaften zu untersuchen (vgl. Abbildung 5-17).

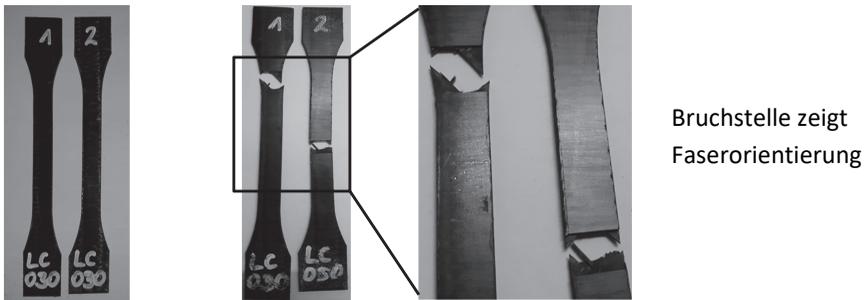


Abbildung 5-17: CFK-Zugprüfproben

In den folgenden Diagrammen sind die mechanischen Werte der CFK-Zugprüfkörper bei verschiedenen Werkzeug- und Aushärtetemperaturen im Vergleich zum Referenzzyklus dargestellt.

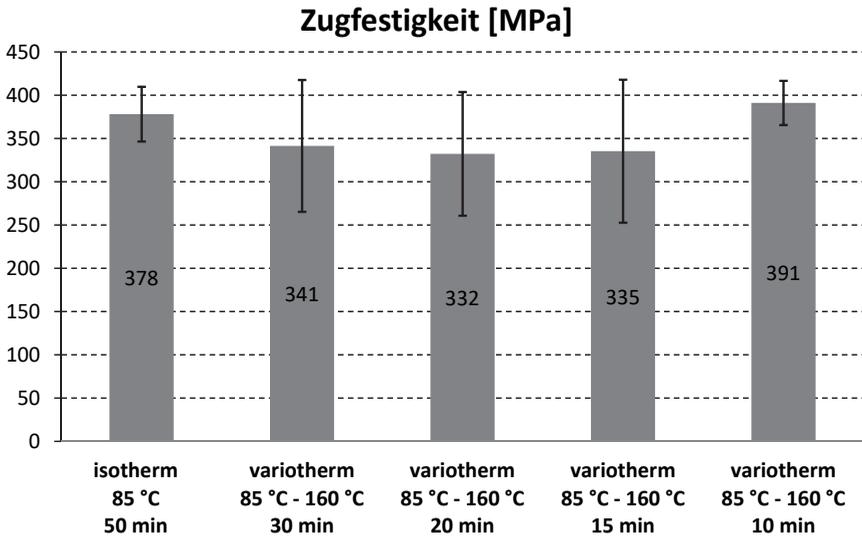


Abbildung 5-18: Ermittelte Zugfestigkeiten der verschiedenen CFK-Proben

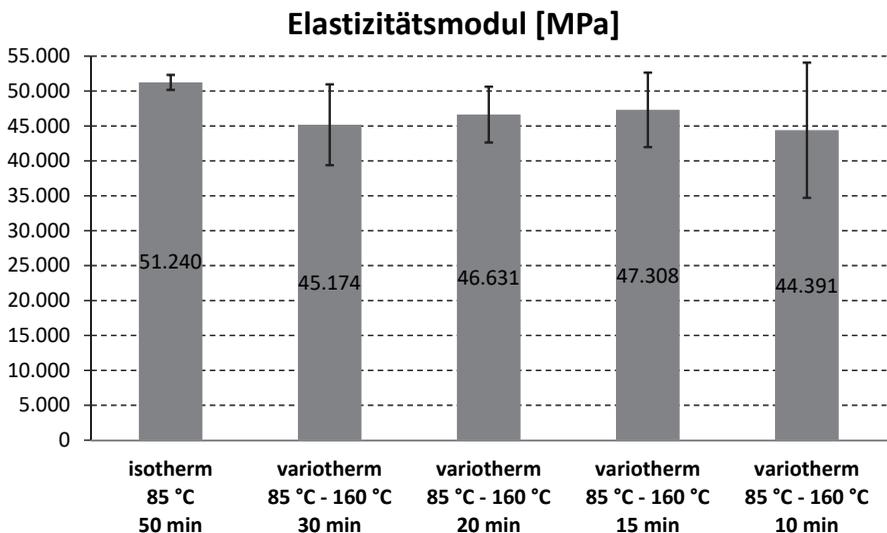


Abbildung 5-19: Ermittelte E-Module der verschiedenen CFK-Proben

Aufgrund der aus den CFK-Teilen entnommenen geringen Anzahl an Zugprüfkörpern sowie der bei diesen Versuchen einseitigen variothermen Temperierung weisen die ermittelten Werte eine hohe Streuung (Standardabweichung) auf. Im Vergleich zu isothermer Verarbeitung liegen die mechanischen Werte der variotherm hergestellten Proben unter Einbeziehung der großen Standardabweichung auf ähnlichem Niveau. Dies ist überwiegend darauf zurückzuführen, dass die Kräfte bei Zugbelastung hauptsächlich von den Kohlefasern aufgenommen werden und somit die mechanischen Eigenschaften dominieren. Für aussagekräftigere Ergebnisse sollten deutlich mehr CFK-Zugprüfkörper mit unterschiedlichen Temperatureinstellungen hergestellt werden. Im Vergleich zum Zugprüfkörper aus Reinharz im Referenzprozess bewirkt die Faserverstärkung eine erhebliche Steigerung von Zugfestigkeit und Steifigkeit.

