

IVW - Schriftenreihe Band 76

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Margit Harsch

**Methoden und Ansätze zur
spannungsarmen Vernetzung
von Epoxidharzen**

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

Bibliographic information published by Die Deutsche Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data is available in the Internet at <<http://dnb.ddb.de>>.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern
<http://www.ivw.uni-kl.de>

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern
ZBT – Abteilung Foto-Repro-Druck

D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2008

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1615-021X

ISBN 978-3-934930-72-8

ISBN 3-934930-72-7

Methoden und Ansätze zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen

Vom Fachbereich für Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Margit Harsch

aus Donauwörth

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Januar 2008

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr.-Ing. A. K. Schlarb
1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Possart

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der Robert Bosch GmbH in Immenstadt und Waiblingen in Zusammenarbeit mit der Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW) in Kaiserslautern.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis, der mich nicht nur durch seine exzellente wissenschaftliche Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft, sondern auch durch menschliche Größe wohlwollend auf beeindruckende Weise unterstützte. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. habil. W. Possart für die Anregungen zur Arbeit und die Berichterstattung sowie bei Prof. Dr.-Ing. A.K. Schlarb für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken. Allen Vorgesetzten und Kollegen der zentralen Forschung und Vorausentwicklung sowie der Zündspulen-Entwicklung der Fa. Bosch, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, spreche ich meinen herzlichen Dank aus. Ganz besonders möchte ich mich für das persönliche Engagement bei Dr. Marco Holst, Dr. Michael Schober und Dr. Susanne Hinz bedanken. Ein Dankeschön gilt auch dem Labor-Team für die stets offenen Türen und die angenehme Zusammenarbeit. Für die zuvorkommende Unterstützung aller IVW-Kollegen bei der Durchführung meiner Arbeit sowie die freundschaftlichen Beziehungen, die dadurch entstanden sind, bedanke ich mich herzlich. Speziell gilt mein aufrichtiger Dank Lada Gyurova für ihre andauernde (Gast)Freundschaft sowie Florian Kempel und Dr. Bernd Wetzel für ihre stets spontane Hilfsbereitschaft. Bei Dr. Thomas Schreier-Alt vom Fraunhofer IZM bedanke ich mich für die fruchtbaren Diskussionen zur FBG-Thematik sowie die freundlichen Leihgaben der entsprechenden Geräte. Meinen herzlichen Dank genießt Hans-Joest Herzog als Anlaufstelle für wissenschaftliche Fragestellungen mit unbegrenzten Öffnungszeiten für seine umfangreiche fachliche und persönliche Unterstützung bis hin zum Feinschliff der Arbeit.

Ganz besonders möchte ich meinem Freund Florian Danke sagen, der durch seinen Ideenreichtum einen wertvollen Beitrag zum Gelingen der Arbeit geleistet hat und mich mit liebevoller Geduld bis zum Ziel begleitet hat. Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern und meiner Schwester, die mich stets in jeder Hinsicht durch ihren bedingungslosen Rückhalt unterstützt haben, meinen Weg zu gehen.

Erzähle mir und ich vergesse.
Zeige mir und ich erinnere mich.
Lass mich tun und ich verstehe.

Konfuzius (551-479 v.Chr.)

Inhalt

Inhalt	I
Kurzfassung	V
Abstract	VII
Abkürzungen und Formelzeichen	IX
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung der Arbeit	5
3 Theoretische Grundlagen	7
3.1 Stoffliche Grundlagen	7
3.1.1 Grundsätzliches zu Epoxidharzen	7
3.1.2 Morphologische Phasen während der Vernetzung	9
3.1.2.1 Umsatz und Glasübergangstemperatur	9
3.1.2.2 Gelierung	11
3.1.2.3 Verglasung	14
3.1.2.4 Darstellung im TTT-Diagramm	16
3.2 Modelle der Epoxidharzvernetzung	17
3.2.1 Kinetische Modelle	17
3.2.1.1 Nicht-isotherme Kinetikmodelle	18
3.2.1.2 Isotherme Kinetikmodelle	19
3.2.2 Chemorheologische Modelle	20
3.3 Grundlagen der Spannungsentstehung	22
3.3.1 Schwindung durch Vernetzung von Duroplasten	22
3.3.2 Vernetzung unter veränderter Volumenreduktion	23
3.3.3 Experimentelle Erfassung von Spannungen	24
3.3.4 Theoretischer Ansatz zur Beschreibung der Spannungen	25
3.4 Relevante physikalische Messmethoden	27
3.4.1 Stoffcharakterisierung während der Reaktion	28
3.4.1.1 Differenzkalorimetrie	28
3.4.1.2 Volumendilatometrie	30
3.4.1.3 Chemorheologie	30

3.4.2 Stoffcharakterisierung nach der Reaktion	33
3.4.2.1 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse	33
3.4.2.2 Thermisch-Mechanische Analyse	35
3.4.2.3 Statische mechanische Methoden	36
3.4.3 Messmethoden für Kräfte und Dehnungen im Material	37
3.4.3.1 Normalkraftmessung	38
3.4.3.2 Faseroptische Dehnungsmessung	38
4 Entwicklung eines faseroptischen Dehnungsmessverfahrens	41
4.1 Grundlagen zur Messmethode	41
4.2 Auswahl der Fasern	43
4.3 Messeinrichtung und Präparation der Faser im vernetzenden Polymer	45
4.4 Korrelation zu anderen Messverfahren	48
4.4.1 Vergleich mit Differenzkalorimetrie und Rheologie	48
4.4.2 Vergleich mit Volumendilatometrie	50
4.4.3 Vergleich mit Thermisch-Mechanischer Analyse	51
4.5 Bewertung des Messverfahrens	51
5 Experimentelle Methoden	53
5.1 Verwendete Materialien	53
5.2 Methoden zur in-situ Messung der Vernetzung	53
5.2.1 Differenzkalorimetrie	53
5.2.2 Chemorheologie	54
5.2.3 Volumendilatometrie	54
5.2.4 Faseroptische Dehnungsmessung	54
5.2.5 Exothermieversuche	55
5.2.6 Normalkraftmessung	55
5.3 Methoden zur Charakterisierung des vernetzten Materials	55
5.3.1 Thermisch-Mechanische Analyse	56
5.3.2 Faseroptische Dehnungsmessung	56
5.3.3 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse	56
5.3.4 Statische mechanische Methoden	56
5.3.5 Rasterelektronenmikroskopie	57
5.3.6 Weißlichtprofilometrie	57
6 Ergebnisse und Diskussion	59
6.1 Kalorimetrische Materialcharakterisierung	59
6.1.1 Reaktionskinetische Modelle	59
6.1.1.1 Isothermer Ansatz	59

6.1.1.2 Nicht-isothermer Ansatz	63
6.1.2 Korrelation zwischen Glasübergang und Umsatz	65
6.1.3 Korrelation zwischen Materialmenge und Umsatz	66
6.2 Chemorheologische Materialcharakterisierung	67
6.2.1 Chemorheologisches Modell	68
6.2.2 Gelzeitbestimmung	71
6.3 Dilatometrische Untersuchungen	74
6.4 Faseroptische Dehnungsmessungen	76
6.4.1 Isotherme Untersuchungen	76
6.4.2 Einfluss der Härtephasen auf die reaktionsinduzierte Dehnung	79
6.4.3 Bedeutung der Dehnung für die reaktionsinduzierte Spannung	88
6.4.4 Einfluss von Wandhaftung auf das Dehnungssignal	89
6.5 Exothermieversuche	94
6.6 Thermisch-Mechanische Analyse	97
6.7 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften	98
6.7.1 Statische Zugprüfung bei Raumtemperatur	99
6.7.2 Temperaturabhängige Zugversuche und Bruchflächenanalyse	101
6.7.3 Bruchmechanische Untersuchungen	104
6.7.4 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse	105
6.8 Isotherme Normalkraftmessungen	110
6.9 Definition eines Temperaturprofils zur spannungsarmen Vernetzung	118
6.9.1 Kriterien für ein ideales Temperaturprofil	119
6.9.2 Gegenüberstellung von zwei unterschiedlichen Temperaturprofilen	121
6.9.3 Experimentelle Prüfung der Temperaturprofile	122
6.9.3.1 Faseroptische Dehnungsmessungen	122
6.9.3.2 Normalkraftmessungen	124
6.9.3.3 Rissentstehung und Oberflächenstruktur	128
6.9.4 Beurteilung der Temperaturprofile	130
7 Zusammenfassung	133
8 Literatur	137
Eigene Veröffentlichungen	151
Lebenslauf	152

Kurzfassung

Die Herstellung duroplastischer Werkstoffe verlangt nicht nur ein präzises Kenntnis des Materialverhaltens in Abhängigkeit der Prozessführung, sondern auch den Einsatz geeigneter Analysemethoden zur Charakterisierung und Beurteilung des Werkstoffes. Eine wesentliche Herausforderung bei der Vernetzung von Polymeren stellen innere Spannungen dar, die durch chemischen Reaktionsschwund und thermische Ausdehnung verursacht werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Vernetzungsvorgang und die daraus resultierenden Eigenschaften eines Epoxidharzes mit bestehenden materialwissenschaftlichen Analyseverfahren zu charakterisieren und durch die Implementierung einer neuartigen Dehnungsmesstechnik einen idealen thermischen Vernetzungsprozess für einen spannungsminimierten Zustand zu definieren.

Den Untersuchungen liegt ein kommerzielles Epoxidharz (EP-Harz) auf der Basis von anhydridgehärtetem Bisphenol A zugrunde. Es wurden sowohl das reine, d.h. das ungefüllte Polymer, als auch ein mit Calciumsilikat und -carbonat gefülltes System analysiert. Eine Materialcharakterisierung mit kalorimetrischen und rheologischen Verfahren in Verbindung mit der Anpassung an reaktionskinetische und chemorheologische Modelle liefert eine quantitative Beschreibung des Vernetzungsvorganges sowohl des ungefüllten als auch des gefüllten EP-Harzes. Die während der Vernetzung auftretenden Kräfte der beiden Harzsysteme wurden mit Normalkraftmessungen erfasst und mathematisch erfolgreich modelliert. Das Erweichungsverhalten sowie die (bruch)mechanischen Werte der Werkstoffe wurden mit statischen und dynamischen mechanischen Analysen im unterschiedlich stark vernetzten, festen Zustand geprüft. Maximale mechanische Eigenschaften werden erst bei vollständiger Umsetzung erreicht.

Ein neuartiges Verfahren basierend auf einer faseroptischen Messsensorik wurde für das gefüllte EP-Harz entwickelt und ermöglicht die Bestimmung reaktionsinduzierter Dehnungen im vernetzenden Polymer. Fibre Bragg Grating (FBG)-Sensoren, die direkt im Reaktionsharz eingebettet wurden, ermöglichen die Bestimmung von charakteristischen Phasenübergängen während der chemischen Vernetzung, d.h. Gelierung und Verglasung, ebenso wie die Erfassung des Ausdehnungsverhaltens unter Temperatureinfluss. Die Ergebnisse zeigen exzellente Übereinstimmungen zu den Daten aus etablierten Messverfahren wie Kalorimetrie, Rheologie, Volumendilatometrie und thermisch-mechanischer Analyse. In umfangreichen Serien wurde mithilfe der FBG-Technik der Einfluss verschiedener Phasen des thermischen

Vernetzungsprozesses auf die reaktionsinduzierte Dehnungsentwicklung des EP-Harzes ermittelt.

Die erzielten Ergebnisse in Kombination mit ergänzenden Untersuchungen zum Erweichungsverhalten sowie zur Eigenerwärmung durch exotherme Reaktion erlauben die Definition eines idealisierten thermischen Prozesses mit dem Ziel einer Minimierung innerer Spannungen im vernetzenden Werkstoff. Das ideal spannungsoptimierte Härteprofil wird dadurch erzielt, dass bei zunächst moderater Temperatur die Vernetzung in Gang gesetzt wird. Die anschließende Aufheizphase auf Härtetemperatur startet noch im flüssigen Zustand und wird unter Berücksichtigung von Exothermieeffekten so zügig durchgeführt, dass die Gelierung des Materials bei möglichst hoher Temperatur stattfindet, idealerweise beim maximalen Glasübergangspunkt $T_{g,\infty}$. Erst nach einer vollständigen Vernetzung bei entsprechend hoher Härtetemperatur tritt die Materialverglasung bei Unterschreitung des $T_{g,\infty}$ ein. Durch die gezielte Temperaturführung wird erreicht, dass die thermische Ausdehnung gegenüber der chemischen Volumenreduktion dominiert und das Auftreten von Zugkräften im vernetzenden Polymer unterbunden wird. Eine frühzeitige Gelierung und besonders eine vorzeitige Verglasung während des Vernetzungsprozesses hingegen verursachen bereits in einem niedrigen Umsatzstadium Zugkräfte und Spannungen im Material, die sich in einem frühen Materialversagen etwa in Form von Rissen äußern.

Die vorliegende Arbeit präsentiert durch die Implementierung des FBG-Verfahrens nicht nur ein ausgezeichnetes Werkzeug für die Polymerentwicklung, sondern bietet auch durch die überzeugenden faseroptischen Messergebnisse in Kombination mit gängigen Analyseverfahren eine höchst effektive Strategie zur Erreichung eines idealen Härteprozesses zur spannungsarmen Vernetzung von Epoxidharzen.

Abstract

The preparation of thermosets not only requires a precise knowledge of the material behaviour as mode of the process operation, but also the application of qualified analysis methods for a detailed characterization and evaluation of the substances. A decisive challenge in the field of crosslinking polymers are inner stresses that are caused by volume shrinkage, due to chemical reaction and by thermal expansion.

The aim of the present work is to study the curing procedure and the resulting mechanical properties of an epoxy resin. In addition to the analysis by standard examination techniques of material science, a novel method for in-situ strain detection was implemented. Based on the results, an ideal time-temperature process is defined with the object to achieve a stress-minimized status of the crosslinked thermoset.

Experiments were carried out with a commercial Bisphenol A-type epoxy resin, cured with an anhydride as hardener. Beside the neat resin, i.e. without any additives, a filled version containing inorganic particles of calcium silicate and calcium carbonate was investigated. A characterization of these materials by calorimetric and rheological techniques, combined with a fit of the results to kinetic and chemorheological models, provides the quantitative description of the curing process of the unfilled as well as the filled epoxy resin. Arising stresses during chemical reaction were investigated in both materials by the measurement of normal forces. Mathematical models were compiled successfully, reflecting the experimental results. From the static and dynamic mechanical analyses the mechanical and crack properties, as well as the softening behaviour of partially and fully cured polymer, were obtained. Best performance was reached for a completely reacted substance.

An innovative fibre optical sensor method was developed and applied to the filled epoxy resin. This approach enables the determination of reaction induced strain in a crosslinking polymer. Fibre Bragg Grating (FBG) sensors, directly embedded in the reacting resin, determined the characteristic phase transitions during chemical curing procedure. Thereby, the phenomena of gelation and vitrification, as well as thermal expansion behaviour, were detected. Results show an excellent agreement with current measurement techniques such as calorimetry, rheology, volume dilatometry and thermo-mechanical analysis. Numerous FBG-measurements were conducted to investigate the effect of different steps of the curing cycle on the reaction induced strain of the epoxy resin.

The related results along with those on the softening behaviour and on the heating up effect, caused by exothermal reaction, enable the definition of an idealized thermal process that leads to a minimum of inner stresses within the reacting material. An ideal stress-optimized curing process is achieved by launching crosslinking at relatively moderate temperature. The subsequent heating ramp up to the curing temperature still starts in the liquid status of the thermoset. Regarding exothermal effects, the polymer is heated up so fast that gelation takes place at the highest possible temperature, ideally at the maximum glass transition temperature $T_{g,\infty}$. After completed curing at adequate high temperature the material vitrifies when temperature drops below $T_{g,\infty}$. This defined time-temperature process provides that the thermal expansion dominates the chemical reaction shrinkage and that the occurrence of tensile forces in the curing polymer is prevented. However, an early gelation and particularly a premature vitrification during crosslinking create tensile forces and stresses within the polymer already at a low conversion stage and lead to an early material failure, e.g. in terms of cracks.

By the implementation of the FBG technique the work presents not only an excellent tool for research on polymers but also yields - by highlighting convincing fibre optical results combined with established analysis methods - a greatly effective strategy to achieve an ideal curing process for stress-minimized crosslinking of epoxy resins.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

CT	Compact Tension
CTE	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (Coefficient of Thermal Expansion)
DEA	Dielektrische Analyse
DGEBA	Diglycidylether-Bisphenol A
DMS	Dehnungsmessstreifen
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse
DSC	Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EP	Epoxid
FBG	Fibre Bragg Grating
FEM	Finite-Elemente-Modell
FTIR	Fourier Transform Infrarot (Fourier Transform InfraRed)
IR	Infrarot (InfraRed)
LEBM	Linear-Elastische Bruchmechanik
NMR	Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
PP	Polypropylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TMA	Thermisch-Mechanische Analyse
TTT	Time-Temperature-Transformation
UV	Ultraviolett
WLF	Williams-Landel-Ferry

Lateinische Formelzeichen

a	[m]	Anrisslänge
A_η	[-]	Konstante
A, B	[-]	Konstante
b	[-]	Diffusionskonstante
B	[m]	Probekörperdicke
C_1, C_2, C_3, C_4	[-]	Proportionalitätskonstante
c_p	[J/kgK]	Wärmekapazität
E	[N/m ²]	E-Modul
E_A	[J/mol]	Aktivierungsenergie

E_{η}	[J/mol]	Aktivierungsenergie
E_{∞}	[J/mol]	Aktivierungsenergie bezogen auf $T = \infty$
f_d	[-]	Diffusionsfaktor
F_{max}	[N]	Maximalkraft
F_n	[N]	Normalkraft
$F_{n,end}$	[N]	Endwert der Normalkraft
$F_{n,vit}$	[N]	Normalkraft bei der Verglasung
G^*	[N/mm ²]	Komplexer Schubmodul
G'	[N/mm ²]	Speicherschubmodul
G''	[N/mm ²]	Verlustschubmodul
i	[-]	Komplexe Zahl
i, j, k	[-]	Raumrichtung
k_0	[-]	Konstante
k_1, k_2	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante
k_{∞}	[-]	Konstante bezogen auf $T = \infty$
k_c	[1/s]	Geschwindigkeitskonstante
K_{Ic}	[Pa \sqrt{m}]	Kritischer Spannungsintensitätsfaktor
l_0	[m]	Ausgangslänge
M_w	[g/mol]	Massenmittel-Molekulargewicht
m, n	[-]	Reaktionsordnung
n_{eff}	[-]	Effektiver Brechungsindex
p	[N/m ²]	Druck
p_{11}, p_{12}	[-]	Komponente des dehnungsoptischen Tensors
p_e	[-]	Dehnungsoptische Konstante
\dot{Q}	[W/g]	Wärmestrom
Q	[J/g]	Reaktionsenthalpie
Q_{ges}	[J/g]	Gesamtreaktionsenthalpie
Q_{iso}	[J/g]	Reaktionsenthalpie aus isothermem Versuch
Q_{rest}	[J/g]	Restenthalpie
R	[J/Kmol]	Allgemeine Gaskonstante = 8,315 J/Kmol
R_a	[m]	Arithmetischer Mittenrauwert
R_m	[N/m ²]	Zugfestigkeit
t	[s]	Zeit
T	[K]	Absolute Temperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur, Glasübergangspunkt
$T_{g,0}$	[°C]	Glasübergangstemperatur des unreaktierten Duroplasten
$T_{g,\infty}$	[°C]	Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Duroplasten

$T_{g,gel}$	[°C]	Temperatur, bei der der Duroplast gleichzeitig geliert und verglast
t_{gel}	[s]	Gelzeit
$T_{Härte}$	[°C]	Härtetemperatur
T_P	[°C]	Peaktemperatur
t_R	[s]	Reaktionszeit
t_{vit}	[s]	Verglasungszeit
$\tan \delta$	[-]	Verlustfaktor
V	[m ³]	Volumen
W	[m]	Probekörperlänge

Griechische Formelzeichen

α	[-]	Umsatz
α_{end}	[-]	Endumsatz
α_{gel}	[-]	Gelumsatz
α_n	[1/K]	Thermooptischer Koeffizient
α_T	[1/K]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
α_V	[1/K]	Volumenausdehnungskoeffizient
α_A	[1/K]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient der Glasfaser
β	[°C/s]	Aufheizrate
$\delta_{i,j}$	[-]	Kronecker-Delta
Δ	[-]	Differenz
$\Delta\lambda_B$	[m]	Wellenlängenverschiebung
$\Delta\lambda_{B,D}$	[m]	Dehnungsanteil der Wellenlängenverschiebung
$\Delta\lambda_{B,T}$	[m]	Temperaturanteil der Wellenlängenverschiebung
ε	[-]	Dehnung
ε_B	[-]	Bruchdehnung
ε_{onset}	[-]	Dehnung am Ende des linearen Bereiches
$\varepsilon_{Schnitt}$	[-]	Dehnung am Schnittpunkt der linearen Bereiche
γ	[-]	Scherdeformation, Scherung
γ_0	[-]	Maximale Amplitude der Scherung
γ_S	[-]	Lineare Schwundrate
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
η	[Pa s]	Viskosität
η_0	[Pa s]	Anfangsviskosität

η_{∞}	[Pa s]	Referenzviskosität bei $T = \infty$
η^*	[Pa s]	Komplexe Viskosität
η'	[Pa s]	Realteil der komplexen Viskosität
η''	[Pa s]	Imaginärteil der komplexen Viskosität
λ	[-]	Konstante der DiBenedetto-Gleichung
λ_B	[m]	Bragg-Wellenlänge
Λ	[m]	Abstand der Bragg-Gitter
ν	[-]	Querkontraktionszahl, Poisson-Zahl
σ	[N/m ²]	Spannung
τ	[N/m ²]	Schubspannung
ω	[1/s]	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Duroplaste (Harze) stellen einen der vielseitigsten Hochleistungswerkstoffe dar und werden in den verschiedensten Bereichen der Automobil- und Elektroindustrie, der Luft- und Raumfahrt, sowie bei Sport- und Freizeitprodukten erfolgreich eingesetzt. Neben der reinen Materialanwendung wie beispielsweise in Form von Klebstoffen eignen sich verschiedene Arten von Duroplasten in Folge ihrer hohen mechanischen Steifigkeit bevorzugt als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe [1]. Zusätzliche Eigenschaften wie ihre elektrische Durchschlagfestigkeit und ihr geringes thermisches Ausdehnungsverhalten bei sehr guter Temperaturstabilität machen Duroplaste als Verkapselungsmaterial insbesondere für elektronische Bauteile interessant [2]. Dank ihrer Fließfähigkeit formen Harze geometrische und konstruktive Gegebenheiten sehr gut ab und bieten dadurch Laminaten und elektronischen Baugruppen hervorragenden Schutz gegenüber aggressiven Medien, mechanischen Belastungen und Umwelteinflüssen [3]. Es ist davon auszugehen, dass im Zuge der Miniaturisierung bei gleichzeitig wachsendem Leistungspotential in den genannten Technologien die Anforderungen an diese Werkstoffgruppe steigen werden. Ein grundlegendes Verständnis des chemischen und physikalischen Materialverhaltens stellt dabei die Basis dar, um in Zukunft für Duroplaste ein noch breiteres Einsatzgebiet zu eröffnen.

Eine besondere Eigenschaft der Harze ist der irreversible Vernetzungsprozess, bei dem durch exotherme chemische Reaktion ein flüssiges Polymer in einen Festkörper übergeht und dabei sein spezifisches Eigenschaftsprofil grundlegend verändert [4]. Der Grad der Vernetzung beeinflusst dabei maßgeblich den Werkstoffcharakter, der sich von einem niederviskosen, flüssigen zum weichen, elastischen bis hin zu einem glasartig harten Formstoff entwickelt [5]. Während dabei die Resistenz gegen Medien, die Temperaturstabilität, die elektrische Isolationsfestigkeit und die mechanische Stabilität erhöht werden, sinkt mit steigendem Reaktionsfortschritt das spezifische Volumen des Harzes bei gleichzeitig signifikantem Anstieg der Steifigkeit. Die daraus resultierenden Materialspannungen stellen das Hauptproblem der meist thermisch aktivierten Vernetzung dar. In Abhängigkeit des thermischen Härteprozesses werden bei verhinderter freier Kontraktion des vernetzenden Materials erhebliche Kräfte in das System induziert und es entstehen komplexe Spannungsverhältnisse, die bei mechanischer und thermischer Beanspruchung zum Versagen des Werkstoffes führen können [6].

In der industriellen Anwendung werden Harze fast ausschließlich als sog. gefüllte Systeme eingesetzt. Organische und anorganische Füllstoffe und Additive werden dem Basisharz nicht nur als Prozesshilfsmittel, sondern vorzugsweise zur Einstellung

spezifischer Produktbesonderheiten zugesetzt. Dabei werden die Eigenschaften der reinen Füllstoffe genutzt, um die Produkteigenschaften im Verbund positiv zu beeinflussen [7]. Gründe für den Zusatz von Füllstoffen sind beispielsweise ein verringertes Schwundverhalten, eine geringere thermische Ausdehnung, eine bessere Wärmeabfuhr der exothermen Reaktion durch höhere Wärmeleitfähigkeit der Füllstoffe und nicht zuletzt ein gegenüber dem Reinharz oft geringerer Preis des Verbundwerkstoffes. Neben den genannten Vorteilen treten allerdings bei Systemen mit Füllstoffen eine Reihe von Problemen auf, die sowohl die Verarbeitung erschweren als auch die Produkteigenschaften negativ beeinflussen können. Füllstoffe verringern z.B. die Fließfähigkeit des Harzes und neigen zu Sedimentations- und Separationseffekten. Weiterhin können sie eine Versprödung des Werkstoffes bewirken und aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu einer veränderten Reaktivität zwischen Harz und Härter führen, wodurch eigene Reaktionskinetikuntersuchungen erforderlich werden [8, 9].

Die applikationsspezifischen Bauteileigenschaften eines duroplastischen Werkstücks hängen neben den speziellen Stoffeigenschaften und thermischen Vernetzungsprozessparametern zusätzlich von designgegebenen Randbedingungen ab. Insbesondere bauteilspezifische Geometrien, in denen sowohl Masseanhäufungen als auch dünne Schichten von Harzen vorliegen, können zu anisotroper Reaktivität führen. Für eine homogene und isotrope Materialaushärtung sind eine gleichmäßige Wärmeeinbringung und -abfuhr erforderlich. Dies ist jedoch im Bauteil durch die Kombination verschiedener Materialien (Polymere, Metalle und Keramik) mit unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten und aufgrund der häufig komplexen Geometrie von Formteilen im Allgemeinen schwer zu realisieren. Nicht nur eine lokal unterschiedliche Reaktivität, sondern auch die Haftung der Materialien untereinander in Kombination mit den sich während der Vernetzung des Harzes ändernden Eigenschaften spielt eine entscheidende Rolle im Bezug auf reaktionsinduzierte Spannungen im System. Im Gegensatz zwischen Wandhaftung einerseits und einer Abnahme des spezifischen Volumens andererseits ist eine freie Kontraktion des aushärtenden Materials unterbunden oder zumindest stark behindert. Als Folge davon sind innere Spannungen gewissermaßen vorprogrammiert. Die Kombination aller Einflussgrößen aus stofflichen Eigenheiten, Prozessparametern und designbedingten Gegebenheiten führen bei der Vernetzung eines Reaktionsharzes im Bauteil zu einem hochkomplexen Spannungszustand. Diese Spannungsfelder verursachen im Produkt häufig Delaminationen, Fehlstellen und Risse, die bis hin zum Ausfall des Bauteils führen können. Eine wesentliche Voraussetzung für ein Verständnis der Kräfteerzeugung und der Spannungsverhältnisse im Werkstoff-

verbund sind quantitative Korrelationen zwischen den einzelnen vereinfachten Systemen, um auf deren Grundlage das Potential des Werkstoffes optimal zu nutzen.

Für eine präzise Erfassung der chemisch-physikalischen Vorgänge in einem vernetzenden Polymer sind neben dem theoretischen Verständnis detaillierte experimentelle Untersuchungen unverzichtbar. Hier könnten insbesondere neuartige Analyseverfahren einen entscheidenden Beitrag für eine Prognose und aktive Beeinflussung der Spannungszustände leisten.

2 Zielsetzung der Arbeit

Eine zentrale Fragestellung bei der Herstellung duroplastischer Werkstoffe ist das Entstehen von inneren Spannungsfeldern während der Umsetzung zum festen Körper. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, unter Anwendung bestehender Charakterisierungsmethoden und der Einführung einer neuartigen Dehnungsmesstechnologie für Polymerwerkstoffe eine fundierte Erklärung der Spannungszustände und Kräfte bei der chemischen Vernetzungsreaktion eines Epoxidharzes (EP-Harzes) geben zu können. Den Ausgangspunkt für die umfangreichen experimentellen Untersuchungen des industriell eingesetzten Harzsystems als gefüllte (d.h. mit Zuschlagstoffen) und ungefüllte (d.h. reines EP-Harz ohne Füllstoffe) Variante bilden zunächst die klassischen Methoden der Werkstoffentwicklung. Zur Charakterisierung des vernetzenden Duroplasten werden Kalorimetrie-, Rheologie- und Dilatometrie-Experimente eingesetzt, mit denen die grundlegenden Werkstoffeigenschaften (Umsatz, Glasübergang, Viskosität, spezifisches Volumen) bestimmt werden und die Reaktionskinetik sowie die Zustandsänderungen (Gelierung, Verglasung) festgelegt werden. Mechanische Untersuchungen sowie Normalkraftmessungen geben Aufschluss über das Anwachsen der Steifigkeit im Material und über das Entstehen von Spannungen im Zuge der thermischen Vernetzung. Eine Abschätzung über das Potential von vollständig und unvollständig ausgehärteten Proben zur Erweichung und Relaxierung zeigt sich in dynamisch-mechanischen Analysen. Die experimentellen Ergebnisse dienen als Grundlage zur Anpassung der Duroplastvernetzung an etablierte Modelle und der dabei auftretenden Kräfte- und Spannungsentwicklung. Verschiedene Ansätze, deren Haupteinflussgrößen die Parameter Zeit und Temperatur darstellen, werden auf ihre Anwendbarkeit überprüft und an das vorliegende System angepasst. Diese Erkenntnisse stellen die notwendige Voraussetzung für die Entwicklung und Implementierung einer neuartigen Messtechnologie dar. Sie beruht auf der Basis von Fibre Bragg Grating (FBG)-Sensoren, mit denen reaktionsinduzierte Dehnungen direkt im vernetzenden Polymer in-situ gemessen werden können. Damit kann im Hinblick auf den Spannungsaufbau während der Vernetzung ein weitreichendes Verständnis der Vorgänge im EP-Harz gewonnen werden. Da die thermische Prozessführung in der Applikation einen entscheidenden Faktor bezüglich vernetzungsbedingter Spannungen darstellt, soll die entwickelte FBG-Dehnungsmesstechnologie in Abhängigkeit der Zeit-Temperatur-Profile zusammen mit den validierten thermischen und mechanischen Analysemethoden Aufschluss über die Kräfteentstehung im Material geben und zusammenfassend die Definition eines optimalen spannungsminimierten Härteprozesses erlauben. Die angestrebte Vertiefung des Verständnisses von Polymerwerkstoffen, verbunden mit zielführenden Ansätzen zur Problemlösung und

Prozessführung, ist dabei nicht nur von erheblicher wissenschaftlicher Relevanz. Gerade die Möglichkeit „maßgeschneiderte“ Bauteile zu realisieren, die an verschiedensten Punkten von Wertschöpfungsketten Verwendung finden können, bedeutet ein enormes Potential in Technik und Industrie.

3 Theoretische Grundlagen

Um eine Vorstellung über das Auftreten innerer Spannungen in vernetzenden Systemen zu generieren, ist es zweckmäßig, zunächst einen Überblick über die stofflichen Grundlagen und Modelle während der Duroplastvernetzung zu geben. Darauf aufbauend werden die komplexen Zusammenhänge bei der Spannungsentstehung im Detail vorgestellt. Weiterhin sollen Methoden und Messprinzipien zur Materialcharakterisierung in den verschiedenen Zuständen erörtert werden.

3.1 Stoffliche Grundlagen

Die stofflichen Grundlagen umfassen eine Vorstellung des Reaktionsmechanismus bei der EP-Harzvernetzung und geben eine Erklärung für die Veränderung der morphologischen Phasen während der Umsetzung, d.h. des Reaktionsfortschrittes von Duroplasten.

3.1.1 Grundsätzliches zu Epoxidharzen

Bei der Vernetzungsreaktion von Duroplasten gehen niedermolekulare, lösliche, flüssige und schmelzbare Reaktionsharze in Kombination mit einem Härter bei Raumtemperatur oder unter Zufuhr von thermischer Energie in einen dreidimensional vernetzten, harten, unlöslichen und unschmelzbaren Zustand über. Durch eine geeignete Wahl der Monomere von Harz und Härter, die Zugabe von prozess- und produktmodifizierenden Additiven, Beschleunigern und Katalysatoren, sowie durch die Reaktionsbedingungen können die Eigenschaften des Endproduktes in weiten Bereichen gezielt beeinflusst werden. Einer der wichtigsten Vertreter duroplastischer Werkstoffe sind die EP-Harze. Sowohl für das flüssige Polymer als auch für den vernetzten Formstoff wird der Begriff „Epoxidharz“ verwendet. Das charakteristische Merkmal dieser Harzart ist die sog. Epoxidgruppe, über die eine chemische Verbindung zu den Härtermolekülen aufgebaut wird. Sie ist in Bild 3.1 dargestellt.

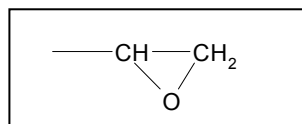


Bild 3.1: Epoxidgruppe

Die am häufigsten verwendeten und auch in dieser Arbeit eingesetzten EP-Harze sind Reaktionsprodukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A. In der Umsetzung

dieser Edukte entsteht das Basisharz Diglycidylether-Bisphenol A (DGEBA), welches in Bild 3.2 gezeigt ist.

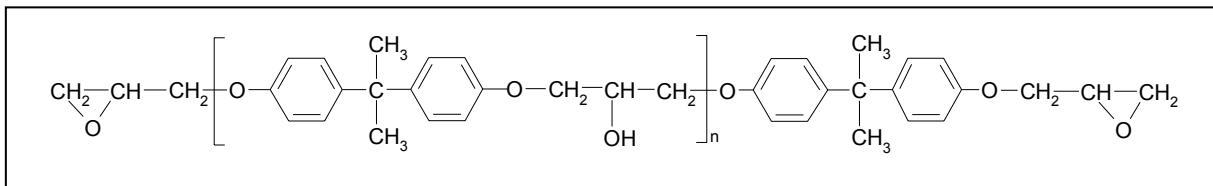


Bild 3.2: Diglycidylether-Bisphenol A (DGEBA)

In einer exotherm ablaufenden Polyadditionsreaktion wird das EP-Harz mit einem Härter, d.h. einer Verbindung, die reaktionsfähigen Wasserstoff enthält, umgesetzt. Neben Aminen werden häufig - wie auch in der vorliegenden Arbeit - Säureanhydride als Härter für EP-Harze eingesetzt. Bild 3.3 verdeutlicht den nicht-katalysierten Reaktionsmechanismus eines EP-Harzes mit einem cyclischen Anhydrid.

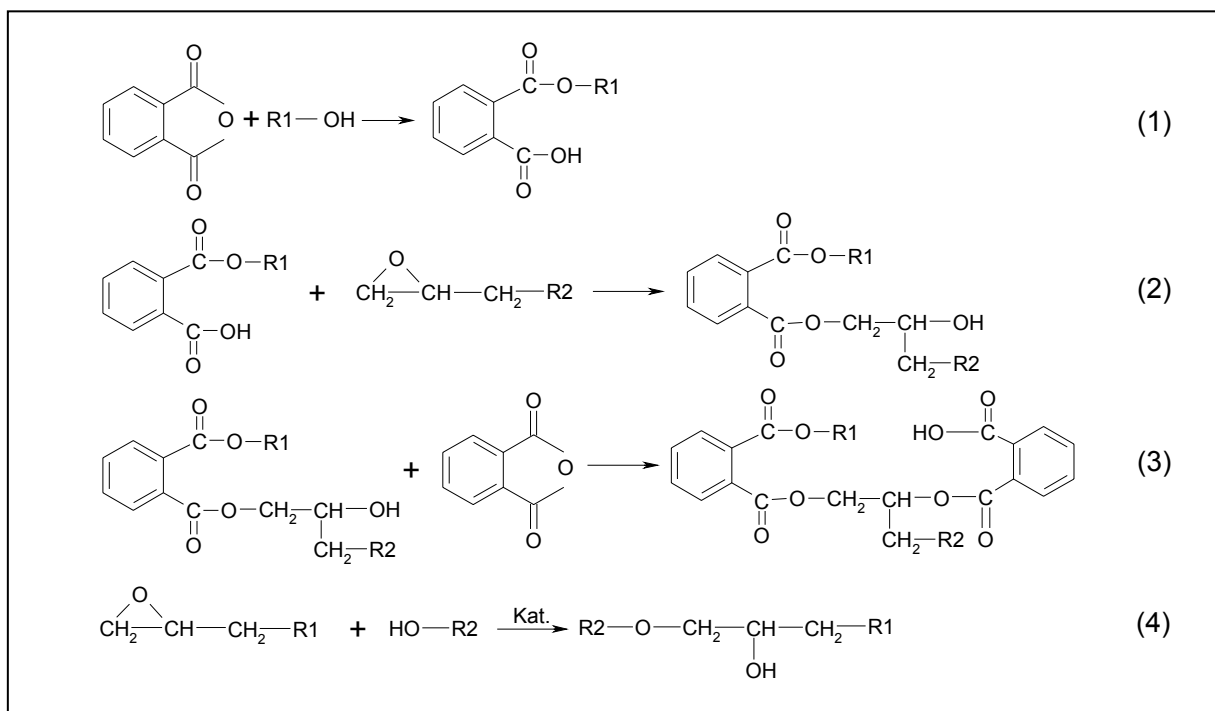


Bild 3.3: Reaktionsmechanismus eines EP-Harzes mit einem Säureanhydrid

Die Reaktion beginnt mit der Ringöffnung des Säureanhydrids durch Hydroxylgruppen, die als Substituenten an einem Teil der bei der Synthese oligomerisierten EP-Harz-moleküle enthalten sind. Dabei entsteht ein Monoester mit einer freien Carboxylgruppe (Reaktion 1). Diese reagiert in einem weiteren Schritt mit einem Epoxid unter Bildung eines Diesters und einer neuen sekundären Hydroxylgruppe (Reaktion 2), die anschließend mit einem weiteren Anhydrid umgesetzt wird (Reaktion 3). Die Folgereaktion verläuft gemäß einer alternierenden

Copolymerisation und bildet einen vernetzten Polyester. Die steigende Anzahl der Hydroxylgruppen kann einen autokatalytischen Effekt hervorrufen, der in einer Nebenreaktion die Etherbildung aus EP-Harz und Hydroxylgruppen unter dem katalytischen Einfluss von Anhydriden oder Carboxylgruppen begünstigt (Reaktion 4).

Aufgrund der geringen Reaktivität von EP-Harz und Anhydrid werden in der Praxis häufig Beschleuniger wie tertiäre Amine oder Imidazol in geringen Konzentrationen zugesetzt. Diese führen durch Begünstigung der Ester- bzw. Etherbildung zu einer höheren Komplexität der Reaktionsmechanismen. EP-Harze unterscheiden sich von anderen Duroplasten durch eine signifikant höhere Netzwerkdicke und der damit verbundenen besseren mechanischen, thermischen und chemischen Stabilität bei gleichzeitig geringerem Schwundverhalten [10-15].

3.1.2 Morphologische Phasen während der Vernetzung

Als morphologische Phasen werden die verschiedenen Zustände bezeichnet, die sich im Lauf der Vernetzung eines Reaktionsharzes einstellen. Sie weisen stark unterschiedliche Eigenschaften auf. Die morphologischen Phasen während einer Umsetzung von Harz und Härter können in einen flüssigen, einen gummiartigen und einen glasartigen, festen Zustand eingeteilt werden. Diese drei Bereiche werden durch zwei charakteristische Übergänge voneinander getrennt. Der Übergang vom flüssigen in den gummiartigen Zustand wird als Gelierung bezeichnet, der Eintritt in das glasartig harte Gebiet charakterisiert die Verglasung bzw. Vitrifikation. Dieser grundsätzlich für alle Duroplaste geltende Zusammenhang kann in einem sog. Time-Temperature-Transformation (TTT)-Diagramm veranschaulicht werden. Bevor jedoch die grafische Darstellung erläutert wird, ist es zunächst wichtig, die Begriffe Umsatz, Glasübergangstemperatur, Gelierung und Verglasung eindeutig zu beschreiben.

3.1.2.1 Umsatz und Glasübergangstemperatur

Im flüssigen Ausgangszustand liegen Harz- und Härtermoleküle unreaktiv nebeneinander vor. Durch chemische Reaktion ihrer funktionellen Gruppen, die meist thermisch aktiviert stattfindet, wird aus den Einzelmolekülen ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut. Das Verhältnis aus abreagierter Anzahl zur Gesamtanzahl vorliegender reaktionsfähiger Moleküle stellt dabei ein Maß für den Vernetzungsgrad oder (Reaktions-)Umsatz des Materials dar. Durch fortschreitende chemische Reaktion steigt der Umsatz von Null bis zum maximal möglichen Wert von theoretisch 1 an. Die Annahme einer vollständigen Vernetzung von 1 wird in der Praxis jedoch nur annähernd erreicht, da nie alle Vernetzungspartner zueinander finden [3]. Mit steigender Netzwerkdicke ändern sich die Eigenschaften des

Materials signifikant, da aus einer anfangs flüssigen Masse durch die Umsetzung der funktionellen Gruppen zunächst ein Stoff gummiartiger Konsistenz und mit weiterer Umsatzzunahme ein harter, glasartiger Feststoff entsteht.

Die Glasübergangstemperatur eines Materials, auch Glasübergang T_g genannt, charakterisiert den Übergang von einem energieelastischen in einen entropieelastischen Zustand. Die Trennung der Gebiete findet jedoch nicht sprunghaft statt, sondern erstreckt sich über einen Temperaturbereich. So handelt es sich eigentlich um einen Glasübergangsbereich, der jedoch in der Literatur meist durch seine mittlere Temperatur, den T_g , beschrieben wird. Bei einer Temperatur $T < T_g$ ist die Beweglichkeit der Polymerketten bzw. -netzwerke stark eingeschränkt, das Material ist hart und fest. Am T_g beginnt der Werkstoff zu erweichen, indem die Molekülketten zwischen den chemischen Vernetzungsstellen beweglich werden und der Formstoff so in einen gummielastischen Zustand übergeht [7]. Bei Duroplasten hängt der T_g stark vom Vernetzungsgrad ab. Im unreaktierten Zustand weist das Polymer seinen minimalen Glasübergang $T_{g,0}$ auf. Durch Zufuhr thermischer Energie findet die chemische Reaktion statt und mit steigender Netzwerkdicke erhöht sich auch der T_g des Materials. Bei vollständiger Vernetzung erreicht der Duroplast seine maximale Glasübergangstemperatur $T_{g,\infty}$. Eine Temperaturerhöhung über $T_{g,\infty}$ hinaus führt zu keinem weiteren Anstieg des T_g , da das Polymer bereits seinen maximalen Vernetzungsgrad erreicht hat. Temperaturen weit oberhalb des $T_{g,\infty}$ führen zu einem thermischen Aufbrechen der chemischen Verknüpfungspunkte im polymeren Netzwerk und sind mit einer Degradation des Materials verbunden.