5.4 Zusammenfassung

Mittels Wassertemperierung kann auch ein größeres Formwerkzeug dynamisch temperiert werden. Dazu müssen die Temperiereinsätze mit einem entsprechend ausgelegten Kanallayout herstellbar sein. Bei gekrümmten Werkzeugoberflächen sind dafür geeignete Bearbeitungsverfahren notwendig. Die Kombination aus konventioneller Bearbeitung (Fräsen usw.) mit dem thermischen Spritzverfahren zeigte in diesem Fall eine gute Möglichkeit zur Realisierung einer konturnahen und konturfolgenden fluidischen Temperierung auf. Neben dem Werkzeugeinsatz muss ebenso das fluidische Temperiersystem zur implementierten dynamischen Temperierung und den gestellten Anforderungen passen und entsprechend ausgelegt werden (Heizleistung, Fördermenge, max. Temperatur usw.). Generell ist die Wärmeausdehnung eines Werkzeugs bei einer variothermen Temperierung zu beachten.

Gegenüber dem isothermen Referenzprozess konnte in diesem Fall bereits mit einseitiger variothermer Temperierung eine Zykluszeitverkürzung um etwa 50 % erreicht werden. Eine beidseitige variotherme Temperierung führt zu weiterer Verkürzung der Aushärte- und Zykluszeit entsprechend den Modellvorhersagen. Erst dadurch kann das Potential des Materialsystems und einer Aushärtung bei deutlich höheren Temperaturen ausgeschöpft werden und höhere Vernetzungsgrade, bessere Temperaturbeständigkeit und Oberflächenqualität im Vergleich zum konventionellen isothermen Herstellungsprozess erzielt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Für Hochleistungsanwendungen werden Faserverbundwerkstoffe mit duroplastischer Matrix (z. B. Epoxidharz) vor allem im RTM-Prozess und konstanter Formwerkzeugtemperatur hergestellt. Diese relativ niedrige Werkzeugtemperatur dient hauptsächlich zur Gewährleistung einer vollständigen Formfüllung des Werkzeugs, ist jedoch mit dem Problem einer langen Zykluszeit verbunden. Zur Bearbeitung dieser Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit ein variothermer RTM-Prozess unter praxisnahen Bedingungen entwickelt, der durch aktive Änderung der Werkzeugtemperatur eine gezielte Steuerung und Beeinflussung der chemischen Vernetzungsreaktion eines Epoxidharzsystems zulässt. Dadurch konnten Injektionsphase und Aushärtephase thermisch entkoppelt und mit spezifischen Temperaturniveaus für beiden Phasen eine jeweilig optimale Reaktionsgeschwindigkeit zur vollständigen Formfüllung und gleichzeitig kurzen Aushärtung eingestellt werden.

Zur Realisierung des variothermen RTM-Prozesses wurde zu allererst eine material-spezifische Charakterisierung der Vernetzung des verwendeten Epoxidharzsystems mittels thermischer DSC-Analysen durchgeführt. Aus den DSC-Messungen wurde unter Anwendung der Formalkinetik ein Reaktionsmodell zur Beschreibung des Aushärtungsvorgangs erstellt. Das Modell berücksichtigt sowohl chemische als auch diffusionskontrollierte Reaktionsanteile. Dadurch ist eine zuverlässige Vorhersage und Abschätzung des temperatur- und zeitabhängigen Umsatz- und Glasübergangstemperaturverlaufs möglich. Es zeigte sich, dass bei dem verwendeten Materialsystem eine beträchtliche Verkürzung der Aushärtezeit mit höheren Reaktionstemperaturen erreicht werden kann. Die ermittelte Ersparnis kann je nach Einstellung bis zu 90 % in Bezug zu einem bisherigen Referenzprozess aus der Praxis betragen.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein dynamisch temperierbares Versuchswerkzeug mit Hilfe von FE-Simulationen ausgelegt und im Labormaßstab aufgebaut. Mit diesem Versuchsaufbau wurde die Übertragbarkeit der modellierten Berechnungen auf praktische Formteile geprüft. Dazu wurden Zugprüfkörper aus Reinharz (ohne Verstärkung) in zwei Dickenvarianten und verschiedenen Einstellungen mit diesem Werkzeug und einer variothermen Wassertemperierung hergestellt. Im Vergleich zu isotherm ausgehärteten Proben konnten die bei hoher Temperatur vernetzten Zugprüfkörper mit deutlich kürzerer Zykluszeit hergestellt werden. Die

mittels DSC gemessenen Umsatzgrade und Glasübergangstemperaturen stimmen sehr gut mit den aus dem Modell prognostizierten Werten überein. Allerdings übt neben der vorgegebenen Härtungstemperatur auch die Geometrie, besonders die Formteildicke, einen zusätzlichen Einfluss auf die Vernetzung aus. Aufgrund der freiwerdenden Wärmeenergie (exotherme Reaktion) und Wärmeleitungseigenschaften können lokal höhere Reaktionstemperaturen bei dickwandigen Formteilen auftreten und den Vernetzungsvorgang verändern. Dieser Effekt zeigte sich bei Prüfkörpern mit 4 mm Dicke und unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen im Rand- und Kernbereich. Bei den ermittelten mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit) war allerdings eine Abnahme der Werte mit variothermer und schneller Aushärtung verbunden. Dies ist womöglich auf innere Spannungen, hervorgerufen durch die rasche Vernetzung und Aushärtung, zurückzuführen.

Unter industriellen, praxis- und prozessnahen Bedingungen wurde anschließend ein aufgrund von Risiko- und Kostenabschätzungen einseitig variothermes RTM-Werkzeug zur Herstellung eines relativ großen und gekrümmten CFK-Formteils realisiert. Eine große Herausforderung bestand in der Auslegung und letztendlichen Umsetzung und Anfertigung des dynamisch temperierten Werkzeugformeinsatzes unter Berücksichtigung der geforderten Temperaturhomogenität und -dynamik. Je nach verwendetem Temperiersystem zur Aufheizung und Abkühlung sind entsprechende Entwicklungsschritte und Fertigungsmethoden durchzuführen und anzusetzen. Bei dem in dieser Arbeit verwirklichten Testwerkzeug mit Wassertemperierung führte die Kombination aus konventioneller Metallbearbeitung und einem nachgelagertem thermischen Spritzverfahren zur erfolgreichen Realisierung eines funktionsfähigen Werkzeugeinsatzes mit dynamischer Temperierung. Trotz der Limitierung durch die auf niedrigerer Temperatur gehaltene isotherme Werkzeugseite konnte bereits mit einseitiger variothermer Temperaturführung in den durchgeführten Versuchen eine Verkürzung der Aushärtezeit um bis zu 50 % im Vergleich zum bisher angewandten Prozess erzielt werden. Erst mit beidseitig dynamischer Temperierung entfaltet sich jedoch das gesamte Potential einer Zykluszeitverkürzung. Außerdem wurden die mechanischen Eigenschaften der mit verschiedenen Einstellungen hergestellten CFK-Teile untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die mechanischen Werte der variotherm hergestellten CFK-Proben unter Einbeziehung der großen Standardabweichung im Vergleich zur Referenz-Verarbeitung auf ähnlichem Niveau liegen und sich nicht verschlechtern. Dies ist überwiegend darauf zurückzuführen, dass die Kräfte bei Zugbelastung hauptsächlich von den Kohlefasern aufgenommen werden und somit deren mechanischen Eigenschaften dominieren.

Mit Hilfe der spezifischen Materialcharakterisierung und Modellierung des Vernetzungsvorgangs ist eine Abschätzung des Potentials an Verbesserungen hinsichtlich Härtezeit und Vernetzungsgrad möglich. Je nach Anwendung und Anforderung können zur gezielten Steuerung des Vernetzungsvorgangs die einzustellenden Prozessparameter wie Werkzeugtemperaturen in der Injektions- und Aushärtephase sowie die Härtingszeit vorgegeben werden. Für die praktische Umsetzung ist dazu eine entsprechende Auslegung und Realisierung der Werkzeug- und Prozesstechnik notwendig. Abhängig von den verwendeten Temperiertechnologien und Herstellverfahren entstehen zusätzlicher Aufwand und Kosten, die dem Einspar- oder Verbesserungspotential bei der Herstellung der Formteile gegenübergestellt werden sollten.

Die beschriebene Verfahrensweise ist in gleicher Art und Weise auch auf andere vernetzende Materialsysteme und Verarbeitungsverfahren anwendbar. RTM-Teile werden unter anderem nach der Herstellung in einem Wärmeofen bei höheren Temperaturen getempert, um eine nachträgliche Vernetzung durchzuführen. Mit einer variothermen Herstellung solcher RTM-Teile kann dieser Prozessschritt eingespart werden. Auch für die Verarbeitung von Duroplasten im Spritzverfahren ist eine Materialcharakterisierung zur Bestimmung der Masseverweilzeit, Werkzeugtemperaturen und Aushärtezeiten notwendig. In anderen Verarbeitungsverfahren wie beispielsweise Sheet Moulding Compound (SMC) oder Reaction Injection Moulding (RIM) ist diese Verfahrensweise ebenfalls einsetzbar.

Zur Charakterisierung der Vernetzungsreaktion eines reaktiven Materialsystems können neben der praxisüblichen DSC-Analyse auch andere Verfahren wie die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) angewendet werden. Mit diesem Verfahren können die bei der Härtung gebildeten Molekülgruppen sowie die funktionellen Gruppen genau beobachtet und daraus der Aushärtezustand ermittelt werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der quantitativen Auswertung jedoch recht aufwendig (Ehrenstein & Hoffmann, 1997). Weiterhin kann das Epoxidharzsystem mit anderen physikalisch-chemischen Verfahren wie zum Beispiel der Dynamisch-Mechanisch Thermo-Analyse (DMTA) und der Rheologie charakterisiert werden. Die experimentellen Daten können durch eine Kombination verschiedener Methoden erweitert werden und eine genauere Beschreibung des Aushärtezustands eines duroplastischen Formteils ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- Ai, Q., Bleesen, C., Burr, A., Wagner, M., & Gleiter, U. (2015). Zyklusverkürzung beim RTM-Prozess – Variotherme Werkzeugtemperierung ermöglicht gezielte Einflussnahme auf die Vernetzungsreaktion. *Kunststoffe*, 12.
- Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1), 226–248.
- Baehr, H. D., & Stephan, K. (1994). *Wärme- und Stoffübertragung (Vol. 7)*: Springer.
- Beckhaus, P., & Wortberg, J. (2015). Schlussbericht - Verfahrensentwicklung eines variothermen Spritzgießprozesses zur Herstellung großdimensionierter Bipolarplatten für den Einsatz in reformatgespeisten Hochtemperatur PEM-Brennstoffzellen mit einer Nennleistung von mindestens 2 kWel. für KWK Anwendungen.
- Bleesen, C. (2015). Variotherme Spritzgießtechnologie zur Beeinflussung tribologischer Eigenschaften thermoplastischer Formteile.
- Bleesen, C., Burr, A., Kübler, M., Deckert, M., & Kuhn, S. (2008). Heiß-kalter Wechsel - Konturfolgende Temperiersysteme für das hochdynamische variotherme Spritzgießen. *Kunststoffberater*, 09, 43–45.
- Bleesen, C., Burr, A., Kübler, M., Deckert, M., & Kuhn, S. (2009). Konzepte und Anwendungen der hochdynamischen variothermen Spritzgießtechnologie. *Technomer* 2009.
- Blumenstock, T. (2003). Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen.
- Cohen, E., & van't Hoff, J. H. (1896). Studien zur chemischen Dynamik: nach JH Van't Hoff's Études de dynamique chimique: F. Muller.
- Datenblatt EPIKOTE™ Resin 05316 EPIKURE™ Curing Agent 943. (2015). Retrieved März 2017
<http://www.hexion.com/Products/TechnicalDataSheet.aspx?id=30320>
- DiBenedetto, A. (1987). Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding states. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 25(9), 1949–1969.
- Ehrenstein, G. W., & Hoffmann, L. (Eds.). (1997). *Duroplaste : Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften*. München; Wien: Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl.
- Enns, J. B., & Gillham, J. K. (1983). Time–temperature–transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, 28(8), 2567–2591.
- Flammersheim, H., & Opfermann, J. (1999). Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control. *Thermochimica Acta*, 337(1), 141–148.