Da die Duroplastvernetzung meist durch exotherme Reaktionen abläuft, ist die Detektion der freiwerdenden Wärme eine häufig eingesetzte Methode, die fortschreitende Vernetzung zu charakterisieren. Der Vernetzungsgrad sowie die Glasübergangstemperatur eines Harzsystems, die bei EP-Harzen direkt miteinander gekoppelt sind, werden meist durch kalorimetrische Untersuchungen mithilfe der sog. DSC (Differential Scanning Calorimetry) ermittelt. Eine bei einer Temperatur $T < T_{g,0}$ startende, mit konstanter Heizrate durchgeführte Wärmestrommessung zeigt eine Linie mit einer stufenartigen, endothermen Veränderung der Basislinie am T_g (hervorgerufen durch die endotherme Stufe in der Wärmekapazität c_p). Die Halbstufenhöhe wird als Kriterium für den T_g verwendet [16-18]. Danach schließt sich ein exothermer Peak an, dessen Integral die bei der gesamten Reaktion frei werdende Wärme charakterisiert. Mit der Annahme, dass die detektierte exotherme Wärme direkt proportional zur Anzahl der reagierten funktionellen Gruppen ist, kann damit der Reaktionsumsatz ermittelt werden. Je höher der Vernetzungsgrad des Reaktionsharzes ist, umso höher ist die Temperatur bei der endothermen Stufe (T_g)

und umso geringer ist die Fläche unter dem anschließenden Peak, die ein Maß für die noch fehlende Reaktionsenthalpie ist. Ein vollständig ausgehärtetes Material zeigt ausschließlich die endotherme Stufe bei entsprechend hoher Temperatur $T_{g,\infty}$ und indiziert dadurch die maximale Glasübergangstemperatur des Materials. Bild 3.4 stellt schematisch den Wärmestromverlauf eines Duroplasten aus kalorimetrischen Untersuchungen mit Umsätzen zwischen 0 und 1 dar.

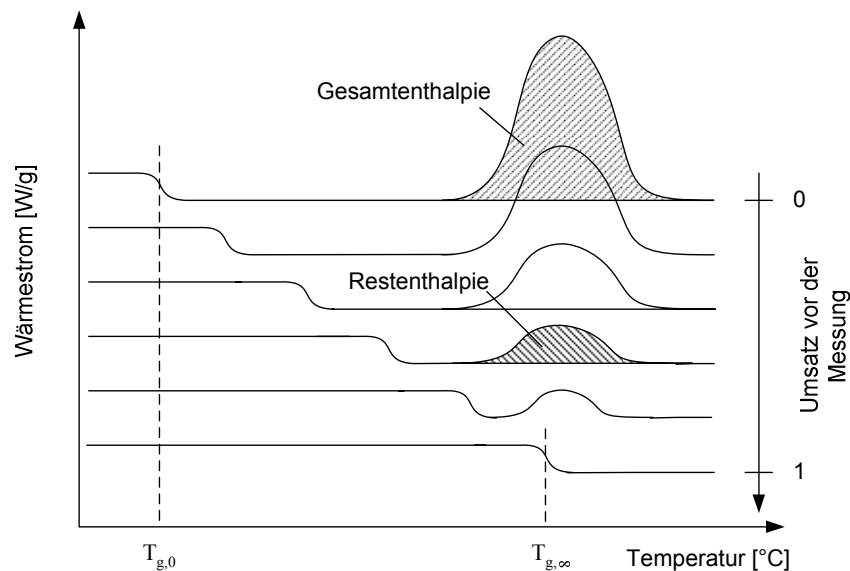


Bild 3.4: Wärmestromverlauf eines Duroplasten bei verschiedenen Umsätzen vs Temperatur

Weitere gängige Möglichkeiten zur Bestimmung des Vernetzungsgrades bieten u.a. spektroskopische Methoden wie Infrarot (IR)-, Fourier Transform Infrarot (FTIR)-, Ultraviolett (UV)- und kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektroskopie [19, 20]. Diese Messsysteme liefern teilweise genauere Information über das entstandene Netzwerk durch eine spezielle Auflösung nach funktionellen Gruppen, verlangen aber häufig eine aufwändigere Probenpräparation. Außerdem ist die Temperatur meist schwieriger zu kontrollieren [21, 22]. Neben DSC-Experimenten sind klassische Standardverfahren wie die Thermisch-Mechanische Analyse (TMA) oder die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) weitere Alternativen zur Bestimmung des T_g [6].

3.1.2.2 Gelierung

Der Gelpunkt bezeichnet den irreversiblen Übergang eines Harzsystems vom flüssigen in den gummiartigen Zustand [23]. Die stetig anwachsende Vernetzung führt am Gelpunkt erstmals zu einem perkolierenden Netzwerk, d.h. einem makroskopischen Molekül mit einem nahezu unendlichen Massenmittelmolekulargewicht M_w . Die Gelierung eines Materials ist verbunden mit einem drastischen Anstieg der Viskosität η (gegen ∞) und der Entwicklung eines

mechanischen Moduls. Bei der Gelierung eines Reaktionsharzes wird mit dem Ende des flüssigen Schwundes die äußere Form des vernetzenden Materials festgelegt, d.h. ab dem Gelpunkt ist ein Nachfließen der Masse ohne den Aufbau innerer Spannungen nicht mehr möglich. Dies begrenzt dadurch auch das Ende der Verarbeitbarkeit des Duroplasten verbunden mit einem ersten Auftreten unlöslicher Bestandteile während der Härtung. In Bild 3.5 ist schematisch der Aufbau eines Netzwerkes durch die Moleküle vor, während und nach der Gelierung dargestellt. α bezeichnet den Vernetzungsgrad des Werkstoffes.

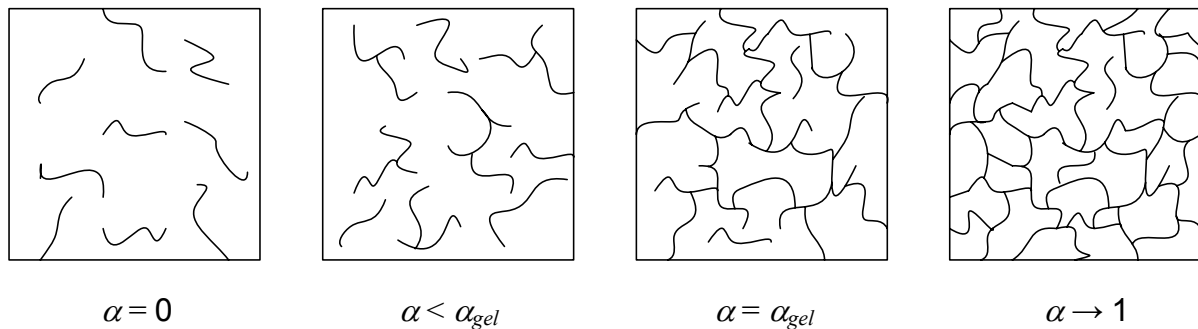


Bild 3.5: Netzwerkstruktur bei unterschiedlichem Vernetzungsgrad vor, während und nach der Gelierung

Der Gelumsatz hängt von der Stöchiometrie und Molekulararchitektur sowie der Funktionalität der Reaktanden ab [24, 25]. Er tritt bei einem System unabhängig von der Härtetemperatur immer beim gleichen Umsatz auf [26]. Der Zeitpunkt der Gelierung, die sog. Gelzeit t_{gel} , wird bestimmt durch die Reaktivität des polymeren Ausgangswerkstoffes und die Härtetemperatur. Bei der Gelierung tritt eine physikalische Zustandsänderung des vernetzenden Materials ein, die jedoch die chemische Reaktion nicht beeinflusst, d.h. die Reaktionsrate bleibt beim Übergang in den gummiartigen Bereich im Idealfall unverändert. Aus diesem Grund können kalorimetrische und vergleichbare Methoden nicht für die Detektion des Gelpunktes herangezogen werden, wohl aber solche, die Änderungen der mechanischen, elektrischen und viskoelastischen Eigenschaften aufnehmen [24, 27]. Zur Gelpunktbestimmung gibt es verschiedene Ansätze. In der Literatur werden Methoden wie Löslichkeitsexperimente für ungefüllte Harzsysteme [17, 28] und Reaktionsschwundmessungen [29] zur Detektion des Gelpunktes beschrieben. Eine weit verbreitete Bestimmungsmethode des Gelpunktes sind DMA-Experimente [17, 23]. Im Vergleich dazu ist das Verfahren der dielektrischen Analyse (DEA) eine alternative Methode, die die Gelzeit besonders bei hohen Vernetzungsgraden aufgrund einer höheren Viskositätsauflösung gut beschreiben kann [24, 30]. Die gängigsten Verfahren basieren auf oszillierenden, scherrheologischen Untersuchungen. Dabei ist die beim

Gelpunkt gegen unendlich divergierende Scherviskosität eine Möglichkeit (für füllstofffreie Systeme) zur Definition des Überganges vom flüssigen in den gummiartigen Zustand [21, 29, 31-36]. Ein weit verbreiteter Ansatz geht davon aus, dass eine Flüssigkeit bei einer Scherdeformation einen sehr hohen Verlustmodul G'' aufweist. In einem Feststoff hingegen kann sehr viel Energie gespeichert werden. Dies äußert sich in einem hohen Speichermodul G' . Der bei der Vernetzungsreaktion auftretende Schnittpunkt der beiden Moduln (in oszillatorischen scherrheologischen Untersuchungen mit kleiner Amplitude) charakterisiert somit den Übergang von der viskosen Flüssigkeit zum elastischen Festkörper und beschreibt dadurch den Gelpunkt. Diese Definition wird in der Literatur für viele gefüllte und ungefüllte Harzsysteme herangezogen [32, 37-41]. Jedoch beschreiben einige Autoren ihre Gültigkeit nur für stöchiometrisch ausgeglichene Systeme oder solche mit Härterüberschuss [29, 31, 32, 41, 42]. Eine uneingeschränkte Beschreibung des Gelpunktes für alle Harzsysteme ist der Zeitpunkt, an dem der Verlustfaktor $\tan \delta = G''/G'$ frequenzunabhängig ist [26, 35, 37, 43].

Die Gelzeit ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion k_c . Somit ergibt sich für die Abhängigkeit der Gelzeit von der Temperatur $t_{gel}(T)$ folgende Beziehung:

$$t_{gel}(T) = C_1 \cdot \frac{1}{k_c(T)} \quad (3.1)$$

mit der Proportionalitätskonstanten C_1 . k_c ist durch eine Arrhenius-Abhängigkeit mit der Temperatur verbunden durch:

$$k_c(T) = C_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.2)$$

E_A ist die Aktivierungsenergie und C_2 eine weitere Werkstoffkonstante. In Gl. 3.1 eingesetzt ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\ln t_{gel} = C_3 + \frac{E_A}{RT} \quad (3.3)$$

mit $C_3 = \ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$

Eine Auftragung von $\ln t_{gel}$ über der reziproken Temperatur ergibt eine Gerade, aus deren Steigung die werkstoffabhängige Aktivierungsenergie E_A und aus deren Ordinate die Konstante C_3 bestimmt werden können. Die Gelzeit kann somit für einen Werkstoff bei jeder beliebigen Härtetemperatur nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$t_{gel} = C_4 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.4)$$

$$\text{mit } C_4 = \exp(C_3) = \frac{C_1}{C_2}$$

3.1.2.3 Verglasung

Während der Vernetzung steigt der T_g des Reaktionsharzes aufgrund der höher werdenden Netzwerkdichte an. Solange der T_g des Materials unterhalb der Härtetemperatur $T_{Härte}$ liegt, sind die Polymermoleküle ausreichend beweglich und tragen durch chemische Reaktion zum Netzwerkaufbau bei. Überschreitet jedoch der T_g aufgrund zunehmender Vernetzung die aktuelle Härtetemperatur, so kommt es zur sog. Verglasung oder Vitrifikation des Materials. Dies bedeutet eine starke Behinderung der Kettenabschnittsbeweglichkeit und damit ein regelrechtes „Einfrieren“ der noch reaktionsfähigen Moleküle im Netzwerk. Kinetisch äußert sich die Vitrifikation in einer verlangsamt, rein durch Diffusionsvorgänge möglichen, bis sogar hin zur vollständig stoppenden Vernetzungsreaktion. Über die Reaktivität im Verglasungsbereich existieren in der Literatur verschiedene Angaben. Einige Autoren beschreiben die Verglasung als einen graduellen Vorgang, der nicht spontan geschieht, sondern sich über einen längeren Zeitraum erstreckt. Er beginnt, wenn der steigende T_g die aktuelle Härtetemperatur schneidet und endet mit dem vollständigen Erliegen der Reaktion [25, 26, 44-49]. Am Ende des Verglasungsbereiches erreicht der T_g des Polymers einen Wert, der ca. 20-40 K über der isothermen $T_{Härte}$ liegt. Während einerseits ein Stillstand der Reaktion bei der Verglasung beschrieben wird, sprechen andere Angaben zwar von einer deutlich verlangsamt, jedoch nicht unbedingt vollständig zum Erliegen kommenden Reaktion im vitrifizierten Bereich [17, 28, 37, 50]. Eindeutig ist jedoch bei beiden Ansätzen, dass beim thermoreversiblen Vorgang der Vitrifikation die Reaktionskinetik vom chemisch bestimmten in den diffusionskontrollierten Bereich übergeht, dessen Beginn mit $T_g = T_{Härte}$ definiert ist [26]. Morphologisch ändert sich das Material dabei vom flüssigen oder gummiartigen zum glasartigen, festen, harten Zustand. Wichtig ist an dieser Stelle zu erwähnen, dass ein fester Formstoff also nicht vollständig vernetzt sein muss, sondern auch noch reaktive Moleküle in einer festen Netzwerkstruktur gewissermaßen eingefroren vorliegen können. Erst durch weitere Temperaturerhöhung über den aktuellen T_g hinaus können diese Moleküle befreit werden und durch Weiterreaktion zusätzliche Vernetzungsstellen bilden [47-49]. Im Gegensatz zur Gelierung ist deshalb die Verglasung ein reversibler Prozess, d.h. durch Temperaturerhöhung kann ein verglaster Werkstoff wieder devitrifizieren [51-53]. Das Anheben der Temperatur ist allerdings verbunden mit einem Umsatzzanstieg. Ein weiterer Unterschied zur Gelierung ist, dass der Umsatz bei der

Vitrifikation nicht konstant ist, sondern von der jeweiligen Härtetemperatur abhängt. Zur eindeutigen Festlegung beginnt im Rahmen dieser Arbeit die Vitrifikation bzw. Verglasung zu dem Zeitpunkt, an dem gilt: $T_g = T_{H\ddot{a}rte}$. Da darüber hinaus sowohl der Umsatz, als auch der T_g noch weiter ansteigen können, beinhaltet diese Begriffsdefinition im Folgenden auch eine mögliche diffusionskontrollierte Weiterreaktion im verglasten Zustand.

Während der Gelpunkt im Idealfall ausschließlich eine Änderung der physikalischen Werkstoffeigenschaften hervorruft, jedoch nicht in die chemische Reaktion eingreift, ändert sich bei der Verglasung durch das Einfrieren der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich [24, 27]. Diese Eigenschaft führt dazu, dass die Verglasung neben physikalischen Untersuchungen wie Rheologie- [24, 26, 29, 31] und DMA-Messungen [23] auch mittels Experimenten zur chemischen Reaktionsveränderung wie Reaktionsschwundmessungen [29] und kalorimetrischen Methoden [26, 29, 54] detektiert werden kann. Änderungen in der Wärmekapazität c_p zeigen hierbei den Vorgang der Verglasung an. Während er sich in isothermen Versuchen als irreversibler Prozess äußert, zeigen nicht-isotherme Messungen einen möglichen reversiblen Vorgang der Vitrifikation auf [51-53]. Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Vitrifikation bietet die DiBenedetto-Gleichung, mit deren Hilfe der Verglasungsumsatz für ein bekanntes System bei jeder Temperatur bestimmt werden kann. Durch diese Information in Kombination mit den isothermen Umsatz-Zeit-Verläufen ist auch die Vitrifikationszeit ermittelbar. Die DiBenedetto-Gleichung lautet [7]:

$$\frac{T_g - T_{g,0}}{T_{g,\infty} - T_{g,0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (3.5)$$

mit dem minimalen T_g des unvernetzten Harzes $T_{g,0}$, dem T_g des vollständig vernetzten Duroplasten $T_{g,\infty}$, dem Umsatz α und der Konstanten λ . Mit der Kenntnis von $T_{g,0}$ und $T_{g,\infty}$ sowie einigen Messdaten mit zusammengehörendem T_g und α aus kalorimetrischen Untersuchungen kann die Konstante λ an das vorliegende Harzsystem angepasst werden. Bei einmal bekanntem λ ist der Vitrifikationsumsatz unter Berücksichtigung der Verglasungsdefinition $T_g = T_{H\ddot{a}rte}$ für jede Härtetemperatur berechenbar [7, 29, 31, 55, 56]. Die Anwendung der DiBenedetto-Gleichung ist nur für Polymere (u.a. für Epoxid-Anhydrid-Systeme) erlaubt, deren Netzwerkstruktur ausschließlich vom Umsatz abhängt, d.h. T_g und α müssen direkt miteinander in Korrelation stehen. Experimentelle Daten, die bei verschiedenen Härtetemperaturen ermittelt wurden, können in diesem Fall in einer Masterkurve aufgetragen werden [16, 17, 25, 47, 57].

3.1.2.4 Darstellung im TTT-Diagramm

Die verschiedenen morphologischen Phasen flüssig, gummiartig und glasartig, die während der Vernetzung von Duroplasten auftreten können, lassen sich anschaulich in einem Time-Temperature-Transformation (TTT)-Diagramm aufzeigen. Diese Art der Darstellung wurde von Gillham entworfen und stellt ein hilfreiches Werkzeug für die Analyse und das Definieren eines Härteprozesses dar [28, 47-49]. Die Ermittlung eines TTT-Diagramms für verschiedene Harzsysteme ist in der Literatur beschrieben [17, 27, 28, 34, 58]. Ein allgemeingültiges TTT-Diagramm für Duroplaste ist in Bild 3.6 gezeigt.

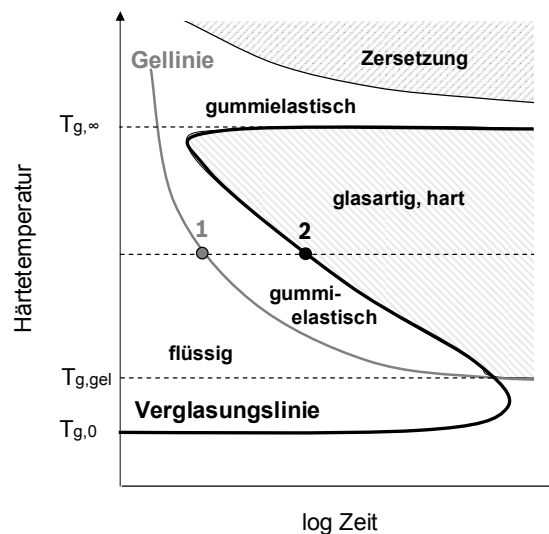


Bild 3.6: Time-Temperatur-Transformation (TTT)-Diagramm

Im TTT-Diagramm ist die Härte-temperatur über der logarithmisch dargestellten Zeit aufgetragen. Charakteristische Linien und Temperaturen trennen die verschiedenen morphologischen Zustände flüssig, gel- bzw. gummiartig und glasartig, fest voneinander. Die markierten Temperaturen kennzeichnen die Glasübergangstemperaturen T_g des Harzsystems in bestimmten Zuständen. Je nach Aushärtegrad variiert der T_g zwischen dem minimal möglichen $T_{g,0}$, der ein unvernetztes System charakterisiert und weit unter Raumtemperatur liegen kann, und dem maximal erreichbaren $T_{g,\infty}$, der ein vollständig ausgehärtetes System beschreibt. Bei Temperaturen unter $T_{g,0}$ ist eine Vernetzung aufgrund der stark eingeschränkten Diffusionsvorgänge der reaktionsfähigen Ausgangskomponenten praktisch nicht möglich. Das Harz bleibt im glasartigen Ausgangszustand. Bei Temperaturen zwischen $T_{g,0}$ und $T_{g,\infty}$ liegt das Reaktionsharz zunächst flüssig vor und geht abhängig von der Temperatur nach verschiedenen Zeiten in den gummiartigen bzw. festen Zustand über. Die Übergänge sind getrennt durch die Gellinie und die Verglasungslinie. $T_{g,gel}$ stellt einen Sonderfall dar, bei dem der Übergang vom flüssigen in den gelartigen mit dem in den verglasten Zustand zusammenfällt [58, 59].

Bei einer isothermen Härtung zwischen $T_{g,gel}$ und $T_{g,\infty}$ (in Bild 3.6 durch eine gestrichelte Linie angedeutet) durchläuft das Reaktionsharz den flüssigen Zustand, geht beim Schneiden der Gellinie (1) in den gummiartigen Zustand über und verglast nach Überschreiten der Verglasungslinie (2). Den glasartigen Zustand verlässt das System nicht mehr, sofern keine Änderung der Temperatur erfolgt. Nach der Abkühlung des Formstoffes ist das Resultat ein nicht vollständig umgesetztes, verglastes Material. In den Bereich vollständiger Aushärtung gelangt das System erst bei erhöhten Temperaturen über $T_{g,\infty}$. Dort führt eine Härtung nicht zu einer Verglasung, da die hohe innere kinetische Energie eine ausreichende Beweglichkeit der Kettensegmente zulässt und das System gummielastisch vorliegt. Nach der vollständigen Vernetzung bei einer Temperatur über $T_{g,\infty}$ ändert sich der morphologische Zustand bei Unterschreitung der Temperatur unter $T_{g,\infty}$ im Rahmen des Abkühlvorganges vom gummiartigen zu einem glasartigen, festen Material mit vollständigem Umsatz. Temperaturen weit über $T_{g,\infty}$ führen dagegen zu einem thermischen Abbau der Netzwerkstruktur, d.h. zu einer Zerstörung.

Da Phasenübergänge die Rheologie, Reaktionsrate, Dichte, Dimensionsstabilität und die inneren Spannungen eines Duroplasten kontrollieren, sind die Zusammenhänge von Gelierung und Verglasung entscheidend, um ein EP-Harzsystem vollständig zu charakterisieren und ein effizientes Härteprofil zu definieren, mit dem die optimalen Eigenschaften für eine spezifische Anwendung erreicht werden können [28, 60].

3.2 Modelle der Epoxidharzvernetzung

Vernetzungsvorgänge in Duroplasten können durch kinetische und chemorheologische Modelle mathematisch beschrieben werden. Aus der Vielzahl in der Literatur zitierter, analytischer und empirisch ermittelter Ansätze wird im Folgenden eine Auswahl an Modellen zur Beschreibung des Materialverhaltens gezeigt, die für EP-Harze bereits Einsatz gefunden haben.

3.2.1 Kinetische Modelle

Die Bezeichnung Kinetik beschreibt die Geschwindigkeit zum Ablauf chemischer Prozesse. Zur Darstellung der Kinetik von EP-Harzen werden drei Modelle vorgestellt, die sowohl auf isothermen, als auch auf nicht-isothermen Reaktionsbedingungen beruhen. Nicht-isotherme Kinetikmodelle basieren auf den Gleichungen von Kissinger [61-63] und Ozawa [63-65]. Die isotherme Aushärtung wird durch das von Horie [66] begründete, häufig aber als Kamal-Ansatz [67-69] zitierte Modell beschrieben.

3.2.1.1 Nicht-isotherme Kinetikmodelle

Eine Möglichkeit, den kinetischen Effekt einer nicht-isothermen Härtungsreaktion zu beschreiben ist durch deren Aktivierungsenergie E_A gegeben. E_A beschreibt die Gesamtenergie, die für die Initiierung der Polymerisationsreaktion benötigt wird. Eine geringe E_A bedeutet dabei einen beschleunigenden Effekt, da das System nur wenig Energie zum Ablauf der Reaktion braucht. Dabei erlaubt E_A aber keine Aussage über den Reaktionsmechanismus, sondern lediglich eine generelle Angabe des energetischen Aufwandes zum Ablauf der Reaktion [69-71]. Die Aktivierungsenergie nach der Methode von Kissinger hängt von der exothermen Peaktemperatur T_P einer Wärmestrommessung bei konstanter Aufheizrate β ab und wird durch folgende Gleichung beschrieben [72]:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_P^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_P} \right)} = - \frac{E_A}{R} \quad (3.6)$$

R bezeichnet dabei die Gaskonstante. Bei Auftragung von $\ln \left(\frac{\beta}{T_P^2} \right)$ über $\left(\frac{1}{T_P} \right)$ ergibt sich die E_A aus der Geradensteigung. Die Gleichung von Kissinger wird in der Literatur häufig zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verschiedener Reaktionen herangezogen [12, 15, 72, 73]. Dabei wird das Modell nicht nur für Duroplaste angewandt, sondern beschreibt auch die Aktivierungsenergie zur Kristallisation von Thermoplasten [74].

Von Ozawa stammt eine alternative Gleichung, die die Aktivierungsenergie E_A mit der Peaktemperatur T_P des nicht-isothermen Wärmestroms bei der Aufheizrate β in Beziehung setzt [69, 73, 75]. Dabei gilt die Annahme, dass die während der gesamten Reaktion frei werdende Enthalpie konstant und unabhängig von der Heizrate ist. Die Gleichung nach Ozawa lautet [75]:

$$\frac{d \left(\frac{1}{T_P} \right)}{d \ln \beta} = - \frac{R}{1,052 \cdot E_A} \quad (3.7)$$

Beide Modelle können zur Bestimmung der Aktivierungsenergie herangezogen werden. Die Ergebnisse sind ähnlich, jedoch zeigt sich E_A bei der Methode nach Ozawa gegenüber Kissinger meist in leicht höheren Werten [72]. Duswalt belegte, dass die Aktivierungsenergie nach Ozawa mit einer Genauigkeit von +/- 3% bestimmt werden kann [76].

3.2.1.2 Isotherme Kinetikmodelle

In isothermen reaktionskinetischen Untersuchungen wird der Fortschritt des Vernetzungsgrades α über der Reaktionszeit t_R analysiert. Ein genereller Ausdruck der Reaktionsrate $\frac{d\alpha}{dt_R}$ als Funktion der Temperatur lässt sich durch Gl. 3.8

beschreiben:

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (3.8)$$

$f(\alpha)$ steht für eine Funktion des Umsatzes, die vom Reaktionsmechanismus und der Reaktionsordnung abhängt [31, 77]. $k(T)$ ist eine temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante, die mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes (Gl. 3.9) berechnet werden kann:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3.9)$$

mit der Konstanten k_0 , der Gaskonstanten R und der Aktivierungsenergie E_A .

Die isotherme Härtung von Duroplasten impliziert zwei Arten von Härtungsmechanismen: Reaktionen n -ter Ordnung oder autokatalytische Polymerisationen.

Die Reaktion n -ter Ordnung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen [71]:

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = k(T) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.10)$$

Daneben existiert das mathematische Modell zur Vorhersage der Reaktionsrate einer autokatalytischen Polymerisation, welches von Kamal und Sourour [67, 68] vorgeschlagen wurde und in der Literatur häufig für Epoxidharze [15, 72, 78-86], u.a. auch für anhydridisch härtende Systeme, herangezogen wird [81, 87, 88]. Es beschreibt die allgemeinste Form einer autokatalytischen Reaktion:

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.11)$$

m stellt die Reaktionsordnung der autokatalytischen Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 dar. k_1 steht für die Geschwindigkeitskonstante der durch den Beschleuniger katalysierten Reaktion der Ordnung n . Bei den in der Literatur beschriebenen Epoxidharzsystemen wurde festgestellt, dass die Reaktionsordnungen m und n zwar auch nicht ganzzahlige Werte sein können, in vielen Fällen aber die Annahme $m=n=1$ getroffen werden kann [15, 84].

Während der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Vernetzung zu Beginn der Reaktion durch die Aktivität der Reaktionspartner chemisch gesteuert wird, tritt mit zunehmendem Vernetzungsgrad eine immer größeren Einfluss nehmende Diffusionskontrolle ein. Besonders nach der Vitrifikation, dem glasartigen Einfrieren des Netzwerkes, ist die Beweglichkeit der Moleküle so unterdrückt, dass kein Endumsatz von 1 mehr erreicht werden kann. Fournier [89] erweiterte deshalb die Gleichung von Kamal um einen empirischen Diffusionsfaktor $f_d(\alpha)$:

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \cdot f_d(\alpha) \quad (3.12)$$

$$\text{mit } f_d(\alpha) = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_{end}}{b}\right)} - 1$$

α_{end} ist dabei der Endumsatz und b eine empirische, materialspezifische Diffusionskonstante. Auch andere Autoren benutzen diesen oder einen ähnlichen Diffusionsterm meist auf Basis der Williams-Landel-Ferry-Gleichung [53, 90] in Kombination mit dem Kamal-Modell, um die Reaktionsrate auch im diffusionskontrollierten Bereich vorhersagen zu können [15, 31, 72, 80, 91]. Somit stellt die endgültige Beschreibung der Reaktionskinetik eine Kombination aus chemisch- und diffusionskontrollierten Prozessen dar.

3.2.2 Chemorheologische Modelle

Die Beeinflussung der Viskosität durch die Vernetzungsreaktion von Duroplasten ist in der Literatur ausführlich erörtert [21, 35, 40, 56, 87, 92-94]. Eine Zusammenfassung chemorheologischer Modelle zur isothermen und nicht-isothermen Härtung von Duroplasten ist bei Halley und MacKay [37] sowie Roller [95] beschrieben. Die für Epoxidharze vorgestellten Ansätze reichen von einfachen empirischen Modellen [96, 97] über Molekularmodelle [98, 99] und Gelierungsansätze [100] bis hin zu Modellen basierend auf Analysen des freien Volumens [101]. Aus diesen soll eine Auswahl der am häufigsten für EP-Harze verwendeten Modelle vorgestellt werden, die eine meist empirisch ermittelte Vorhersage der Viskosität in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades, der Glasübergangstemperatur sowie der aktuellen Temperatur erlauben.

Für isotherme Versuche stellt ein empirischer Ansatz ein dominierendes Modell dar, das für verschiedene Epoxide Anwendung gefunden hat [92, 95, 102]. Bei halblogarithmischer Auftragung der Viskosität η über der Zeit t entsteht für verschiedene Temperaturen in bestimmten Bereichen eine Gerade. Dies indiziert folgenden empirischen Ansatz:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT} + k(T) \cdot t \quad (3.13)$$

$$\text{mit } k(T) = k_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_{\infty}}{RT}\right)$$

Dabei bezeichnet η_{∞} die Referenzviskosität bei $T = \infty$, E_{η} die Aktivierungsenergie der Anfangsviskosität, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, k_{∞} und E_{∞} die entsprechende Reaktionskonstante und Aktivierungsenergie analog zu η_{∞} . Das Modell kann durch folgende Gleichung für den nicht-isothermen Fall erweitert werden, bei dem die Temperatur $T(t)$ eine Funktion der Zeit darstellt:

$$\ln \eta(t, T(t)) = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{RT(t)} + \int_0^t k_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\infty}}{RT}\right) dt \quad (3.14)$$

Ein weiteres Modell, welches auf der freien Volumentheorie basiert, stellt die Williams-Landel-Ferry (WLF)-Gleichung dar. Sie ist ebenfalls empirisch und das am häufigsten verwendete Modell für nicht-isotherme Viskositätsänderungen:

$$\ln \frac{\eta(T, t)}{\eta(T_g(\alpha))} = \frac{C_1(\alpha) \cdot [T - T_g(\alpha)]}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (3.15)$$

$\eta(T_g)$ beschreibt die Viskosität beim Gelpunkt T_g , der selbst vom Umsatz α abhängt. $C_1(\alpha)$ und $C_2(\alpha)$ sind material- und umsatzabhängige Parameter. Dieser Ansatz wird in der Literatur in diversen Variationen mehrfach für verschiedene ungefüllte und gefüllte EP-Harze zur Beschreibung der Viskosität eingesetzt [40, 94, 103, 104].

Ein letztes empirisches Modell begründet sich aus dem Perkolationsgesetz der Viskosität. Es wurde von Castro und Macosko [56, 87, 93, 100] aufgestellt und lautet:

$$\frac{\eta(T)}{\eta_0(T)} = \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{A+B \cdot \alpha} \quad (3.16)$$

$$\text{mit } \eta_0(T) = A_{\eta} \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right)$$

Darin enthalten sind die Anfangsviskosität zu Beginn der Reaktion η_0 , der Gelumsatz α_{gel} , die materialabhängigen Parameter A und B sowie die Arrhenius-Parameter A_{η} und E_{η} , die die Anfangsviskosität beschreiben. Das Modell zeigt bis zur Erreichung des Gelumsatzes Gültigkeit. Bis α_{gel} findet auch der entscheidende Teil der Reaktion statt, da theoretisch beim Gelpunkt die Scherviskosität gegen Unendlich divergiert.

3.3 Grundlagen der Spannungsentstehung

Neben den veränderlichen Eigenschaften und der reaktionsbedingten Schwindung vernetzender Duroplaste stellen äußere Einflussfaktoren wie Adhäsionsmechanismen wichtige Randbedingungen beim Aufbau innerer Spannungen dar. Im Folgenden sollen die Gründe für das Auftreten von Spannungen, ihre experimentelle Erfassung und eine mögliche mathematische Beschreibung der komplexen Überlagerungsvorgänge aus mechanischer und thermischer Dehnung sowie chemischem Reaktionsschwund dargestellt werden.

3.3.1 Schwindung durch Vernetzung von Duroplasten

Der schematische Verlauf des spezifischen Volumens V während der Vernetzung von Harzen ist in Bild 3.7 gezeigt. Die Änderungen von V beruhen auf thermischer Ausdehnung bzw. Kontraktion sowie chemischem Schwund des Reaktionsharzes.

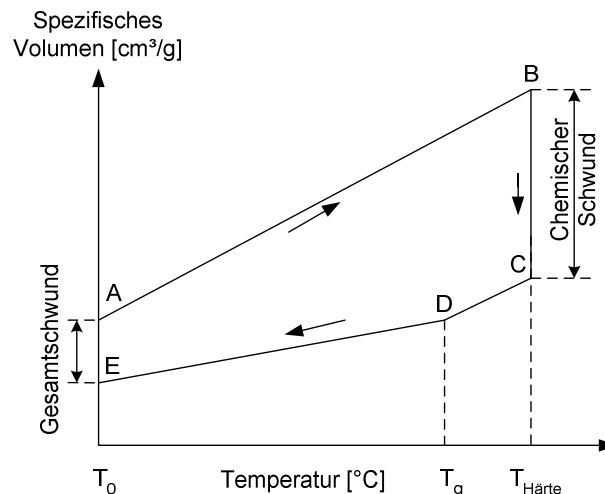


Bild 3.7: Änderung des spezifischen Volumens vs Temperatur während der Vernetzung

Eine Temperaturerhöhung (zur Aktivierung der Reaktion) führt zunächst zu einer linearen Ausdehnung des flüssigen Materials ($A \rightarrow B$). Im Anschluss folgt eine Volumenreduktion aufgrund der chemischen Vernetzungsreaktion ($B \rightarrow C$). Das vernetzte Material wird anschließend auf die Anfangstemperatur abgekühlt und erfährt dabei eine Volumenreduktion ($C \rightarrow E$). Auf diesem Weg durchläuft das Material im Punkt D seine Glasübergangstemperatur, an der sich der thermische Ausdehnungskoeffizient signifikant ändert. Der T_g ist abhängig vom Aushärtegrad des vernetzten Materials. Generell zeigt der vernetzte Festkörper einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizient als das flüssige Reaktionsharz. In Kombination mit dem chemischen Reaktionsschwund ($B \rightarrow C$) erfährt der Duroplast somit im Lauf seiner Vernetzung eine Abnahme des spezifischen Volumens ($A \rightarrow E$). Diese

Darstellung zeigt die Volumenänderung eines Reaktionsharzes unter isothermer Vernetzung bei einer Temperatur $T_{H\ddot{a}rte} > T_{g,\infty}$ sowie der Annahme, dass während der Aufheiz- und Abkühlphase keine chemische Reaktion stattfindet. Nicht-isotherme Temperaturprofile führen ebenfalls zu einer Volumenabnahme am Ende der Reaktion, jedoch kommt es im Verlauf zu überlagerten Effekten. So kann z.B. eine Volumenzunahme aufgrund der thermischen Ausdehnung bei Temperaturerhöhung mit einer chemisch induzierten Reaktionsschwindung (Volumenabnahme) zusammenfallen. Bild 3.7 illustriert die Mechanismen, die zur volumetrischen Änderung eines Harzes während der Vernetzung beitragen. Eine Trennung der Effekte des chemischen Reaktionsschwundes und der Volumenänderung aufgrund von Temperaturdifferenzen ist sinnvoll, um ein Verständnis der Volumen- bzw. Dehnungsänderungen zu entwickeln, die zum Spannungsaufbau während der Vernetzung beitragen [15, 84, 105, 106].

3.3.2 Vernetzung unter verhinderter Volumenreduktion

Schwundinduzierte Spannungen in Duroplasten entstehen einerseits durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt durch die chemische Reaktion und andererseits durch äußere Randbedingungen wie Adhäsionsmechanismen an der Polymergrenzflache. Bei der thermischen Härtung unter haftenden Randbedingungen erfolgt die Spannungsinduzierung durch eine Kombination aus chemischem Schwund, Temperaturänderung und der Änderung der mechanischen Eigenschaften des Materials (E-Modul, Querkontraktionszahl, thermischer Ausdehnungskoeffizient). Letztgenannte beruht auf dem Polymerisationsprozess, bei dem eine Flüssigkeit in einen Festkörper transformiert wird. Dieser Vorgang impliziert eine Abnahme des Volumens infolge chemischen Reaktionsschwundes. Wird die Volumenreduktion durch Haftung bzw. Adhäsion verhindert, so ist die freie reaktionsinduzierte Materialkontraktion unterbunden. In Kombination mit einer im Laufe des Vernetzungsprozesses verringerten Beweglichkeit der Polymerketten und -netzwerke bauen sich so innere Spannungen auf. Die Spannungsentwicklung lässt sich grob in drei Phasen einteilen. Im frühen Polymerisationsprozess bis zum Gelpunkt ist die Spannung vernachlässigbar, weil ein Nachflieen der Moleküle und Oligomere im flüssigen Zustand den Reaktionsschwund kompensiert. Beim Gelpunkt bildet sich ein Netzwerk mit unendlichem Molekulargewicht, verbunden mit der Entwicklung eines mechanischen Moduls. Bei eingeschränkter Kontraktion des vernetzenden Werkstoffes beginnt das System erstmals Kräfte zu übertragen und somit Spannungen ins Material einzubauen. Im gummiartigen Bereich bleibt der Modul des vernetzenden Materials auf einem relativ niedrigen Niveau, so dass der Spannungsaufbau nur ein geringes Ausmaß annimmt. Gleichzeitig können sich im gummiartigen Zustand Spannungen aufgrund kurzer Relaxationszeiten schnell

abbauen. Sobald das System vitrifiziert, erhöht sich der Modul um einen vielfachen Wert (100- bis 10000-facher Wert des E-Moduls beim Übergang vom gummiartigen in den glasartigen Zustand) und die Spannungsentwicklung wird - besonders bei weiterem Reaktionsfortschritt in diesem Stadium - signifikant [3, 107]. Im glasartigen Bereich werden Relaxationszeiten zusätzlich sehr lang. Literaturangaben sprechen von 10^6 s Relaxationszeit im Glaszustand und 10^1 s am Glasübergang, während im gummiartigen Zustand 10^{-4} s genannt werden [108]. Gelierung und Verglasung als markante Änderungsphänomene der mechanischen Materialeigenschaften spielen somit bei der Spannungsentwicklung eine wichtige Rolle. Durch die Temperaturführung können diese Zustandsänderungen in weiten Grenzen beeinflusst werden. Bei geeigneter Wahl der Prozessführung kann diese zu einem Minimum zurückbleibender Spannungen im Material beitragen [29, 50, 109].

3.3.3 Experimentelle Erfassung von Spannungen

Da Spannungen enorm über die Materialeigenschaften und -lebensdauer entscheiden, haben sich in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Möglichkeiten zu deren Detektion etabliert [110]. Eine Reihe von Methoden zielt auf die Änderung von Eigenschaften, wie z.B. den Brechungsindex in transparenten Materialien unter Einwirkung von Spannungen, ab. In eine Matrix eingebettete Fasern und metallische Partikel können Aufschluss über induzierte Dehnungen bzw. Spannungen geben. Kohlenstoff-Fasern ändern neben ihrer elektrischen Leitfähigkeit ebenso wie metallische Partikel unter Spannung ihre Kristallstruktur [111-113]. Diese kann mithilfe der Raman-Spektroskopie [114-117] oder Röntgendiffraktometrie [118, 119] nachgewiesen werden. Dehnungsuntersuchungen mit faseroptischen Messmethoden [120] sowie klassischen Dehnungsmessstreifen (DMS) [121-124] erlauben eine Abschätzung über die während der Vernetzung auftretenden Dehnungen. Ebenso dienen auch Kräftemessungen bei gegebenen Dehnungsverhältnissen zur Bestimmung reaktionsinduzierter Spannungen [125]. Laminatdeformationen [126-128] oder Spannungsrelaxationsuntersuchungen geben Rückschlüsse über die ins Material eingebrachten Spannungen [129-131].

Dass Spannungen in vernetzenden Systemen eine besonders große Rolle spielen, zeigen auch verschiedene in der Literatur beschriebene Ansätze zur Materialmodifikation. Ziel ist dabei die Erhöhung der Zähigkeit von Duroplasten, um die reaktionsinduzierten Spannungen zu minimieren. In diesem Zusammenhang werden Methoden wie die Einbringung von Kautschukpartikeln und thermoplastischen Werkstoffen sowie die Bildung von interpenetrierenden Netzwerken genannt [132].

3.3.4 Theoretischer Ansatz zur Beschreibung der Spannungen

Zur Beschreibung der auftretenden Spannungen dienen klassischerweise die Gleichungen der linearen Elastizität. Während der Vernetzung ändern sich die mechanischen Eigenschaften des Materials beim Übergang vom flüssigen über den gummiartigen zum festen Zustand um Größenordnungen. Diese signifikanten Änderungen verbieten jedoch den klassischen Zusammenhang zwischen Spannungen und Dehnungen nach linearelastischem Modell. Eine Lösungsmöglichkeit bietet der differentielle Ansatz zur linearen Elastizität. Dabei wird der Spannungszustand aus differentiellen Dehnungsincrementen berechnet. Diese werden je über eine kurze Periode, in deren Zeitraum die Materialeigenschaften als konstant vorausgesetzt werden, bestimmt. Im darauffolgenden Inkrement können die Eigenschaften andere Werte annehmen, aus denen eine neue inkrementelle Spannung berechnet wird. Der im Material resultierende Gesamtspannungszustand ist die Summe aller inkrementeller Einzelspannungen.