- Flory, P. J. (1941). Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. *Journal of the American Chemical Society*, 63(11), 3083–3090.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*: Cornell University Press.
- Fournier, J., Williams, G., Duch, C., & Aldridge, G. A. (1996). Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide–amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, 29(22), 7097–7107.
- Gillham, J. K. (1987). Formation and properties of thermosetting and high T_g polymeric materials. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- Grindling, J. (2006). Simulation zur Verarbeitung von reaktiven Non-Post-Cure-Epoxidharz-Systemen im Druckgelieren und konventionellen Vergiessen: Shaker.
- Horie, K., Hiura, H., Sawada, M., Mita, I., & Kambe, H. (1970). Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(6), 1357–1372.
- Hugo, P. (1993). Allgemeine Regeln und Auswertverfahren für thermokinetische Messungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 65(12), 1497–1500.
- Hülder, G. (2010). Reaktionskinetik von Verbundmörtelsystemen für tragende Anwendungen im Bauwesen. *Kunststoffe*.
- Kaisersberger, E., & Opfermann, J. *Laborpraxis*, 4 (1992) 360. Google Scholar.
- Kritsman, V. A. (1997). Ludwig Wilhelmy, Jacobus H. van't Hoff, Svante Arrhenius und die Geschichte der chemischen Kinetik. *Chemie in unserer Zeit*, 31(6), 291–300.
- Kruth, J.-P., Mercelis, P., Van Vaerenbergh, J., Froyen, L., & Rombouts, M. (2005). Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting. *Rapid prototyping journal*, 11(1), 26–36.
- Kübler, M. (2010). Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbeständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile.
- Letsch, R. (1983). Über das Verformungsverhalten von Epoxidharzen und Epoxidharzmörteln bei stationären und instationären Temperaturen: na.
- Málek, J., Šesták, J., Rouquerol, F., Rouquerol, J., Criado, J., & Ortega, A. (1992). Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature- or rate-controlled) for kinetical studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38(1–2), 71–87.
- Mausser, H. (1968). *Formale Kinetik*, Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf, 1974;(b) H. Mausser. *Z. Naturforsch.*, 1025–1033.
- Meiners, W. (1999). *Direktes selektives Laser-Sintern einkomponentiger metallischer Werkstoffe*: Shaker.
- Menzinger, M., & Wolfgang, R. (1969). The meaning and use of the Arrhenius activation energy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8(6), 438–444.
- Miller, D. R., & Macosko, C. W. (1976). A new derivation of postgel properties of network polymers. *Rubber chemistry and technology*, 49(5), 1219–1231.

- Naß, J. (2005). Einfluß von chemisch vorbehandelten Aluminiumoberflächen auf das Härungsverhalten und die Netzwerkstrukturbildung eines Modellepoxidklebstoffs.
- Núñez, L., Fraga, F., Núñez, M., & Villanueva, M. (1998). Effects of diffusion on the kinetic study and TTT cure diagram for an epoxy/diamine system. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(10), 1931–1938.
- Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*: John Wiley & Sons.
- Opfermann, J. (2000). Kinetic Analysis Using Multivariate Non-linear Regression. I. Basic concepts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60(2), 641–658. doi:10.1023/a:1010167626551
- Opfermann, J., Giblin, F., Mayer, J., & Kaisersberger, E. (1995). *American Laboratory*: Febr.
- Ozawa, T. (2000). Thermal analysis—review and prospect. *Thermochimica Acta*, 355(1), 35–42.
- Pang, K., & Gillham, J. (1990). Competition between cure and thermal degradation in a high T_g epoxy system: effect of time and temperature of isothermal cure on the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 39(4), 909–933.
- Peng, X., & Gillham, J. (1985). Time–temperature–transformation (TTT) cure diagrams: Relationship between T_g and the temperature and time of cure for epoxy systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(12), 4685–4696.
- Puglia, D., & Kenny, J. (2015). Cure Kinetics of Epoxy/Rubber Polymer Blends.
- Rabinowitch, E. (1937). Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems. *Transactions of the Faraday Society*, 33, 1225–1233.
- Schawe, J. (1997). Principles for the interpretation of temperature-modulated DSC measurements. Part 2: A thermodynamic approach. *Thermochimica Acta*, 304, 111–119.
- Schawe, J., & Höhne, G. (1996). The analysis of temperature modulated DSC measurements by means of the linear response theory. *Thermochimica Acta*, 287(2), 213–223.
- Schwarze, R. (2013). *CFD-Modellierung: Grundlagen und Anwendungen bei Strömungsprozessen* SpringerLink: Bücher
Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-24378-3>
<http://swbplus.bsz-bw.de/bsz375369716cov.htm>
- Simon, S., & Gillham, J. (1992). Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high- T_g epoxy/amine system. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(7), 1245–1270.
- Sourour, S., & Kamal, M. (1976). Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta*, 14(1), 41–59.
- Stockmayer, W. H. (1943). Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. *The Journal of chemical physics*, 11(2), 45–55.