Im Härteprozess von EP-Harzen gibt es im Wesentlichen drei Ursachen für eine Dehnungsänderung im Material. Diese beinhaltet mechanische Dehnungen, Volumenschwund durch chemische Reaktion sowie thermische Ausdehnung bzw. Kontraktion durch Temperaturänderungen. In der folgenden Gleichung sind diese Bestandteile enthalten:

$$E(T, \alpha) \cdot \{d\varepsilon_{ij} - \delta_{ij} \cdot [\alpha_T(T, \alpha) dT - \gamma_S(T, \alpha) dt]\} = [1 + \nu(T, \alpha)] d\sigma_{ij} - \delta_{ij} \cdot \nu(T, \alpha) d\sigma_{kk} \quad (3.17)$$

i, j und k indizieren dabei die Raumrichtungen. $d\sigma_{ij}$ zeigt die inkrementelle Spannung, $d\varepsilon_{ij}$ die inkrementelle Dehnung an. $E(T, \alpha)$ beschreibt den Modul als Funktion der Temperatur und des Umsatzes, $\alpha_T(T, \alpha)$ den thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur und des Umsatzes, dT das Temperaturinkrement, dt das Zeitinkrement, α den Reaktionsumsatz, $\gamma_S(T, \alpha)$ die lineare Schwundrate durch die chemische Reaktion als Funktion der Temperatur und des Umsatzes und $\nu(T, \alpha)$ die Poisson-Zahl bzw. Querkontraktionszahl als Funktion der Temperatur und des Umsatzes. δ_{ij} ist das sog. Kronecker-Delta, für das definitionsgemäß gilt $\delta_{ij} = 1$ falls $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ falls $i \neq j$.

Es ist offensichtlich, dass sich viele Parameter aus Gl. 3.17 durch die Abhängigkeit von der Temperatur und dem Umsatz zu jedem Zeitpunkt der Vernetzung ändern. Dies führt dazu, dass die Spannungsberechnung aus den drei Dehnungseinflussfaktoren zu einem komplexen Term wird, der von Temperatur, Umsatz und thermischer Vorgeschichte des Härteverlaufs abhängt. Zusätzlich zur Gültigkeit des

differentiellen linearelastischen Ansatzes gelten für dieses Modell folgende Annahmen: (i) Materialisotropie; (ii) Ausschluss viskoelastischen Materialverhaltens z.B. durch Kriechen oder Spannungsrelaxation; (iii) Volumenänderung erfolgt ausschließlich durch den Beitrag von mechanischer Deformation, chemischem Reaktionsschwund und Temperaturänderung.

Folgende Überlegungen betreffen die Spannungsentstehung bei einer Vernetzung des EP-Harzes unter dimensionsstabilen, d.h. haftenden Bedingungen. Dabei wird der ein-, zwei- und dreidimensionale Haftungsfall unterschieden, bei dem je ein, zwei bzw. drei Freiheitsgrade des EP-Harzes während der Vernetzung eingeschränkt sind. Unter Haftung kann dabei in der entsprechenden Dimension das mechanische Dehnungsinkrement $d\varepsilon_{ij}$ in Gl. 3.17 zu Null gesetzt werden.

Im eindimensionalen Haftungsfall entsteht ein Spannungszustand, der sich nach Gl. 3.18 berechnet:

$$\begin{aligned} d\sigma_{11} &= -E(T, \alpha) \cdot [\alpha_T(T, \alpha) dT - \gamma_S(T, \alpha) dt] \\ d\sigma_{22} &= d\sigma_{33} = 0, \quad d\varepsilon_{11} = 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Gl. 3.18 zeigt, dass die Spannungsentwicklung im eindimensionalen Fall signifikant vom Modul und der Ausdehnung des Materials beeinflusst wird. Im erweichten Zustand ($T > T_g$) ist der Ausdehnungskoeffizient von Harzen etwa um den dreifachen Wert höher als bei $T < T_g$. Jedoch zeichnet sich das Material im gummiartigen Bereich durch einen deutlich niedrigeren E-Modul im Vergleich zum glasartigen Zustand aus. Da dieser Effekt gegenüber der Ausdehnung bei Weitem überwiegt, wird der Spannungsaufbau maßgeblich durch den Modul des Materials beeinflusst.

Bei Betrachtung eines zweidimensionalen Falls von Gl. 3.19 gilt für die Spannung in Haftungsrichtung:

$$\begin{aligned} d\sigma_{11} = d\sigma_{22} &= \frac{-E(T, \alpha) \cdot [\alpha_T(T, \alpha) dT - \gamma_S(T, \alpha) dt]}{1 - \nu(T, \alpha)} \\ d\sigma_{33} &= 0, \quad d\varepsilon_{11} = d\varepsilon_{22} = 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Ebenso wie im eindimensionalen spielen auch im zweidimensionalen Fall thermisch und chemisch induzierte Spannungen bei Temperaturen über T_g eine untergeordnete Rolle. Im gummiartigen Zustand eines flächig haftenden Materials verhindert ein geringer Modul des Werkstoffes den Aufbau signifikanter Spannungen. Bei $T < T_g$ jedoch steigen induzierte Spannungen mit einem stark wachsenden E-Modul steil an. Verglichen mit einem uniaxial fixierten Material sind die Spannungen in einem biaxial

haftenden um den Faktor $1/(1-\nu)$ größer. Im glasartigen Bereich bei $T < T_g$ beträgt für ein EP-Harz $\nu = 1/3$, ein für viele Festkörper typischer Wert. Dies resultiert in einem Spannungszuwachs von 50% gegenüber dem eindimensionalen Haftungsfall.

Bei dreidimensionaler Haftung gilt folgende Gleichung:

$$d\sigma_{11} = d\sigma_{22} = d\sigma_{33} = \frac{-E(T, \alpha) \cdot [\alpha_T(T, \alpha) dT - \gamma_S(T, \alpha) dt]}{1 - 2\nu(T, \alpha)} \quad (3.20)$$

$$d\varepsilon_{11} = d\varepsilon_{22} = d\varepsilon_{33} = 0$$

Den signifikantesten Einfluss im dreidimensionalen Fall zeigt der Term $(1-2\nu)$ im Nenner von Gl. 3.20. Wenn die Querkontraktionszahl gegen den Wert 0,5 geht (wie im Fall von gummiartigen Werkstoffen, u.a. auch für EP-Harze bei $T > T_g$), so divergiert der Nenner gegen Null und die induzierte Spannung steigt ins Unendliche. Auch bei Temperaturen unterhalb des T_g nimmt die Spannung aufgrund des hohen E-Moduls sehr hohe Werte an. Während jedoch die Gleichungen 3.18 und 3.19 im ein- und zweidimensionalen Haftungsfall indizieren, dass signifikante Änderungen im Spannungsverhalten nur durch starke Änderungen im Modul zu erzielen sind, verdeutlicht Gl. 3.20, dass hier Spannungen (nahezu unabhängig vom aktuellen E-Modul) durch die Randbedingung der volumetrischen Haftung aufgebaut werden. Thermische und chemisch reaktionsinduzierte Volumenänderungen führen hier zu einem gravierenden Maß an inneren Spannungen im Material [133, 134].

Neben dem differentiellen linearelastischen Modell zur Berechnung von Spannungen in vernetzenden Duroplastsystemen existieren in der Literatur weitere Ansätze. In viskoelastischen Modellen werden zeit- und temperaturabhängige mechanische Eigenschaften mit chemischem Reaktionsschwund kombiniert und dadurch das Spannungs- und Relaxationsverhalten während der Vernetzung von Harzen berechnet [44-46, 135-137]. Darüber hinaus dienen nichtlinear-viskoelastische Formalismen nicht nur zur Vorhersage des Spannungsaufbaus während der Vernetzung, sondern beinhalten auch Relaxationsvorgänge wie Kriechen und physikalische Alterung bei glasartigen Polymeren [138-140].

3.4 Relevante physikalische Messmethoden

Verschiedene Messmethoden dienen zur Charakterisierung des vernetzenden und vollständig vernetzten Duroplasten, aber auch zur Detektion von Dehnungen und Kräften, die während der Umsetzung verschiedene Spannungszustände indizieren. Die wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken werden im Folgenden vorgestellt.

3.4.1 Stoffcharakterisierung während der Reaktion

Zur stofflichen Charakterisierung vom flüssigen bis in den vollständig vernetzten Zustand der EP-Harze dienen differenzkalorimetrische, dilatometrische und rheologische Untersuchungen, deren Grundlagen aufgezeigt werden sollen.

3.4.1.1 Differenzkalorimetrie

Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes und der Glasübergangstemperatur mit Hilfe der Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry DSC) wird bei gegebenem Temperaturprogramm der differentielle Wärmefluss zwischen einer Probe und einer inerten Referenzsubstanz (meist Luft) mit genau definierter Wärmekapazität gemessen. In nicht-isothermen Versuchen wird bei konstanter Aufheizrate die Differenz im Wärmestrom als Funktion der Temperatur bestimmt. In isothermen Messungen wird die Wärmestromdifferenz als Funktion der Zeit angezeigt. Bei physikalischen oder chemischen Änderungen in der untersuchten Probe wird im Vergleich zur Referenz mehr oder weniger Wärme benötigt, um die gleiche Temperatur zu halten. Phasenübergänge und chemische Reaktionen in der Probe äußern sich deshalb in exothermen bzw. endothermen Änderungen des Wärmeflusses. Endotherme Abweichungen von der Basislinie bedeuten eine zusätzliche Wärmeaufnahme der Probe, exotherme hingegen indizieren eine Wärmeabgabe der untersuchten Substanz. Durch das Thermoanalyseverfahren können folgende Phänomene detektiert werden: (i) physikalische Umwandlungen wie Glasübergänge, Schmelz- und Kristallisationsvorgänge; (ii) Temperaturen und Enthalpien chemischer Vorgänge wie Vernetzungs- und Härtingsreaktionen; (iii) thermische und oxidative Stabilität und spezifische Wärmekapazität [8, 9, 14, 18, 77].

Bei einer isothermen Duroplastvernetzung ist die frei werdende Wärme bzw. Reaktionsenthalpie $Q(t)$ beschrieben durch:

$$Q(t) = \int_0^t \dot{Q}(t) dt \quad (3.21)$$

mit dem Wärmestrom $\dot{Q}(t)$. Eine grundlegende Annahme der DSC-Technik ist, dass die exotherme Wärmeentwicklung proportional zur Anzahl der chemischen Reaktionen in der Harz/Härter-Mischung ist. Dies bedeutet, dass $Q(t)$ proportional zum Aushärtegrad bzw. Umsatz $\alpha(t)$ ist, der sich nach Gl. 3.22 berechnet:

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{ges}} \quad (3.22)$$

Q_{ges} stellt dabei die Gesamtreaktionsenthalpie oder gesamte frei werdende Wärme einer nicht-isothermen Härtung dar, die während der vollständigen Umsetzung des EP-Harzes entsteht. Die Gesamtreaktionsenthalpie wird im nicht-isothermen Versuch bei konstanter Aufheizrate (von meist 10 K/min) zwischen $T < T_{g,0}$ und $T > T_{g,\infty}$ ermittelt und berechnet sich zu:

$$Q_{ges} = \int_0^{\infty} \dot{Q}(t) dt \quad (3.23)$$

Sie stellt für alle Wärmestrommessungen zur Ermittlung des temperatur- und zeitabhängigen Vernetzungsgrades die Referenz eines vollständigen Umsatzes von 1 dar.

In isothermen Wärmestrommessungen wird die frei werdende Wärme als Funktion der Zeit detektiert. Da bei Temperaturen unter $T_{g,\infty}$ die Verglasung des Materials einen vollständigen Umsatz verhindert, ist die Reaktionsenthalpie aus isothermen Versuchen Q_{iso} kleiner als Q_{ges} . Eine an die isotherme anschließende nicht-isotherme Messung erlaubt ab Temperaturen über dem T_g eine erhöhte Kettensegmentbeweglichkeit des Polymers verbunden mit einer Weiterreaktion der gummiartigen Substanz. Bis zum vollständigen Umsatz wird die noch im Material gespeicherte Restenthalpie freigesetzt. Theoretisch setzt sich Q_{ges} dann aus Q_{iso} und Q_{rest} zusammen. In der Praxis jedoch sind v.a. zu Beginn der Messung aufgrund von Aufheizvorgängen frei werdende Wärmeströme schwer zu messen und bleiben teilweise undetektiert, so dass die Summe aus Q_{iso} und Q_{rest} meist kleiner ist als Q_{ges} .

Der Verlauf einer isothermen Umsatzentwicklung wird deshalb durch Integration der isothermen Wärmestromkurve festgelegt. Der Endumsatz α_{end} hingegen wird bestimmt aus der Restenthalpie, die in einem anschließenden nicht-isothermen Profil ermittelt wird. Es gilt:

$$\alpha_{end} = \frac{Q_{ges} - Q_{rest}}{Q_{ges}} \quad (3.24)$$

Den gesamten Umsatzverlauf einer isothermen Vernetzung beschreibt Gl. 3.25:

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t \dot{Q}(t) dt}{Q_{iso}} \cdot \frac{Q_{ges} - Q_{rest}}{Q_{ges}} \quad (3.25)$$

Alle Wärmestromangaben implizieren eine spezifische Angabe, d.h. die Werte sind jeweils auf die Masse der untersuchten Probe normiert, welches klassischerweise bei DSC-Versuchen im Bereich weniger mg liegt [7, 37].

3.4.1.2 Volumendilatometrie

Die Volumendilatometrie ist eine Methode, bei der die Volumenänderung einer reaktiven Harzprobe im Verlauf eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Profiles bestimmt werden kann. Bei der Härtung von Duroplasten kommt es durch die chemische Vernetzung zu einem Dichteanstieg des Materials bzw. einer Verringerung des spezifischen Volumens (Kap. 3.3.1). Für die Messung der Volumenänderung während der Vernetzung ist bislang kein kommerzielles Messsystem erhältlich. In der Literatur werden verschiedene Eigenbauten beschrieben, die im Wesentlichen auf zwei Grundprinzipien zurückzuführen sind. Ein Verfahren beruht auf dem Archimedes-Prinzip, mit welchem vor und während der Vernetzung des Materials die Dichte über den Auftrieb in einer Flüssigkeit bestimmt wird [141, 142]. Die zweite Methode beschreibt die direkte Bestimmung des Probenvolumens während der Vernetzung. Das flüssige Gemisch aus Harz und Härter wird dabei von einer Flüssigkeit (Silikonöl, Quecksilber) umschlossen [15, 106]. Über die Steighöhe der Fluidsäule, die direkt mit dem vernetzenden Polymer in Verbindung steht, kann der Volumenschwund während der Reaktion ermittelt werden.

3.4.1.3 Chemorheologie

Während der Netzwerkbildung von Duroplasten kommt es aufgrund der Reaktion zu einem kontinuierlichen Anstieg der Viskosität und einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften [143]. Eine anfangs flüssig vorliegende Probe mit nahezu rein viskosem Verhalten ändert dieses im Laufe der Vernetzung unter Aufbau viskoelastischer Eigenschaften und geht schließlich über in einen Festkörper mit fast völlig elastischem Verhalten. Im mechanischen Analogon bedeutet dies eine Verschaltung aus Federn (elastische Elemente) und Dämpfern (viskose Elemente), die sich durch die Vernetzung stetig ändert. Eine elegante Möglichkeit zur Bestimmung der verschiedenen Anteile der Viskoelastizität eines Körpers bieten scherrheologische, oszillierende Untersuchungen. Dabei wird dem vernetzenden Material eine sinusförmige Scherdeformation bzw. Scherung γ aufgeprägt, die durch die maximale Amplitude γ_0 sowie die Kreisfrequenz ω nach Gl. 3.26 beschrieben ist:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (3.26)$$

Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ berechnet sich als Ableitung der Scherung entsprechend zu:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (3.27)$$

Die vorgegebene Deformation induziert im untersuchten Material einen Widerstand in Form einer Schubspannung τ , die entsprechend dem mechanischen Verhalten nachfolgend beschriebene Abhängigkeiten zeigt.

Ein ideal elastisches Material zeigt einen Widerstand proportional zur Scherung mit dem Schubmodul G' als Proportionalitätsfaktor. Für die Schubspannung gilt somit:

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma(t) = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{elastisch}) \quad (3.28)$$

Das Antwortsignal in Form der Schubspannung τ schwingt mit der Anregungsfunktion $\gamma(t)$ in Phase.

Ein rein viskoses Material hingegen zeigt einen Widerstand zur Schergeschwindigkeit mit dem Proportionalitätsfaktor Viskosität η . Die Schubspannung lautet in diesem Fall entsprechend Gl. 3.29:

$$\tau(t) = \eta \cdot \dot{\gamma}(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{viskos}) \quad (3.29)$$

Der Term $\eta \cdot \omega$ ist gleichzusetzen mit dem Verlustmodul G'' . Bei einem rein viskosen Material (Newton'sches Fluid) ist das Antwortsignal $\tau(t)$ 90° zur Anregungsfunktion $\gamma(t)$ phasenverschoben.

Ein viskoelastisches Material mit sowohl elastischem als auch viskosem Verhalten zeigt im Antwortsignal der Schubspannung entsprechend eine Kombination beider Anteile und ist durch Gl. 3.30 beschrieben:

$$\tau(t) = G' \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + G'' \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{viskoelastisch}) \quad (3.30)$$

Die Phasenverschiebung δ zwischen Scherdeformation und der Schubspannung liegt bei einem viskoelastischen Material abhängig vom Vernetzungsgrad im Bereich zwischen 0 und 90° .

Bild 3.8 zeigt den Zusammenhang zwischen der vorgegebenen Scherung $\gamma(t)$ als Anregungsfunktion und den entsprechenden Antwortsignalen in Form der Schubspannung $\tau(t)$ für die beiden Grenzfälle rein elastisch und ideal viskos sowie für eine Kombination beider Teile bei viskoelastischem Verhalten. Zusätzlich ist die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t)$ dargestellt.

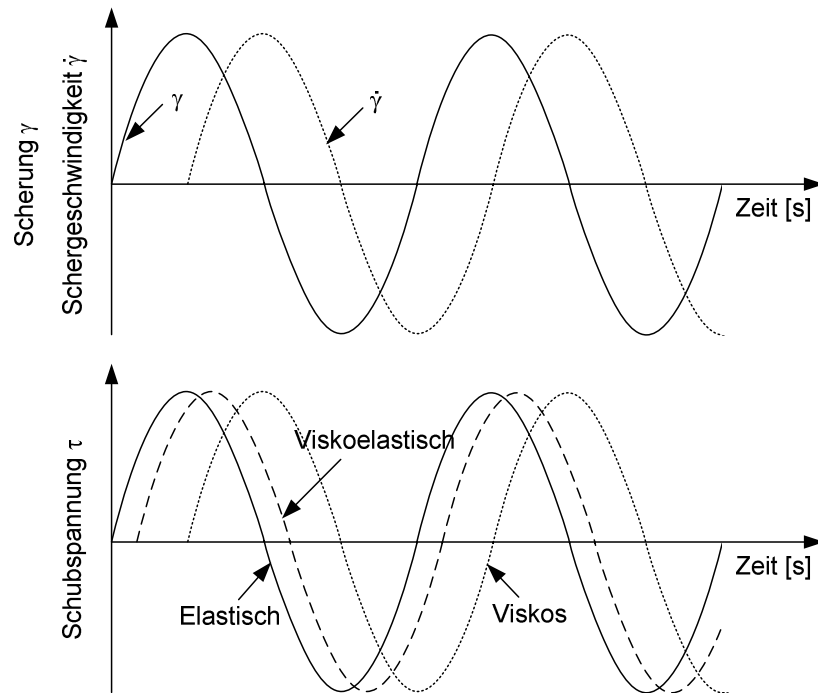


Bild 3.8: Scherung $\gamma(t)$ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}(t)$ bei sinusförmiger Anregung und Schubspannungen $\tau(t)$ für elastisches, viskoses und viskoelastisches Materialverhalten [7]

Die Phasenverschiebung lässt sich in Form des (mechanischen) Verlustfaktors $\tan \delta$ beschreiben, der nach Gl. 3.31 charakterisiert ist durch:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3.31)$$

Mithilfe dieser Definition lässt sich die Schubspannung allgemein durch Gl. 3.32 beschreiben:

$$\tau(t) = |G^*| \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (3.32)$$

Dabei ist $|G^*|$ der komplexe Modul, der sich aus dem realen, in Phase mit der Deformation befindlichen elastischen Anteil G' und dem 90° phasenverschobenen, imaginären Anteil G'' nach Gl. 3.33 zusammensetzt:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (3.33)$$

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (3.34)$$

In der Literatur werden verschiedene Definitionen des Gelpunktes diskutiert (Kap. 3.1.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wird die Beschreibung als Schnittpunkt von G' und G'' herangezogen, die nur für stöchiometrisch ausgeglichene Harzsysteme

Gültigkeit besitzt. Anhand der gezeigten Herleitung wird deutlich, dass dies genau den Übergang eines flüssigen, viskosen Materials in einen elastischen Festkörper beschreiben kann und damit am Gelpunkt der viskose gleich dem elastischen Anteil im Werkstoff ist.

In Analogie zum komplexen Modul G^* kann auch die komplexe Viskosität η^* entsprechend Gl. 3.35

$$\eta^* = \eta' + i \cdot \eta'' \quad (3.35)$$

mit dem Realteil $\eta' = G'/\omega$ und dem Imaginärteil der Viskosität $\eta'' = G''/\omega$ gebildet werden. Der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ für eine Kreisfrequenz ω entspricht nach der empirischen Cox-Merz-Beziehung der stationären Scherviskosität bei einer bestimmten Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma} = \omega$. Die Analyse des viskoelastischen Verhaltens von Polymeren wird meist unter der Annahme durchgeführt, dass der linear viskoelastische Bereich, in dem die Viskosität unabhängig von der Scherung ist und in dem somit zwischen Schubspannung und Scherung ein linearer Zusammenhang gilt, nicht verlassen wird. Die Wahl einer kleinen Amplitude im scherrheologischen Experiment garantiert dabei eine Messung im linear-viskoelastischen Bereich [14, 143, 144].

Für die Viskositätsexperimente können verschiedene Messsysteme eingesetzt werden. Verbreitet sind Platte-Platte-, Kegel-Platte- sowie Zylinder-Viskosimeter. Für Untersuchungen von Harzen bis zur vollständigen Aushärtung hat sich das Platte-Platte-Rheometer aufgrund wechselbarer Einweggeometrien durchgesetzt.

3.4.2 Stoffcharakterisierung nach der Reaktion

Neben den Charakterisierungsmethoden des flüssigen und gummiartigen Werkstoffes existiert eine Reihe verschiedener Prüfungen im festen Materialzustand. Diese verlangen zur möglichen Handhabung eine ausreichende Steifigkeit der Probe, die ab einem gewissen Mindestumsatz einsetzt. Im Folgenden werden die Charakterisierungsmethoden für Duroplaste als Festkörper vorgestellt. Neben mechanischen Eigenschaften im statischen und dynamischen Fall soll ein Verfahren zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens diskutiert werden.

3.4.2.1 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse

Zur physikalischen Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens fester Polymere wird häufig die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA), kurz die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) herangezogen. Dabei wird ein

streifenförmiger Probekörper bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung einer sinusförmigen Belastung (Zug, Torsion, Scherung, Biegung) unterworfen und über den Materialwiderstand die resultierende Deformation zusammen mit der zeitlichen Phasenverschiebung als Funktion der Temperatur gemessen. Analog zu den in der Rheologie vorgestellten Größen wird auch in der Torsions-DMTA durch den komplexen Schubmodul G^* der elastische und viskose Anteil der Verformung bestimmt. Entsprechend Gl. 3.33 ist der elastische Anteil der Deformation in Form des Speicherschubmoduls G' ausgedrückt, während der Verlustschubmodul G'' ein Maß für die pro Schwingung dissipierte Energie darstellt. Die Phasenverschiebung ist auch hier durch den Winkel δ gegeben, bzw. der Verlustfaktor ist über den Speicher- und Verlustanteil definiert als $\tan \delta = G''/G'$. Die Messungen erfolgen gewöhnlicherweise bei niedrigen Frequenzen zwischen 10^{-1} und 10^2 Hz. Die Analysemethoden zeigt nicht nur die viskoelastischen Eigenschaften des Werkstoffes, sondern gibt auch Informationen über das Erweichungsverhalten und damit die thermische Materialstabilität sowie Vernetzungsvorgänge im Material. Der charakteristische Verlauf des G' , G'' und $\tan \delta$ eines vernetzten EP-Harzes ist in Bild 3.9 dargestellt [3, 14].

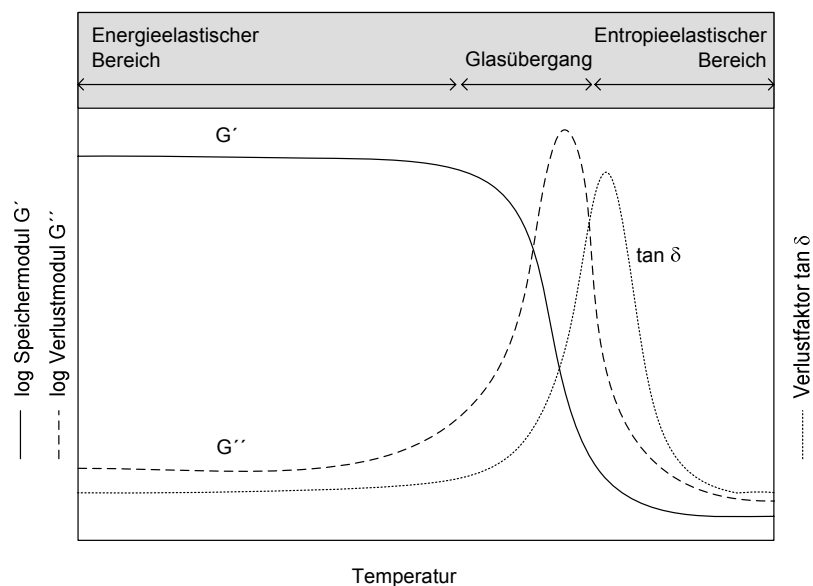


Bild 3.9: Speicherschubmodul G' , Verlustschubmodul G'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ eines vernetzten EP-Harzes vs Temperatur

Bei niedrigen Temperaturen überwiegt der elastische Teil der Verformung. G' liegt auf hohem Niveau, während G'' sehr kleine Werte annimmt. Hier befindet sich das Material im energieelastischen Zustand, d.h. Verformungen geschehen unter Änderung der inneren Energie, z.B. durch Abstandsänderungen oder Verzerrungen der Moleküle. Der Ordnungszustand (Entropie) im System bleibt jedoch erhalten. Mit

steigender Temperatur zeigt sich im Speichermodul zunächst ein leicht abfallendes Steifigkeitsplateau. Im Bereich der Materialerweichung folgt bei weiterer Erwärmung eine stufenförmige Reduktion von G' um mehrere Größenordnungen, bevor der Speichermodul in ein Plateau mündet, das erst im Bereich der Zersetzungstemperatur verlassen wird. Bei der Erweichung geht ein vernetztes EP-Harz vom glasartig harten in den gummiartigen Zustand über und ändert dabei sein Verhalten von energieelastisch zu entropieelastisch. Dies bedeutet, dass die Kettensegmente im Gegensatz zum energieelastischen Bereich Umlagerungen und Rotationsbewegungen ausführen können, ohne die innere Energie der Moleküle zu ändern, wohl aber den Grad der Ordnung, d.h. die Entropie. Der Glasübergangsbereich grenzt diese Zustände voneinander ab. Im Zuge der Erweichung kann G' nach Literaturangaben auf 1/1000 bis 1/10000 des ursprünglichen Wertes absinken [3, 107]. Oberhalb der Erweichungstemperatur verlaufen Relaxationsprozesse so schnell, dass bei der gegebenen Anregungsfrequenz der Speichermodul an Bedeutung für die Elastizität verliert. Durchläuft die Temperatur den Bereich, bei dem die Anregungsfrequenz der Eigenfrequenz des Materials entspricht, so kommt es zur Resonanz, bei der die Molekülbewegungen der schwingenden Belastung gerade folgen können. Dabei wird pro Schwingungsbelastung das mögliche Maximum an innerer Reibung und nichtelastischer Verformung umgesetzt. Der Verlustmodul erreicht ein Maximum, welches bedingt durch das Verhältnis aus G' und G'' wenig später auch vom Verlustfaktor $\tan \delta$ durchlaufen wird.

Die Maxima des G'' und des $\tan \delta$ können ebenso wie der Wendepunkt im G' -Verlauf als Kriterium für den T_g herangezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der T_g als Erweichungstemperatur aus dem Maximum im $\tan \delta$ ermittelt. Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass diese Definition des T_g im Vergleich zu der c_p - Halbstufenhöhenbestimmung aus DSC-Experimenten zu etwa 20 °C höheren Werten führt. Diese Auffälligkeit ist auf die verschiedenen Techniken zurückzuführen und in der Literatur belegt [3, 7, 144].

3.4.2.2 Thermisch-Mechanische Analyse

Bei Feststoffen können Dimensionsänderungen mit der Methode der Thermisch-Mechanischen Analyse (TMA) bestimmt werden. Eine feste Probe wird dabei zwischen zwei planparallelen Platten unter äußerst kleiner Vorbelastung (quasi kraftfrei) einer konstanten Temperaturerhöhung unterworfen. Unter dem Einfluss der Temperatur kann aus der Lageänderung der oberen Platte die Längenänderung der Probe und dadurch der thermische Ausdehnungskoeffizient (Coefficient of Thermal Expansion CTE) des Materials ermittelt werden. Andere Aufbauten schließen die Probe in ein Übertragungsmedium ein und bestimmen ähnlich der Volumen-

dilatometrie die räumlichen Dimensionsänderungen. Der lineare thermische Längenausdehnungskoeffizient α_T ist definiert als:

$$\alpha_T = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3.36)$$

mit einer Bezugslänge l_0 bei konstantem Druck p . Für den thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten α_V bei einem Ausgangsvolumen V gilt:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.37)$$

Für isotrope und kubische Materialien ist $\alpha_V = 3 \cdot \alpha_T$.

Bei Polymeren ändert sich das Ausdehnungsverhalten im Glasübergangsbereich deutlich. Duroplastische Materialien weisen oberhalb des T_g einen etwa um den Faktor drei größeren Längenausdehnungskoeffizient α_T im Vergleich zu Temperaturen unterhalb des T_g auf [133, 144].

3.4.2.3 Statische mechanische Methoden

Zur Bestimmung der quasi-statischen mechanischen Eigenschaften wird ein Probekörper meist bis zum Bruch belastet und dabei die Kraft über dem Weg aufgezeichnet. Diese Größen werden anschließend in Spannung σ und Dehnung ε umgerechnet. Ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm als Resultat eines Zugversuches ist in Bild 3.10 dargestellt.

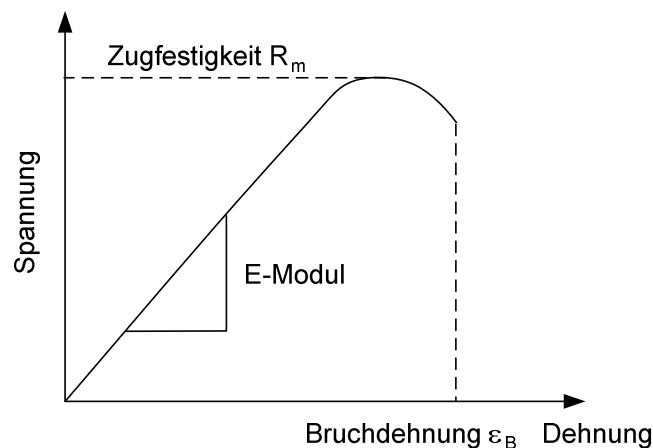


Bild 3.10: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines Duroplasten

Neben dem E-Modul, der aus der Steigung im linearelastischen Bereich berechnet werden kann ($\sigma = E \cdot \varepsilon$), lassen sich aus diesem Versuch Eigenschaften wie die Zugfestigkeit R_m und die Bruchdehnung ε_B ermitteln. Unverstärkte Duroplaste zeigen meist ein sprödes Erscheinungsbild auf. Abhängig von ihrer Art können Füllstoffe entweder die Sprödigkeit des Ausgangswerkstoffs verstärken oder aber zu einer Erhöhung der Duktilität beitragen. Daneben bestimmen die Prüftemperatur und die Belastungsgeschwindigkeit entscheidend die Tendenz zu einem spröden oder duktilen Werkstoffverhalten. Hohe Temperaturen erhöhen ebenso wie langsame Dehnraten die Duktilität des Polymers und umgekehrt [144].

Während die klassische mechanische Untersuchung eines Werkstoffes diesen im unbeschädigten Ausgangszustand betrachtet, befasst sich die Bruchmechanik mit dem Versagen rissbehafteter Bauteile bzw. der Ausbreitung von Rissen unter statischen und dynamischen Belastungen. Für spröde Werkstoffe (wie EP-Harze bei $T < T_g$) ist die Linear-Elastische Bruchmechanik (LEBM) eine geeignete Möglichkeit, das Rissverhalten eines Werkstoffes zu prüfen. In einer speziellen Probengeometrie, der Compact Tension (CT)-Probe, wird ein scharfer Anriss erzeugt und im Zugmodus die Kraft F_{max} für den weiteren Rissfortschritt bestimmt. Die Risswachstumsgeschwindigkeit hängt vom Spannungsintensitätsfaktor K_I ab, der die Spannungsverteilung an der Risspitze beschreibt. Wird die kritische Riss- bzw. Bruchzähigkeit K_{Ic} des Werkstoffes überschritten, so kommt es zum Rissfortschritt bis hin zum schlagartigen Bruch des Materials. Die Bruchzähigkeit stellt ein Maß für den Widerstand des Körpers gegen das Fortschreiten eines vorhandenen Risses dar und wird (ohne auf deren Herleitung näher einzugehen) nach folgender Gleichung berechnet:

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (3.38)$$

F_{max} beschreibt die Maximalkraft, die zum Rissfortschritt führt. Die Größen B und W stellen die Probekörperdicke bzw. -länge dar und $f(a/W)$ steht für eine Funktion, die von der Probekörpergeometrie abhängt. Darin beschreibt a die Anfangsrisslänge [144-146].

3.4.3 Messmethoden für Kräfte und Dehnungen im Material

Zur Detektion der während der Reaktionsharzvernetzung im Material auftretenden Kräfte und Dehnungen werden zwei Methoden, die Normalkraftmessung und die faseroptische Dehnungsermittlung durch FBG-Sensoren, vorgestellt.

3.4.3.1 Normalkraftmessung

Eine Methode zur Bestimmung der auftretenden Kräfte im vernetzenden Material stellt die Messung der Normalkraft dar. Im bereits für scherrheologische Experimente verwendeten Platte-Platte-Rheometer wird die EP-Harzmasse unter statischen Bedingungen untersucht, d.h. es wird weder eine oszillierende Bewegung der Platten vorgegeben, noch eine Verschiebung der Platten in z-Richtung zugelassen (konstanter Spaltabstand). Der Reaktionsfortschritt führt aufgrund unterbundener Volumenkontraktion durch gleichbleibenden Spaltabstand zum Aufbau innerer Kräfte. Im Vergleich zum Plattendurchmesser ist der Spaltabstand klein. Unter der Annahme, dass Einschnürungseffekte am Plattenrand vernachlässigt werden können, erfährt das Material dadurch besonders im Zentrum der Probe einen nahezu dreiachsigen Spannungszustand. Während diese Messeinrichtung in der Literatur für die Vernetzungscharakterisierung von Polymeren nicht beschrieben ist, wird eine ähnliche Vorgehensweise in der DMA zur Bestimmung der Normalkraft während der Umsetzung von Harzen angeführt [125].

3.4.3.2 Faseroptische Dehnungsmessung

Neben der auftretenden Kraft im vernetzenden Material kann der Spannungszustand im Werkstoff auch über die reaktionsinduzierte Dehnung abgeschätzt werden. Hierfür bietet ein faseroptisches Messverfahren eine elegante Möglichkeit, die während der Vernetzung auftretenden Dehnungen direkt im Polymer zu beschreiben. In eine Glasfaser eingebettete FBG-Sensoren detektieren auf Basis der Bragg-Bedingung die auf die Glasfaser ausgeübten Zug- und Druckkräfte.

Der bisherige Einsatz von FBG-Sensoren ist weitgehend beschränkt auf die Vorhersage von Delaminationen, Rissen und Kriecheffekten in Verbundwerkstoffen. Dabei dient die faseroptische Technik als „health monitoring“ zur frühzeitigen Erkennung von Fehlstellen in Bauteilen wie Brücken, Tragflächen oder Gewebelaminaten [120, 147-153]. Obwohl die Messtechnik eine ausgezeichnete Möglichkeit bietet, Vernetzungsvorgänge direkt im aushärtenden Material zu detektieren, wird die faseroptische Messsensorik bisher wenig zur Charakterisierung von reinen Polymerwerkstoffen eingesetzt [154-156]. In der Literatur beschriebene faseroptische Dehnungsuntersuchungen zur chemo-physikalischen Umsetzung von EP-Harzen beinhalten neben der Beeinflussung der Fasereigenschaften durch die Vernetzung [108, 157] die Detektion des Gelpunktes [158]. In nicht-isothermen Härtungsversuchen wurde das Materialverhalten während der thermischen Umsetzung und anschließenden Kühlung untersucht. Nach dem darauffolgenden Ausbau aus einer haftenden Form wurde die Spannungsrelaxation des Materials mithilfe der FBG-Sensoren beobachtet [159]. In weiteren Untersuchungen wurden

bleibende Dehnungen in EP-Harzen detektiert und in ein Finite-Elemente-Modell (FEM) implementiert, das die zurückbleibenden Spannungen entsprechend darstellt [160]. Die Beschreibung der chemischen Schwindung und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind weitere Anwendungsfelder der FBG-Messtechnik [161]. Die beschriebenen Veröffentlichungen zeigen eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten der faseroptischen Messmethodik auf, jedoch ist eine weite Verbreitung dieser Technologie nicht festzustellen. Dies ist möglicherweise auf die hohe Bruchempfindlichkeit und das aufwändige Herstellungsverfahren der optischen Glasfasern zurückzuführen, die diese Messtechnik zu einem teuren Verfahren machen. Für verschiedene Applikationen befindet sich die Messtechnologie noch im Entwicklungsstadium.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ansätze der faseroptischen Messtechnik als Basis genutzt, um ein in-situ Verfahren für vernetzende Polymerwerkstoffe zu entwickeln und aufgrund von Dehnungsmessungen Rückschlüsse auf Spannungszustände im Material ziehen zu können. Das folgende Kapitel zeigt die Grundlagen und die Implementierung der neuartigen Messtechnik in den Bereich der Duroplastforschung.

4 Entwicklung eines faseroptischen Dehnungsmessverfahrens

Im Rahmen dieser Arbeit soll das FBG-Verfahren als in-situ-Messmethode zur Bestimmung reaktionsinduzierter Dehnungen bei der Vernetzung von Harzen entwickelt werden. Neben den Grundlagen zur Messtechnik wird im Folgenden ein Messaufbau vorgestellt, der die Dehnungssignale im Verlauf der verschiedenen Härteprozesse widerspiegelt. Zur Bewertung des optischen Messverfahrens mithilfe der FBG-Sensoren werden Korrelationen zu bereits validierten Messtechniken hergestellt.

4.1 Grundlagen zur Messmethode

Mithilfe der Fibre Bragg Grating-Technik ist es möglich, Dehnungs- und Temperaturänderungen in einer Matrix zu detektieren. Als Sensor dient eine Glasfaser, in deren Kern auf einer kurzen Distanz der Brechungsindex des Glases durch Laserbelichtung so modifiziert wird, dass ein Gitter mit einem bestimmten Gitterabstand und einem effektiven Brechungsindex entsteht. Dabei nutzt man den photosensitiven Effekt, bei dem sich der Brechungsindex des Glases durch Bestrahlung mit Photonen geeigneter Wellenlänge und Energiedichte dauerhaft verändert. Die Art der Laserbehandlung kann dabei intrinsisch, d.h. durch Erzeugung einer stehenden Welle im Inneren der Glasfaser oder extrinsisch durch äußere Bestrahlung erfolgen. Letztgenannte Methode beruht auf der Laserbelichtung von Spiegeln oder Phasenmasken, über die ein Interferenzstreifenmuster auf die Glasfaser projiziert wird. Die Brechzahlmodulation wird über die Intensität des Lichtes gesteuert. Eine weitere extrinsische und sehr aufwändige Herstellungsmethode stellt die separate Einzelbelichtung jedes Gitterstreifens mittels eines fokussierten UV-Lasers dar [162-165]. Der Aufbau eines FBG-Sensors ist in Bild 4.1 schematisch dargestellt.

Bei der Messung wird ein Laserstrahl mit einem Licht eines begrenzten Wellenlängenspektrums durch die Glasfaser geleitet. Eine spezifische Wellenlänge, die sog. Bragg-Wellenlänge λ_B , wird an den einzelnen Gittern reflektiert. Das restliche Wellenlängenspektrum wird transmittiert. Die reflektierte Wellenlänge genügt der Bragg-Gleichung, die in Gl. 4.1 beschrieben ist:

$$\lambda_B = 2 \cdot n_{eff} \cdot \Lambda \quad (4.1)$$

mit dem effektiven Brechungsindex der Glasfaser n_{eff} und dem Abstand der Bragg-Gitter Λ .

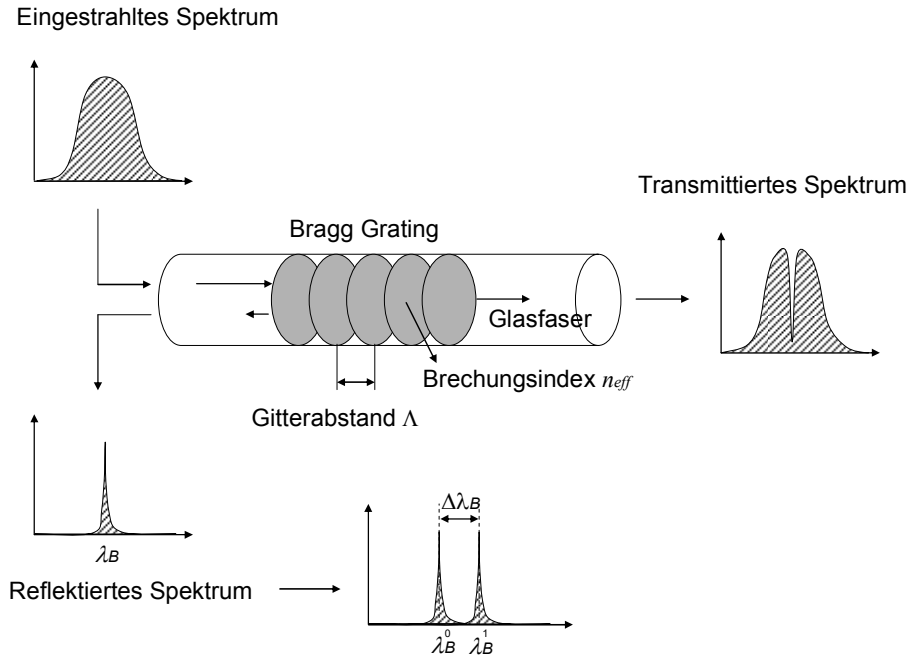


Bild 4.1: Aufbau eines FBG-Sensors mit eingestrahktem, reflektiertem und transmittiertem Spektrum

Das Prinzip des FBG-Sensors basiert auf der Messung von Änderungen der reflektierten Wellenlänge, die von den Bragg-Gittern ausgeht. Verändert sich der Abstand dieser Gitter aufgrund mechanischer oder thermischer Deformation der Glasfaser, so erfährt λ_B eine Verschiebung, die mittels der optischen Spektralanalyse erfasst wird. Sowohl n_{eff} als auch Λ werden von mechanischen Dehnungen und Temperaturänderungen beeinflusst und führen zu einer Verschiebung der Bragg-Wellenlänge $\Delta\lambda_B$. Diese kann beschrieben werden durch:

$$\Delta\lambda_B = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \cdot \Delta l + 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \cdot \Delta T \quad (4.2)$$

Der erste Term beschreibt den Einfluss der Dehnung auf die Wellenlängenverschiebung, während der zweite Term den thermisch induzierten Beitrag abbildet. Der Dehnungsanteil beinhaltet neben der mechanischen Gitterabstandsveränderung die dehnungsoptisch induzierte Modifikation des Brechungsindex. Der reine Dehnungseffekt auf die Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda_{B,D}$ kann auch ausgedrückt werden durch:

$$\Delta\lambda_{B,D} = \lambda_B (1 - p_e) \cdot \varepsilon \quad (4.3)$$

mit der dehnungsoptischen Konstanten p_e , die wiederum durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$p_e = \frac{n_{eff}}{2} [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \quad (4.4)$$

p_{11} und p_{12} sind Komponenten des dehnungsoptischen Tensors, ν stellt die Poissonzahl dar. Typische Werte für optische Fasern aus germaniumdotiertem Silikatglas sind $p_{11} = 0,113$; $p_{12} = 0,252$; $\nu = 0,16$ und $n_{eff} = 1,482$.

Den reinen Temperatureffekt auf die Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda_{B,T}$ beschreibt Gl. 4.5:

$$\Delta\lambda_{B,T} = \lambda_B (\alpha_\Lambda + \alpha_n) \cdot \Delta T = \lambda_B \left(\frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} + \frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \right) \cdot \Delta T \quad (4.5)$$

Die Formel beinhaltet den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Faser α_Λ , der für Glas etwa den Wert 0,55 ppm/K annimmt, sowie den thermooptischen Koeffizienten α_n , der für Silikatglas mit Germaniumdotierung ca. 8,6 ppm/K ist.

Jede Art der Wellenlängenverschiebung ist zurückzuführen auf eine Summe aus mechanisch und thermisch induzierter Dehnungsänderung der Glasfaser. Da im resultierenden Dehnungssignal beide Anteile nicht voneinander zu unterscheiden sind, ist es wichtig, während der Messung die Temperatur in direkter Umgebung der Glasfaser aufzuzeichnen. So können in der anschließenden Berechnung die Effekte voneinander separiert werden [165].

4.2 Auswahl der Fasern

Neben den in dieser Arbeit verwendeten Glasfasern vom Typ I, existieren für Hochtemperaturanwendungen Typ II- bzw. Typ IIA-Fasern. Die Klassifizierung hängt von den Fasereigenschaften und den Belichtungsbedingungen (Laserintensität und -wellenlänge, kontinuierlicher oder pulsierender Impuls) ab. Typ I-Fasern sind photosensitive Glasfasern, die unter moderaten Belichtungsintensitäten hergestellt werden. Die Besonderheit dieser Art ist, dass das reflektierte und transmittierte Spektrum komplementär sind, d.h. Verluste durch Absorption oder Reflektion sind vernachlässigbar. Das typische Spektrum von Reflektion und Transmission einer Typ I-Faser, welches in Bild 4.2 dargestellt ist, zeigt genau diesen Sachverhalt auf.

Im Vergleich zur Faser vom Typ II zeigen die verwendeten Fasern eine geringere Temperaturstabilität. Während Typ II-Fasern bis 800 °C einsetzbar sind, kann beim Typ I die Bragg-Struktur durch UV-Strahlung bereits ab 200 °C zerstört werden [162, 165].

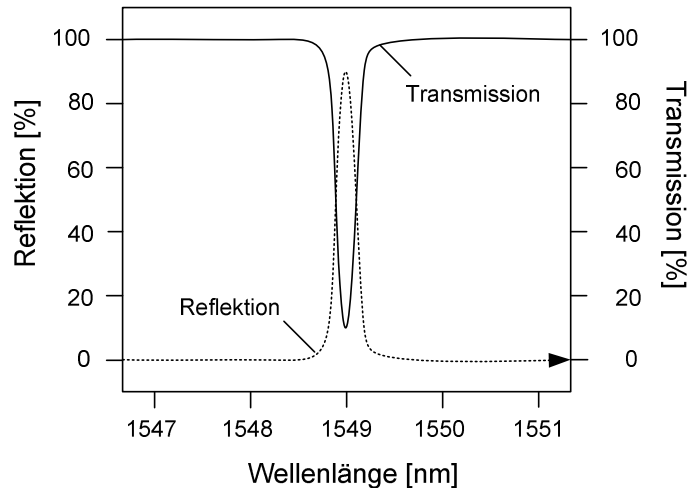


Bild 4.2: Reflektions- und Transmissionspektrum um die zentrale Wellenlänge [165]

Verschiedene in der Literatur beschriebene Beschichtungsmaterialien (z.B. Acrylat, Epoxid, Polypropylen) dienen zur mechanischen Stabilisierung und verringerten Bruchempfindlichkeit der Faser. Eine mechanische Deformation des optischen Sensors wird in Faserrichtung als Zug- bzw. Druckdehnung detektiert. Die Kraftübertragung zwischen Matrix und Faser erfolgt über Scherkräfte. Je nach Beschichtungsmaterial kann die Grenzschicht durch viskoelastisches Verhalten Scherspannungen zwischen 0,6 und 70 MPa aufnehmen und beeinflusst damit maßgeblich die Kopplung zwischen Matrix und Faser [166]. Berechnungen zeigen, dass die größten Scherdehnungen nicht zwischen Fasercoating und Matrix, sondern zwischen Glasfaser und Coating auftreten [162]. Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der Bruchfläche eines gefüllten EP-Harzes mit einer eingebetteten, beschichteten Faser in Bild 4.3 zeigt eine sehr gute Haftung zwischen Matrix und Beschichtung, jedoch eine Ablösung zwischen Faser und deren Beschichtung.

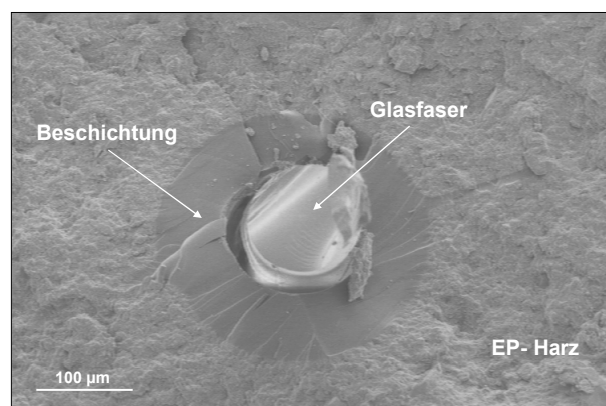


Bild 4.3: REM-Aufnahme einer EP-Harz-Bruchfläche mit eingebetteter FBG-Faser

Um eine ideale Kopplung zwischen Glasfaser und Polymermatrix zu gewährleisten, wurden Fasern verwendet, die gezielt im Gitterbereich unbeschichtet blieben. Diese Auswahl ging zu Lasten einer verringerten Stabilität und erhöhten Bruchempfindlichkeit der Fasern. Während Fasern mit Beschichtung durch den beschriebenen Effekt der geringeren Scherspannungsübertragung (abhängig vom Beschichtungsmaterial) höhere Faserdehnungen tolerieren, liegt die Obergrenze einer unbeschichteten Faser bei etwa 1% Bruchdehnung. Das Messgitter ist auf einer Länge von 5 mm in den Kern der Faser eingeschrieben. Die Länge des unbeschichteten Bereiches der Faser beträgt 40 mm. Das Reflektionssignal ist mit der Messlänge gekoppelt, d.h. eine beliebige Verkürzung des Messgitters ist nicht möglich. Andererseits führt eine ungleichmäßige Dehnung über das Messgitter zu einer Verbreiterung der reflektierten Wellenlänge und damit zu einem unscharfen Dehnungssignal. Einzelheiten hierzu sind in der Literatur beschrieben [162, 165]. Der Durchmesser der unbeschichteten Glasfaser beträgt 125 μm . Im Vergleich zu alternativen Methoden bieten die FBG-Dehnungssensoren eine Reihe von Vorteilen. Zum einen können sie direkt ohne Träger- bzw. Kopplungsmedien in Polymeren eingesetzt werden. Zum anderen sind sie aufgrund der extrem kleinen Dimensionen sowie ihrer chemisch inerten Eigenschaft minimal invasiv, d.h. sie beeinflussen den Vernetzungsvorgang nahezu nicht. Durch diese Vorteile, sowie aufgrund der Möglichkeit zur Dehnungsmessung in sehr engen Geometrien, erschließen sich für die FBG-Sensoren völlig neue Anwendungsfelder.

4.3 Messeinrichtung und Präparation der Faser im vernetzenden Polymer

Für die Messtechnik zur Dehnungsermittlung im Polymer werden folgende Komponenten benötigt. Eine Lichtquelle dient zur Strahlungserzeugung einer zentralen Wellenlänge von ca. 1549 nm. Diese wird entlang der angeschlossenen Glasfaser mit integriertem FBG-Sensor (Typ Corning SMF28) geleitet. An den Gittern im Sensor wird die Bragg-Wellenlänge reflektiert und das komplementäre Spektrum transmittiert (Bild 4.1). Der Rückreflex wird vom optischen Spektralanalysator (AWE-CCD-1550, AOS GmbH, Dresden, Deutschland), der gleichzeitig die Lichtquelle beinhaltet, erfasst. Die Rückreflexwellenlänge wird in der Auswerteeinheit mit einer Genauigkeit von 1 pm analysiert. Mit den Materialkonstanten der Faser kann die Dehnungs- bzw. Temperaturänderung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt werden [162]. Die Untersuchungen wurden an einer Polymerprobe mit einem darin eingebetteten FBG-Sensor durchgeführt. Diese Messeinheit wurde in einem Laborofen aufgebaut und unter dem Einfluss der Temperatur das Dehnungsverhalten bei isothermer und nicht-isothermer Aushärtung untersucht. Der Aufbau der gesamten Messeinrichtung mit allen Komponenten ist in Bild 4.4 gezeigt.

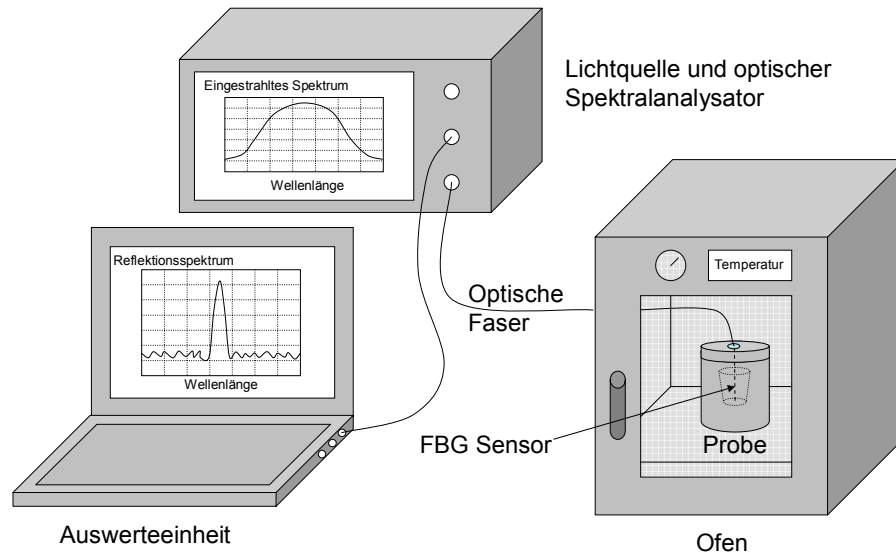


Bild 4.4: Messeinheiten des FBG-Verfahrens

Neben der Auswahl einer passenden Faser (Kap. 4.2), die eine ideale Kopplung zum untersuchten Polymer aufweist, wurde eine geeignete Probengeometrie zur einfachen Einbettung der Faser in das vernetzende Polymer definiert. Diese ist in Bild 4.5 gezeigt.

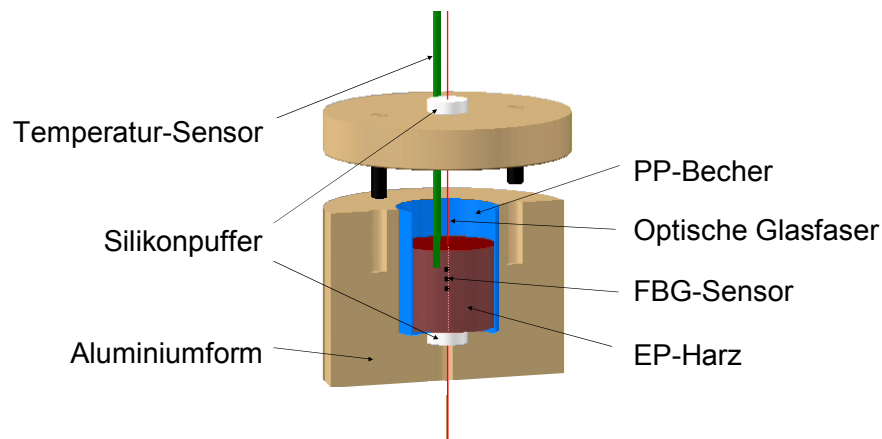


Bild 4.5: Einbettung des FBG-Sensors in die Probengeometrie des Reaktionsharzes

Es wurde eine zylindrische Kavität von etwa 25 ml Probenvolumen gewählt, die aus einem Aluminiumkörper ausgefräst wurde. Die Aluminiumform sollte eine homogene Temperaturführung in der Probe bei isothermen Versuchen wie auch bei verschiedenen Temperaturprofilen gewährleisten. Die Versuche zur Ermittlung der reaktionsinduzierten Dehnungen im Polymer basieren auf freier Schwindung, d.h. es existiert keine Haftung des reaktiven Gemisches zur Aluwand. Eine vollständige Entkopplung zwischen Aluminium und EP-Harz erfolgte, indem die Kavität mit einer

Trennschicht in Form eines Bechers aus Polypropylen (PP) ausgekleidet wurde, an dessen Oberfläche das Harz nicht haftet. Die Glasfaser wurde in der Mitte der zylindrischen Kavität frei beweglich so positioniert, dass sich der Messabschnitt mit dem eingeschriebenen Bragg-Gitter in der Mitte der Zylinderlängsachse befand. Um die thermisch bedingte von der reaktionsinduzierten Dehnung der Glasfaser trennen zu können, wurde in unmittelbarer Nähe des FBG-Sensors ein Thermoelement zur Ermittlung der aktuell in der Probe vorherrschenden Temperatur angebracht. Mit dieser Information kann eine Temperaturkompensation der gemessenen Dehnungswerte durchgeführt werden. Nach der thermischen Vernetzung wurde das vollständig ausgehärtete EP-Harz mit dem darin eingebetteten FBG- und Temperatursensor aus der Aluform genommen und konnte als Verbund für weitere Versuche (z.B. zur Bestimmung des thermischen Ausdehnungsverhaltens des Polymers) verwendet werden. Die einmal in das EP-Harz eingebettete Glasfaser ist jedoch für weitere Versuche zur Messung der reaktionsinduzierten Dehnungsentwicklung nicht mehr verwendbar, da die beiden Komponenten unlösbar miteinander verbunden sind und praktisch nur eine durch Zerstörung der Faser getrennt werden können.

Neben den haftungsfrei stattfindenden Versuchen, bei denen die Kontraktion der Polymerprobe in allen Raumrichtungen möglich war, wurden auch Experimente mit Adhäsion des vernetzenden Werkstoffes an der Behälterwand durchgeführt. Für diese Versuche mit gewünschter Haftung wurde kein PP-Becher eingefügt und die Innenwand des Aluminiums, d.h. die adhäsive Fläche, zusätzlich durch Einfräsen von Rillen und Sandstrahlen vergrößert, um neben der chemischen Haftung auch eine mechanische Verankerung zu schaffen. Haftende Bedingungen bezeichnen somit im Rahmen dieser Arbeit eine adhäsive Bindung des vernetzenden EP-Harzes zur Mantel- und Bodenfläche der zylindrischen Kavität. Die Oberfläche des Harzes ist in allen untersuchten Fällen frei kontrahierbar.

Bei der haftungsfreien Vernetzung werden alle drei in Gl. 3.17 beschriebenen Dehnungskomponenten (mechanische Dehnung, chemischer Schwund und thermische Dehnung) zugelassen. Dadurch entsteht ein System, das lediglich zwischenmolekulare Spannungen während der Vernetzung aufbaut, jedoch makroskopisch aufgrund der äußeren Randbedingungen ein spannungsfreies System darstellt. Die Vernetzung im Alubehälter mit Wandhaftung hingegen schließt die mechanische Dehnung in allen Raumrichtungen bis auf die Oberfläche aus (d.h. $\varepsilon = 0$) und führt dadurch zu einem System, welches unter inneren Spannungen steht.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden bereits von den thermisch bedingten Einflüssen der Glasfaser bereinigt und zeigen ausschließlich die reaktionsinduzierte Dehnung durch chemischen Schwund sowie das thermische Ausdehnungsverhalten des Polymers an. Negativ detektierte Dehnungen bedeuten eine Druckbelastung der Faser. Dehnungen in positiver Richtung indizieren eine auf die Glasfaser wirkende Zugkraft. Da das Probenvolumen von 25 ml bei ungefüllten Harzen unter Temperatureinfluss infolge der exothermen Vernetzungsreaktion zu einer signifikanten Eigenerwärmung führt (Kap. 6.1.3) und dadurch die Umsatz- und Dehnungsentwicklung teilweise unkontrolliert und lokal unterschiedlich abläuft, wurde das FBG-Verfahren als Messmethodik zur Charakterisierung des Härtingsverlaufs von Duroplasten am Beispiel des gefüllten EP-Harzes entwickelt. Alle im Rahmen dieser Arbeit gezeigten FBG-Ergebnisse beziehen sich somit auf das gefüllte System, welches eine gleichmäßigere Temperaturführung erlaubt.

4.4 Korrelation zu anderen Messverfahren

Zur Interpretation der FBG-Dehnungsmessungen wurden die Ergebnisse mit bereits validierten Messtechniken verglichen, um materialcharakteristische Besonderheiten zu identifizieren. Die im Folgenden dargestellten Untersuchungen erfolgten unter haftungsfreien Bedingungen am gefüllten EP-Harz.

4.4.1 Vergleich mit Differenzkalorimetrie und Rheologie

Zunächst soll eine isotherme FBG-Messung mit den Ergebnissen der Gelier- und Verglasungszeiten aus Rheologie- und DSC-Versuchen verglichen werden. In Bild 4.6 ist das Dehnungssignal einer bei 75 °C isotherm durchgeführten Messung über der Zeit aufgetragen. Daneben ist die Entwicklung des Umsatzes und des T_g aus DSC-Experimenten gezeigt.

Zu Beginn der Messung ist keine Dehnung detektierbar. Nach ca. 160 min tritt erstmals ein negatives, d.h. Druckdehnungssignal auf, welches nahezu linear mit der Zeit ansteigt. Ein weiterer charakteristischer Punkt trennt diesen linearen Bereich vom anschließenden Abflachen der Kurve, bis diese schließlich in ein leicht ansteigendes Plateau übergeht. Zum Verständnis der gemessenen Dehnungsentwicklung dienen sowohl der Umsatz-, als auch der T_g -Verlauf. Die DSC-Ergebnisse stammen aus Proben gleicher Geometrie wie die Versuchskörper der FBG-Messung. Sie zeigen für beide Parameter α und T_g einen linearen Anstieg, der schließlich übergeht in ein Plateau und bei einem Umsatz von 0,8 und einem T_g von 96 °C endet.

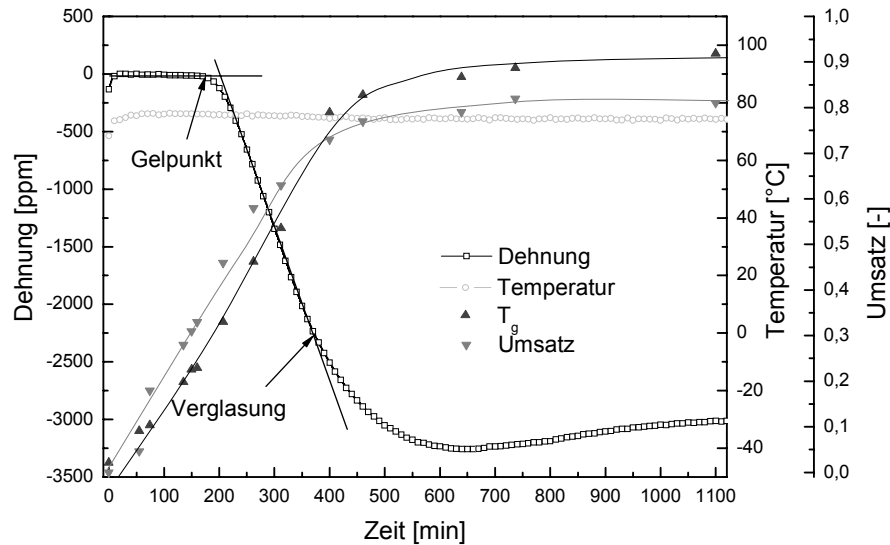


Bild 4.6: FBG-Dehnungssignal, T_g - und Umsatzentwicklung des gefüllten EP-Harzes für isotherme Messung bei 75 °C vs Zeit

Im Anfangsstadium der Reaktion zeigt das FBG-Signal keine Dehnung, da das EP-Harz im flüssigen Zustand vorliegt und keine Kräfte auf die Faser übertragen werden können. Nach 160 min ist die Vernetzung soweit vorangeschritten, dass durch den erstmals formstabilen Duroplasten Schubspannungen in die Faser induziert werden können. Ein Vergleich dieses Zeitpunktes mit den in Kap. 6.2.2 dargelegten Gelzeitberechnungen nach Gl. 6.8 aus Rheologieexperimenten bei gleicher Temperatur (161,7 min) ergibt sehr gute Übereinstimmungen. Da der Gelpunkt als Übergang vom flüssigen in den gummiartigen Zustand das Ende des flüssigen Schwundes charakterisiert, bestätigt die FBG-Messung das physikalische Ereignis des Gelpunktes als Zeitpunkt der ersten Kraftübertragung. Bei weiterem Reaktionsfortschritt steigen der T_g und der Umsatz linear an, bis der T_g nach 380 min die isotherme Härtetemperatur schneidet und damit den Beginn der Verglasung des Materials charakterisiert. Dieser Übergang vom chemisch- in den diffusionskontrollierten Bereich äußert sich bei der FBG-Messung in einem Abweichen der Kurve von der Linearen nach genau dieser Verglasungszeit und einem anschließenden Übergehen in ein leicht ansteigendes Plateau, das möglicherweise aufgrund von Relaxationseffekten zwischen Faser und umgebender Matrix diese Form zeigt. Mit einer einzigen FBG-Messung können somit die Phänomene Gelierung und Verglasung, die auf der Änderung von physikalischen bzw. chemischen Eigenschaften beruhen, präzise detektiert werden. Weitere isotherme Untersuchungen hierzu werden im Ergebnisteil (Kap. 6.4.1) vorgestellt.

4.4.2 Vergleich mit Volumendilatometrie

Ein Vergleich der FBG-Ergebnisse zu dilatometrischen Schwundmessungen bestätigt die genannten Aussagen. Eine genaue Beschreibung der Dilatometermessungen ist in Kap. 6.3 ausgeführt. Beide Messtechniken gewährleisten einen haftungsfreien Zustand. Deshalb beschreiben die dargestellten Ergebnisse die reine Polymerdehnung bzw. -schrumpfung ohne äußere Einflüsse wie Wandhaftung. Bild 4.7 zeigt das spezifische Volumen des gefüllten EP-Harzes in Abhängigkeit der Zeit bei konstanter Temperatur von 75 °C. Zusätzlich beinhaltet Bild 4.7 die ermittelte Dehnungsmessung aus dem FBG-Versuch bei gleicher Temperatur.

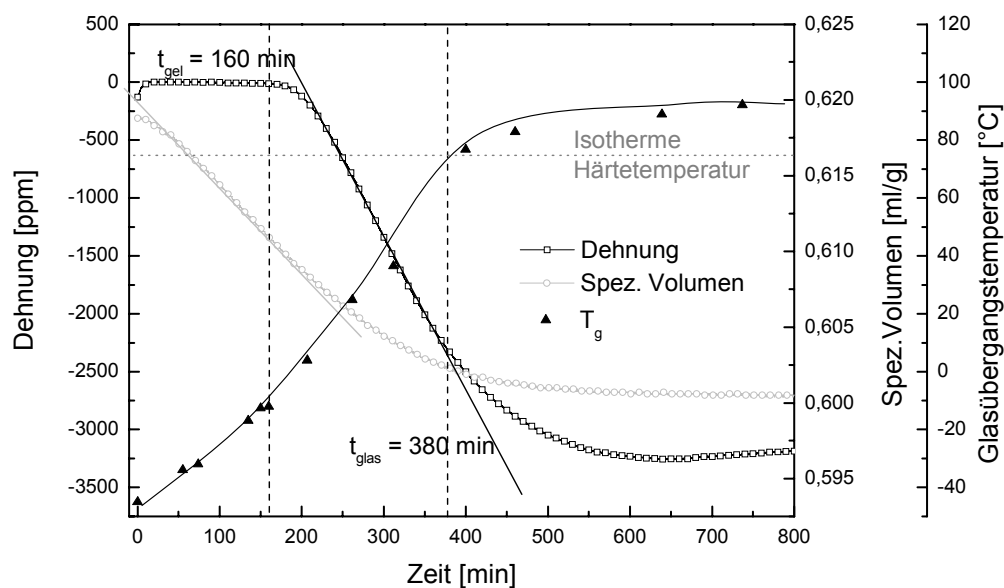


Bild 4.7: FBG-Dehnungssignal, spezifisches Volumen und T_g -Entwicklung des gefüllten EP-Harzes für isotherme Messung bei 75 °C vs Zeit

Nach einer anfangs linearen Volumenreduktion durch die chemische Vernetzung nimmt die Reaktionsschwindigkeit nach 160 min ab und verändert sich nach etwa 400 min kaum noch. Die Gelierung zeigt sich in beiden Verfahren als das Ende des linearen, flüssigen Schwundes. Der Vitrifikationsvorgang ist dadurch gekennzeichnet, dass sich das spezifische Volumen der Probe nicht mehr ändert. Dieser Zeitpunkt kann aus der FBG-Messung als Ende der linearen Dehnungsentwicklung zwischen Gelierung und Verglasung ermittelt werden. Neben der Gelzeit kann somit auch die Verglasung mit den Methoden der Dilatometrie und FBG-Sensorik zeitlich in sehr guter Übereinstimmung detektiert werden.

4.4.3 Vergleich mit Thermisch-Mechanischer Analyse

Nicht nur Dehnungen während der Vernetzungsreaktion, sondern auch das thermische Ausdehnungsverhalten eines vernetzten Duroplasten können mit Hilfe des FBG-Verfahrens ermittelt werden. In Bild 4.8 ist das Dehnungssignal eines ausgehärteten gefüllten EP-Harzes, in das die FBG-Faser eingebettet ist (a), einer klassischen TMA-Messung (b) gegenübergestellt. In beiden Versuchen betrug die Heizrate 1 K/min. Einzelheiten zu den TMA-Messungen sind in Kap. 6.6 beschrieben. Bild 4.8 b) zeigt den Absolutwert der thermischen Längenänderung in Abhängigkeit der Temperatur. Unter Berücksichtigung der Ausgangslänge l_0 des Probekörpers kann der thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt werden.

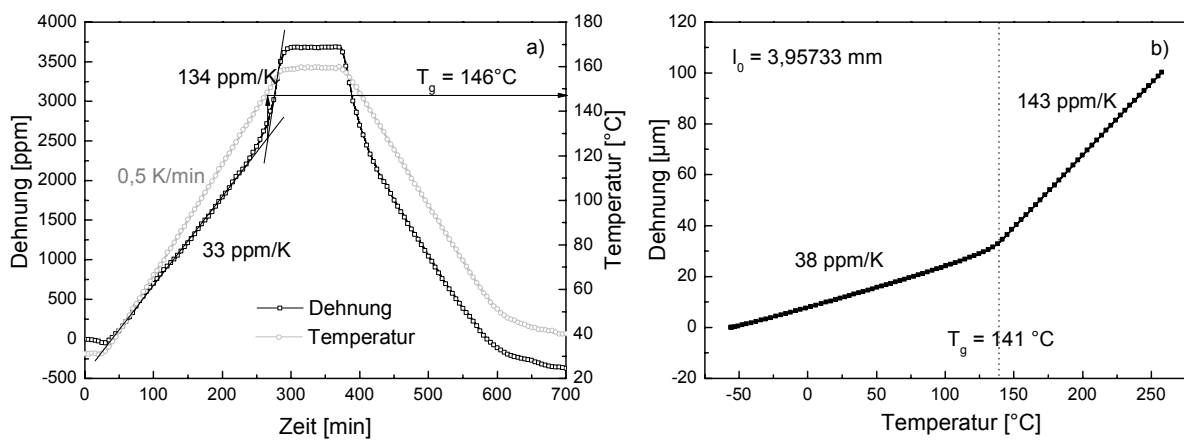


Bild 4.8: Dehnung des vollständig vernetzten gefüllten EP-Harzes bei konstanter Temperaturerhöhung a) Dehnung vs Zeit (FBG) b) Dehnung vs Temperatur (TMA)

Das vollständig ausgehärtete Material zeigt in den TMA-Versuchen einen Ausdehnungskoeffizient von 38 ppm/K für $T < T_g$ und 143 ppm/K für $T > T_g$. Der Glasübergangsbereich liegt bei dieser Messtechnik etwa zwischen 136 und 145 °C. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den FBG-Dehnungsmessungen, so stimmen die dort ermittelten Ausdehnungskoeffizienten von 33 ppm/K (für $T < T_g$) und 134 ppm/K (für $T > T_g$) und der Glasübergangsbereich zwischen 140 und 150 °C im Rahmen der Mess- und Auswertegenauigkeit gut mit den klassischen TMA-Versuchen überein. Die FBG-Sensorik dient folglich neben der Charakterisierung der Vernetzung auch zur Ermittlung des temperaturabhängigen Ausdehnungsverhaltens vernetzter Werkstoffe.

4.5 Bewertung des Messverfahrens

Das FBG-Verfahren bietet den Vorteil, verschiedene Phänomene, die auf völlig unterschiedlichen Eigenschaftsänderungen im Polymer beruhen, nachweisen zu

können. Für die Charakterisierung von reagierenden bzw. bereits vernetzten Duroplasten wird üblicherweise eine Vielzahl von verschiedenen Messtechnologien eingesetzt, die mit Hilfe eines FBG-Sensors mit einer einzigen Messung ausgeführt werden kann. Dies schließt bereits die Unsicherheit unterschiedlicher Materialchargen in mehreren Einzelversuchen aus. Beim FBG-Verfahren beschreibt der Zeitpunkt des ersten Dehnungssignals den Gelpunkt, der das Ende des linearen, flüssigen Schwundes charakterisiert. Dabei können erstmals Schubspannungen vom vernetzenden Polymer auf die Glasfaser übertragen werden, die zu einer Deformation der Faser führen. Klassischerweise wird der Gelpunkt durch rheologische Experimente oder durch Veränderungen in den dielektrischen Eigenschaften nachgewiesen [24, 26, 30-32, 36, 37, 39, 43]. Neben der Detektion des Gelpunktes kann die FBG-Technik auch zur Bestimmung der Vitrifikation des vernetzenden Harzes eingesetzt werden. Das Ende der linearen Dehnung beschreibt dabei den Übergang vom chemisch- in den diffusionskontrollierten Bereich. Der Vorgang der Verglasung wird in der Literatur gängigerweise durch DSC-, DMA- oder rheologische Versuche beschrieben [23, 24, 26, 29, 31, 54]. Im bereits vernetzten Duroplasten eingebettet, beschreibt der FBG-Sensor bei Temperaturänderung das thermische Ausdehnungsverhalten sowie die Glasübergangstemperatur des Polymers und ersetzt dadurch das weit verbreitete Verfahren der Thermisch-Mechanischen Analyse (TMA). Die auftretende chemisch oder thermisch induzierte Dehnung eines duroplastischen Materials wird beim Einsatz von FBG-Fasern direkt im untersuchten Polymer ermittelt, wodurch ergebnisverändernde Einflussfaktoren wie beispielsweise Trägerschichten, Behälter, o.ä. eliminiert werden. Klassische Dehnungsmessstreifen (DMS) zur Ermittlung auftretender Dehnungsänderungen verlangen stets ein Trägermedium und können dadurch die Untersuchungen beeinflussen. Somit bietet das FBG-Messverfahren eine ideale Möglichkeit, bei der Vernetzung und Charakterisierung eines Duroplasten gleichzeitig den Gelpunkt, den Zeitpunkt und die Temperatur bei der Verglasung, das Ausdehnungsverhalten, sowie die reaktionsinduzierte, temperaturabhängige Dehnungsentwicklung direkt im Polymer ohne jegliche Fremdeinflüsse beschreiben zu können. Weitere Vorteile zeigt die Glasfaser durch ihre extrem kleine Geometrie sowie ihre chemisch inerten und hochtemperaturstabilen Eigenschaften. Somit erweist sich die Messmethodik sowohl unabhängig von der Probekörpergeometrie als auch vom Temperaturprofil. Neben der hohen Bruchempfindlichkeit der Faser liegt ein Nachteil des FBG-Verfahrens darin, dass die Faser nur einmalig verwendbar ist. Ist die Einbettung in das EP-Harz erfolgt, so ist eine Trennung des Verbundes aufgrund der guten und gewünschten Ankopplung der Matrix an die Faser nicht mehr möglich. Diese Nachteile sind jedoch aufgrund der positiven Leistungsmerkmale der FBG-Technik durchaus akzeptabel, zumal sie keine substantielle Einschränkung der Anwendung bedeuten.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Verwendete Materialien

Als Grundlage für die angestellten Untersuchungen dient ein kommerziell erhältliches EP-Harz auf Basis von Bisphenol A (Araldit MY740). Dieses wird umgesetzt mit einem Anhydridhärter, der eine Mischung aus Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid darstellt und einen geringen Anteil (< 1 Gew.-%) Imidazol als Beschleuniger enthält. Harz und Härter sind Produkte der Fa. Huntsman (Basel, Schweiz) und werden in ihrem Ausgangszustand im Verhältnis von 100:83 Gewichtsteilen eingesetzt. Neben der ungefüllten Variante wird ein gefülltes System auf gleicher chemischer Basis mit etwa 50 Gew.-% Füllstoff (entspricht etwa 30 Vol.-%) untersucht, welches als fertige Mischung vom Hersteller geliefert wird. Beim Füllstoff handelt es sich um anorganische Mineralpartikel mit einer Größe von bis zu 150 µm auf Basis von Calciumsilikat und -carbonat. Das Mischungsverhältnis bleibt entsprechend der ungefüllten Variante gleich und wird auf die vorhandene reine Harzmenge angepasst. Die Vorbereitung der untersuchten Massen vor der Aushärtung verläuft nach folgenden Schritten. Harz (mit und ohne Füllstoffe) und Härter werden zu einer homogenen Masse gerührt und anschließend mindestens 2 min im Vakuum bei 5 mbar entgast. Um die Verarbeitung der gefüllten Variante zu erleichtern wird das Harzsystem auf 60 °C vorgewärmt, bevor es für die jeweiligen Versuche verwendet wird.

5.2 Methoden zur in-situ Messung der Vernetzung

In der Arbeit werden folgende Messverfahren eingesetzt, die zur Charakterisierung der Materialeigenschaften des vernetzenden Polymers dienen.

5.2.1 Differenzkalorimetrie

Die Untersuchungen zum Umsatz und dem T_g der verschiedenen Massen erfolgten anhand von Wärmestrommessungen an einer Mettler Toledo DSC 821^e (Giessen, Deutschland), die mit einem integrierten Kühler ausgestattet ist. Alle Messungen fanden unter einem Stickstoffstrom von 30 ml/min statt. Proben mit einem Gewicht von ca. 10-15 mg wurden in gelochten Aluminiumtiegeln getestet.

Zur Umsatzbestimmung der jeweiligen Probe wurde die Restenthalpie Q_{rest} herangezogen, die im Anschluss an verschiedene isotherme Haltezeiten mit einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturbereich zwischen -65 und 300 °C ermittelt wurde. Diese wurde auf die für jede Masse charakteristische Gesamtenthalpie Q_{ges} bezogen, welche im gleichen Temperaturbereich mit derselben Heizrate gemessen

wurde. Die Glasübergangstemperatur zeigt sich im Wendepunkt der endothermen Basislinienstufe der (zusammen mit dem Wärmestrom) im nicht-isothermen Versuch ermittelten Wärmekapazität.

5.2.2 Chemorheologie

Die rheologischen Untersuchungen erfolgten an einem Rheometer vom Typ Haake RS 1 (Thermo Electron, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Peltier-Temperiereinheit TCP/P. Es wurden parallele Platten mit einem Durchmesser von 60 mm bei einem Spaltabstand von 0,5 mm verwendet. Die Versuche wurden unter oszillatorischen Bedingungen bei einer Kreisfrequenz ω von 10 1/s und einer kleinen Amplitude γ_0 von 0,05 durchgeführt, die eine Annahme des linear-viskoelastischen Bereiches zuließen. Die zu untersuchende Masse wurde im vorgewärmten Gerät isotherm oder unter verschiedenen Temperaturprofilen bis in den glasartigen Zustand ausgehärtet. Aufgenommen wurde die komplexe Viskosität η^* sowie der Verlauf des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') als Funktion der Reaktionszeit bei den jeweiligen Temperaturprogrammen. Die Gelzeit der untersuchten Massen wurde nach der Definition des Schnittpunktes von Speicher- und Verlustmodul ($G' = G''$) bestimmt, d.h. bei $\tan \delta = 1$.

5.2.3 Volumendilatometrie

Volumetrische Schwundmessungen erfolgten an einem Dilatometer der Fa. Innomat (Berlin, Deutschland), bei dem die flüssige EP-Harzprobe (Volumen ca. 0,5 ml) in einem Glaskolben ausgehärtet wurde. Auf die Probe wurde flüssiges Quecksilber gegossen, dessen Höhenänderung über ein Steigrohr den Volumenschwund der aushärtenden Masse anzeigt. Die gesamte Anordnung wurde in einem Silikonbad mit einer Heizrate von 5 K/min auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Untersuchungen wurden unter isothermen Bedingungen bei 65, 70, 75, 80, 85 und 90 °C 900 min lang durchgeführt und anschließend in 60 min auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.4 Faseroptische Dehnungsmessung

Die Dehnungsmessungen des vernetzenden EP-Harzes wurden mit dem in Kap. 4.3 vorgestellten Verfahren der Fibre Bragg Grating Sensoren (Typ Corning SMF28, AOS GmbH, Dresden, Deutschland) durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist dort entsprechend dargestellt. Die Messlänge in der Faser betrug 5 mm. Dieser Bereich wurde entlang der vertikalen Mittellinie der zylindrischen Aluminiumkavität mit einer Höhe von 30 mm und einem Durchmesser von 30 mm eingebettet. Für Versuche, bei denen das EP-Harz nicht an der Wand haften sollte, wurde in die Kavität zwischen Alu und vernetzendem Polymer ein PP-Becher eingefügt. Zum Vergleich der Längs-

und Querdehnung im zylindrischen Probekörper wurde die Faser neben der Längsrichtung auch in Querrichtung eingebettet. Durch eine kleine Bohrung im Aluminiumkörper senkrecht zur Zylinderachse wurde die Faser in halber Höhe des Zylinders so positioniert, dass der 5mm-Messbereich genau in der Mitte der Kavität liegt. Die optische Faser wurde von einer Lichtquelle (AWE-CCD-1550, AOS GmbH, Dresden, Deutschland) der mittleren Wellenlänge von 1549 nm beleuchtet. Das Reflektionsspektrum wurde vom selben Gerät mit integrierter optischer Spektralanalyse aufgenommen und die entsprechenden Informationen über die Bragg-Wellenlängen-Verschiebung ausgewertet. Der thermische Beitrag zur detektierten Wellenlängenänderung wurde in allen Versuchen durch gleichzeitige Messung der aktuellen Temperatur in der Nähe des FBG-Sensors erfasst und in den entsprechenden $\Delta\lambda$ -Signalen korrigiert, so dass das Ergebnis die EP-Harz-Dehnungen anzeigt, welche durch chemischen Schwund bzw. thermische Ausdehnung des Duroplasten induziert werden.

5.2.5 Exothermieversuche

Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen, homogenen Probendurchwärmung wurde die Exothermie in Form von Temperaturüberschwingern im EP-Harz geprüft. In verschiedenen Temperaturprofilen wurde die Temperatur in einer Probe von 25 ml im Vergleich zur Ofenumlufttemperatur gemessen und die Differenz als thermisches Überschwingverhalten aufgrund von Exothermieeffekten aufgezeichnet.

5.2.6 Normalkraftmessung

Zur Bestimmung der Kräfte während der Vernetzung wurde das EP-Harz im Rheometer MARS (Fa. Thermo, Karlsruhe, Deutschland) mit einer Peltier-Temperiereinheit vom Typ TCP/P untersucht. Zwischen parallelen Platten mit einem Durchmesser von 60 mm und einem Messspalt von 0,5 mm wurde die Masse statisch, d.h. bei konstantem Spaltabstand, sowohl unter isothermen Bedingungen als auch in verschiedenen Temperaturprofilen ausgehärtet. In z-Richtung wurde die Normalkraft gemessen, welche die an den Platten haftende Masse im Lauf der Vernetzung aufbringt.

5.3 Methoden zur Charakterisierung des vernetzten Materials

Neben den beschriebenen Charakterisierungsmethoden im vernetzenden Polymer dienen folgende Verfahren zur Beschreibung von Materialeigenschaften des bereits vernetzten Werkstoffes.

5.3.1 Thermisch-Mechanische Analyse

Der Wärmeausdehnungskoeffizient der vollständig ausgehärteten Formstoffproben wurde in TMA-Messungen an einer TMA/SS 6 100 von Seiko Instruments (Neu Isenburg, Deutschland) bestimmt. Probenwürfel von $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ wurden hierfür zwischen planparallelen Platten einer Fläche von 10 mm^2 mit einer Last von $0,1 \text{ N}$ beaufschlagt und in einem Temperaturintervall von -50 bis 250 °C mit einer Rate von 2 K/min aufgeheizt. Die Bewegung der oberen Platte gibt dabei das thermische Längenausdehnungsverhalten des zu untersuchenden Stoffes wieder.

5.3.2 Faseroptische Dehnungsmessung

Zur Ermittlung des Wärmeausdehnungskoeffizienten mittels FBG-Sensoren wurden die in Kap. 4.3 beschriebenen Geräte verwendet. Bei der Ermittlung des thermischen Ausdehnungsverhaltens wurden EP-Harzproben verwendet, in die eine Faser eingebettet wurde und die anschließend vollständig vernetzt wurden. Nach dem Ausbau aus der Aluminiumform wurden diese von 40 °C bis 200 °C mit einer Rate von 2 K/min aufgeheizt und die thermische Dehnung ermittelt.

5.3.3 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse

Zur Charakterisierung des Erweichungsverhaltens wurden vernetzte EP-Harzproben der Geometrie $50 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ in einer dynamisch-mechanischen Analyse im Gerät MARS (Fa. Thermo, Karlsruhe, Deutschland) getestet. In der Heizkammer vom Typ Haake CTC wurden die Proben von 40 bis 200 °C mit Heizraten zwischen $0,2$ und 8 K/min aufgeheizt. Für die oszillierenden Torsionsversuche wurden eine Frequenz von 1 Hz und eine Amplitude von $0,05$ gewählt. In Abhängigkeit der Temperatur wurden der Speicher (G')- und der Verlustmodul (G'') gemessen und daraus der Verlustfaktor $\tan \delta$ berechnet.