- Uribe-Arocha, P. (2006). Epoxidharzsysteme für Automobil- und Luftfahrtanwendungen: Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. (Dissertation), Universität Bayreuth, Fakultät für Ingenieurwissenschaften.
- Wagner, M. H. (2008). Werkstoff 1: Polymere, Vorlesungsskript.
- Wenzel, M. (2005). Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen. Technische Universität.
- Widmann, G., & Riesen, R. (1987). Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden: Hüthig.
- Williams, M. L., Landel, R. F., & Ferry, J. D. (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14), 3701–3707.
- Williams, R. J., Rozenberg, B. A., & Pascault, J.-P. (1997). Reaction-induced phase separation in modified thermosetting polymers *Polymer Analysis Polymer Physics* (pp. 95–156): Springer.
- Wisnarakit, G., & Gillham, J. (1990). The glass transition temperature (T_g) as an index of chemical conversion for a high- T_g amine/epoxy system: chemical and diffusion-controlled reaction kinetics. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(11-12), 2885–2929.
- Wisnarakit, G., Gillham, J., & Enns, J. (1990). The glass transition temperature (T_g) as a parameter for monitoring the cure of an amine/epoxy system at constant heating rates. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(7-8), 1895–1912.
- Wise, C. W., Cook, W. D., & Goodwin, A. A. (1997). Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer*, 38(13), 3251–3261.
- Zhao, S., Zhang, G., Sun, R., & Wong, C. (2014). Curing kinetics, mechanism and chemorheological behavior of methanol etherified amino/novolac epoxy systems. *Express Polym Lett*, 8(2).

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Prinzipieller RTM Zyklus mit beispielhaften Prozesszeiten.....	2
Abbildung 1-2:	Variothermer RTM-Zyklus.....	3
Abbildung 2-1:	Epoxidring.....	6
Abbildung 2-2:	Bildungsreaktion zur Herstellung von Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harz (Wagner, 2008)	6
Abbildung 2-3:	Hauptreaktionen der Epoxidvernetzung mit Polyaminen (Naß, 2005).....	7
Abbildung 2-4:	TTT-Diagramm nach Gillham	10
Abbildung 3-1:	Dynamische DSC-Messung zur Bestimmung der Gesamtwärmemenge und Glasübergangstemperaturen	21
Abbildung 3-2:	DSC-Messung zur Bestimmung von T_g und Umsatz bei 80 °C und 20 Minuten	22
Abbildung 3-3:	DSC-Messungen bei 80 °C mit 20 und 90 Minuten.....	23
Abbildung 3-4:	Isotherme DSC-Messungen bei 80 °C und verschiedenen Zeiten ..	24
Abbildung 3-5:	Umsatzverlauf $X(t)$ für eine Härtung bei 80 °C.....	24
Abbildung 3-6:	Dynamische DSC-Messungen mit 10 K min ⁻¹ der 1. Phase (Aushärtung).....	25
Abbildung 3-7:	TM-DSC-Messung der 50 Minuten Probe mit getrennten Vorgängen	26
Abbildung 3-8:	TM-DSC-Messung der 90 Minuten Probe mit getrennten Vorgängen	26
Abbildung 3-9:	Isotherme Messung bei 80 °C.....	27
Abbildung 3-10:	Umsatzverläufe bei isothermen Härtungstemperaturen von 60 °C–120 °C	28
Abbildung 3-11:	Dynamische DSC Messungen zur Ermittlung von Umsatz und Glaspunkt, schwarz: teilweise Aushärtung auf 100 °C, grau: vollständige Aushärtung.....	31
Abbildung 3-12:	Erste Aufheizung mit 10 K min ⁻¹ bis verschiedene Endtemperaturen	32
Abbildung 3-13:	Zweite Aufheizung zur Ermittlung der jeweiligen Glasübergangstemperaturen.....	32
Abbildung 3-14:	TM-DSC-Messung der Probe mit hohem Vernetzungsgrad.....	33