5.3.4 Statische mechanische Methoden

Zugversuche und Messungen der Bruchzähigkeit erfolgten an einer Prüfmaschine Z050 der Fa. Zwick & Roell (Ulm, Deutschland). Die Obergrenze der verwendeten Kraftmessdose beträgt 5 kN . Der Wegaufnehmer ist vom Typ Multisens. Im Rahmen der Zugversuche wurden Standardproben mit einer Messlänge von 20 mm mit einer Vorkraft von 20 N beaufschlagt und anschließend bei einer Prüfgeschwindigkeit von $1,2 \text{ mm/min}$ lagegeregelt gemessen. Bei temperaturabhängigen Zugprüfungen wurde der gesamte Messaufbau in einem Ofen jeweils bei konstanter Temperatur zwischen Raumtemperatur und 180 °C gehalten. Als Ergebnis wurde der E-Modul, die Zugfestigkeit R_m sowie die Bruchdehnung ε_B notiert.

Zur Ermittlung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} wurden Compact Tension (CT)-Proben verwendet. Die Erzeugung des Anrisses wurde realisiert durch moderate Belastung der Probe in der Prüfmaschine, bis der fortschreitende Riss die gewünschte Anfangslänge erreichte. Die anschließende Prüfung der Probe erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/min bei quasi-statischer Belastung bis zum Erreichen der Maximalkraft F_{max} , bei der der Riss zu wachsen beginnt. Aus den Geometriedaten der Probe, der Anfangsrisslänge und F_{max} wird der K_{Ic} berechnet.

5.3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Bruchflächentopografie der getesteten Proben wurde in einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Zeiss Supra 40VP der Fa. Zeiss (Oberkochen, Deutschland) analysiert. Um bildzerstörende Aufladungseffekte auf den isolierenden Prüfbjekten durch den Elektronenstrahl zu vermeiden, wurden die untersuchten Flächen vor der rasterelektronenmikroskopischen Analyse mit einer dünnen, leitfähigen Ag/Pd-Schicht besputtert. Die Bilder wurden bei einer moderaten Beschleunigungsspannung von 5 kV mit einem Sekundärelektronendetektor aufgenommen. So wird die Bruchfläche gleichermaßen mit hoher Auflösung und sehr plastisch dargestellt.

5.3.6 Weißlichtprofilometrie

Die quantitative Rauigkeitsanalyse der Bruchflächen erfolgte an einem Weißlichtprofilometer FRT Micro Prof der Fa. Fries Research & Technology (Bergisch Gladbach, Deutschland). Der chromatische Sensor FRT CWL erfasste die Bruchfläche von 3,7 x 3,7 mm² mit einer Messpunktdichte von 100/mm bei einer Lateralauflösung von 5 µm und einer Auflösung in z-Richtung von 100 nm. Mithilfe der Analyse-Software FRT Mark III wurde aus den Messdaten der arithmetische Mittelwert der Oberflächenrauigkeit R_a berechnet.

6 Ergebnisse und Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse dienen einer Charakterisierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften eines EP-Harzes im reinen Zustand und unter dem Einfluss von Füllstoffen. Ausgehend von einer Beschreibung der Polymervernetzung sollen im folgenden Kapitel die Besonderheiten des vorliegenden Materials in unterschiedlichen Vernetzungsstadien als Grundlagen erarbeitet werden, um anschließend einen thermischen Härteprozess zur spannungsoptimierten Vernetzung definieren zu können.

6.1 Kalorimetrische Materialcharakterisierung

Kalorimetrische Untersuchungen liefern eine Vorhersage der Zeit-Umsatz-Entwicklung des vernetzenden Duroplasten sowie der für die Reaktion benötigten Energie. Neben einer Anpassung der untersuchten Systeme an Reaktionskinetikmodelle wird die Abhängigkeit zwischen dem Glasübergang und dem Umsatz sowie der Einfluss der Materialmenge auf den Vernetzungsgrad bewertet.

6.1.1 Reaktionskinetische Modelle

Zur Vorhersage der Reaktionskinetik des eingesetzten EP-Harzes in der gefüllten und ungefüllten Variante werden im Folgenden drei Modelle isothermer und nicht-isothermer Art vorgestellt.

6.1.1.1 Isothermer Ansatz

In isothermen DSC-Versuchen wurde die Umsatzentwicklung des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes bei konstanter Temperatur zwischen 75 und 170 °C als Funktion der Zeit ermittelt. Die Auswertung des Umsatzes erfolgte nach Gl. 3.25. Während einer isothermen Haltezeit wurde die frei werdende Enthalpie Q_{iso} bestimmt. Im Anschluß daran wurde die Restenthalpie Q_{rest} in einer nicht-isothermen Messung ermittelt, die den zum Erreichen des vollständigen Umsatzes von 1 noch fehlenden Beitrag anzeigt. Als Referenz für ein vollständig umgesetztes Material dient die Gesamtenthalpie Q_{ges} . Diese beträgt für das ungefüllte System 356,6 J/g und für das gefüllte Material 175,6 J/g. Allen DSC-Untersuchungen liegt die Annahme zugrunde, dass die Umsetzung der Komponenten Harz und Härter direkt proportional mit der während der Reaktion messbaren Wärmeentwicklung zusammenhängt. In Bild 6.1 ist für die beiden untersuchten Massen der Umsatz als Funktion der Zeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

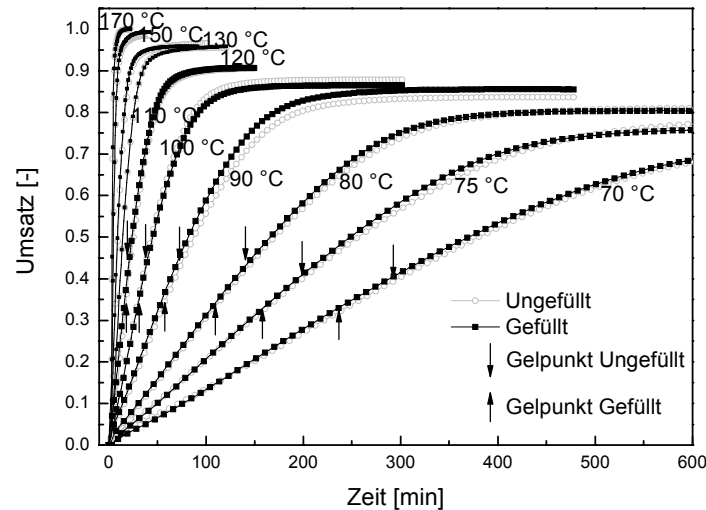


Bild 6.1: Umsatz des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Zeit (Pfeile indizieren Gelpunkt)

Die Umsatzentwicklung beider Massen zeigt bei allen untersuchten Temperaturen anfangs bis über den Gelpunkt (gekennzeichnet durch Pfeile) hinaus ein nahezu lineares Verhalten über der Zeit. Danach mündet der Umsatz in ein Plateau mit einem temperaturabhängigen Endumsatz α_{end} . Der Übergang ist charakterisiert durch die Materialverglasung, die den chemisch reaktiven Bereich vom diffusionskontrollierten Gebiet trennt. Der Umsatzanstieg erfolgt umso schneller, je höher die Temperatur ist. Zusätzlich endet der Umsatz mit steigender Temperatur auf einem höheren Niveau. Zum Erreichen eines vollständigen Umsatzes ist, wie in der Grafik zu sehen, eine Mindesttemperatur von 150 °C nötig. Niedrigere Temperaturen führen bereits vor der vollständigen Umsetzung zu einem verglasten Material, in dem noch reaktive Gruppen eingefroren vorliegen, die nur durch Diffusionsvorgänge beweglich sind. Bei Temperaturen über $T_{g,\infty}$ spielen Diffusionsprozesse keine Rolle mehr [31]. Ein Unterschied zwischen der ungefüllten und der gefüllten Masse ist aus den DSC-Untersuchungen nicht ersichtlich, d.h. die isotherme zeitliche Umsatzentwicklung ist vom Füllstoff nahezu unabhängig. Die Füllstoffpartikel liegen den DSC-Untersuchungen zufolge somit als inerte Bestandteile im EP-Harz vor und führen bei der Vernetzung zu keiner Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur mathematischen Beschreibung der Umsatzentwicklung wurden die experimentell ermittelten Ergebnisse an das modifizierte Kamal-Modell angepasst, das in Kap. 3.2.1.2 hergeleitet wurde und nach Gl. 6.1 beschrieben wird:

$$\frac{d\alpha}{dt_R} = (k_1 + k_2 \cdot \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \cdot f_d(\alpha) \quad (6.1)$$

$$\text{mit } f_d(\alpha) = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_{end}}{b}\right)} - 1$$

Mit der Annahme $m=n=1$ können für die untersuchten Harzsysteme die experimentell ermittelten und die berechneten Daten in der Form $\frac{d\alpha}{dt_R} / (1-\alpha)$ über α aufgetragen werden. Bild 6.2 zeigt beispielhaft für alle Temperaturen das Ergebnis der ungefüllten und der gefüllten Masse bei 90 °C.

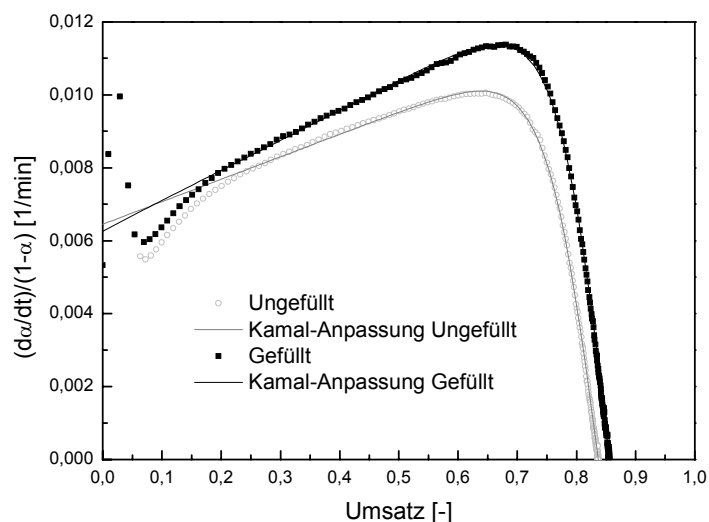


Bild 6.2: Auftragung von $\frac{d\alpha}{dt_R} / (1-\alpha)$ vs Umsatz bei 90 °C für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz mit Kamal-Anpassung

Nahezu im gesamten Umsatzbereich kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den berechneten Daten nachgewiesen werden. Nach einem annähernd linearen Anstieg der Kurve erfolgt im Verglasungsbereich (in Bild 6.2 etwa ab einem Umsatz von 0,65) der Übergang vom chemisch- in den diffusionskontrollierten Bereich, der sich in einem Abknicken und anschließenden Abfall des Graphen bis zum Endumsatz äußert. Die anzupassenden Parameter des mathematischen Modelles sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 , der temperaturabhängige Endumsatz α_{end} und die Diffusionskonstante b . Die Reaktionskonstanten k_1 und k_2 aus Gl. 6.1 hängen nach dem Arrhenius-Gesetz wie folgt von der Temperatur ab:

$$k_{1/2} = A_{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.2)$$

Eine Auftragung von $\ln k_{1/2}$ über der reziproken Temperatur zeigt eine Gerade auf, aus deren Steigung die jeweilige werkstoffspezifische Aktivierungsenergie $E_{A,1/2}$ sowie

aus deren Ordinate die Konstante $A_{1/2}$ berechnet werden kann. In Bild 6.3 sind die experimentell ermittelten Daten für die beiden untersuchten Systeme dargestellt.

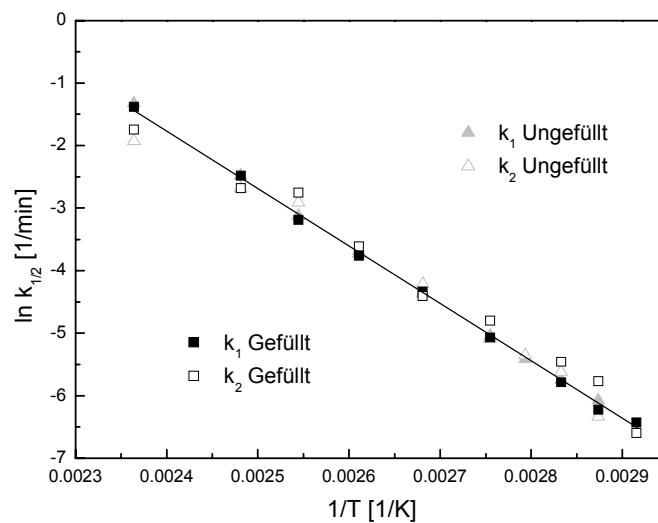


Bild 6.3: $\ln k_{1/2}$ vs $1/T$ für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz

Für das ungefüllte EP-Harz gilt $E_{A,1} = 77,8$ kJ/mol und $E_{A,2} = 70,5$ kJ/mol. Der gefüllte Werkstoff weist Werte von $E_{A,1} = 77,4$ kJ/mol und $E_{A,2} = 69,3$ kJ/mol auf, die nahezu exakt mit den Ergebnissen der ungefüllten Masse übereinstimmen. Die Konstante A nimmt für die ungefüllte Masse folgende Werte an: $A_1 = 1,02 \cdot 10^9$ 1/min, $A_2 = 8,95 \cdot 10^7$ 1/min. Für das gefüllte EP-Harz gilt $A_1 = 8,88 \cdot 10^8$ 1/min und $A_2 = 6,91 \cdot 10^7$ 1/min. Der berechnete Endumsatz steigt erwartungsgemäß ebenso wie der experimentell ermittelte für beide Systeme mit der Härtetemperatur an. Modell und Realität zeigen in diesem Fall eine gute Übereinstimmung. Die Diffusionskonstante b liegt bei beiden Systemen zwischen 0,038 und 0,058 und zeigt einen leichten Anstieg mit der Härtetemperatur.

Die rechnerische Kurvenanpassung bestätigt den Ansatz von Kamal für die untersuchten Harzsysteme als geeignete mathematische Beschreibung der Umsatzentwicklung. Die angepassten Parameter der ungefüllten und gefüllten Masse zeigen nahezu identische Ergebnisse. Dadurch werden die in Bild 6.2 gezeigten Umsatzentwicklungen der beiden Systeme auch im Modell belegt. Die Füllstoffe liegen somit inert im System vor und verändern die chemische Vernetzungsreaktion des EP-Harzes nicht. Es ist wichtig zu erwähnen, dass der Ansatz von Kamal in den gezeigten Untersuchungen lediglich eine mathematische Beschreibung des Umsatzes in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur wiedergibt, jedoch keine Aussagen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen liefert. Keenan behauptet sogar, dass eine Beschreibung der chemischen Reaktionskinetik von kommerziellen, vernetzenden Systemen, die neben Harz und Härter eine Vielzahl von

Beschleunigern, Additiven und Füllstoffen enthalten, aufgrund einer so hohen Komplexität und Wechselwirkung der Komponenten nahezu unmöglich ist [167]. Der Ansatz von Kamal wird in der Literatur für diverse Harzsysteme angewandt [15, 20, 69, 82, 84-86, 91, 168, 169].

6.1.1.2 Nicht-isothermer Ansatz

Neben isothermen Messungen können nicht-isotherme Wärmestromkurven für Untersuchungen der Reaktionskinetik durch Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A herangezogen werden. Zwar liefert E_A keine genauen Angaben über die Reaktionsgeschwindigkeit, wohl aber darüber, wie viel Energie für den Start der untersuchten Reaktion nötig ist. Im direkten Vergleich verschiedener Massen erlaubt E_A somit eine Aussage, ob die Vernetzung begünstigt oder erschwert abläuft. In nicht-isothermen Versuchen wird das Harzsystem mit konstanter Aufheizrate vollständig ausgehärtet. Der Wärmestrom zeigt einen Peak, der den Wärmefluss der exothermen Reaktion beschreibt. Die Peaktemperatur T_P ist abhängig von der Aufheizrate β . Nach den Methoden von Kissinger [61-63] und Ozawa [63-65] wird E_A nach folgenden Gleichungen mit T_P und β in Beziehung gesetzt:

$$\text{Ozawa: } \frac{d\left(\frac{1}{T_P}\right)}{d \ln \beta} = -\frac{R}{1,052 \cdot E_A} \quad (6.3)$$

$$\text{Kissinger: } \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_P}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (6.4)$$

Aus der Auftragung von $1/T_P$ über $\ln \beta$ (Ozawa) bzw. von $\ln (\beta/T_P^2)$ über $1/T_P$ (Kissinger) kann anhand der Steigung einer angepassten Geraden E_A bestimmt werden. Bild 6.4 zeigt die Ozawa-Auftragung in der unteren x- und linken y-Achse. Die Auftragung nach Kissinger ist in der oberen x- und rechten y-Achse dargestellt. Beide Modelle beinhalten das gefüllte und das ungefüllte EP-Harzsystem.

Bild 6.4 zeigt, dass die beiden Harzsysteme in der jeweiligen Auftragung durch eine Gerade entsprechend den obigen Gleichungen angepasst werden können. Die resultierenden Aktivierungsenergien nach den Methoden von Kissinger und Ozawa sind für das gefüllte und ungefüllte EP-Harz in Tab. 6.1 aufgelistet.

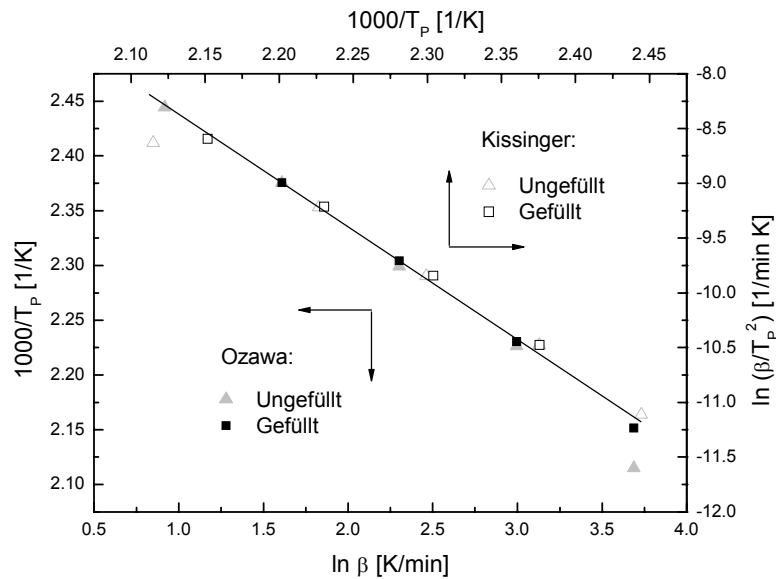


Bild 6.4: Auftragung von $1/T_p$ vs $\ln \beta$ nach Ozawa bzw. $\ln (\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ nach Kissinger für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz

Wie aus der Literatur bekannt ist, führt die Methode nach Ozawa gegenüber der Auswertung nach Kissinger generell zu etwas höheren Werten [72]. Dies bestätigen auch die dargestellten Untersuchungen. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen beim ungefüllten im Vergleich zum Füllstoff enthaltenden System eine etwas niedrigere E_A . Es muss jedoch deutlich herausgestellt werden, dass der beobachtete Effekt mit einer Differenz der Aktivierungsenergie von $\Delta E_A = 4\text{-}6$ kJ/mol äußerst gering ist und deshalb in diesem Fall nicht von einer inhibierenden Wirkung der Füllstoffe auf die Vernetzungsreaktion gesprochen werden kann. Klassische Inhibitoren, die zur Verlangsamung einer Reaktion eingesetzt werden, verändern die Aktivierungsenergie eines Systems um etwa 30-40 kJ/mol [71].

Tab. 6.1: Aktivierungsenergie E_A für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz nach Kissinger und Ozawa

Aktivierungsenergie nach	Ungefüllt [kJ/mol]	Gefüllt [kJ/mol]
Kissinger	63,4	69,9
Ozawa	67,8	71,9

In der Literatur wird der Füllstoffeinfluss auf die Reaktionskinetik verschiedener Duroplaste unterschiedlich diskutiert [8]. In kommerziellen Produkten wird häufig gezielt durch die Zugabe von Additiven und Füllstoffen als Inhibitoren die frühzeitige

Reaktion des Harzes unterdrückt, um die Haltbarkeit des Systems zu verlängern [82, 170]. Andere Untersuchungen belegen jedoch einen katalysierenden Effekt von Füllstoffen auf die Polymerisation durch eine deutliche Abnahme der Aktivierungsenergie [38, 69, 171] oder berichten keine Beeinflussung der Reaktionskinetik durch die Zugabe von Füllstoffen [79, 172]. Eigene Untersuchungen an cycloaliphatischem EP-Harz zeigten einen inhibierenden Effekt prozessverbessernder Additive in geringen Konzentrationen. Die Zugabe von Füllstoffen mit chemischer Oberflächenbehandlung beschleunigte die Reaktionskinetik, hingegen beeinflussten gleiche Füllstoffe ohne chemisches Anbindungspotential an das Polymernetzwerk die Reaktionskinetik kaum [173].

6.1.2 Korrelation zwischen Glasübergang und Umsatz

Um einen Zusammenhang zwischen dem Umsatz und dem daraus resultierenden T_g der untersuchten Harzsysteme herzustellen, wurden Proben bei 90 °C unterschiedlich lange gehärtet und in DSC-Untersuchungen deren Umsatz α und T_g ermittelt. Da für anhydridhärtende EP-Harze die Netzwerkstruktur in erster Annäherung vom Umsatz abhängt, gilt die direkte Korrelation zwischen α und T_g . Dies rechtfertigt die Anwendung der DiBenedetto-Gleichung auf das vorliegende EP-Harz [16, 17, 25, 57]. Die Auftragung aus zusammengehörendem α und T_g ist in Bild 6.5 für die beiden Harzsysteme ungefüllt und gefüllt dargestellt.

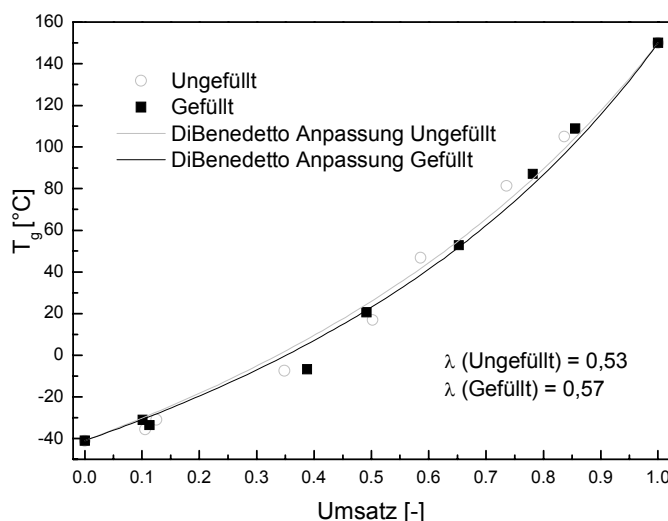


Bild 6.5: T_g des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Umsatz mit DiBenedetto-Anpassung

Mit der Kenntnis von $T_{g,0}$ und $T_{g,\infty}$ aus vorangegangenen DSC-Versuchen kann die DiBenedetto-Gleichung

$$\frac{T_g - T_{g,0}}{T_{g,\infty} - T_{g,0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (6.5)$$

an die gegebenen Wertepaare angeglichen und die Konstante λ angepasst werden. Der minimale und der maximale T_g stimmen bei beiden Harzsystemen sehr gut überein. Es gilt: $T_{g,0} = -41 \text{ °C}$ und $T_{g,\infty} = 151,7 \text{ °C}$. Die rechnerische Anpassung (Bild 6.5) ergibt für das ungefüllte EP-Harz ein λ von 0,53 und für das Füllstoff enthaltende System 0,57. Untersuchungen ähnlicher chemischer Systeme belegen Werte für λ in dieser Größe +/- 0,04 [31, 84].

Mit Hilfe der mathematischen Korrelation ist es möglich, für jeden beliebigen Umsatz den entsprechenden T_g zu berechnen. Besonders die Frage nach der Verglasung bei unterschiedlichen Temperaturen kann durch Einsetzen von $T_{Härte}$ als T_g in die DiBenedetto-Gleichung gelöst werden [55]. In der Literatur wird die DiBenedetto-Gleichung für verschiedene Harzsysteme eingesetzt [15, 27, 31, 44-48, 58, 82, 84, 174]. Wenzel untersuchte ebenfalls ein anhydridhärtendes Bisphenol A-System und passte λ zu 0,49 an [84]. Er berücksichtigte jedoch aufgrund der Verglasung einen temperaturabhängigen $T_{g,\infty}$ und stellte dadurch im Vergleich zur ursprünglichen DiBenedetto-Gleichung eine genauere Anpassung fest.

6.1.3 Korrelation zwischen Materialmenge und Umsatz

Bei der Vernetzung von Duroplasten handelt es sich stets um exotherme Reaktionen. Dies bedeutet, dass die Reaktivität nicht nur durch die von außen vorgegebene Temperaturführung beeinflusst wird. Daneben ist die Wärmeabfuhr vom Reaktionsort entscheidend für den Umsatz nach einer bestimmten Zeit. Diese wird durch die Wärmekapazität und -leitfähigkeit des untersuchten Materials bestimmt. Folgendes Beispiel soll die Auswirkung der reaktionsbedingten Exothermie verdeutlichen. Proben unterschiedlichen Volumens wurden in verschiedenen Zylindern mit je einem Durchmesser / Höhen-Verhältnis von 1 vernetzt. Das Gesamtvolumen des Zylinders, dessen Wärmekapazität vernachlässigbar ist, wurde dabei zwischen 10^{-3} und 58 cm^3 variiert. Mittels nicht-isothermen DSC-Versuchen wurde nach einer Vernetzungsdauer von 180 min bei 75 °C der Umsatz bestimmt. Um den größtmöglichen Exothermieeffekt zu beobachten, erfolgte die Probenentnahme aus der Zylindermitte. Bild 6.6 zeigt das Ergebnis für das ungefüllte und das gefüllte EP-Harz.

Am Verlauf des ungefüllten Harzes fällt auf, dass die Vernetzung sehr kleiner Volumina von ca. 10^{-3} cm^3 , wie sie z.B. in DSC-Tiegeln gemessen werden, zu einem höheren Umsatz führen, als ein Volumen von ca. 5 cm^3 . Weiter steigende Volumina hingegen führen erneut zu einem Umsatzanstieg. Bei Kleinstmengen ist ein hoher

Umsatz durch die schnelle und homogene Einbringung der Wärme in die gesamte vorliegende Reaktionsharzmasse erklärbar. Der deutliche Umsatzanstieg bei großen Volumina liegt in der Exothermie des Systems begründet. Die während der Reaktion frei werdende Wärme kann nicht schnell genug abgeführt werden und verursacht so einen selbstbeschleunigenden Effekt, der die Reaktion des Harzes weiter vorantreibt und den Umsatz dadurch steigert. Beim gefüllten System ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, da die gegenüber dem Reaktionsharz mit ca. 0,2 W/mK (etwa um den Faktor 1000) höhere Wärmeleitfähigkeit der Füllstoffe zu einem schnelleren Abtransport der entstandenen Reaktionswärme führt. Dies bewirkt bei gefüllten Systemen eine weniger starke Abhängigkeit des Umsatzes von der untersuchten Probenmenge. Auch wenn dies in der Praxis oft schwer zu realisieren ist, weist diese Untersuchung darauf hin, dass für alle Versuche im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit stets eine homogene Temperaturführung und eine gleichmäßige Probenmengenverteilung anzustreben ist, die besonders kleine Volumina ebenso wie Masseanhäufungen ausschließt.

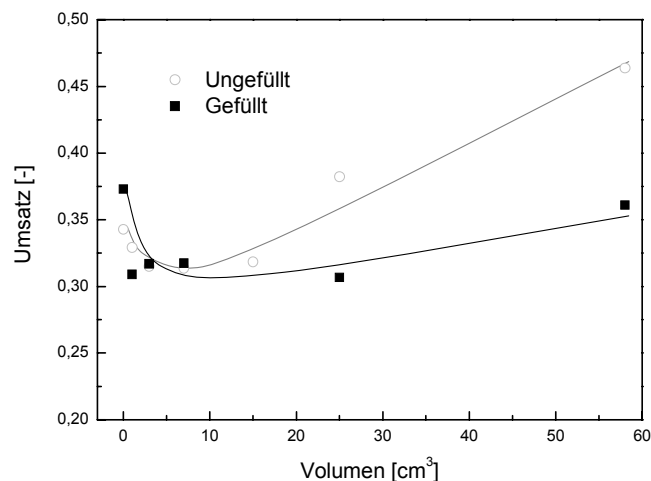


Bild 6.6 Umsatz des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Materialvolumen für isotherme Vernetzung (75 °C, 180 min)

6.2 Chemorheologische Materialcharakterisierung

Während der Vernetzung von Duroplasten ändern sich deren rheologische Eigenschaften kontinuierlich. Die Untersuchung der Viskosität kann neben den kalorimetrischen Methoden zur Charakterisierung des Vernetzungsvorganges genutzt werden. Die Korrelation zwischen rheologischen Größen und Materialvernetzung wird in einem chemorheologischen Modell sowie zur Bestimmung der Gelzeit dargelegt.

6.2.1 Chemorheologisches Modell

Ergänzend zu den kalorimetrischen Untersuchungen erfolgten rheologische Betrachtungen des Vernetzungsvorganges. Hierzu wurden das ungefüllte und das gefüllte EP-Harz in einem Platte-Platte-Rheometer unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 75 und 110 °C geprüft. In Bild 6.7 ist der Viskositätsverlauf, der aus oszillierenden, scherrheologischen Experimenten ermittelt wurde, für das ungefüllte und das gefüllte Reaktivharz dargestellt.

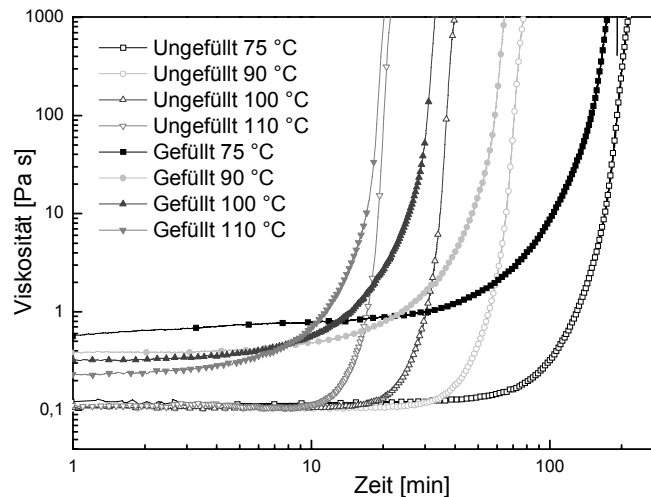


Bild 6.7: Viskosität des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Zeit

Ausgehend von einem Plateau äußert sich bei allen Temperaturen der zunehmende Vernetzungsgrad in steigenden Viskositätswerten. Der Viskositätsanstieg nimmt erwartungsgemäß mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit bei steigender Temperatur zu. Während die ungefüllte Masse eine niedrige Anfangsviskosität von etwa 100 mPa s aufweist, liegt die Viskosität des gefüllten Systems durch die Füllstoffe auf höherem Niveau zwischen 200 und 600 mPa s. Beim ungefüllten EP-Harz ist der Viskositätsunterschied im Anfangsbereich aufgrund der generell niedrigen Werte relativ klein und zwischen den untersuchten Temperaturen kaum festzustellen. Hingegen zeigt sich bei der gefüllten Masse eine Temperaturabhängigkeit der Anfangsviskosität derart, dass mit steigender Temperatur eine deutliche Abnahme der Viskosität zu verzeichnen ist.

In der Literatur existieren verschiedene empirische Modelle zur Beschreibung der Viskosität bei der Polymervernetzung [37, 95]. Das chemorheologische Modell nach Castro und Macosko verwendet einen Ansatz, der den Umsatz α mit der Viskosität η während der Vernetzung nach Gl. 6.6 in Korrelation setzt:

$$\frac{\eta(T)}{\eta_0(T)} = \left(\frac{\alpha_{gel}}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{A+B \cdot \alpha} \quad (6.6)$$

η_0 bezeichnet die Anfangsviskosität, α_{gel} beschreibt den Gelumsatz und A und B sind zwei Parameter für Konstanten. Das Modell besitzt durch den Term $(\alpha_{gel} - \alpha)$ im Nenner nur bis zum Gelumsatz Gültigkeit.

Die experimentell ermittelten Daten der Umsatzentwicklung aus den DSC-Messungen (Kap. 6.1.1.1) und die rheologischen Ergebnisse der Viskositätsverläufe unter jeweils isothermen Bedingungen sind in Bild 6.8 für Temperaturen zwischen 75 und 110 °C aufgetragen.

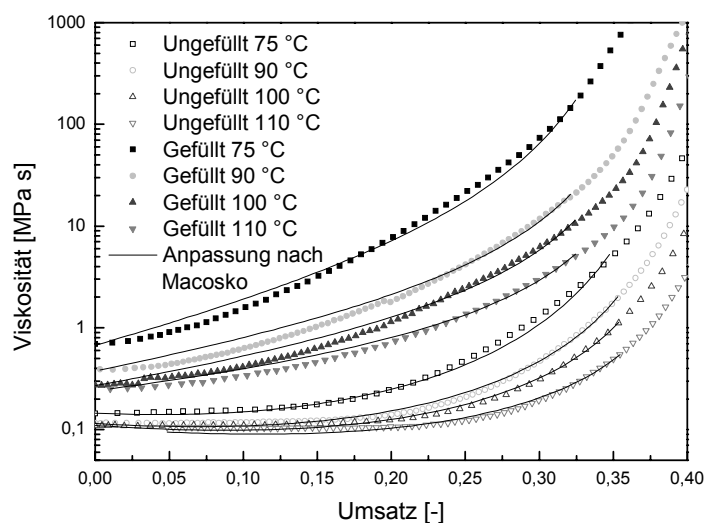


Bild 6.8: Viskosität des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Umsatz mit Macosko-Anpassung

Generell ist in beiden Systemen ein Anstieg der Viskosität mit steigendem Umsatz zu erkennen. Bei gleichem Vernetzungsgrad nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab, d.h. ein Material eines bestimmten Umsatzes liegt bei höheren Temperaturen mit einer niedrigeren Viskosität vor und umgekehrt.

Die Entwicklung von Viskosität und Umsatz während der Vernetzung wurde an das von Macosko empirisch ermittelte Modell angepasst. Da der Ansatz lediglich bis zum Gelpunkt gilt, erfolgte eine sinnvolle Anpassung nur bis zu einem Grenzwert, der etwas unterhalb des experimentell ermittelten Gelumsatzes liegt. Beim ungefüllten System beträgt der in Experimenten gemessene niedrigste Gelumsatz etwa 0,4, die mathematische Anpassung erfolgte bis 0,35. Der Gelumsatz des gefüllten EP-Harzes liegt in den Versuchen minimal bei ca. 0,35, hier wurden die Daten bis 0,33 angepasst. In Bild 6.8 sind für die jeweiligen Temperaturen die Anpassungen nach der Macosko-Gleichung als durchgezogene Linien dargestellt. Im ausgewählten Bereich zeigt sich bei beiden untersuchten Systemen und allen Temperaturen eine

gute Übereinstimmung zwischen Experiment und mathematischer Beschreibung. Geringfügige Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass die Ergebnisse nicht aus einem, sondern aus zwei voneinander unabhängigen Versuchen ermittelt wurden. Kleinere Variationen der Ergebnisse aus den Einzelversuchen addieren sich dabei auf. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter A und B sind in Bild 6.9 für das ungefüllte und das gefüllte EP-Harz als Funktion der Temperatur dargestellt.

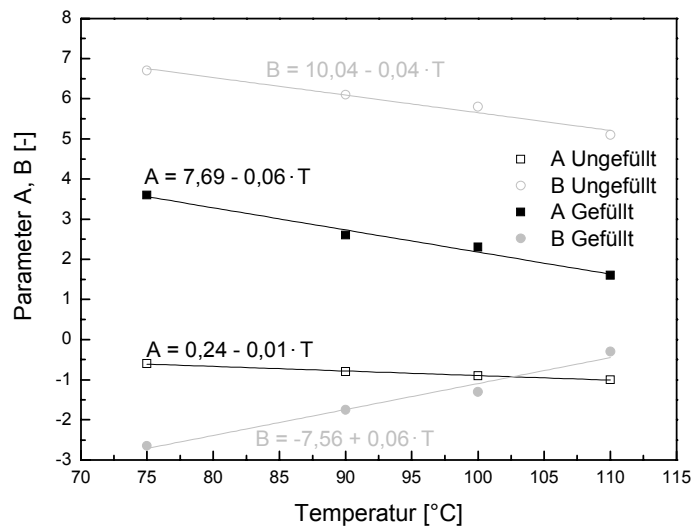


Bild 6.9: Parameter A und B aus Macosko-Anpassung vs Temperatur für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz

Die Parameter zeigen durchweg eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur. In der Literatur wurden diverse EP-Harze mit Hilfe des Macosko-Ansatzes beschrieben [56, 87, 93, 100]. Die Autoren berichten ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und mathematischer Anpassung. Während Pichaud die Parameter A und B eines amingehärteten DGEBA mittels einer Geradengleichung mit negativer Steigung darstellte [56], zeigt Calabrese keinen einheitlichen Trend der angepassten Parameter bei einem anhydridgehärteten EP-Harz auf Basis von Bisphenol A und F auf [87]. Der Effekt von Füllstoffen auf die Viskosität vernetzender Duroplaste wird in der Literatur wenig beschrieben, obwohl dadurch nicht nur wissenschaftliche Erkenntnis geschaffen wird, sondern auch industrielle Belange wie Stoffeingangsprüfungen oder Batch-Variationen gut kontrolliert werden könnten [37]. Macosko weist darauf hin, dass gefüllte Systeme im Platte-Platte-Rheometer schwer zu messen sind, da sie üblicherweise hochviskos sind und Füllstoffe unter Scherbeanspruchung die Tendenz zeigen aus dem Spalt zu gleiten [21]. Gleichwohl konnte im vorliegenden Fall auch das Füllstoff enthaltende System mit dem Ansatz von Macosko gut beschrieben werden.

6.2.2 Gelzeitbestimmung

In den isothermen rheologischen Experimenten wurde nicht nur der Verlauf der Viskosität η in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur untersucht, sondern auch der Gelpunkt als Kreuzungspunkt des Speicherschubmoduls G' und des Verlustschubmoduls G'' bestimmt. Die in der Literatur beschriebene Gültigkeit dieser Definition bezieht sich auf stöchiometrische Systeme und schließt somit das untersuchte EP-Harz in beiden Varianten ungefüllt und gefüllt ein [39, 40, 175]. Beispielhaft für alle isothermen Versuche ist in Bild 6.10 der Verlauf von G' und G'' sowie des $\tan \delta$ für das gefüllte EP-Harz bei 75 °C dargestellt.

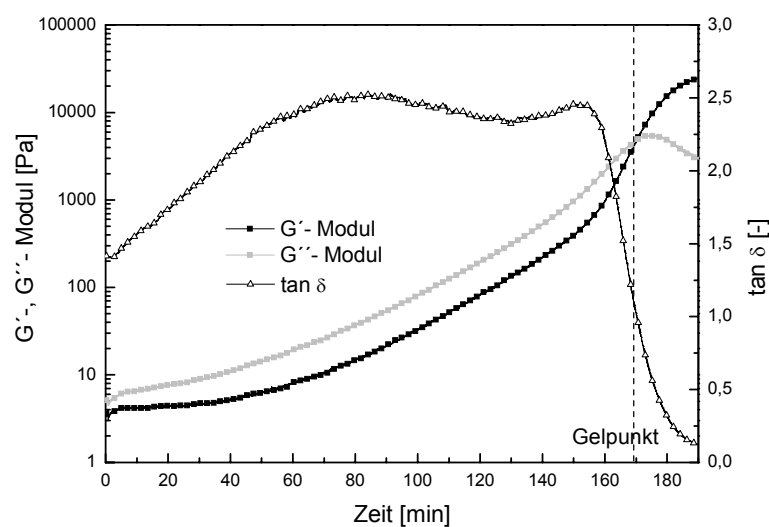


Bild 6.10: G' , G'' und $\tan \delta$ des gefüllten EP-Harzes vs Zeit bei 75 °C

Zu Beginn der Reaktion liegt das Harz flüssig vor. Der Verlustanteil G'' übersteigt bei einer viskosen Flüssigkeit den Speicheranteil des Schubmoduls G' . Beim elastischen Festkörper ist es umgekehrt. Im Kreuzungspunkt der beiden Anteile findet mit der Gelbildung der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand statt [24]. Bild 6.10 zeigt diesen Übergang nach etwa 168 min. Der Schnittpunkt von G' und G'' wurde für die ungefüllte und die gefüllte Masse bei Temperaturen zwischen 70 und 130 °C ermittelt. Gl. 3.4 beschreibt die Abhängigkeit zwischen Gelzeit und der isothermen Härtetemperatur. In Bild 6.11 ist eine Arrhenius-Auftragung des $\ln t_{gel}$ über $1/T$ für beide Massensysteme dargestellt.

Für beide Werkstoffe zeigt die Darstellung eine sehr gute lineare Abhängigkeit. Dies bestätigt, dass der Kreuzungspunkt von G' mit G'' bei konstantem Umsatz auftritt [40]. Mithilfe der Geradengleichung lässt sich aus der Steigung die Aktivierungsenergie E_A sowie aus der Ordinate die Konstante C_4 der Gl. 3.4 bestimmen.

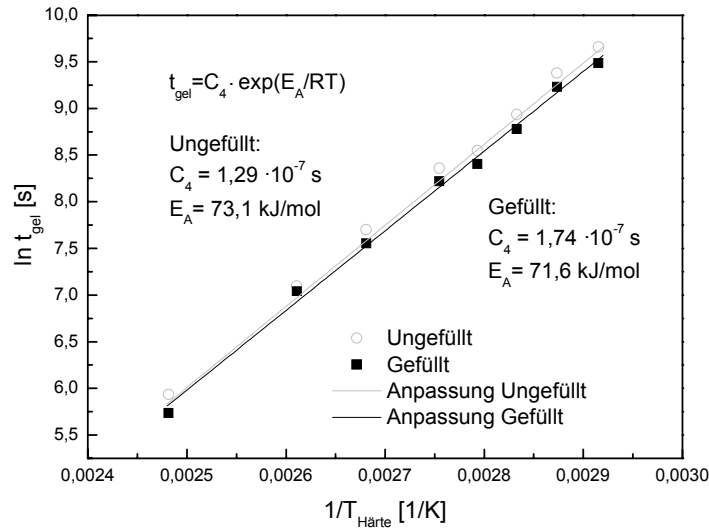


Bild 6.11: $\ln t_{gel}$ vs $1/T_{Härte}$ für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz

Für das ungefüllte System ergeben $E_A = 73,1$ kJ/mol und $C_4 = 1,29 \cdot 10^{-7}$ s, beim gefüllten Werkstoff ist $E_A = 71,6$ kJ/mol und $C_4 = 1,74 \cdot 10^{-7}$ s. Mit diesen Ergebnissen gelten somit für die Gelzeiten der beiden Systeme folgende Zusammenhänge:

$$\text{Ungefüllt: } t_{gel} = 1,29 \cdot 10^{-7} \exp(73,1 \cdot 10^3 / RT) \quad (6.7)$$

$$\text{Gefüllt: } t_{gel} = 1,74 \cdot 10^{-7} \exp(71,6 \cdot 10^3 / RT) \quad (6.8)$$

Bild 6.12 zeigt die experimentellen Daten zusammen mit der nach obigen Formeln berechneten Abhängigkeit zwischen Gelzeit und Härtetemperatur für das ungefüllte und das gefüllte System.

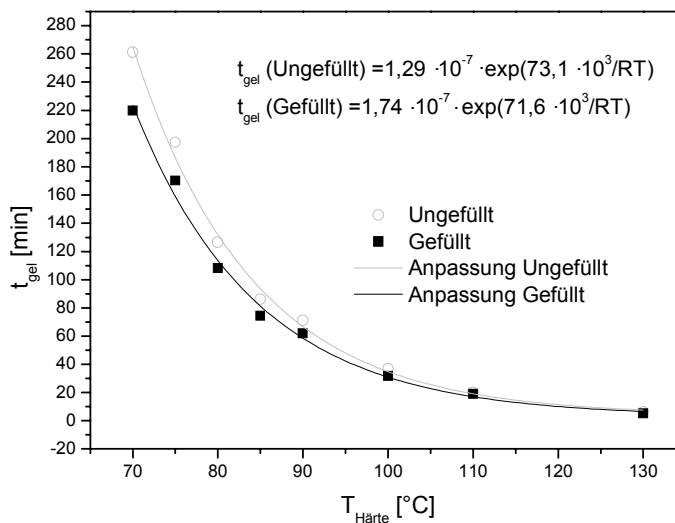


Bild 6.12: t_{gel} vs $T_{Härte}$ für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz

In Bild 6.12 wird deutlich, dass die mathematischen Beschreibungen mit den experimentell ermittelten Gelzeiten generell sehr gut übereinstimmen und somit für jede Temperatur die Gelzeit berechnet werden kann. Besonders für den Verlauf der Gellinie im TTT-Diagramm ist dieser mathematische Ansatz von entscheidender Bedeutung. Die Information des zeitlichen Überganges von flüssig zu fest ist für das Verständnis des Spannungsaufbaus in vernetzenden Systemen eine grundlegende Voraussetzung. Die Anpassungsgenauigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Während sich bei niedrigen Temperaturen leichte Abweichungen vom mathematischen Modell zeigen, nimmt die Differenz zwischen Experiment und Anpassung mit steigender Temperatur ab. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass sich bei niedrigen Temperaturen eine leichte Abweichung von der Solltemperatur sehr viel stärker auf die Gelzeit auswirkt, als bei höheren Temperaturen. Während die berechnete Gelzeit der ungefüllten Masse bei 70 °C bei einer Temperaturdifferenz von +1 °C um 20 min verändert wird, wirkt sich die gleiche Unsicherheit bei 100 °C nur um etwa 2 min aus. Bild 6.12 zeigt, dass besonders bei niedrigen Temperaturen die Gelzeit der ungefüllten Masse im Vergleich zur gefüllten deutlich länger ist. Beispielsweise beträgt bei 70 °C die experimentelle Gelzeit der ungefüllten Masse 261 min, während die gefüllte Masse bereits nach 220 min, also 41 min früher den Gelpunkt erreicht. Bei Betrachtung der Gelzeiten in Kombination mit den reaktionskinetischen DSC-Untersuchungen aus Kap. 6.1.1 fällt auf, dass der Gelpunkt (in Bild 6.1 mit Pfeilen dargestellt) nicht von der Härtetemperatur abhängt und bei den verschiedenen Temperaturen ungefähr beim gleichen Umsatz auftritt. Der Gelumsatz liegt bei der ungefüllten Masse etwa zwischen 0,4 und 0,46, während das gefüllte EP-Harz bei einem Umsatz von ca. 0,35 geliert. Da die reaktionskinetischen Untersuchungen beider Systeme jedoch bei allen Temperaturen eine nahezu identische Umsatzentwicklung aufzeigen, findet eine frühere Gelierung der gefüllten Masse somit auch bei kleinerem Umsatz statt. Dieses Phänomen lässt sich durch eine rein physikalische Überlegung erklären. Das Gelieren definiert den Zeitpunkt, an dem in einem vernetzenden System zum ersten Mal ein perkolierendes Netzwerk aufgebaut ist. Unter der Annahme, dass das EP-Harz ideal an den Füllstoffpartikeln haftet, tragen die vorhandenen Füllstoffe selbst zum Netzwerkaufbau bei. Dies führt dazu, dass ein infinitesimales Netzwerk bei einem gefüllten im Vergleich zu einem ungefüllten Werkstoff bereits bei geringerem Vernetzungsgrad der EP-Harzkomponente erreicht ist. Das Ausmaß dieses Effektes hängt stark von der Größe und Form sowie dem Anteil eingebetteter Füllstoffpartikel ab. Bei den untersuchten Materialien greifen also die Füllstoffe nicht in die Chemie des vernetzenden Harzes ein (Kap. 6.1.1), führen aber aufgrund ihrer physikalischen Gestalt zu einem früheren Gelpunkt des EP-Harzes.

Der Effekt von Zuschlagstoffen auf die Gelzeit bzw. Reaktionskinetik von Duroplasten hängt stark von der Art und dem Anteil des Füllstoffes ab [172]. Ng ermittelte den Schnittpunkt von G' und G'' aus isothermen Rheologieexperimenten eines EP-Harzes. Bei Zugabe eines unbehandelten Quarzes stellte er eine Abnahme der Gelzeit mit steigendem Füllstoffgehalt fest. Die Reduzierung der Gelzeit wurde auf die beschleunigende Wirkung der Füllstoffe auf die Reaktionskinetik zurückgeführt [38]. Einen katalysierenden Effekt bestätigen auch eigene Untersuchungen eines cycloaliphatischen EP-Harzes, das mit oberflächenmodifiziertem Quarz gefüllt wurde [173]. Núñez vergleicht die Gelzeitbestimmung von CaCO_3 -gefüllten EP-Harzen mithilfe Löslichkeits- und rheologischen Experimenten und stellt für gefüllte Systeme eine höhere Konfidenz des zweiten Verfahrens fest [17]. Die Füllstoffe beeinflussen in diesen Untersuchungen die Gelzeit des reinen Harzes nicht.

6.3 Dilatometrische Untersuchungen

Die Vernetzung eines EP-Harzes ist verbunden mit einem Dichteanstieg im Material. Dies bedeutet gleichzeitig ein Schwinden des Werkstoffes während der Aushärtung. Zur Abschätzung des Schwundvolumens wurden Dilatometermessungen der ungefüllten und der gefüllten Masse durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten 900 min lang unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen zwischen 65 und 90 °C in 5 °C-Intervallschritten. Bild 6.13 zeigt beispielhaft für alle Temperaturen das spezifische Volumen der gefüllten Masse in Abhängigkeit der Zeit bei einer isothermen Härtetemperatur von 90 °C.

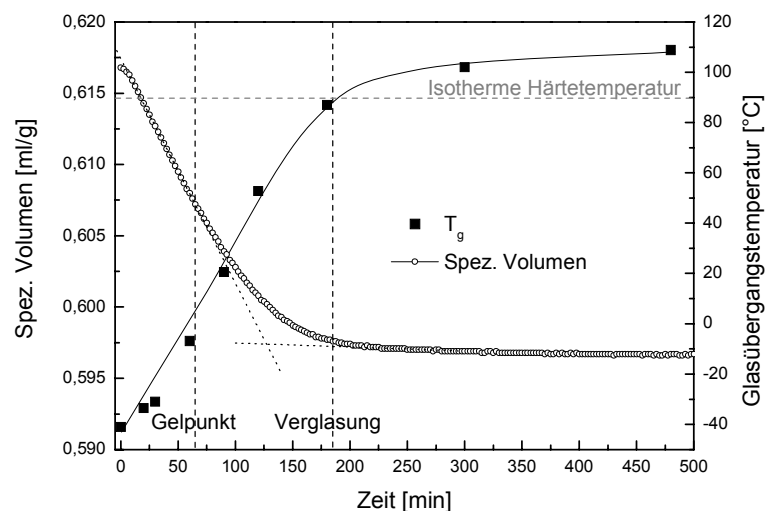


Bild 6.13: Spezifisches Volumen und T_g des gefüllten EP-Harzes vs Zeit bei 90 °C

Nach einer linearen Reduktion des spezifischen Volumens mit $dV/dt = \text{konst.}$ folgt ein Abflachen der Kurve, bis sie schließlich in ein Plateau mündet. Ein Vergleich der Gelzeit aus den Rheologieexperimenten mit dem Zeitpunkt am Ende des linearen Schwundes zeigt bei beiden Massen bei allen untersuchten Temperaturen gute Übereinstimmungen. Der Zeitpunkt, ab dem nahezu keine Änderung des spezifischen Volumens mehr eintritt, indiziert die Materialverglasung, bei der $T_g = T_{\text{Härte}}$ gilt. Dies zeigt ein Vergleich zu FBG- und DSC-Messungen in Kap. 4.4.2 und wird in Bild 6.13 durch die Entwicklung des T_g zusätzlich belegt.

Der Gesamtschwund der isothermen Reaktion nach 900 min für die beiden untersuchten Harzsysteme in Abhängigkeit der Härtetemperatur ist in Bild 6.14 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen den Gesamtschwund der isothermen Vernetzung bei der jeweiligen Härtetemperatur nach der Abkühlung auf 25 °C.

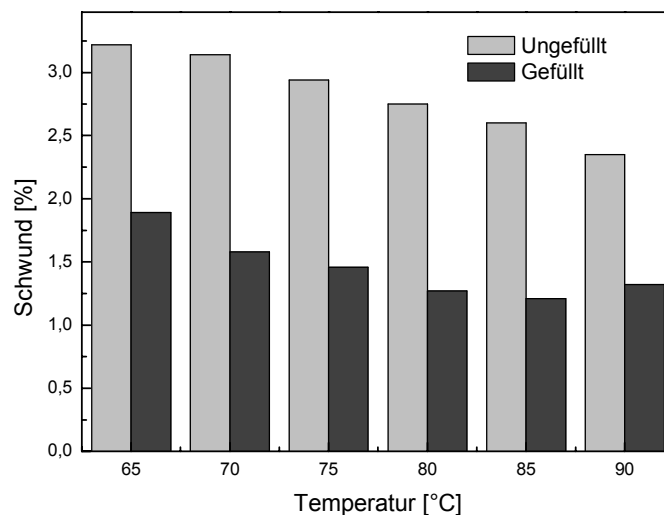


Bild 6.14: Schwund des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Temperatur

Die ungefüllte Masse schwindet bei den untersuchten Temperaturen zwischen 2,4 und 3,2 %, das gefüllte EP-Harz zeigt Schwindungswerte zwischen 1,2 und 1,9 %. Obwohl der erreichte Endumsatz α_{end} nach 900 Minuten mit der isothermen Härtetemperatur ansteigt (Bild 6.1), sinkt der Gesamtschwund nahezu linear mit steigender Härtetemperatur. Dies ist möglicherweise darin begründet, dass das Harz - zumindest bis zur Gelierung - bei niedrigerer Temperatur mehr Zeit hat, das während der Reaktion entstehende freie Volumen vollständig auszubilden und dadurch ein kompakteres Netzwerk aufbauen kann. Bei hohen Temperaturen verhindert die beschleunigte Reaktion den Aufbau einer homogenen, kompakten Struktur mit wenigen Fehlstellen und führt dadurch zu einem geringeren Gesamtschwund. Eine niedrigere Temperatur zu Beginn des Vernetzungsprozesses

begünstigt folglich den strukturellen Aufbau des Netzwerkes, der direkt mit mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffes gekoppelt ist. Die Schwindung des gefüllten EP-Harzes zeigt im Vergleich zur ungefüllten Masse erwartungsgemäß entsprechend dem geringeren Harz/Härter-Anteil niedrigere Werte. Trotz einer generell höheren Streuung bei gefüllten Systemen ist auch hier deutlich eine lineare Abhängigkeit des Schwundes von der Härtetemperatur zu erkennen.

Einerseits berichtet die Literatur, dass der Schwund einer chemischen Reaktion ausschließlich vom Umsatz, nicht aber von der Härtetemperatur abhängt [105]. Andere Untersuchungen unter isothermen Bedingungen belegen die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelte höhere Schwindung bei niedrigerer Temperatur. Dies wird auf die stärkere thermische Ausdehnung bei höherer Temperatur zurückgeführt [176]. Der Effekt einer entsprechend geringeren Reaktionsschwindung bei der Anwesenheit von Füllstoffen wird ebenfalls beschrieben [177].

6.4 Faseroptische Dehnungsmessungen

Im Rahmen der Entwicklung der Dehnungsmessmethodik mittels FBG-Sensoren, die in Kap. 4 vorgestellt wurde, erfolgte eine Reihe verschiedener Untersuchungen am vernetzenden Polymer. Neben isothermen Messungen wurden auch Dehnungsmessungen bei verschiedenen Temperaturprofilen durchgeführt. Diese wurden besonders im Hinblick auf das zeitliche Auftreten der spannungsbestimmenden Phänomene Gelierung und Verglasung untersucht. Auf Basis der charakteristischen Übergänge eines Zeit-Temperatur-Profiles werden Einflüsse verschiedener Härteprozessphasen auf die reaktionsinduzierte Dehnung diskutiert. Die im Rahmen der FBG-Messungen durchgeführten Versuche erfolgten alle am gefüllten EP-Harz, um zum einen aufgrund der verwendeten Probenmenge zu erwartende Exothermieeffekte der ungefüllten Masse zu vermeiden. Zum anderen stellt die ungefüllte Masse im Vergleich zum gefüllten System aufgrund stärkerer Volumenschwindung während der Vernetzung sowie eines höheren CTE eine größere Gefahr dar, die Bruchdehnung der Faser von 1 % zu überschreiten. Die gewonnenen Erkenntnisse stellen jedoch den grundlegenden Zusammenhang dar und gelten für die ungefüllte wie für die gefüllte Masse in gleicher Weise.

6.4.1 Isotherme Untersuchungen

Die reaktionsinduzierte Dehnung im EP-Harz wurde bei konstanter Temperatur zwischen 70 und 90 °C mit Hilfe von FBG-Experimenten ermittelt. Die Versuche

fanden unter haftungsfreien Bedingungen statt, d.h. eine allseitig freie Kontraktion des vernetzenden Materials war gewährleistet. In Bild 6.15 sind die Ergebnisse als Funktion der Zeit aufgetragen. Zusätzlich ist die in der Nähe des FBG-Sensors aufgezeichnete Temperatur dargestellt.

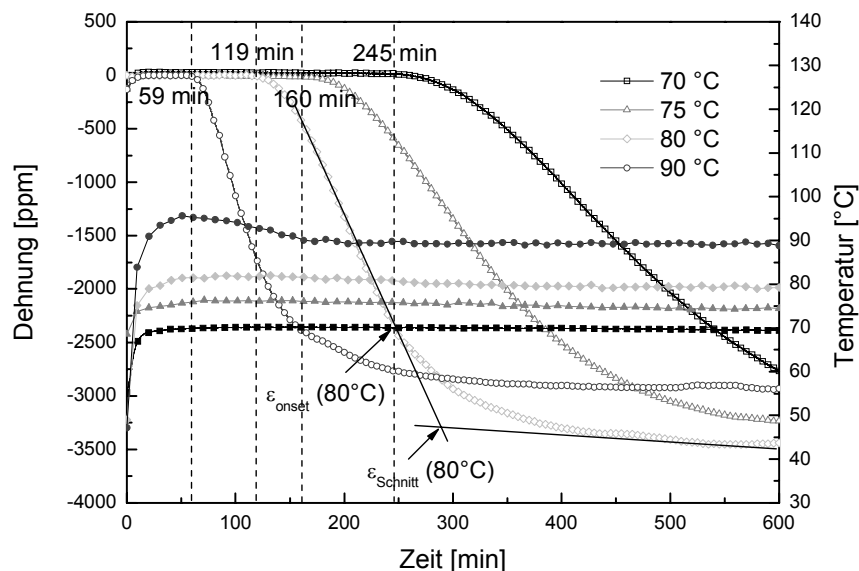


Bild 6.15: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit

Bei allen Temperaturen zeigt der Dehnungsverlauf eine ähnliche Entwicklung. Zu Beginn wird keine Dehnung übertragen, da das EP-Harz flüssig vorliegt und der Reaktionsschwind durch ein Nachfließen des vernetzenden Materials kompensiert wird. Dabei werden keinerlei Kräfte oder Deformationen auf die Faser übertragen. Erst beim Gelieren überschreitet der Umsatz einen kritischen Wert und ein theoretisch unendliches Netzwerk ist aufgebaut, so dass Kräfte vom EP-Harz auf die Faser wirken können. Diese äußern sich erstmals in einem messbaren Dehnungssignal. Nach dem Verlassen der Nulllinie steigt die Dehnung im Druckbereich linear an bevor sie schließlich in eine Art Plateauwert übergeht. Ein Dehnungssignal im negativen Bereich entsteht durch die Kompression der optischen Faser, die durch die freie Kontraktion des reagierenden Duroplasten bei guter Ankopplung zwischen Faser und EP-Harz zustande kommt. Das erste Dehnungssignals korreliert mit dem Gelpunkt des vernetzenden Materials und tritt erwartungsgemäß bei steigenden Temperaturen früher auf. Die so ermittelten Gelzeiten sind in Tab. 6.2 den nach Gl. 6.8 berechneten Ergebnissen aus den Rheologieexperimenten (Kap. 6.2.2) gegenübergestellt. Zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Ergebnissen der faseroptischen Messmethode ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen.

Tab. 6.2: Gelzeiten für verschiedene Temperaturen bestimmt nach Gl. 6.8 und FBG-Messungen für das gefüllte EP-Harz

Temperatur [°C]	Gelzeit nach Gl. 6.8 [min]	Gelzeit (FBG) [min]
70	230	245
75	160	160
80	113	119
90	58	59

Das zweite Charakteristikum bei der isothermen Vernetzung stellt der Übergang der linear wachsenden Druckdehnung in das Endplateau dar. Wie bereits in Kap. 4.4.1 am Beispiel der T_g -Entwicklung bei 75 °C gezeigt wurde, charakterisiert dieser Bereich die einsetzende Vitrifikation des vernetzenden Materials. Da ein Übergang nie sprunghaft, sondern graduell vor sich geht, könnte im Dehnungssignal neben dem ersten Abweichen von der linearen Dehnungsentwicklung ε_{onset} auch der Schnittpunkt der beiden Geraden (lineare ε -Entwicklung zwischen Gelpunkt und Verglasung und Verglasungsplateau im Dehnungssignal) $\varepsilon_{Schnitt}$ als charakteristischer Übergangspunkt zur Detektion der Verglasung herangezogen werden. In Bild 6.15 sind die beiden Punkte ε_{onset} und $\varepsilon_{Schnitt}$ beispielhaft an der Kurve von 80 °C demonstriert. Die Ergebnisse der Auswertungen bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 6.3 den nach der DiBenedetto-Gleichung (6.5) berechneten Verglasungszeiten gegenübergestellt.

Tab. 6.3 Verglasungszeiten für verschiedene Temperaturen bestimmt nach DiBenedetto und FBG-Verfahren für das gefüllte EP-Harz

Temperatur [°C]	t_{vit} (DiBenedetto) [min]	t_{vit} (aus ε_{onset}) [min]	t_{vit} (aus $\varepsilon_{Schnitt}$) [min]
70	640	516	610
75	454	380	449
80	300	238	290
90	166	116	153

Unabhängig von der Bestimmungsmethode tritt die Verglasung gemäß den Erwartungen mit steigender Temperatur früher ein. Die Ergebnisse der verschiedenen Methoden zeigen, dass der Beginn der Vitrifikation bei niedrigeren Temperaturen stärker divergiert als bei höheren Temperaturen. Zum einen wirken sich in allen Versuchen bei niedrigen Temperaturen kleine Differenzen sehr viel stärker auf Gel- und Verglasungszeiten aus, als geringfügige Variationen bei höheren

Temperaturen. Zum anderen sind Abweichungen durch die Schwankungen im Füllstoffgehalt begründet. Obwohl ein mineralisch gefülltes System im Vergleich zu einer reinen, ungefüllten Masse die innere chemische Reaktionswärme besser abführt, zeigen sich auch hier aufgrund der relativ großen und kompakten Probengeometrie geringfügige Exothermieeffekte. Diese thermischen Überschwinger zu Beginn der Reaktion treten bei allen untersuchten Temperaturen auf, sind jedoch besonders offensichtlich bei 90 °C (Bild 6.15). Sie führen bei den FBG-Messungen zu kürzeren Gel- und Verglasungszeiten. Im Vergleich dazu zeigen Messmethoden, die mit einer deutlich geringeren Probenmenge durchgeführt werden (DSC, Rheologie) längere Zeiten. Aus diesem Grund ergibt die Dauer bis zur Vitrifikation nach dem DiBenedetto-Ansatz, die auf DSC-Experimenten beruht, im Vergleich zu den FBG-Messungen die längsten Zeiten.

Das Auftreten eines ersten Dehnungssignals zur Detektion des Gelpunktes wird auch in der Literatur beschrieben. Die Dehnung wurde im beschriebenen Fall mittels Dehnungsmessstreifen auf der Außenwand eines dünnwandigen Stahlzylinders ermittelt, in dessen Innerem ein EP-Harz unter Haftung zur Form vernetzte [121, 133, 134]. In weiteren Veröffentlichungen zu faseroptischen Messungen ist der Gelpunkt bei nicht-isothermer Härtung als primäres Dehnungssignal zu erkennen [108, 155, 158].

6.4.2 Einfluss der Härtephasen auf die reaktionsinduzierte Dehnung

Neben den isothermen Dehnungsmessungen wurde v.a. der Einfluss verschiedener Härtungsphasen auf die Dehnungsentwicklung des frei schwindenden, gefüllten EP-Harzes untersucht. Die Härtung wurde in vier Phasen unterteilt:

- Phase I: Erste isotherme Härtephase bei moderater Temperatur
- Phase II: Aufheizen mit konstanter Heizrate
- Phase III: Härtung bei hoher Temperatur
- Phase IV: Abkühlen

In den folgenden Untersuchungen wurde je eine der drei ersten Phasen variiert, während alle weiteren konstant gehalten wurden. Das Ausgangshärteprofil ist in Bild 6.16 dargestellt. Es sieht folgendes Temperatur-Zeit-Programm vor: Phase I: 180 min bei 75 °C; Phase II: Aufheizen mit 0,6 K/min auf 130 °C; Phase III: 90 min bei 130 °C; Phase IV: Abkühlen mit 0,75 K/min auf 40 °C. Entlang des Härteprofils wurde auch der Umsatz- und T_g -Verlauf des vernetzenden Materials in DSC-Versuchen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 6.16 gezeigt.

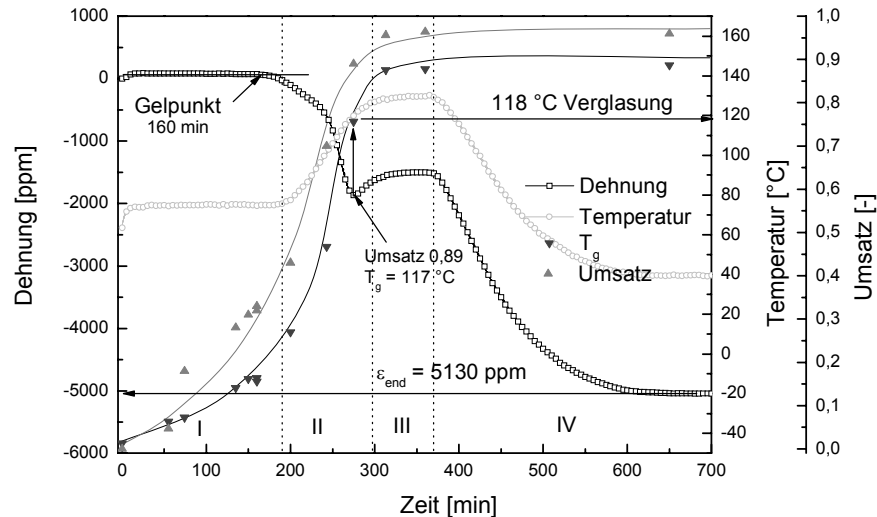


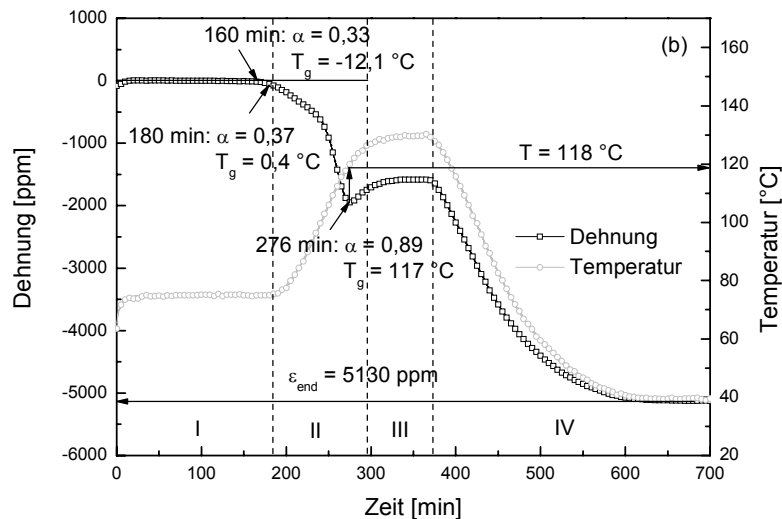
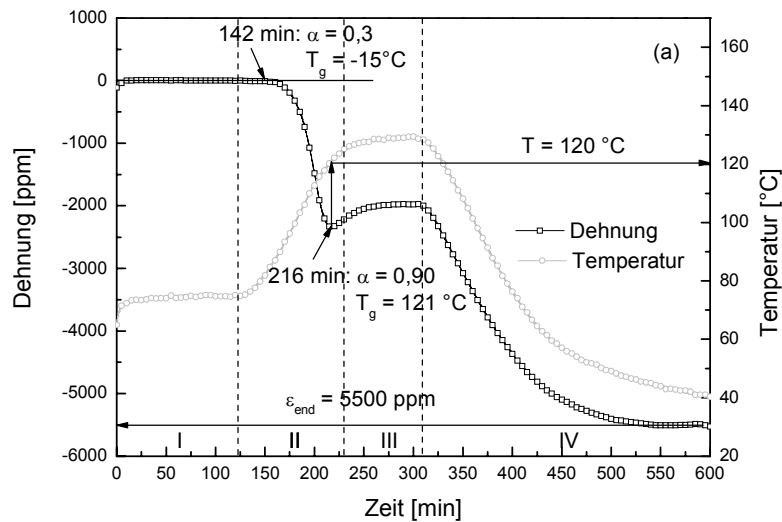
Bild 6.16: Dehnung, T_g , Umsatz und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit

Der flüssige Reaktionsschwund endet nach 160 min mit der Gelierung des Materials (Kap. 6.4.1). Anschließend zeigt das Dehnungssignal eine immer stärker ausgeprägte Kompression der Glasfaser infolge der chemischen Vernetzungsreaktion, die ab 180 min durch die Temperaturerhöhung zusätzlich aktiviert wird. Nach 276 min durchläuft das Dehnungssignal ein Minimum. Im Anschluss daran folgt das Signal ausschließlich den vorgegebenen Temperaturänderungen. Das bedeutet, dass die thermische Ausdehnung des Materials gegenüber der reaktionsinduzierten Schwindung dominiert. Im vorliegenden Versuch zeigt das vernetzte Material nach dem Härteprofil eine Druckdehnung von 5130 ppm.

Zum Verständnis der Dehnungsentwicklung ist der zeitliche T_g - und Umsatzverlauf während der Vernetzung wichtig. Nach einem annähernd linearen Anstieg beider Größen bis 180 min führt die anschließende thermische Aktivierung zu einer schnelleren Reaktion, die sich in einem steileren Anstieg des T_g und Umsatzes zeigt. Im Dehnungsminimum nach 276 min schneidet der T_g -Verlauf die aktuelle Härte-temperatur. Dieses Phänomen entspricht der Vitrifikation des Materials. Wie auch die Dilatometermessungen (Kap. 6.3) gezeigt haben, ändert ein vitrifizierter Werkstoff seine Geometrie aufgrund chemischer Reaktion nahezu nicht mehr. Der Verlauf von T_g und Umsatz flacht bei der Verglasung ab und endet schließlich bei einem Umsatz von 0,96 und einem T_g von 143°C . Das gezeigte Temperatur-Zeit-Profil stellt für die folgenden Untersuchungen das Ausgangsprofil dar. In den weiteren Untersuchungen soll gezeigt werden, in wieweit (i) eine Variation der isothermen Haltezeit in Phase I, (ii) eine Veränderung der Aufheizrate in Phase II und (iii) eine Variation der Härtetemperatur in Phase III die Dehnungsentwicklung beeinflussen.

(i) Variation der isothermen Haltezeit in Phase I

Im Rahmen der Untersuchungen zur Phase I wurde die Dauer der ersten Isothermen zwischen 120, 180 und 240 min Haltezeit variiert. Alle anschließenden Prozessstufen (Phase II bis IV) wurden bei den Versuchen gleich wie im Ausgangsprofil gewählt: Aufheizen mit 0,6 K/min, Härten für 90 Minuten bei 130 °C, Abkühlen mit 0,75 K/min auf 40 °C. An allen charakteristischen Punkten sowie an den Übergangsstellen zwischen den verschiedenen Phasen wurde der T_g und Umsatz in DSC-Experimenten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Bild 6.17 dargestellt.



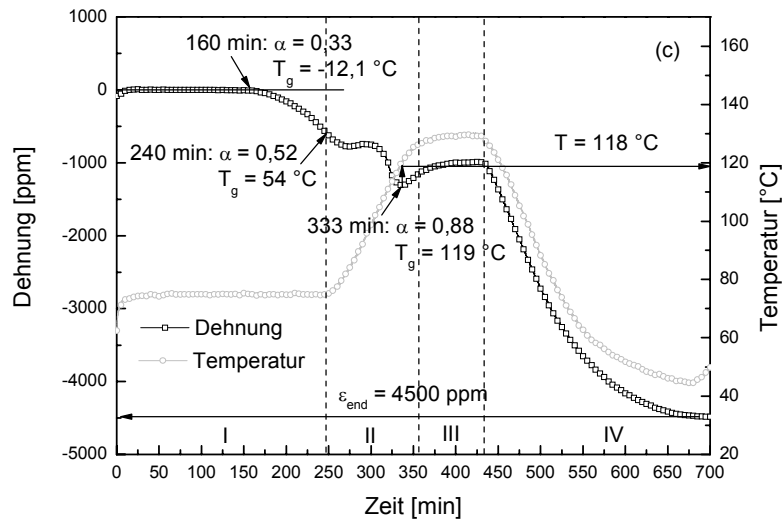


Bild 6.17: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für verschiedene Haltezeiten in Phase I a) 120 min, b) 180 min und c) 240 min

Bei den Versuchen aus Bild 6.17 b) und c) tritt die Gelierung nach 160 Minuten in guter Übereinstimmung mit den Rheologieexperimenten bei 75 °C (Kap. 6.2.2) ein. Im ersten dargestellten Experiment (a) wurde die Temperatur bereits nach 120 min erhöht. In diesem Fall erscheint das erste Dehnungssignal nach 142 min, da hier die Reaktion durch den Temperaturanstieg beschleunigt wurde und deshalb der Gelpunkt im Vergleich zu Bild 6.17 b) und c) früher auftritt. Nach dem Gelieren übt die Masse durch die chemische Vernetzungsreaktion Druck auf die Faser aus, der sich in einem entsprechenden Dehnungssignal äußert. Der Dehnungsverlauf zeigt bei kurzer Phase I einen sehr steilen Anstieg (a) verglichen mit einer gemäßigten (b) bis sogar hin zu einer teilweise stagnierenden Dehnungsentwicklung (c) bei längerer Phase I. Ein möglicher Grund dafür ist der Umsatz am Ende der Phase I. Während eine kurze Haltezeit von 120 min (a) zu einem geringeren Umsatz (0,25) führt, werden bei Haltezeiten von 180 und 240 min Umsätze von 0,37 bzw. 0,52 am Ende der isothermen Phase I erreicht. Es zeigte sich, dass das Ausmaß der umgesetzten Moleküle zum Zeitpunkt der Temperaturerhöhung den Anstieg der Dehnung entscheidend beeinflusst. Der steilste ε -Anstieg entsteht, wenn das Material am Ende von Phase I noch flüssig vorliegt. Ein hoher Anteil bereits umgesetzter reaktiver Gruppen führt folglich zu einer entsprechend geringer ausgeprägten Dehnungsentwicklung (b, besonders c). In Phase II verlaufen die Dehnungssignale aller Messungen aufgrund der fortschreitenden Vernetzung weiter in Druckrichtung (nach unten) bis sie ein Minimum erreichen. Ab diesem Tiefpunkt folgt das Dehnungssignal ausschließlich der Temperaturkurve. Somit dominiert ab dem Minimum im Dehnungssignal die thermische Ausdehnung gegenüber der chemisch induzierten

Reaktionsschwindung. Die ins Material eingebrachte Enddehnung kann folglich nur durch die Temperaturführung bis zu diesem Minimum beeinflusst werden. Zeitliche Veränderungen der Phase I führen deshalb zu einer merklichen Beeinflussung der ins Material eingebrachten Dehnung. Eine isotherme Haltezeit von 120 min in Phase I (a) verursacht ein Enddehnungssignal von 5500 ppm. Eine Verdopplung dieser Haltezeit (c) hingegen führt zu einem um 1000 ppm geringeren Dehnungssignal am Ende des Härteprozesses. Wie die T_g -Werte im Dehnungsminimum bestätigen, konnte dieser charakteristische Punkt in allen Messungen als Verglasungspunkt identifiziert werden, da der T_g jeweils mit der aktuellen Härtetemperatur in sehr guter Übereinstimmung steht. Bei den drei Versuchen fand die Vitrifikation bei einer ähnlichen Temperatur statt (118-120 °C). Das bedeutet, dass eine Variation der Haltezeit in Phase I die Vitrifikation nahezu nicht beeinflusst, die in der Aufheizphase immer etwa 93-96 min nach dem Verlassen der Isothermen auftritt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass durch die Länge der isothermen Phase I die resultierende Materialdehnung beeinflusst werden kann. Längere Haltezeiten in Phase I induzieren eine niedrigere Enddehnung im Material. Ein Beginn des Temperaturanstiegs (Phase II) im noch flüssigen Zustand führt zu höchsten Dehnungswerten aufgrund eines steilen Anstiegs der Druckdehnungen zwischen Gelierung und Verglasung. In allen Versuchen konnte ein Minimum im Dehnungsverlauf als Vitrifikation des Materials identifiziert werden, bei dem gilt $T_g = T_{Härte}$.

(ii) Variation der Aufheizrate in Phase II

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Heizrate (Phase II) auf die vernetzungsinduzierten Dehnungen untersucht. In dieser Versuchsreihe wurde die Heizrate zwischen 0,3; 0,6 und 2,1 K/min variiert. Die anderen Phasen waren bei allen Versuchen gleich. Die erste Isotherme (Phase I) wurde 180 min bei 75 °C gehalten. Die Härtetemperatur (Phase III) betrug 130 °C für 90 min, bevor das Material in Phase IV mit 0,75 K/min auf 40 °C abgekühlt wurde. Die Dehnungs- und Temperaturverläufe der beschriebenen Versuche sowie einzelne T_g - und Umsatzwerte sind in Bild 6.18 gezeigt.

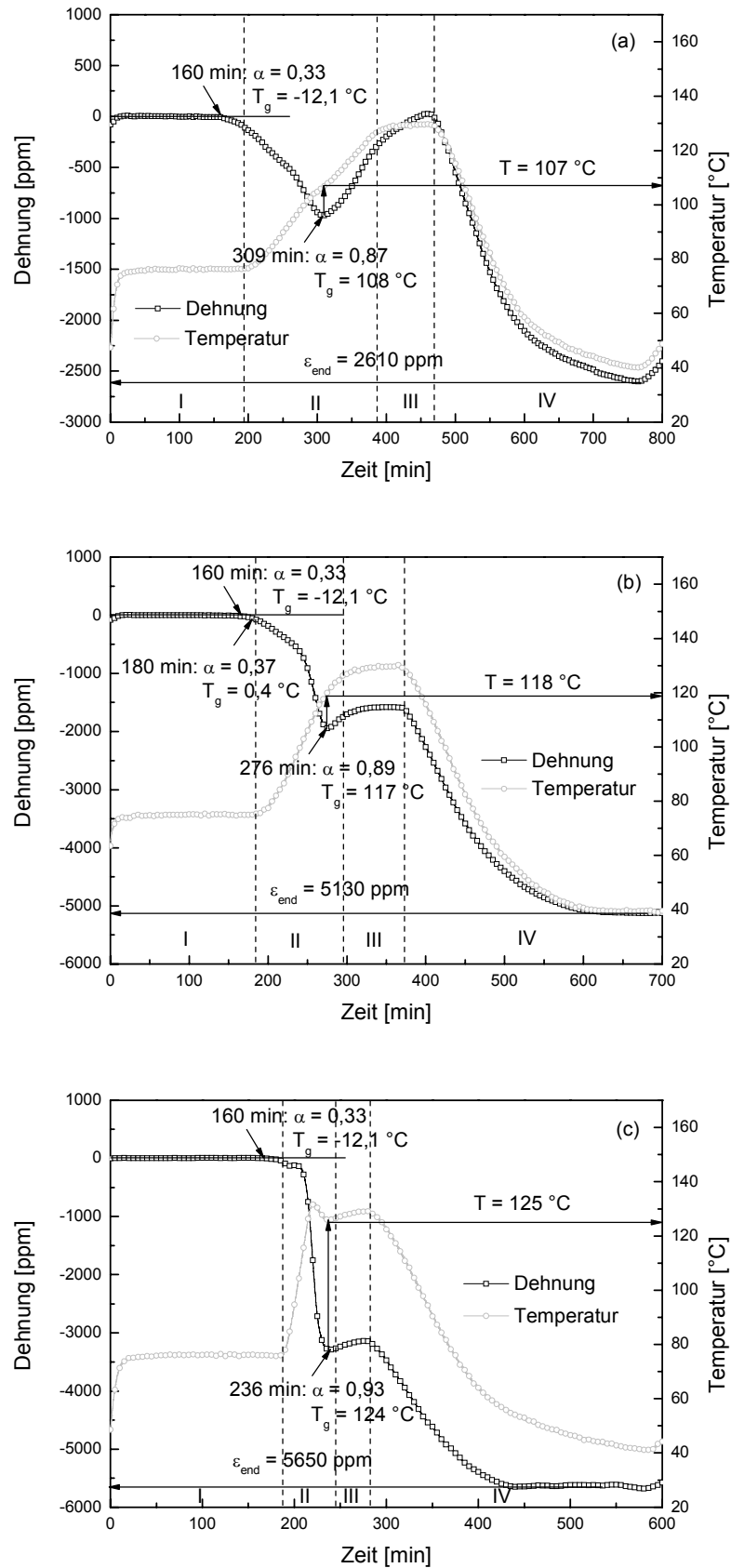


Bild 6.18: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für verschiedene Aufheizraten in Phase II a) 0,3 K/min, b) 0,6 K/min und c) 2,1 K/min

Erwartungsgemäß zeigt sich in allen drei Versuchen das erste Dehnungssignal in der Phase I nach etwa 160 min. Der prinzipielle Verlauf der Dehnungskurven ist bereits in den vorigen Kapiteln beschrieben. Nach einem Aufbau reaktionsinduzierter Dehnungen ab dem Gelpunkt bis zur Vitrifikation des EP-Harzes zeigen sich nach der Verglasung Dehnungsänderungen im Material fast ausschließlich aufgrund der vorgegebenen Temperaturänderung. Eine Veränderung der Aufheizrate (Phase II) beeinflusst die ins Material eingebrachte Dehnung in erheblichem Maße. Im Vergleich der Messungen führt eine geringe Heizrate von 0,3 K/min (a) zu einem entsprechend langsamen Vernetzungsfortschritt. Dies äußert sich in einer flachen Dehnungsentwicklung verbunden mit einem geringen Maß an Enddehnung von 2610 ppm. Eine Erhöhung der Temperatur mit 0,6 K/min (b) induziert bereits 5130 ppm Dehnung am Ende des Härteprozesses. Ein schnelles Aufheizen mit 2,1 K/min (c) hingegen verursacht eine steile und abrupt ansteigende Druckdehnungskurve und resultiert in der höchsten Enddehnung von 5650 ppm. In diesem Fall führt der extrem schnelle Temperaturanstieg zu einer nahezu unkontrollierten Reaktion aufgrund der thermisch beschleunigten Reaktion des EP-Harzes. Die während der exothermen Reaktion freiwerdende Wärme äußert sich in einem Peak im Temperaturprofil (c) bei etwa 220 min. Das in Bild 6.18 a)-c) deutlich sichtbare Minimum im Dehnungssignal indiziert die Vitrifikation des EP-Harzes. An dieser Stelle ist der nachgewiesene T_g gleich der jeweiligen Härtetemperatur. Die Verglasung tritt mit steigender Aufheizrate bei höherer Temperatur (108, 117 und 124 °C bei Heizraten von 0,3; 0,6 und 2,1 K/min) und höherem Umsatz (0,87; 0,89 und 0,93) auf. Gleichzeitig kommt es mit steigender Heizrate entsprechend zu einer früheren Vitrifikation (309, 276 und 236 min).

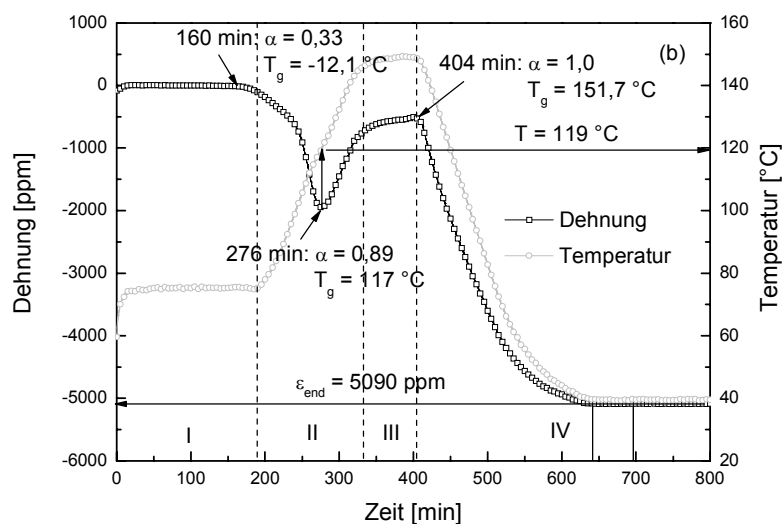
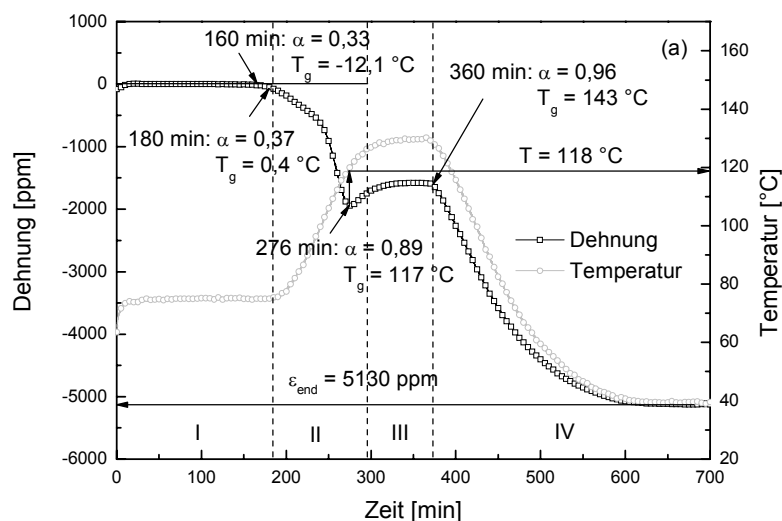
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine höhere Heizrate in Phase II zu einer Beschleunigung der Reaktion funktioneller Gruppen führt. Diese Aktivierung verursacht eine höhere Enddehnung. Ein schneller Anstieg der Temperatur verschiebt die Verglasung zu höheren Temperaturen und Umsätzen und kürzeren Zeiten. Eine hohe Heizrate verursacht jedoch auch eine unkontrollierte und inhomogene Reaktion aufgrund von Exothermieeffekten. Im Vergleich dazu induziert eine langsame Aufheizrate eine entsprechend geringere Dehnung im vernetzenden Material bei gleichmäßiger Durchwärmung.