Abbildung 3-15:	Auswertung der TM-DSC-Messung.....	33
Abbildung 3-16:	Messdaten von Umsatz und T_g (Punkte) und gefittete Funktion (Linie).....	35
Abbildung 3-17:	Dynamische DSC-Messungen mit verschiedenen Aufheizraten ...	36
Abbildung 3-18:	DSC-Kurven des Harzsystems bei verschiedenen Aufheizraten, Messdaten (Punkte), gefittetes 2 stufige Modell (Linien)	37
Abbildung 3-19:	Vergleich zwischen berechneten und gemessenen isothermen Aushärtungen	38
Abbildung 3-20:	Vergleich zwischen simulierten und gemessenen Glasübergangstemperaturen.....	39
Abbildung 3-21:	TTT-Diagramm (Time-Temperature-Transition) für das verwendete Epoxidharz.....	40
Abbildung 3-22:	Berechnete Umsatzverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen.....	42
Abbildung 3-23:	Berechnete Glasübergangstemperaturverläufe für verschiedene Härtungstemperaturen.....	43
Abbildung 3-24:	Berechneter Umsatz- und Glasübergangsverlauf für den Referenzprozess	45
Abbildung 3-25:	Berechnete Umsatz- und Glasübergangsverläufe für einen variothermen Prozess.....	46
Abbildung 4-1:	links: Formwerkzeugunterteil mit Kontur rechts: Formwerkzeugoberteil	48
Abbildung 4-2:	links: vernetztes Fluidgebiet, Einlass (1), Auslass (2) rechts: vernetzter Einsatz (Unterteil)	50
Abbildung 4-3:	links: berechnetes Geschwindigkeitsfeld bei 5 l min^{-1} rechts: berechnete Temperaturverteilung nach zwei Sekunden	50
Abbildung 4-4:	Temperaturverteilung an der Einsatzoberfläche nach ca. 20 Sekunden	51
Abbildung 4-5:	Angefertigte Werkzeugeinsätze aus Aluminium.....	51
Abbildung 4-6:	oben: Versuchsaufbau mit Wassertemperierung unten: Temperiergeräte für Kalt- und Warmwasser sowie Umschaltvorrichtung	52
Abbildung 4-7:	Prinzip des Temperiersystems mit durchgeschaltetem Kaltwasserkreislauf.....	53
Abbildung 4-8:	Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Temperaturverteilungen	55

Abbildung 4-9:	Zeitlicher Temperaturverlauf an mittlerer Sensorposition	56
Abbildung 4-10:	Berechnete Umsatzkurven für isotherme und variotherme Prozesse	58
Abbildung 4-11:	Berechnete Glasübergangstemperaturen für isotherme und variotherme Prozesse	58
Abbildung 4-12:	Werkzeugform und ausgehärteter Prüfkörper	59
Abbildung 4-13:	Temperaturverlauf bei variothermer Temperierung mit 140 °C ...	60
Abbildung 4-14:	links: Kernbereich 4 mm Probe rechts: Randbereich 4 mm Probe	61
Abbildung 4-15:	Vergleich der Glasübergangstemperaturen bei verschiedenen Einstellungen	61
Abbildung 4-16:	links: Temperatur- und Umsatzverlauf bei 2 mm Formteildicke rechts: Temperatur- und Umsatzverlauf bei 4 mm Formteildicke	64
Abbildung 4-17:	Vergleich der Zugfestigkeit bei verschiedenen Einstellungen	65
Abbildung 4-18:	Vergleich der Zugfestigkeit bei verschiedenen Einstellungen	66
Abbildung 5-1:	Testwerkzeug mit variothermer Temperierung	70
Abbildung 5-2:	Variothermer Einsatz mit Kanallayout zur fluidischen Temperierung	71
Abbildung 5-3:	oben: vernetztes Fluidgebiet unten: vernetzter Formeinsatz	72
Abbildung 5-4:	Berechnetes Strömungsgeschwindigkeitsfeld in $m\ s^{-1}$ durch die Temperierkanäle.....	73
Abbildung 5-5:	Durchtrennter diffusionsgeschweißter Einsatz mit abgelöstem Deckblech	74
Abbildung 5-6:	Gefräster variothermer Werkzeugeinsatz	75
Abbildung 5-7:	Ober- und Unterteil des Formwerkzeugs	75
Abbildung 5-8:	Temperaturverteilung auf der Oberfläche während und am Ende der Aufheizphase im Vergleich zwischen Messung (oben) und Simulation (unten).....	76
Abbildung 5-9:	Temperaturverläufe im Vergleich zwischen Simulation und Messung	77
Abbildung 5-10:	RTM-Presse mit eingebautem Versuchswerkzeug	78
Abbildung 5-11:	Silikonabdichtung und fixiertes Kohlefasergerlege in der unteren Werkzeughälfte	79
Abbildung 5-12:	Entnahme des ausgehärteten CFK-Bauteils.....	79
Abbildung 5-13:	Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur für isothermen Referenzprozess	80

Abbildung 5-14: Temperaturverlauf der isothermen Werkzeugseite bei variothermer Einstellung	82
Abbildung 5-15: Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur der isothermen Seite mit höherer Temperatur	83
Abbildung 5-16: Berechneter Verlauf des Umsatzes und der Glasübergangstemperatur der isothermen Seite bei 60 °C	85
Abbildung 5-17: CFK-Zugprüfproben	86
Abbildung 5-18: Ermittelte Zugfestigkeiten der verschiedenen CFK-Proben.....	87
Abbildung 5-19: Ermittelte E-Module der verschiedenen CFK-Proben.....	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Informationen zum verwendeten Materialsystem ("Datenblatt EPIKOTE™ Resin 05316 EPIKURE™ Curing Agent 943," 2015)	19
Tabelle 3-2:	Messprogramm zur Bestimmung von Umsatz X und Glasübergangstemperatur T_g	21
Tabelle 3-3:	DSC-Messprogramme zur Ermittlung des Zusammenhangs von Umsatz X und T_g	30
Tabelle 3-4:	Zusammenhang von Umsatz und Glastemperatur	34
Tabelle 3-5:	Geeignete Einstellparameter für verschiedene Härtungstemperaturen.....	43
Tabelle 3-6:	Zur Verfügung stehende Injektionszeit für verschiedene Härtungstemperaturen.....	44
Tabelle 4-1:	Materialdaten für die Simulationen	49
Tabelle 4-2:	Versuchseinstellungen zur Herstellung der Prüfkörper und berechnete Glasübergangstemperaturen	57
Tabelle 4-3:	Auswertungsergebnisse der Prüfkörper mit 2 mm Dicke	61
Tabelle 4-4:	Auswertungsergebnisse der Prüfkörper mit 4 mm Dicke	62
Tabelle 4-5:	Auswertungsergebnisse Zugprüfungen 2 mm / 4 mm Proben	65
Tabelle 5-1:	Materialdaten für die Simulationen	71
Tabelle 5-2:	Ergebnisse des isothermen Referenzprozess	81
Tabelle 5-3:	Ergebnisse des variothermen Prozess mit 85 °C isotherme Werkzeugseite	84
Tabelle 5-4:	Ergebnisse des variothermen Prozess mit 60 °C isotherme Werkzeugseite	86