(iii) Variation der Härtetemperatur in Phase III

Eine weitere Versuchsreihe stellt den Einfluss der Härtetemperatur (Phase III) auf das resultierende Dehnungssignal im vernetzten EP-Harz dar. Die Härtetemperatur wurde zwischen 130, 150 und 170 °C variiert. Die Phasen I, II und IV waren bei allen Versuchen konstant. Nach 180 min Haltezeit bei 75 °C (Phase I) wurde das

vernetzende Material mit einer Rate von 0,6 K/min (Phase II) auf die jeweilige Härtetemperatur aufgeheizt, bei der es für 90 min gehalten wurde, bevor der Abkühlvorgang mit 0,75 K/min erfolgte. Die Ergebnisse aus Dehnungs- mit entsprechenden Temperaturverläufen, sowie die Angaben von T_g und Umsatz aus DSC-Messungen an einzelnen charakteristischen Punkten im Härteprozess sind in Bild 6.19 dargestellt.

Wie bereits beschrieben, tritt die Gelierung nach 160 min mit dem ersten detektierbaren Dehnungssignal auf. Ein weiteres Fortschreiten der Reaktion führt im Dehnungsverlauf zu einem Anstieg in Druckrichtung bis zu einem Minimum, bei dem der T_g der aktuellen Härtetemperatur gleicht (118-119 °C) und somit die Materialverglasung (nach 276 min) indiziert. Bis zum Dehnungsminimum sind alle drei Kurven (aufgrund bis dahin gleich verlaufender Temperaturführung) identisch.



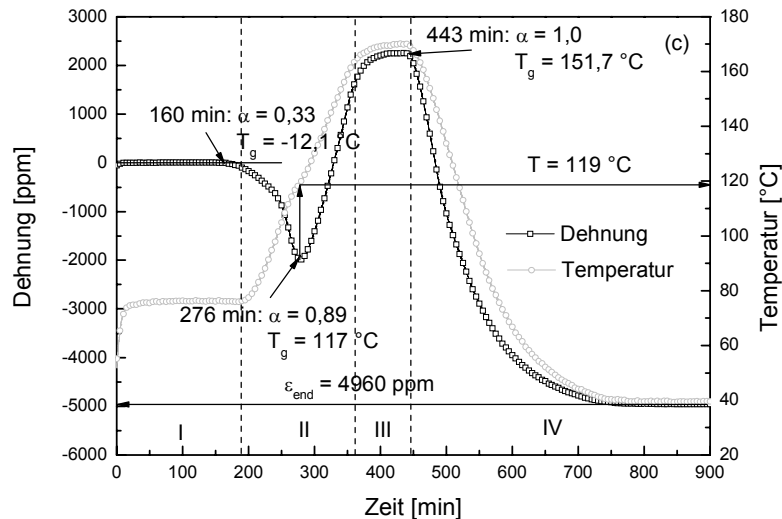


Bild 6.19: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für verschiedene Härtetemperaturen in Phase III a) 130 °C, b) 150 °C und c) 170 °C

Nach der Verglasung wurde das EP-Harz auf unterschiedliche Härtetemperaturen geheizt. Im Fall einer Aushärtung bei 130 °C (a) wird kein vollständiger Umsatz, sondern nur 0,96 bei einem maximalen T_g von 143 °C erreicht. Diese Werte wurden am Ende der Härtephase (III) gemessen. Eine Härtung bei 150 und 170 °C (b und c) führt zu einem vollständig vernetzten Material mit Umsatz 1 und einem maximal möglichen T_g des Materials von 151,7 °C, dem $T_{g,\infty}$. Die ermittelten Dehnungssignale (des nahezu und vollständig ausgehärteten Materials) nach der Verglasung zeigen entsprechend dem Temperaturverlauf eine Ausdehnung bzw. Kontraktion des EP-Harzes, die etwa dem Ausdehnungsverhalten aus TMA-Experimenten (Kap. 4.4.3) mit einem ermittelten CTE von 38 ppm für $T < T_g$ und 143 ppm für $T > T_g$ entspricht. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass alle drei verschieden ausgehärteten Materialien nach durchlaufenem Härteprozess auf etwa dem gleichen Dehnungsendniveau zwischen 4960 und 5130 ppm enden. Dies bedeutet, dass bei einem frei kontrahierbaren Material die vernetzungsbedingte Kontraktion (Dehnung) lediglich bis zum Zeitpunkt der Verglasung beeinflusst werden kann. TTT-Diagramme beschreiben ein Erweichen des Materials bei Temperaturen, die über dem $T_{g,\infty}$ liegen [37, 59]. Im weichen Zustand können eingebaute Spannungen schneller relaxieren als in einem verglasten Zustand. Im vorliegenden Fall ist kein ausgeprägtes Relaxieren sichtbar, da das EP-Harz unter haftungsfreien Bedingungen ausgehärtet wurde. Durch die freie Kontraktion kommt es zu keinem Aufbau makroskopischer Spannungen.

Es bleibt festzuhalten, dass in einem frei kontrahierbaren EP-Harz die vernetzungsinduzierten Dehnungen ausschließlich bis zur Verglasung des Werk-

stoffes beeinflusst werden können. Unterschiedliche Härtetemperaturen eines bereits bei hohem Umsatz verglasten Materials haben somit einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gesamtdehnung des Materials am Ende des Härteprozesses. Die Härtetemperatur beeinflusst lediglich die Ausdehnung bzw. Kontraktion des EP-Harzes aufgrund thermischer Änderung. Das thermische Ausdehnungsverhalten steht in Analogie zu den CTE-Ergebnissen, welche in Kap. 6.6 gezeigt werden.

Ein Vergleich der verschiedenen Phasen, die in den demonstrierten Versuchsreihen variiert wurden, zeigt, dass eine Veränderung der Aufheizrate den größten Einfluss auf die reaktionsinduzierte Dehnung des frei kontrahierbaren EP-Harzes nimmt. Hohe Aufheizraten führen zu einem hohen Dehnungssignal im Polymer. Einen geringeren, aber immer noch merklichen Unterschied im Enddehnungssignal bewirkt eine Veränderung der isothermen Haltezeit in Phase I. Eine Verlängerung dieser Phase führt zu einem höheren Umsatz vor dem Temperaturanstieg (Phase II) und damit zu einem geringeren Enddehnungssignal im Vergleich zu einem Härteprozess mit kürzerer Haltezeit. Eine Veränderung der Härtetemperatur (Phase III) hingegen führt zu nahezu keiner Veränderung der ins Material eingebrachten reaktionsinduzierten Dehnung, da diese lediglich durch die Temperaturführung bis zum Vorgang der Verglasung variabel ist.

6.4.3 Bedeutung der Dehnung für die reaktionsinduzierte Spannung

Die Wahl des Temperaturprofils beeinflusst maßgeblich die ins Material induzierten Dehnungen und damit den Zustand innerer Spannungen. Die durch chemische Reaktion verursachten Dehnungen sind fast ausschließlich bis zur Verglasung messbar. Wie die FBG-Untersuchungen gezeigt haben, beeinflussen im vitrifizierten Bereich lediglich Temperaturänderungen das Dehnungssignal. Findet unter haftungsfreien Bedingungen ein Großteil der Vernetzung im flüssigen und gelartigen Zustand statt, so führt dies zu hohen Druckdehnungssignalen. Eine frühe Verglasung bei niedrigem Umsatz hingegen verursacht einen geringen ε -Wert, stellt aber ein hohes Potential zur Weiterreaktion im vitrifizierten Bereich bis zur vollständigen Vernetzung dar. Im verglasten Zustand ist der Modul des vernetzenden Materials um Größenordnungen höher als im gummiartigen Bereich. Ein Reaktionsfortschritt bei nahezu unterbundener Kontraktion führt aufgrund der hohen Materialsteifigkeit zu einer erheblichen Kräfteentwicklung verbunden mit hohen inneren Spannungen im Werkstoff. Ein Material hingegen, das bis zu einem hohen Umsatz im gummiartigen Zustand vorliegt, zeigt ein geringeres Reaktionspotential für den Restumsatz im glasartigen Bereich. Dies führt zu einem geringeren Maß an inneren Spannungen im Material. Im Versuchsaufbau der FBG-Messtechnik unter haftungsfreien Bedingungen indizieren somit hohe Dehnungen (verbunden mit einer Verglasung bei

hohem Umsatz) ein geringes Maß an Kräften und Spannungen im Werkstoff. Ein kleines Dehnungssignal nach dem Härteprozess hingegen weist auf das Auftreten einer Verglasung bereits bei niedrigen Umsatzwerten hin. Im Fall einer Vernetzung unter haftenden Bedingungen bedeutet dies sehr starke innere Materialspannungen.

Aus den Ergebnissen der Härteprozessvariation unter freier Materialkontraktion zeigt sich, dass die reaktionsinduzierten Spannungen im vorliegenden System am stärksten durch die gewählte Aufheizrate (Phase II) beeinflusst werden können. Ein schnelles Aufheizen führt zu einer beschleunigten Reaktion und verschiebt die Verglasung zu hohen Temperaturen. Die dadurch induzierte hohe Enddehnung beschreibt aus den verschiedenen durchgeführten Härteprozessvariationen den günstigsten Fall einer spannungsoptimierten Vernetzung.

6.4.4 Einfluss von Wandhaftung auf das Dehnungssignal

Der Einfluss der Wandhaftung auf die reaktionsinduzierte Dehnungsentwicklung des EP-Harzes wurde mit Hilfe der faseroptischen Messmethodik untersucht. Hierfür wurde analog dem Messaufbau aus Bild 4.5 entlang der Zylinderachse sowie senkrecht dazu eine FBG-Glasfaser ins vernetzende Material eingebettet. Bild 6.20 zeigt schematisch die Einbringung der beiden FBG-Sensoren in den Messzylinder.

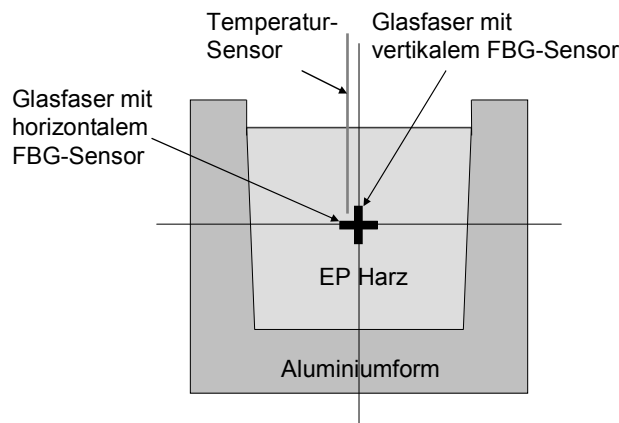


Bild 6.20: Einbettung der FBG-Faser längs und quer in den Messzylinder

Bei einer konstanten Temperatur von 75 °C wurde die reaktionsinduzierte Dehnung des gefüllten EP-Harzes im haftenden und haftungsfreien Zustand 1000 min lang aufgezeichnet und miteinander verglichen. Es soll an dieser Stelle nochmals deutlich hervorgehoben werden, dass eine Vernetzung unter haftungsfreien Bedingungen eine freie Kontraktion des reagierenden EP-Harzes erlaubt, während eine Adhäsion des Polymers an der Behälterwand die ungehinderte, reaktionsbedingte Schwindung des Materials nur eingeschränkt (d.h. nur von oben) zulässt. Dies äußert sich in einem Aufbau innerer Spannungen im Material, die im Extremfall sogar zu Rissen

führen. Qualitativ ist der innere Spannungszustand durch Aufnahmen unter polarisiertem Licht zu sehen. Da diese optische Spannungsmesstechnik nur bei transparenten oder äußerst dünnen Proben möglich ist, wurde das ungefüllte EP-Harz in gleicher Weise unter den beiden oben beschriebenen Bedingungen ausgehärtet. Aus dem EP-Harz wurden 2 mm dicke Schnitte längs der Zylinderachse aus der Mitte des Probekörpers präpariert, die im polarisierten Licht untersucht wurden. Die Aufnahmen sind in Bild 6.21 dargestellt.

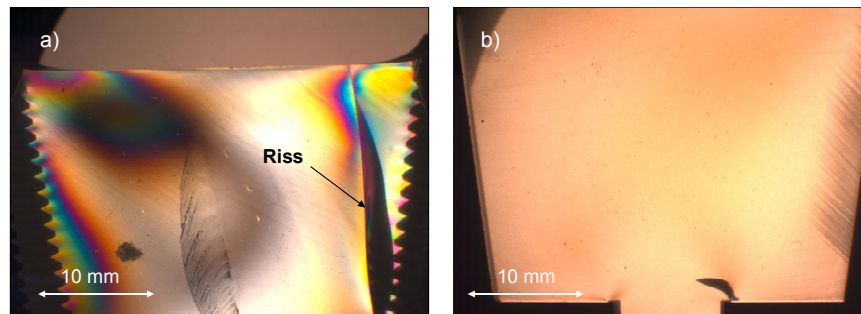


Bild 6.21: Aufnahmen des ungefüllten EP-Harzes im polarisierten Licht nach Vernetzung unter a) haftenden und b) nicht-haftenden Bedingungen

Unter haftenden Bedingungen (Bild 6.21 a)) indizieren die Isochromaten des polarisierten Lichtes qualitativ Zonen innerer Deformation, die sich als Linien gleicher Spannung äußern. Im rechten Rand des Bildes führten die im Material auftretenden Kräfte sogar zu einem Riss. Ein haftungsfreier Zustand hingegen resultiert in einem frei schwindenden Material ohne den Aufbau innerer Spannungen. Dies verdeutlicht die einheitlich gefärbte Probe in Bild 6.21 b).

Bild 6.22 zeigt einen Vergleich der FBG-Messungen bei 75 °C unter adhäsiver Bindung und freier Kontraktion des EP-Harzes. Die Glasfaser war dabei entlang der vertikalen Zylinderachse eingebettet. Die Dehnungsdetektion startet auch hier erst nach 160 min bei Erreichen des Gelpunktes. Nach der Gelierung folgt aufgrund der chemischen Reaktion ein nahezu linearer Anstieg der Druckdehnung. Nach 380 min beginnt das Material zu vitrifizieren (Kap. 6.4.1). Das ε -Signal beginnt langsam abzufachen und nähert sich schließlich einem Endplateau. Dieser qualitative Verlauf ist für die beiden dargestellten Experimente sehr ähnlich. Abhängig von den Versuchsbedingungen zeigen sich jedoch quantitativ große Unterschiede im Dehnungsverhalten. Während im Zustand der völlig freien Kontraktion eine Enddehnung von 3040 ppm zu verzeichnen ist, zeigt das adhäsiv gebundene Material einen etwa um den Faktor drei höheren Wert von 10430 ppm. Während der Reaktion zieht sich das EP-Harz zusammen, jedoch ist die Bewegung in radialer Richtung durch die „Fixierung“ des Materials an der Behälterwand unterbunden. Zum

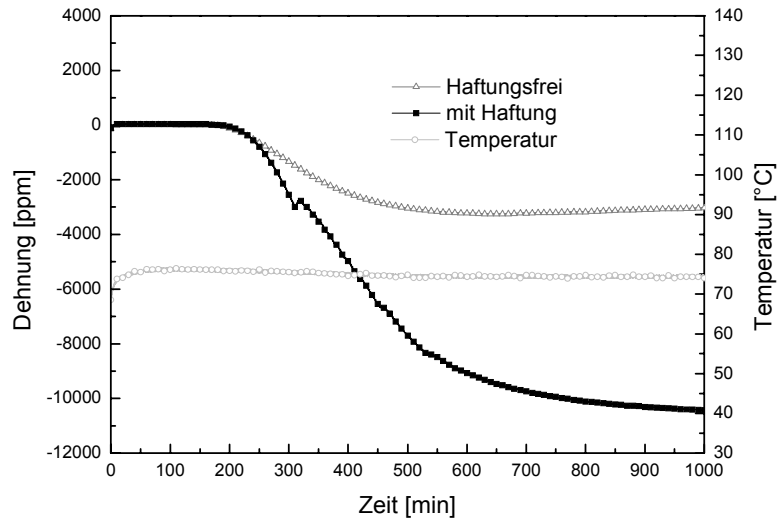


Bild 6.22: Längsdehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit unter haftenden und haftungsfreien Bedingungen

Ausgleich des Schwindungsanteils findet deshalb der Materialfluss verstärkt in vertikaler Richtung statt, da hier eine ungebundene freie Oberfläche die Molekülbeweglichkeit zulässt. Die längs der Zylinderachse eingebettete FBG-Faser wird entsprechend stärker komprimiert. Ein etwa dreifach höheres Dehnungssignal des haftenden Materials lässt die Vermutung zu, dass der im haftungsfreien Fall dreidimensionale Volumenschwund bei Experimenten unter Haftung durch eine lineare (axiale) Schwindung ausgeglichen wird. Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurde das reaktionsinduzierte Dehnungssignal in horizontaler und vertikaler Faserrichtung im haftenden Material verglichen. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem gemessenen Temperaturverlauf im gefüllten EP-Harz in Bild 6.23 dargestellt.

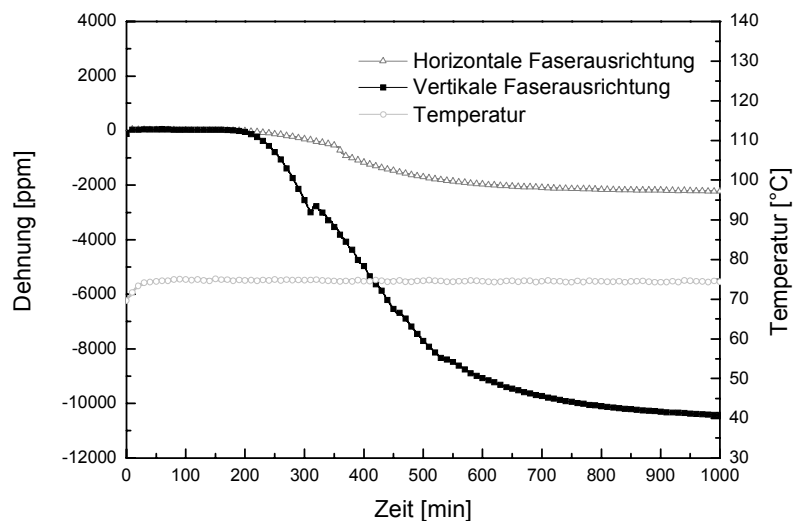


Bild 6.23: Längs- und Querdehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit unter haftenden Bedingungen

Die Dehnungsentwicklung zeigt nach 1000 min in horizontaler (radialer) Richtung eine deutlich kleinere Enddehnung (2330 ppm) verglichen mit der vertikalen (axialen) Ausrichtung, in der 10430 ppm gemessen wurden. Die Ankopplung des EP-Harzes an die Zylinderwand reduziert folglich die Kompression der Faser in radialer Richtung. Jedoch indiziert das auftretende kleine Dehnungssignal, dass in horizontaler Richtung die reaktionsinduzierte Kompression nicht vollständig unterbunden ist, sondern auch hier moderate Schubspannungen durch die chemische Vernetzungsreaktion auf die Faser ausgeübt werden.

Neben den gezeigten Dehnungsentwicklungen unter haftenden Randbedingungen soll im folgenden Versuch die reaktionsinduzierte Dehnung in vertikaler und horizontaler Richtung bei freier Kontraktion des vernetzenden Materials gezeigt werden. In Bild 6.24 sind die Ergebnisse der Längs- und Querdehnung des isothermen Versuches bei 75 °C unter haftungsfreien Bedingungen dargestellt.

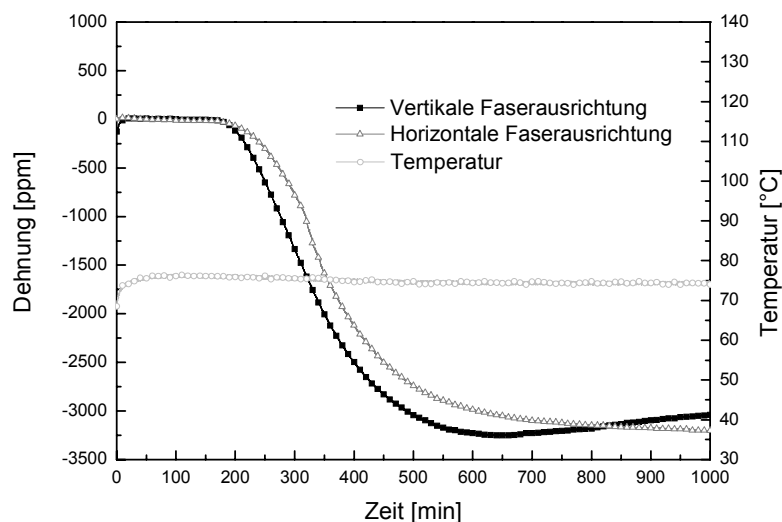


Bild 6.24: Längs- und Querdehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit unter haftungsfreien Bedingungen

Die Dehnungsentwicklung unter haftungsfreien Bedingungen in horizontaler und vertikaler Richtung ist annähernd gleich und zeigt nach der isothermen Härtung einen Dehnungsendwert von etwa 3000 ppm. Dieses Ergebnis demonstriert ein nahezu isotropes Schwundverhalten des reagierenden EP-Harzes im Falle einer uneingeschränkten Beweglichkeit der Moleküle in radialer und axialer Richtung und bestätigt dadurch die Überlegungen aus den bisherigen Versuchen. Während im Adhäsionsfall die vertikale Bewegungsrichtung der Moleküle aufgrund der radialen Anbindung an die Zylinderwand bevorzugt ist, führt der haftungsfreie Zustand zu einem isotropen Schwundverhalten.

Die Ergebnisse aus dem Vergleich der bei 75 °C 1000 min lang detektierten Dehnungsentwicklung zwischen haftenden und haftungsfreien Bedingungen sind durch Angabe der jeweiligen Enddehnung in horizontaler und vertikaler Richtung in Tab. 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4: Enddehnung aus FBG-Versuchen nach 1000 min bei 75 °C unter haftenden und haftungsfreien Bedingungen in horizontaler und vertikaler Richtung

	Bedingungen			
	Mit Haftung		Ohne Haftung	
Richtung	vertikal	horizontal	vertikal	horizontal
Enddehnung [ppm]	10430	2230	3040	3200

Während eine freie Kontraktion des vernetzenden Polymers zu einem makroskopisch spannungsfreien Zustand führt, baut sich bei adhäsiv gebundenem Material die verhinderte Kontraktion in Form innerer Spannungen ins Material ein. Bei Vorhandensein einer freien Oberfläche findet die Materialverschiebung bevorzugt in dieser Richtung statt, in der die Moleküle nicht gebunden, sondern beweglich sind. Ein Versuchsaufbau mit vollständiger Haftung des EP-Harzes in allen Raumrichtungen an der Aluminiumwand (realisiert durch einen Deckel auf der zylindrischen Kavität) führte wiederholt zu einem Abriss der Faser. Die Ursache hierfür waren Risse im EP-Harz, die bereits im gummiartigen Zustand initiiert wurden. In Bild 6.25 ist beispielhaft eine Dehnungsmessung dargestellt, bei der die Kavität verschlossen war und somit allseitige Haftung induziert wurde.

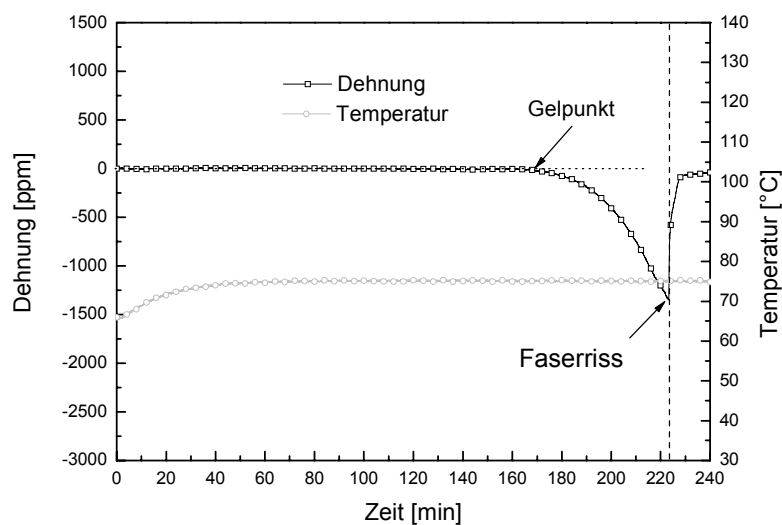


Bild 6.25: Längsdehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit unter allseitig haftenden Bedingungen

Das Dehnungssignal zeigt anfangs einen Verlauf, der aus den bereits gezeigten Messungen bekannt ist. Vom flüssigen Zustand geht das Material bei der Gelierung nach ca. 160 min in einen kautschukartigen Zustand über. Die Dehnung indiziert im weiteren Verlauf einen Druck auf die Faser, den das gummielastische Material infolge der Vernetzungsreaktion ausübt. Im Lauf der Vernetzung nimmt die Steifigkeit des Materials zu. Gleichzeitig zieht das vernetzende Material immer stärker an der Behälterwand, bis schließlich die Kräfte und Spannungen im Material zu groß werden. Nach bereits 223 min reißt das Fasersignal ab und indiziert dadurch eine schlagartige Rissbildung im EP-Harz.

Um einen möglichst spannungsarmen Materialzustand in der Applikation zu realisieren ist es daher günstig, Ankopplungen an Grenzflächen zu verhindern und dem Material die Möglichkeit zur freien Kontraktion zu geben. Das Nachfließen über nur eine freie Oberfläche führt zwar zum Aufbau innerer Spannungen (Gl. 3.19), jedoch erlaubt diese Anordnung dem Material zumindest einen Bewegungsfreiheitsgrad, über den der reaktionsinduzierte Schwund teilweise ausgeglichen werden kann. Eine vollständige Verkapselung eines vernetzenden Materials führt nach Gl. 3.20 aufgrund der reaktionsbedingten Schwindung bei anwachsender Steifigkeit und gleichzeitigem Verlust an elastischen Eigenschaften im Lauf der Vernetzung zu einem starken Anstieg innerer Spannungen, die sich meist durch ein Werkstoffversagen in Form von Rissen und Delaminationen äußern.

6.5 Exothermieversuche

Während der Vernetzung des EP-Harzes wird aufgrund der exothermen Reaktion Wärme frei. Im Inneren der Probe führt dies zu einem thermischen Überschwinger, d.h. die Temperatur der Masse übersteigt die von außen angelegte Solltemperatur. Wie in Kap. 6.1.3 gezeigt, bewirken Exothermieeffekte eine unkontrollierte Reaktion, die sich im Extremfall nicht nur in einer beschleunigten Umsatzentwicklung äußert, sondern auch zu strukturellen Änderungen des vernetzenden Materials führen kann. Füllstoffe reduzieren zwar gegenüber ungefüllten Werkstoffen den Effekt der Exothermie, jedoch können auch hier in Abhängigkeit der Temperaturführung thermische Überschwinger auftreten. Diese sollten nach Möglichkeit vermieden werden. Bei kleinen Umsätzen (in Phase I und II) ist die Exothermie besonders sensibel auf die Temperaturführung. In diesem Stadium liegen noch sehr viele freie reaktive Moleküle vor, die unter thermischer Aktivierung die Reaktion in Gang setzen und dadurch Wärme generieren können. Das gefüllte EP-Harz wurde in verschiedenen Temperaturprofilen auf Exothermieeffekte untersucht. Die verwendete Probengeometrie wurde dabei den FBG-Versuchen angepasst und betrug etwa

25 ml. Für die Temperaturen 70 und 75 °C und verschiedene Haltezeiten (150, 180, 210 und 240 min) in der Phase I sowie diverse Aufheizraten in Phase II (0,3; 0,6; 1; 1,5; 2; 2,5; 3,5; 5 und 7 K/min) wurde die Abweichung der Masse- von der Solltemperatur untersucht. Die Härtetemperatur betrug 140 °C. Diese wurde 90 min gehalten, bevor die Proben mit einem Gradient von 0,75 K/min abgekühlt wurden. Exemplarisch ist in Bild 6.26 die Temperatur der in Phase I bei 75 °C unterschiedlich lange (150, 180, 210 und 240 min) isotherm gehärteten, gefüllten Masse dargestellt. Die Aufheizrate in Phase II betrug 0,6 K/min. Um die Abweichung der Ist- von der Solltemperatur deutlicher herauszustellen, ist zusätzlich zum Temperaturverlauf in der Probe die Differenz zur Ofentemperatur als Funktion der Zeit dargestellt.

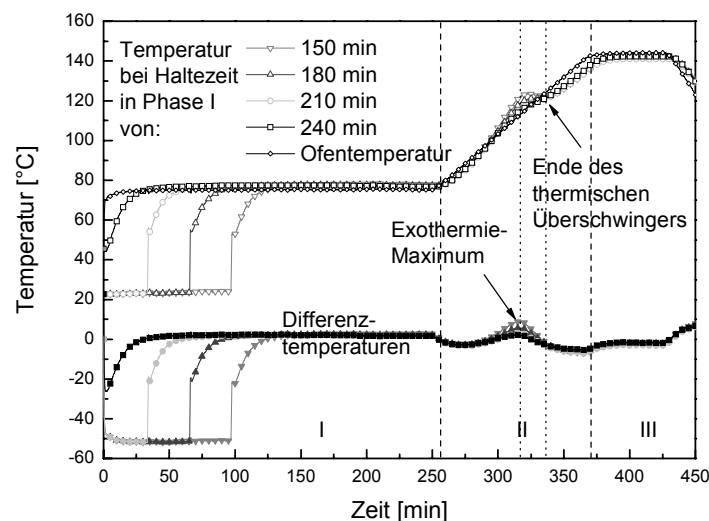


Bild 6.26: Masse-, Ofen und Differenztemperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit bei unterschiedlicher Haltezeit in Phase I und einer Heizrate in Phase II von 0,6 K/min

Ein Maximum in der Differenztemperatur zeigt die größte Abweichung der Ist- von der Solltemperatur, d.h. die maximale Exothermie an. Bei den in Bild 6.26 dargestellten Versuchen mit einer Heizrate von 0,6 K/min kommt es 76 min nach dem Beginn der Phase II zum Exothermiemaximum. Es tritt unabhängig von der Haltezeit (zwischen 150 und 240 min) in Phase I nach dieser Zeit auf. Das Ausmaß des thermischen Überschingers wird jedoch beeinflusst von der Dauer der Phase I und ist umso höher, je kürzer Phase I ist. Bei allen durchgeführten Untersuchungen zum Auftreten des qualitativen und quantitativen Exothermieereignisses unter Variation der Haltezeit in Phase I und Aufheizrate in Phase II hat sich dieser Effekt gezeigt, dass der Zeitpunkt der Temperaturerhöhung nahezu ausschließlich durch die Aufheizrate determiniert ist, das Ausmaß jedoch von der vorangegangenen Haltezeit in Phase I bestimmt wird. Eine kurze Phase I führt zu einer höheren

Überschwingertemperatur verglichen mit einer langen Haltezeit in Phase I. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den in Kap. 6.4.2 gezeigten FBG-Messungen zum Einfluss verschiedener Härtephasen auf die Dehnung. Es wurde belegt, dass eine unterschiedlich lange Phase I den Zeitpunkt der Verglasung in der Phase II nicht beeinflusst. Bei einem Vergleich des Verglasungszeitpunktes aus den FBG-Messungen mit den Exothermieergebnissen kann festgestellt werden, dass in allen untersuchten Fällen das Minimum im FBG-Signal mit dem Ende des thermischen Überschingers (d.h. wenn nach dem Exothermiemaximum wieder gilt $\Delta T = 0$) zusammenfallen. Da in beiden Versuchsaufbauten die gleiche Probengeometrie untersucht wurde, ist eine direkte Korrelation der beiden Untersuchungen erlaubt. Bei den FBG-Versuchen tritt nach einer isothermen Haltezeit von 180 min bei 75 °C (Phase I) und einer Aufheizrate von 0,6 K/min (Phase II) die Verglasung 276 min nach Beginn dieser Messung auf. Die entsprechende Temperatur beträgt 117 °C (Bild 6.18 b)). Diese experimentell ermittelten Daten stimmen sehr gut mit dem Ende des Exothermieüberschwingers in Bild 6.26 überein. Der Punkt ist in der Grafik mit einem Pfeil gekennzeichnet. Gleiche Erkenntnisse konnten auch für die anderen vergleichbaren Aufheizraten aus FBG-Versuchen und Exothermieeffekten festgestellt werden. Die Exothermiemessung bietet dadurch eine besonders einfache Möglichkeit, den Beginn der Verglasung zu bestimmen.

Eine Zusammenfassung der Experimente zu den verschiedenen Haltezeiten der Phase I bei Temperaturen von 70 und 75 °C und unterschiedlichen Aufheizraten in Phase II ist in Bild 6.27 gezeigt.

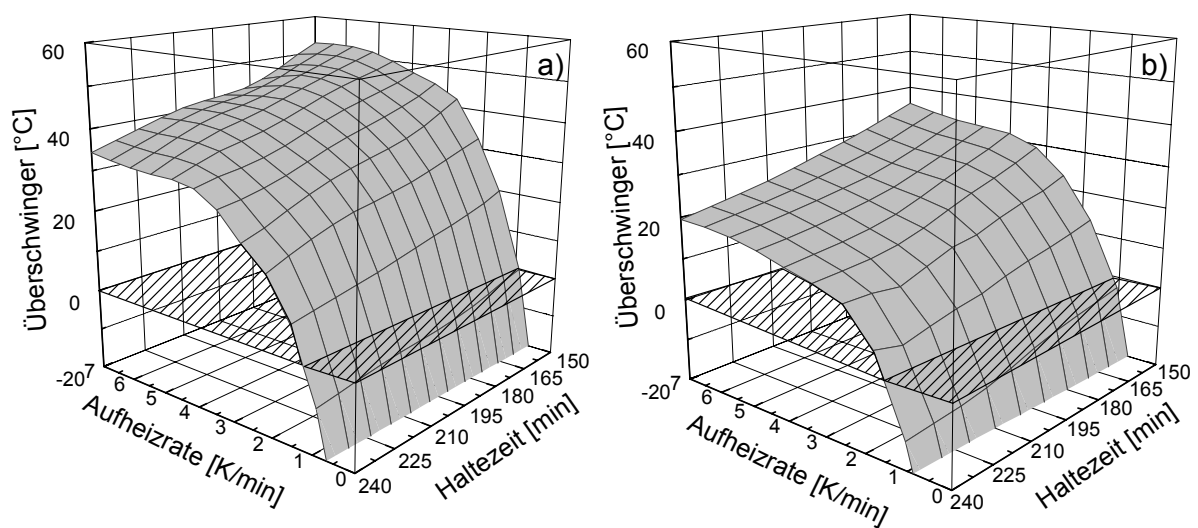


Bild 6.27: Exothermietemperatur des gefüllten EP-Harzes vs Haltezeit in Phase I und Heizrate in Phase II bei einer Temperatur von a) 70 °C und b) 75 °C in Phase I

Die Darstellung verdeutlicht je die bei einer Temperatur der Phase I (70 bzw. 75 °C) durchgeführten Experimente. Die x- und y-Achse des dreidimensionalen Diagramms zeigen die Haltezeit der Phase I bzw. die Aufheizrate in Phase II an. Als z-Koordinate ist die Abweichung der Überschwingertemperatur von der Härtetemperatur (140 °C) angegeben. Diese Auftragung basiert auf dem Gedanken, den Temperaturverlauf so einzustellen, dass im Maximum der Exothermie gezielt die Temperaturführung in die anschließende Härtephase III übergehen soll. Dadurch soll das Ende des thermischen Überschwingens, welches als Verglasungszeitpunkt identifiziert wurde, vermieden werden. Zur Ermittlung einer sinnvollen Aufheizrate werden an dieser Stelle einige Beispiele genannt:

Bei sehr niedrigen Aufheizraten (z.B. 0,3 K/min) findet eine Verglasung sehr früh und weit unterhalb der Härtetemperatur des Materials statt. Die Differenz zwischen thermischem Überschwinger und der Härtetemperatur, die in Bild 6.27 an der z-Achse aufgetragen ist, befindet sich im negativen Bereich. Wenn andererseits nach einer Haltezeit von 150 min bei 70 °C (a) die Temperatur mit einer Rate von 7 K/min auf die Härtetemperatur von 140 °C angehoben wird, so ergibt sich ein thermischer Überschwinger von ca. 53 °C bezogen auf die Härtetemperatur von 140 °C. Dieser führt zu einer extrem unkontrollierten Reaktion und Vernetzung des EP-Harzes. Ein Schnittpunkt der Überschwinger-Temperatur mit der Grundfläche des Diagramms stellt den Fall dar, bei dem der thermische Überschwinger mit der Härtetemperatur übereinstimmt. Dieser Zustand zeigt den Idealfall der Temperaturführung, weil dabei eine gleichmäßige, isotrope Erwärmung der gesamten Probe ohne frühzeitige Verglasung gewährleistet ist. Um einen praxisrelevanten Weg aufzuzeigen, bedeutet eine Temperaturführung von 180 min bei 70 °C, dass die Temperatur in der anschließenden Phase II mit 1 K/min angehoben werden sollte, damit einerseits ein frühzeitiges Verglasen ausgeschlossen werden kann und andererseits keine unkontrollierte Temperaturführung in der Probe vorherrscht.

6.6 Thermisch-Mechanische Analyse

In TMA-Versuchen wurde das thermische Ausdehnungsverhalten des ungefüllten und des gefüllten EP-Harzes untersucht. Bild 6.28 zeigt die lineare Ausdehnung in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich zwischen -50 und 250 °C für die beiden Stoffe.

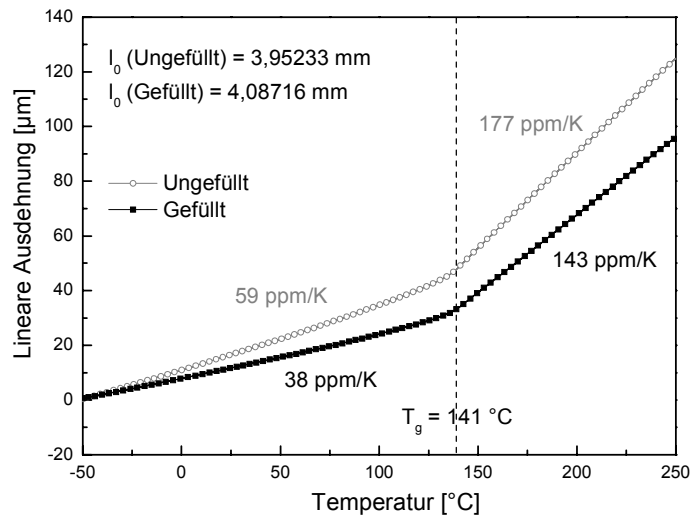


Bild 6.28: Thermische Ausdehnung des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Temperatur

Die Kurve der linearen Ausdehnung zeigt für die ungefüllte und die gefüllte Masse zwei lineare Bereiche. Der Übergangspunkt stellt definitionsgemäß den T_g dar. Die ungefüllte Masse zeigt bei $T < T_g$ einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizient (CTE) von 59 ppm/K. Dieser Wert erhöht sich um das Dreifache auf 177 ppm/K bei $T > T_g$. Der Übergang findet bei einer vollständig vernetzten Probe etwa bei 141°C statt. Auch Literaturangaben des CTE von EP-Harzen liegen in dieser Größenordnung und bestätigen ebenfalls den Faktor drei im Ausdehnungsverhalten beim Übergang im T_g [133, 178]. Die Zugabe von Füllstoffen, welche selbst einen CTE von etwa 6 ppm/K aufweisen, führt gegenüber dem Klarharz zu deutlich verringerten Ausdehnungskoeffizienten. Die Werte des gefüllten Werkstoffes erreichen 38 ppm/K für $T < T_g$ und 143 ppm/K für $T > T_g$ und liegen (mit einem Volumenanteil des reinen Harzes von 70 %) im Rahmen der Streuung durch die in Gehalt, Größe und Partikelform variierenden Füllstoffe etwa im Erwartungsbereich. Auch der T_g des gefüllten EP-Harzes liegt etwa bei 141°C und zeigt somit gegenüber dem ungefüllten Material keine nennenswerte Veränderung. In industriellen Produkten, bei denen verschiedene Materialien (Metall, Keramik, Kunststoff) mit stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zusammentreffen, ist die Zugabe von Füllstoffen zum reinen Polymer eine effektive Möglichkeit, den CTE entsprechend anzupassen. Füllstoffe bieten somit ein Potential, neben der Beeinflussung weiterer Effekte (z.B. Veränderung der mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, K_{Ic}), bei Temperaturänderungen Spannungen zu reduzieren [9].

6.7 Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

Neben dem thermischen Ausdehnungsverhalten sind die mechanischen Eigenschaften der untersuchten EP-Harze wichtige Informationen zur Beschreibung

der Spannungsverhältnisse im Polymer. Der Übergang einer Flüssigkeit in einen Feststoff erschwert die kontinuierliche Messung der mechanischen Größen (Modul, Zugfestigkeit, Bruchdehnung). Erst wenn das Material eine ausreichende Steifigkeit besitzt, ist ein Handling der Probe als Festkörper möglich. Im Folgenden werden statische und dynamische mechanische Eigenschaften des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes in unterschiedlichen Vernetzungsgraden zwischen 0,75 und 1 vorgestellt.

6.7.1 Statische Zugprüfung bei Raumtemperatur

Im statischen Fall werden Norm-Zugproben in einer Universalprüfmaschine lagegerecht mit einer Geschwindigkeit von 1,2 mm/min bis zum Bruch getestet. Neben (i) dem Einfluss des Füllstoffes auf die mechanischen Eigenschaften wird im Anschluß daran (ii) der Einfluss des Vernetzungsgrades auf das mechanische Verhalten des gefüllten EP-Harzes untersucht.

(i) Einfluss des Füllstoffes

Bei Raumtemperatur wurden Zugversuche am vollständig vernetzten ungefüllten und gefüllten EP-Harz durchgeführt. In Tab. 6.5 sind die erhaltenen Ergebnisse des E-Moduls, der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung aufgelistet.

Tab. 6.5: E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes

EP-Harz	E-Modul [kN/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]
Ungefüllt	3,1	91,2	6,02
Gefüllt	5,1	61,7	1,43

Das reine EP-Harz liegt mit einem Modul von etwa 3 GPa im Rahmen üblicher Werte für Bisphenol A-basierte und säureanhydridgehärtete Systeme [4]. Bemerkenswert ist die recht hohe Bruchdehnung der ungefüllten Variante von ca. 6%. Durch die Zugabe von Füllstoffen erhöht sich zwar einerseits der E-Modul des Verbundes (auf 5,1 GPa), andererseits verliert er jedoch an Duktilität. Dies wird sichtbar in einem deutlichen Absinken der Bruchdehnung auf 1,4 % sowie der Zugfestigkeit um etwa 1/3 vom ursprünglichen Wert.

In der Literatur ist eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Modul und dem Füllstoffgehalt bei kreidegefüllten EP-Harzen beschrieben [38]. Durch die Erhöhung des Moduls tragen Füllstoffe wie auch im vorliegenden System zu einer Versprödung des Werkstoffes bei.

(ii) Einfluss des Vernetzungsgrades

Um die Auswirkungen des Aushärtegrades zu untersuchen, erfolgten mechanische Untersuchungen auch an unterschiedlich stark vernetzten Proben des gefüllten EP-Harzes. Die verschiedenen Vernetzungsgrade wurden durch eine unterschiedlich hohe Endhärte-temperatur realisiert. Ab einem Umsatz von etwa 0,75 war eine Probenpräparation sehr gut möglich. Bild 6.29 zeigt das Ergebnis des E-Moduls, der Zugfestigkeit sowie der Bruchdehnung in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades.