46: Bosewitz, Stefan: Kapselungstechnik zur Optimierung der Aufstellung von Anlagen am Beispiel Recycling über Lösen. - 1999. - 192 S.
ISBN 978-3-7983-1807-6 EUR 2,60

47: Shaik-El-Eid, Sliman: Biokompatibilität und Zellzahlbestimmung von Fibroblasten auf integralen und normalen Polymerimplantaten. - 1998. - 132 S.
ISBN 978-3-7983-1788-8 EUR 2,60

48: Klein, Frank: Verfahrensentwicklung, Werkstoffeigenschaften und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für das Kunststoffrecycling über Lösen von Mischthermoplasten. - 1999. - 152 S.
ISBN 978-3-7983-1811-3 EUR 2,60

49: Kaya, Yasar: Kunststoffanwendungen bei der Entwicklung extrakorporaler Medikalprodukte und Implantate. - 1999. - 152 S.
ISBN 978-3-7983-1795-6 EUR 2,60

50: Karras, Wolf; Bosewitz, Stefan; Weinlein, Roger; Tief, Kerstin; Seifert, Daniel; Glandorf, T.: Vergleichende Normierende Betrachtung bei der Verwertung von Abfällen aus Kunststoffverkaufsverpackungen. - 1999. - 200 S.
ISBN 978-3-7983-1817-5 EUR 2,60

Schriftenreihe Kunststoff-Forschung

Hrsg.: Univ.-Prof. Dr. Manfred Wagner,
Fachgebiet: Werkstoffwissenschaften und -technologien
Fakultät: Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin

ISBN 0174-4003

1. 1980. ff.

51: Müller, Thomas: Polymere Implantate mit Formgedächtnis am Beispiel von Stents. - 2000. - V, 128 S.
ISBN 978-3-7983-1843-4 EUR 2,60

52: Bedekar, Aravind: Verbund von polymeren Zahnwurzelimplantaten mit Knochen. - 2001. - 184 S.
ISBN 978-3-7983-1844-1 EUR 2,60

53: Seifert, Daniel: Quantitative Analyse von Polyolefinblends zur Prozeßregelung einer Recyclingsanlage. - 2002. - 125 S.
ISBN 978-3-7983-1898-4 EUR 2,60

54: Käufer, Helmut: Highlights unbekannt? Kunststoffe. Trilogie der Kunststofftechnik [1]. - 2001. - 120 S.
ISBN 978-3-7983-1874-8 EUR 2,60

55: Ziesche, Bernhard Dieter: Dimensionierung von großen Rechteckbehältern aus Thermoplasten. - 2003. - 168 S.
ISBN 978-3-7983-1899-1 EUR 7,90

56: John, Ingo: Beurteilung von vernetztem UHMWPE hinsichtlich seiner Eignung als Implantatwerkstoff für Hüftgelenksschalen. - 2003. - 124 S.
ISBN 978-3-7983-1934-9 EUR 7,90

57: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Entstehung. Trilogie der Kunststofftechnik [2]. - 2004. - 154 S.
ISBN 978-3-7983-1929-5 EUR 8,90

58: Zygalsky, Frank: Herstellung und Charakterisierung von oxidischen hochtemperatursupraleitenden dünnen Filmen aus Polymer-Metall-Precursoren. - 2004. - 111 S.
ISBN 978-3-7983-1946-2 EUR 7,90

59: Yu, Erkang: Herstellung und Charakterisierung von Blends aus technischen und hochtemperaturbeständigen Thermoplasten. - 2004. - 104 S.
ISBN 978-3-7983-1947-9 EUR 7,90

60: Wache, Hans-Martin: Optimierung des Memory-Verhaltens von Kunststoffen am Beispiel eines polymeren Stents. - 2004. - IV, 116 S.
ISBN 978-3-7983-1954-7 EUR 7,90

61: Prockat, Jan: Developing Large Structural Parts for Railway Application using a Fibre Reinforced Polymer Design. - 2005. - XII, 139 S.
ISBN 978-3-7983-1955-4 EUR 19,90

62: Tartakowska, Diana Joanna: Degradationskinetik von medizinisch relevanten bioabbaubaren Copolymeren unter statischen und dynamischen Bedingungen. - 2005. - 123 S.
ISBN 978-3-7983-1967-7 EUR 18,90

63: Hentrich, Axel: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus der Polymerlösung. - 2005. - III, 139 S.
ISBN 978-3-7983-1975-2 EUR 19,90

- 64: Kabaha, Eiad: Kleinprüfstäbe zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Polymere.** - 2005. - 151 S.
ISBN 978-3-7983-1980-6 EUR 18,90
- 65: Käufer, Helmut: Highlights - unbekannt? Kunststoff-Zukunft. Trilogie der Kunststofftechnik [3].** - 2006. - 158 S.
ISBN 978-3-7983-2018-5 EUR 18,90
- 66: Kheirandish, Saeid: Constitutive Equations for Linear and Long-Chain-Branched Polymer Melts.** - 2005. - IV, 186 S.
ISBN 978-3-7983-1997-4 EUR 17,90
- 67: Hetschel, Martin: Abformung von Nanostrukturen im Spritzgießverfahren zur Erzeugung von Antireflexoberflächen.** - 2005. - 132 S.
ISBN978-3-7983-2003-1 EUR 16,90
- 68: Rolón Garrido, Víctor Hugo: Molecular Structure and Constitutive Modelling of Polymer Melts.** - 2007. - VII, 147 S.
ISBN 978-3-7983-2064-2 EUR 17,90
- 69: Müller, Marco: Thermoplastische Elastomere als neuartige Additive für die Kunststoffverarbeitung.** - 2009. - 161 S.
ISBN 978-3-7983-2172-4 EUR 19,90
- 70: Navarro Gonzáles, Manuel: Rheology and engineering parameters of bitumen modified with polyolefins, elastomers and reactive polymers.** - 2010. - VIII, 187 S.
ISBN 978-3-7983-2229-1 EUR 21,90
- 71: Kübler, Michael: Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbeständiger kleinststrukturierter Kunststoffbauteile.** - 2010. - XVIII, 136 S.
ISBN 978-3-7983-2270-7 EUR 12,90
- 72: Schubert, Mario: Biopolymere als definierte Permeationsschicht für aktive Lebensmittelverpackungen.** - 2010. - 180 S.
ISBN 978-3-7983-2271-4 EUR 20,90
- 73: Akier, Amer H.: Untersuchungen zum Materialverhalten von Rapsstroh-Polypropylen Compounds.** - 2011. - XII, 93 S.
ISBN 978-3-7983-2309-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2308-7 (print) EUR 11,90
- 74: Greger, Marcus: Entwicklung einer verstellbaren Dispergieringentechnik für Planetwalzenextruder.** - 2012. - 136 S.
ISBN 978-3-7983-2386-5 (print) EUR 23,90
- 75: Kismet, Yilmaz: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten.** - 2012. - 164 S.
ISBN 978-3-7983-2480-0 (online)
ISBN 978-3-7983-2479-4 (print) EUR 12,90
- 76: Himmel, Tobias: Über die Wirkung thermoplastischer Elastomere als Additive zur Unterdrückung des sharkskin-Effekts.** - 2013. - VIII, 119 S.
ISBN: 978-3-7983-2515-9 (online)
ISBN: 978-3-7983-2514-2 (print) EUR 12,00
- 77: Kurz, Alexander: Rheologische Untersuchungen zum Einfluss des TBPMN-Netzwerkes auf die scherinduzierte Kristallisation von Polypropylen.** - 2013. - VIII, 149 S.
ISBN 978-3-7983-2643-9 (online)
ISBN 978-3-7983-2642-2 (print) EUR 12,90
- 78: Taufertshöfer, Thomas: Einfluss der Verfahrenstechnik eines Planetwalzenextruders auf die elektrische Leitfähigkeit rußgefüllter Polyolefine.** - 2014. - VII, 147 S.
ISBN 978-3-7983-2690-3 (online)
ISBN 978-3-7983-2689-7 (print) EUR 12,00
- 79: Scheuerle, Volker: Verbesserung der Haltbarkeit von Dokumenten mit Hilfe polymerer Schichten.** - 2014. - 176 S.
ISBN 978-3-7983-2680-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2679-8 (print) EUR 18,00
- 80: Mohammed, Nabilah Adel: Rheology, Processing and Properties of Polymer Nanocomposites Based on POSS and Boehmite.** - 2014. - 225 S.
ISBN 978-3-7983-2681-1 (online)
- 81: Kruse, Matthias: From linear to long-chain branched poly(ethylene terephthalate) – reactive extrusion, rheology and molecular characterization.** - 2017. - XVI, 169 S.
ISBN 978-3-7983-2891-4 (online)
ISBN 978-3-7983-2892-1 (print) EUR 12,00
- 82: Rohnstock, Falk: Über den Wirkmechanismus von Polyethylenglykol als Additiv zur Gefügeverdichtung im Rotationsformverfahren.** - 2018. - 116 S.
ISBN 978-3-7983-2960-7 (online)
ISBN 978-3-7983-2961-4 (print) EUR 12,00

Variotherme Verarbeitung von Epoxidharz zur Zyklusverkürzung im RTM Prozess

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein dynamischer, variothermer RTM-Prozess zur gezielten Beeinflussung und Steuerung der Vernetzungsreaktion eines Epoxidharzsystems unter praxisnahen Bedingungen entwickelt, mit dem Ziel, den Produktionszyklus stark zu verkürzen und gleichzeitig hochwertige Formteile mit geforderten Eigenschaften herzustellen. Als Grundlage für den praktischen Verarbeitungsprozess erfolgte zuerst die systematische Charakterisierung der Vernetzungsreaktion des verwendeten Materialsystems. Hierzu wurde anhand von DSC-Messungen ein reaktionskinetisches Modell, das sowohl eine chemisch- als auch diffusionskontrollierte Reaktion einschließt, zur Beschreibung des Aushärtevorgangs erstellt. Mit diesem Modell können die Umsätze und Glasübergangstemperaturen für beliebige Härtungstemperaturen und -zeiten beschrieben und vorhersagt werden. Ausgehend von diesen materialspezifischen Kenntnissen können für die praktische Verarbeitung, je nach Anwendungsfall und Anforderungen, geeignete Prozessparameter vorgegeben werden.

ISBN 978-3-7983-2982-9 (print)

ISBN 978-3-7983-2983-6 (online)



ISBN 978-3-7983-2982-9



<http://verlag.tu-berlin.de>