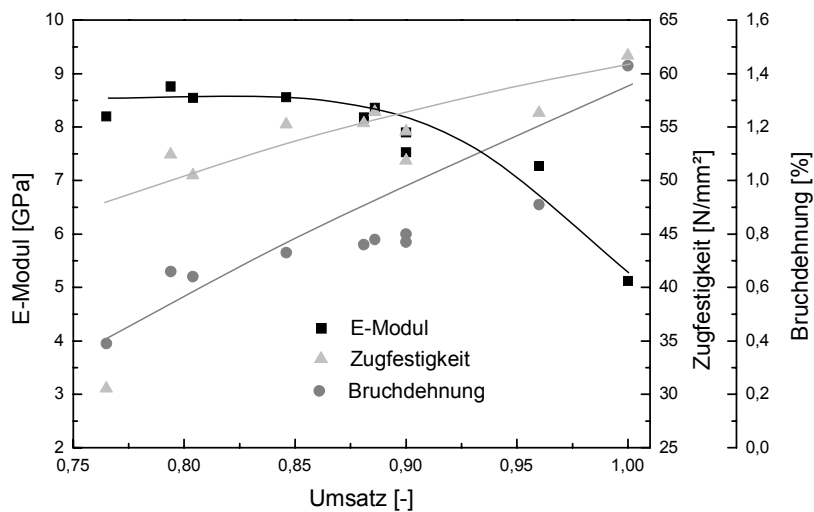


Bild 6.29: E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung des gefüllten EP-Harzes vs Vernetzungsgrad

Der E-Modul des Werkstoffes weist zwischen den verschiedenen Aushärtegraden nur einen geringen Unterschied auf. Das bedeutet, dass bereits bei niedrigen Aushärtegraden von 0,75 die Steifigkeit des Materials recht hoch ist und sich durch weiteren Umsatz nicht mehr wesentlich verändert. Ein leichtes Absinken des E-Moduls bei einem Umsatz von 1 ist gleichwohl fragwürdig und vermutlich auf die chargenbedingten Schwankungen im Füllstoffgehalt, sowie auf die Größe und Form der Partikel zurückzuführen. Ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen dicht vernetzten Materialien hingegen ist in der Bruchdehnung zu erkennen. Während das vollständig vernetzte gefüllte EP-Harz eine Bruchdehnung von 1,43 % verzeichnet, dehnt sich das zu 0,75 vernetzte Material lediglich um 0,39 % vor dem Bruch. Das bedeutet, dass eine Zugbelastung im kleinen und mittleren Umsatzbereich (welche z.B. durch den chemischen Reaktionsschwund bei Wandhaftung induziert werden kann) besonders kritisch zu bewerten ist. Erst bei vollständigem Umsatz kann das Material maximal gedehnt werden, bevor ein Riss bzw. Bruch auftritt.

6.7.2 Temperaturabhängige Zugversuche und Bruchflächenanalyse

Zur Ermittlung des temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens im statischen Fall wurden Zugversuche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 180 °C durchgeführt. Die Versuche erfolgten ebenfalls am gefüllten, vollständig vernetzten EP-Harz. In Bild 6.30 sind der E-Modul, die Bruchdehnung sowie die Zugfestigkeit bei den entsprechenden Prüftemperaturen dargestellt.

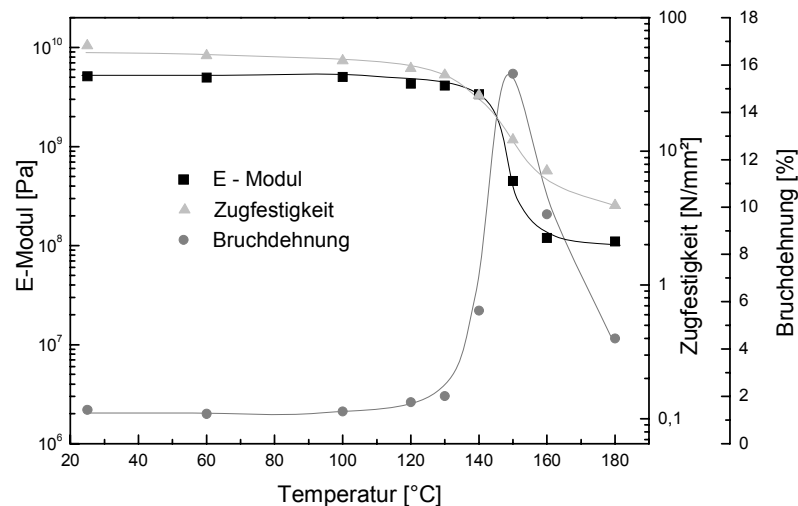


Bild 6.30: E-Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung des gefüllten EP-Harzes vs Temperatur

Der E-Modul startet bei Raumtemperatur mit einem Wert von ca. 5 GPa und zeigt in der logarithmischen Darstellung bis 140 °C nur eine marginale Abnahme. Ebenso verläuft die Zugfestigkeit mit einem Anfangswert von 62 N/mm² bei 25 °C auf einheitlichem Niveau. Im Anschluss sinken beide Werte steil mit der Temperatur ab. Der E-Modul nimmt von seinem ursprünglichen Wert im Erweichungsbereich auf rund 100 MPa ab, die Zugfestigkeit wird auf etwa 4 N/mm² reduziert. Die Bruchdehnung verhält sich bis zur Erweichung indirekt proportional zum Modul. Mit steigender Temperatur wird das Material zunehmend duktiler. Während sich die Probe bei Raumtemperatur bis zum Bruch um 1,4 % dehnt, zeigt sich bei einer Prüftemperatur von 150°C ein Maximalwert der Bruchdehnung von 15,6 %. Bei Temperaturen über 150 °C sinkt die Bruchdehnung drastisch ab. Ein maximal duktilen Materialverhalten ist somit bei 150 °C erreicht. Wie auch in Kap. 6.7.4 im Rahmen von DMA-Untersuchungen dargestellt wird, findet ab dieser Temperatur die Erweichung vom glasartigen, harten zum gummiartigen, weichen Zustand statt. Zusätzlich belegen DSC-Messungen, dass die Härtetemperatur mindestens 150 °C betragen sollte, um einen Umsatz von 1 zu erreichen. Idealerweise sollte deshalb die Endhärtetemperatur etwas über 150 °C liegen, um sowohl eine vollständige Vernetzung zu realisieren als auch dem Material die Möglichkeit zur Spannungsrelaxation zu geben, ohne jedoch durch die abnehmende Duktilität (Bild 6.30) das Material zu schädigen.

In der Literatur belegen Untersuchungen an EP-Harzen bis zum T_g ebenfalls eine deutliche Reduzierung des E-Moduls und der Zugfestigkeit sowie eine sehr starke Zunahme der Bruchdehnung im Erweichungsgebiet [146].

Um Aufschluss über die Art des Versagens zu erhalten, wurden die Bruchflächen der Proben nach dem Zugversuch mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Bild 6.31 zeigt die REM-Aufnahmen der bei 25, 150 und 180 °C getesteten Proben in 5000-facher Vergrößerung.

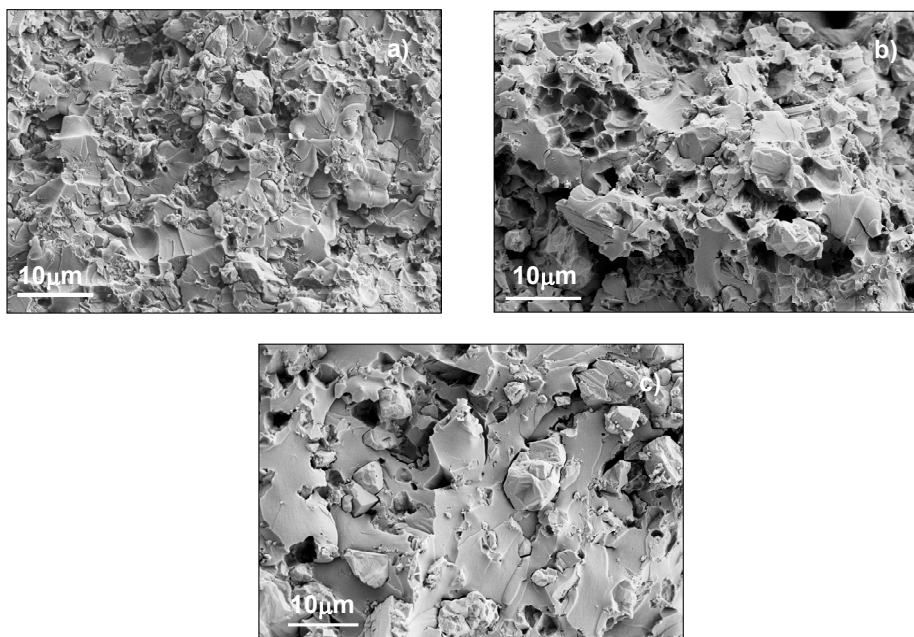


Bild 6.31: REM-Aufnahme des bei a) 25, b) 150 und c) 180 °C geprüften gefüllten EP-Harzes

Während bei 25 °C die Bruchfläche (Bild 6.31 a)) sehr spröde mit scharfkantiger Bruchoberfläche (Spaltbruch) erscheint, ist am Bruchbild der bei 150 °C getesteten Probe deutlich ein duktiler Verhalten zu erkennen. Ein Herausziehen der Füllstoffpartikel mit entsprechendem Scherfließen der Matrix wird besonders an den Wabenstrukturen in Bild 6.31 b) links oben deutlich. Die Bruchoberfläche ist durch das duktile Fließen der Matrix rauer und die Oberfläche größer. Bei 180 °C getestete Proben hingegen zeigen erneut eine glattere Bruchfläche auf. Im Vergleich zu Bild 6.31 a) sind hier die Bruchstücke auf der Oberfläche kleiner und wirken feinkörniger.

Um die optischen Eindrücke der Oberflächengestalt zu belegen, wurden die Bruchflächen aller Zugproben mithilfe der Weißlichtprofilometrie untersucht. Dabei wurde mit einem Lichtstrahl die Bruchfläche von 3,7 x 3,7 mm² abgerastert und aus der reflektierten Wellenlänge die Oberflächenrauigkeit der Proben ermittelt. Der

Rauheitsparameter R_a bezeichnet den arithmetischen Mittenrauwert der geprüften Oberfläche. Bild 6.32 zeigt R_a der bei verschiedenen Temperaturen getesteten Zugproben.

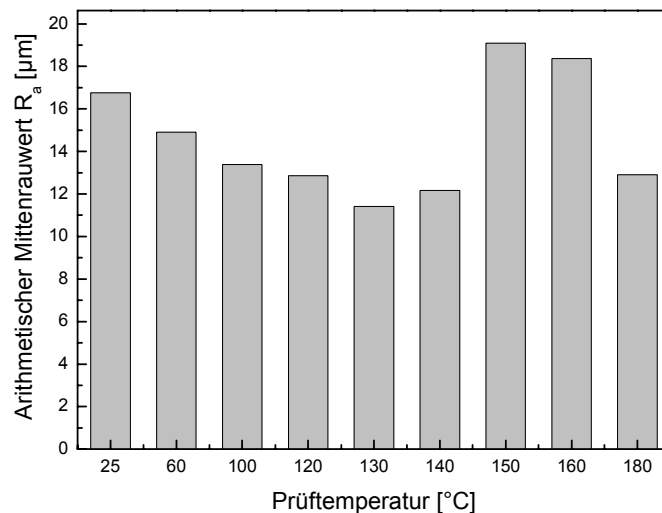


Bild 6.32: Rauheitsparameter R_a des gefüllten EP-Harzes vs Prüftemperatur

Die Rauheitsergebnisse der Bruchflächen zeigen eine quantitative Bestätigung der mechanischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Die Oberflächenrauigkeit R_a des untersuchten Werkstoffes liegt bei Raumtemperatur bei $16,8 \mu\text{m}$ und zeigt bis $130 \text{ }^\circ\text{C}$ eine leichte Abnahme bis $11,4 \mu\text{m}$. Der bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindende Sprödbruch mit scharfkantiger Oberflächenkontur geht aufgrund steigender Temperatur über in eine leichte Verrundung der Ecken und Kanten, die sich in niedrigeren Rauheitsparametern widerspiegelt. Ab $130 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht sich R_a bei weiter steigender Temperatur merklich und zeigt bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ den Maximalwert von $19,1 \mu\text{m}$. Wie bereits in den REM-Aufnahmen deutlich wurde, führt im Materialerweichungsgebiet ab $140 \text{ }^\circ\text{C}$ die Zugspannung zu einem besonders energieabsorbierenden Pullout der Füllstoffpartikel. Dies ist verbunden mit einem duktilen Fließverhalten der Matrix. Zurück bleiben wabenähnliche Strukturen mit einer hohen Oberflächenrauigkeit. Bei höheren Temperaturen bis $180 \text{ }^\circ\text{C}$ fällt der Mittenrauwert der Bruchoberfläche ab bis auf $12,9 \mu\text{m}$. Eine zu hohe Temperatur verursacht ein leichtes Aufbrechen der chemischen Bindungen, die sich in einer Bruchoberfläche mit geringer Rauigkeit äußert und dadurch die feinkörnige Bruchfläche der REM-Aufnahmen bestätigt.

6.7.3 Bruchmechanische Untersuchungen

Neben den klassischen Zugversuchen erfolgten Experimente zur Bruchmechanik. Dabei wurde in einer CT-Probe ein künstlicher Anriss erzeugt, dessen Weiterreißverhalten mit Hilfe des K_{Ic} -Wertes charakterisiert wurde. Im Folgenden werden die vollständig ausgehärteten Systeme ungefüllt und gefüllt untersucht sowie der Einfluss des Vernetzungsgrades anhand des gefüllten EP-Harzes deutlich gemacht. Tab. 6.6 zeigt die Ergebnisse.

Tab. 6.6: K_{Ic} -Werte des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes bei verschiedenen Vernetzungsgraden

EP-Harz	Vernetzungsgrad [-]	K_{Ic} [MPa \sqrt{m}]
Ungefüllt	1	0,52
Gefüllt	0,75	1,26
Gefüllt	0,81	1,27
Gefüllt	0,86	1,34
Gefüllt	0,96	1,38
Gefüllt	1	1,43

Ein Vergleich der beiden vollständig vernetzten Systeme zeigt einen Anstieg des K_{Ic} -Wertes von 0,52 MPa \sqrt{m} beim reinen EP-Harz auf 1,43 MPa \sqrt{m} beim gefüllten System. Die Zugabe von Füllstoffen führt somit zu einer Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften. Auftretende Risse können beim gefüllten Werkstoff nicht ungehindert durch das Material laufen, sondern werden an Partikeln vor der Risspitze abgelenkt. Die Füllstoffe verlängern dadurch den Rissweg und erhöhen die durch den Riss freigesetzte Energie. Das Ergebnis impliziert zusätzlich eine besonders gute Haftung zwischen EP-Harz und Füllstoffpartikel. Mit dem Füllstoffgehalt steigende K_{Ic} -Werte gefüllter EP-Harze werden auch in der Literatur beschrieben [146, 179].

Die Ergebnisse der unterschiedlich stark umgesetzten Proben zeigen, dass die Bruchzähigkeit des Systems entscheidend vom Vernetzungsgrad des EP-Harzes abhängt. Niedrige Umsätze zeigen kleine K_{Ic} -Werte auf und umgekehrt. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen einen Anstieg des K_{Ic} von 1,26 eines zu 0,75 vernetzten Materials bis auf 1,43 bei vollständigem Umsatz. Während bei geringer Netzpunktdichte (kleiner Umsatz) das Potential zum Fortschritt eines vorhandenen Risses groß ist, weist das Material mit höherem Vernetzungsgrad einen größeren Widerstand gegenüber einem Rissfortschritt auf. Die Ergebnisse zeigen eine gute

Vergleichbarkeit mit den statischen Zugversuchen. Bei diesen wurde eine starke Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Vernetzungsgrad beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass in einem frühen Stadium der Vernetzung (speziell wenn es zu einer frühzeitigen Verglasung kommt) auf das Material einwirkende Zugkräfte eine sehr große Gefahr des Materialversagens mit sich bringen, da hier kleine im Werkstoff vorhandene Risse bei einwirkender Spannung eher zum Bruch führen, als im vollständig vernetzten Zustand.

6.7.4 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse

Zur Ermittlung des mechanischen Verhaltens des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes unter Belastung erfolgten Untersuchungen nach der klassischen Dynamisch-Mechanisch-Thermischen Analyse. Im Folgenden wird der Einfluss (i) des Füllstoffes, (ii) des Vernetzungsgrades und (iii) der Aufheizbedingungen auf das mechanische Verhalten während einer sinusförmigen Torsionsschwingungsbelastung dargestellt. Untersucht wird dabei das Erweichungsverhalten im Glasübergangsbereich, aus dem mögliche Härtetemperaturen für den Vernetzungsprozess abgeleitet werden.

(i) Einfluss des Füllstoffes

In Bild 6.33 ist der Speicherschubmodul G' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ eines zu 96% vernetzten EP-Harzes mit und ohne Füllstoff im Temperaturbereich zwischen 40 und 180 °C dargestellt. Die Heizrate der bei einer Messfrequenz von 1 Hz durchgeführten Versuche betrug 3 K/min.

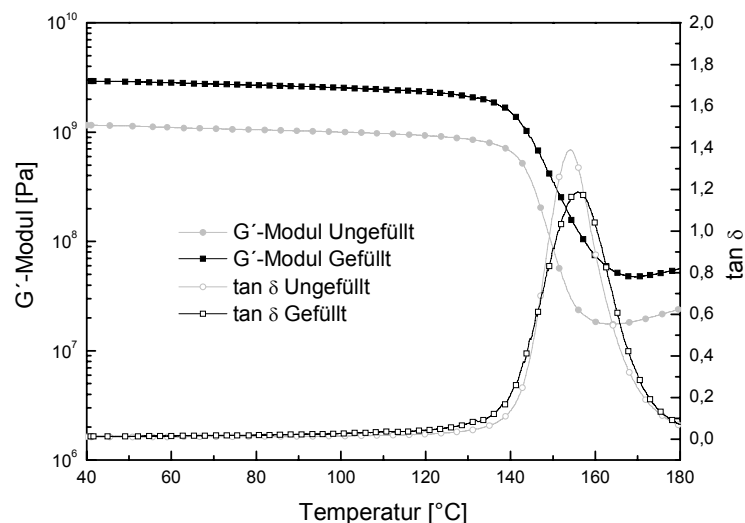


Bild 6.33: G' und $\tan \delta$ des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes vs Temperatur

Bei niedrigen Temperaturen (energieelastischer Bereich) zeigt sich im G' der beiden untersuchten Werkstoffe ein zu höheren Temperaturen hin leicht abfallendes

Steifigkeitsplateau. Ab etwa 140 °C verlässt der G' den Plateauwert und fällt im Zuge der Erweichung (entropieelastischer Bereich) steil ab, bis er zwischen 160 und 170 °C ein Minimum erreicht und im Anschluss auf niedrigem Niveau bleibt. Die beiden untersuchten Materialvarianten mit und ohne Füllstoff zeigen ein nahezu identisches Erweichungsverhalten. Dies äußert sich in einem weitgehend parallelen Verlauf der beiden G' -Kurven. Ein generell höheres Niveau von G' beim gefüllten Werkstoff kommt durch die gegenüber dem EP-Harz deutlich höhere Steifigkeit des Füllstoffes zustande. Bei 40 °C wird der G' der ungefüllten Masse mit 1,1 GPa gemessen, während für die gefüllte Masse 2,9 GPa verzeichnet werden. In beiden Fällen sinkt der Ausgangswert im Erweichungsgebiet etwa um zwei Dekaden ab. Die Ergebnisse zeigen, dass lediglich das EP-Harz als Matrix für die Erweichung des Werkstoffes verantwortlich ist. Der Füllstoff bestimmt das Steifigkeitsniveau. Der T_g erscheint bei beiden Materialien gleich und liegt nach der Bestimmungsmethode des Maximums im $\tan \delta$ bei 155 °C. Dies entspricht etwa einem T_g von 144 °C nach DSC-Messungen.

(ii) Einfluss des Vernetzungsgrades

Eine Abhängigkeit des Erweichungsverhaltens vom Umsatz liefert die folgende Versuchsreihe. Das gefüllte EP-Harz wurde durch verschiedene Endhärte-temperaturen in unterschiedlichen Aushärtegraden zwischen 0,75 und 1 hergestellt. Im DMA-Versuch wurden diese Probekörper mit einer Aufheizrate von 3 K/min zwischen 40 und 200 °C getestet. Bild 6.34 zeigt die gewonnenen Ergebnisse des G' und des $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Temperatur.

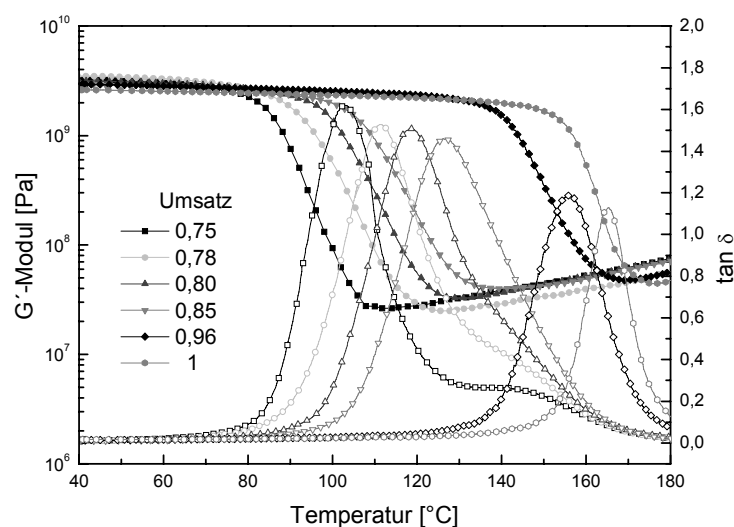


Bild 6.34: G' und $\tan \delta$ des gefüllten EP-Harzes vs Temperatur für verschiedene Vernetzungsgrade

Unabhängig vom Aushärtegrad zeigt sich bei allen Proben im niedrigen Temperaturbereich ein Speicherschubmodul von ca. 3 GPa. Das bedeutet, dass bei Raumtemperatur eine nur zu 0,75 vernetzte Probe etwa den gleichen mechanischen Schubmodul zeigt wie ein vollständig umgesetzter Werkstoff. Bei höheren Temperaturen äußert sich jedoch ein vom Umsatz abhängiges Erweichungsverhalten. Bedingt durch die geringe Vernetzungsdichte bei niedrigen Umsätzen erweichen diese Proben bereits bei niedrigeren Temperaturen. Die Probe mit einem Umsatz von 0,75 lässt schon ab 80 °C einen starken Rückgang des mechanischen Speichermoduls erkennen. Entsprechend niedrig ist in diesem Fall der T_g (102,9 °C nach der $\tan \delta$ -Methode). Ein hochvernetztes EP-Harz erweicht - wie in Bild 6.34 ersichtlich ist - bei deutlich höheren Temperaturen. Der $\tan \delta$ zeigt bei einer vollständigen Aushärtung eine Erweichungstemperatur von 165,3 °C. Diese genannten Effekte treten auch in der Literatur auf [178, 180, 181].

In Tab. 6.7 ist das Erweichungsverhalten der unterschiedlich stark vernetzten Proben zusammengefasst. Die Erweichungstemperatur (T_g) ist dabei aus DSC-Versuchen als Halbstufenhöhe im c_p und als Maximum im $\tan \delta$ aus den DMA-Experimenten ermittelt. Ein Unterschied im T_g von bis zu 25 °C aus den beiden Methoden ist auf die verschiedenartigen Messtechniken zurückzuführen. Während die T_g -Bestimmung nach der DSC-Methode eher die einsetzende Erweichung charakterisiert, liefert der Wert aus dem Maximum im $\tan \delta$ nahezu das Ende des Erweichungsbereiches. Die Ermittlung des T_g aus dem Maximum im Verlustfaktor ist jedoch in der Literatur eine gängige Methode [180, 182].

Tab. 6.7: Erweichungstemperatur (T_g) des gefüllten EP-Harzes für verschiedene Umsätze nach Methoden der DSC und DMA (Max. im $\tan \delta$)

Umsatz [-]	T_g (DSC) [°C]	T_g (DMA) [°C]
0,75	84,5	102,9
0,78	88,3	111,5
0,8	96,7	118,6
0,85	105,2	126,6
0,96	143,8	156
1	151,7	165,3

Nach dem Durchlaufen des Erweichungsbereiches steigt der G' bei den untersuchten Werkstoffen wieder leicht an. Bei niedrigem Vernetzungsgrad ist ein Anstieg des G'

nach der Erweichung dadurch zu erklären, dass die noch ungebundenen Moleküle infolge der höheren Beweglichkeit oberhalb des aktuellen T_g Reaktionspartner finden und so durch eine Weiterreaktion die Netzwerkdicke erhöhen. Allerdings ist in Bild 6.34 eine relativ starke Streuung der Ergebnisse in diesem Bereich deutlich, die vermutlich auf die inhomogene Füllstoffverteilung zurückzuführen ist.

(iii) Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit

Eine weitere Versuchsreihe zeigt den Einfluss verschiedener Aufheizgeschwindigkeiten im DMA-Versuch auf das Erweichungsverhalten bei unterschiedlichen Vernetzungsgraden. Ein gefülltes EP-Harz mit einem Umsatz von 0,85 sowie ein vollständig vernetztes System wurden unter dynamisch-mechanischer Torsionsbelastung bei Aufheizraten zwischen 0,2 und 8 K/min im Temperaturbereich zwischen 40 und 200 °C untersucht. Bild 6.35 a) und b) zeigen den G' - sowie den $\tan \delta$ -Verlauf der unterschiedlich stark vernetzten Proben bei den verschiedenen Heizraten als Funktion der Temperatur.

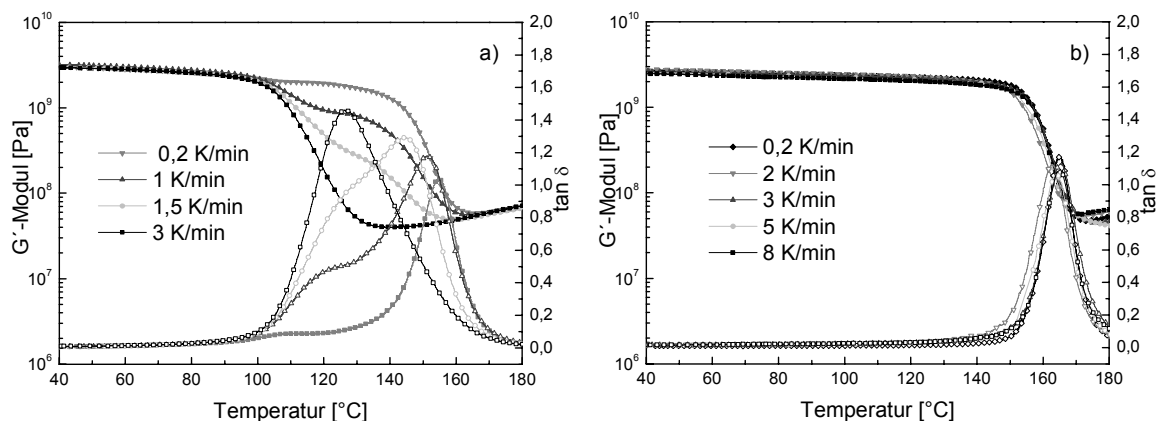


Bild 6.35: G' und $\tan \delta$ vs Temperatur für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten eines a) 85 % und b) 100% vernetzten gefüllten EP-Harzes

Beim unvollständig vernetzten Duroplasten ist das Erweichungsverhalten nicht nur vom Umsatz, sondern auch von der Geschwindigkeit abhängig, mit der das Material erwärmt wird. Bild 6.35 a) demonstriert, dass ein schnelles Aufheizen (3 K/min) bereits bei niedrigen Temperaturen zu einer Erweichung des EP-Harzes führt, während ein sehr langsames Erwärmen (0,2 K/min) der Probe zu einem langen nahezu unveränderten G' führt und die Erweichung erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Im letztgenannten Fall schreitet die Reaktion durch die fortlaufende thermische Aktivierung etwa mit gleicher Geschwindigkeit fort wie die Temperatur erhöht wird. Die unterschiedlichen Aufheizraten zwischen 0,2 und 3 K/min führen zu stark unterschiedlichen Erweichungstemperaturen, die nach dem Maximum im $\tan \delta$ zwischen 127 und 155 °C (nach DSC zwischen 106 und 143 °C) erscheinen.

Während das Erweichungsverhalten eines unvollständig vernetzten Materials von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig ist, tritt diese Auffälligkeit in einem Material mit Umsatz 1 nicht auf. Unabhängig von der Aufheizrate zeigt sich beim vollständig vernetzten Werkstoff immer das gleiche reversible Erweichungsverhalten. Der T_g liegt nach der Auswertung der DMA-Ergebnisse bei 165 °C. Dies entspricht 151,7 °C nach der DSC-Methode. In Bezug auf Spannungen und Kräfte in praxisrelevanten Systemen liefert diese Erkenntnis einen wichtigen Beitrag. Bei lokal unterschiedlich aufgewärmten Zonen kann an manchen Stellen das Material noch glasartig hart vorliegen, während es in anderen Bereichen schon gummiartig und weich ist. Eine zu hohe Aufheizgeschwindigkeit führt deshalb eher zu einer inhomogenen Erwärmung und bringt die Gefahr eines stark anisotropen Materialverhaltens mit sich. Im Vergleich dazu werden bei einer geringeren Aufheizgeschwindigkeit alle Baugruppen gleichmäßig erwärmt und es wird ein isotropes Materialverhalten impliziert.

Zusammenfassend können folgende Aussagen zum Erweichungsverhalten des untersuchten EP-Harzes getroffen werden. Die eingebrachten Füllstoffe erhöhen die Torsionssteifigkeit des Materials über den gesamten Temperaturbereich etwa um den Faktor drei. Die Erweichungstemperatur ist allerdings unabhängig von den Füllstoffen und rein auf die EP-Harzmatrix zurückzuführen. Sie hängt stark vom Reaktionsumsatz ab und ist umso niedriger, je weniger stark vernetzt das Material vorliegt. Jedoch sind bei unvollständig vernetzten Werkstoffen eine Weiterreaktion und damit eine stetige Steifigkeitszunahme durch Temperaturerhöhung festzustellen. Die Erweichung tritt im unvollständig vernetzten Zustand bei höheren Temperaturgradienten bereits bei niedrigen Temperaturen auf. Im Vergleich dazu kommt es bei langsamer Aufheizrate zu einem Reaktionsfortschritt, der die Erweichung zu höheren Temperaturen verschiebt. Im Gegensatz zu unvollständig vernetzten Proben zeigt ein Material mit einem Umsatz von 1 keine Abhängigkeit des Erweichungsverhaltens von der Aufheizrate. Diese Ergebnisse liefern eine Reihe von Erkenntnissen für einen optimierten Härteprozess. Zum Abbau möglicher reaktionsbedingter Spannungen ist eine Endhärtung über 150 °C sinnvoll, da hier das Material zu erweichen beginnt und im gummiartigen Zustand die Relaxationszeiten im Vergleich zum Glaszustand sehr viel kürzer werden. Bezüglich Spannungen im Material ist die Kenntnis des Erweichungsbereiches besonders entscheidend. Bei Temperaturen über T_g (im erweichten Zustand) ist der Modul des Materials sehr gering. Jedoch zeigt der Werkstoff hier einen thermischen Ausdehnungskoeffizient, der gegenüber Temperaturen unterhalb des T_g etwa den dreifachen Wert annimmt (Kap. 6.6). Andererseits haben die Untersuchungen gezeigt, dass der Modul beim Übergang vom gummi- in den glasartigen Zustand etwa um den 100-fachen Wert ansteigt. Dies

bedeutet, dass im Bereich der Verglasung die entstehenden Spannungen um ein Vielfaches höher werden, als im Erweichungsgebiet [133].

6.8 Isotherme Normalkraftmessungen

Um die während der Vernetzung des EP-Harzes auftretenden Kräfte abzuschätzen, wurden Normalkraftmessungen im Plattenrheometer durchgeführt. In diesem Fall wurde jedoch nicht wie bei den rheologischen Untersuchungen zur Bestimmung der Viskosität und Gelzeit eine Oszillationsbewegung vorgegeben, sondern die Kraft im rein statischen Fall gemessen. Bei konstantem Plattenabstand wurde die Normalkraft senkrecht zur Plattenebene bestimmt. Die Versuche erfolgten isotherm bei Temperaturen zwischen 75 und 130 °C. Im Folgenden wird (i) die Abhängigkeit der Normalkraft vom untersuchten Materialvolumen anhand des ungefüllten EP-Harzes erörtert. Anschließend zeigen isotherme Untersuchungen den Einfluss von (ii) Zeit und Temperatur auf das ungefüllte und gefüllte EP-Harz auf. Die gewonnenen Erkenntnisse werden in ein mathematisches Modell implementiert. In weiteren Überlegungen wird (iii) die Korrelation zwischen Normalkraft und Vernetzungsgrad der beiden untersuchten Massen diskutiert. Eine Materialkontraktion infolge chemischer Vernetzung äußert sich in diesem Versuchsaufbau in einer Zugkraft an der oberen Platte, die den Kraftsensor enthält, und wird als negativer Wert detektiert.

(i) Einfluss des Materialvolumens

Bei isothermer Härtetemperatur von 100 °C wurde die Normalkraft des ungefüllten EP-Harzes während der Vernetzung bei verschiedenen Spaltabständen zwischen 0,2 und 1,0 mm gemessen. Die Ergebnisse sind in Bild 6.36 aufgetragen.

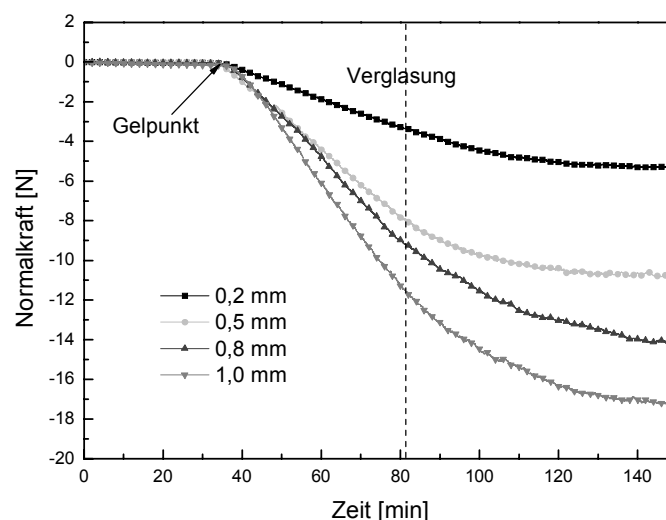


Bild 6.36: Normalkraft des ungefüllten EP-Harzes vs Zeit für verschiedene Spaltabstände

Unabhängig vom Spaltabstand ist bei allen Kurven zu Beginn der Messung keine Normalkraft nachweisbar. Das erste Kraftsignal erscheint in sehr guter Reproduzierbarkeit nach ca. 37 min und stimmt mit dem Gelpunkt aus den oszillierenden Rheologieexperimenten exakt überein. In den gezeigten Versuchen wird der Reaktionsschwund zwischen den parallelen Platten bis zum Gelpunkt kompensiert. Die niedrigviskose Masse kann in diesem Stadium kapillar in den Messspalt nachfließen. Nach dem Gelpunkt steigt die Kraft zunächst linear an und nähert sich anschließend kontinuierlich einem Endwert. Das Plateau wird eingeleitet durch die beginnende Verglasung des Materials nach 81 min. Die absolute Kräfteentwicklung hängt stark vom Probenvolumen im Messspalt ab. Den Untersuchungen liegt dabei die Annahme zugrunde, dass Randeffekte wie Einschnürungen in x-y-Richtung vernachlässigbar sind. Die Zusammenhänge zwischen der Kraft bei der Verglasung $F_{n,vit}$ und der Kraft am Ende der Messung $F_{n,end}$ sind in Bild 6.37 dargestellt.

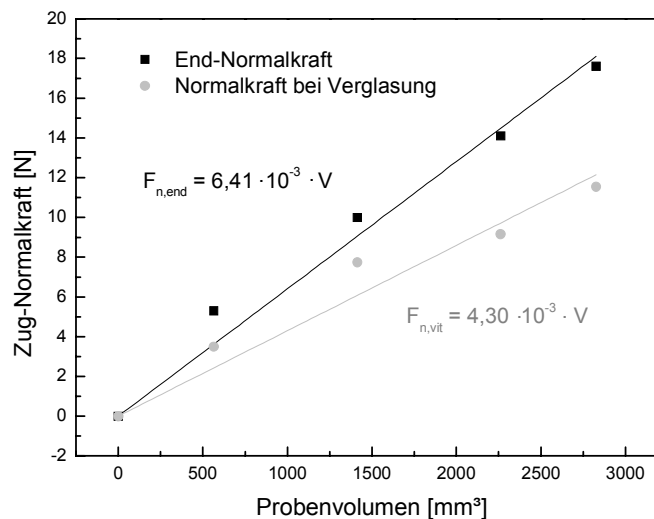


Bild 6.37: Normalkraft des ungefüllten EP-Harzes vs Probenvolumen und mathematische Anpassung

Die Kraft bei der Verglasung sowie die am Ende der Untersuchung nach 150 min zurückbleibende Normalkraft sind direkt proportional zum Probenvolumen V im Messspalt und damit auch zum Spaltabstand. Der Versuch bei 100 °C liefert als Linearitätskonstante bei der Verglasung einen Wert von $4,30 \cdot 10^{-3} \text{ N/mm}^3$, am Ende der Messung einen Wert von $6,41 \cdot 10^{-3} \text{ N/mm}^3$, so dass für die Normalkraft der ungefüllten Masse im Platte-Platte-Rheometer bei einem Plattendurchmesser von 6 mm:

$$F_{n,vit} = 4,30 \cdot 10^{-3} \cdot V \quad \text{bei der Verglasung} \quad (6.9)$$

$$F_{n,end} = 6,41 \cdot 10^{-3} \cdot V \quad \text{am Ende der Messung nach 150 min} \quad (6.10)$$

(ii) Einfluss von Zeit und Temperatur

Die Kräfteentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur wurde bei konstantem Spaltabstand von 0,5 mm gemessen. Die ungefüllte und die gefüllte Masse wurden dabei isotherm bei Temperaturen zwischen 75 und 150 °C vernetzt und die auftretende Normalkraft bestimmt. Bild 6.38 zeigt die Versuchsreihen der beiden untersuchten Harzsysteme. Dabei ist die Normalkraft über der Zeit für die einzelnen Messtemperaturen aufgetragen.

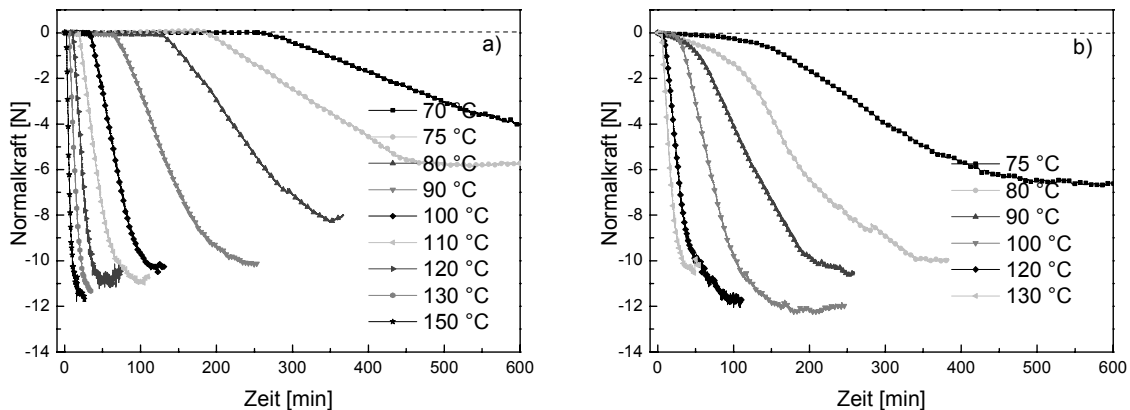


Bild 6.38: Normalkraft vs Zeit des a) ungefüllten und b) gefüllten EP-Harzes

Zunächst wird der Kräfteverlauf der ungefüllten Masse diskutiert. Hier sind die Übergänge zwischen den verschiedenen morphologischen Phasen deutlich voneinander abgegrenzt und erleichtern dadurch eine Erklärung für den Verlauf der Kräfte. Im Gegensatz dazu treten bei Anwesenheit von Füllstoffen in den durchgeführten Untersuchungen graduelle Übergänge zwischen den verschiedenen Morphologiebereichen auf. Bei allen untersuchten Temperaturen startet die Normalkraft der ungefüllten Masse (Bild 6.38 a)) bei Null, da zu Beginn der Reaktion die Harzmasse flüssig vorliegt und keine Kraft zwischen den beiden Platten aufgebaut werden kann. Der Reaktionsschwund in dieser Phase wird durch das Nachfließen der Masse in den Messspalt kompensiert. Das erste Kraftsignal, dessen Zeitpunkt von der Temperatur abhängt, ist physikalisch durch die Gelbildung des Harzes zu erklären, bei der das System den flüssigen Bereich verlässt und im gelartigen Stadium erstmals Kräfte übertragen kann. Anschließend zeigt der Kraftverlauf in Zugrichtung einen nahezu linearen Anstieg bei allen Temperaturen. Der Gradient des Kräfteanstiegs nimmt mit steigender Temperatur zu. Höhere Temperaturen führen zu einer schnelleren Reaktion vieler funktioneller Gruppen im Harz-Härter-Gemisch und damit verbunden zu einem beschleunigten Anstieg der Normalkraftentwicklung. Nach dem linearen Kraftaufbau folgen ein Abflachen des Signals und der Übergang in einen Endwert. Ähnlich den Dehnungsmessungen aus Kap. 6.4.1 stellt der Zeitpunkt, an dem die Kraftentwicklung von der Geraden abweicht, den Verglasungszeitpunkt

dar. Bei allen Untersuchungen war jedoch zu beobachten, dass bei den Normalkraftmessungen besonders im verglasten Zustand das detektierte Kraftsignal stärker rauscht und schwankt, als im gummiartigen Gebiet. Dies ist sowohl auf Material- als auch auf Geräteeffekte zurückzuführen. Aufgrund der gestiegenen Materialsteifigkeit und dem damit verbundenen starken Anstieg der Kraft führen kleine Änderungen im Material (z.B. molekulare Umlagerungen, Anstieg des Reaktionsumsatzes, zwischenmolekulare Kräfte) zu einer merklichen Schwankung im Kraftsignal. Die weitaus wichtigere Ursache hierfür liegt jedoch in einer apparativen Einschränkung begründet. Eine unzureichende Haltekraft der unteren Platte in der Messvorrichtung führt besonders bei langen Haltezeiten zu einem sukzessiven Rutschen der unteren Platte aus der Verankerung. Deshalb wird an dieser Stelle auf die Auswertung der Normalkraft ab der Vitrifikation verzichtet. Prinzipiell könnte aber die Verglasung analog zu den isothermen FBG-Messungen mit der Abweichung vom linearen Kraftanstieg herangezogen werden.

Der Zeitpunkt der ersten detektierbaren Normalkraft wurde mit den Ergebnissen der Gelzeitermittlung nach $G' = G''$ aus den oszillierenden Rheologieexperimenten sowie deren Kurvenanpassung verglichen. In Bild 6.39 sind diese Ergebnisse der ungefüllten Masse bei den untersuchten Temperaturen dargestellt.

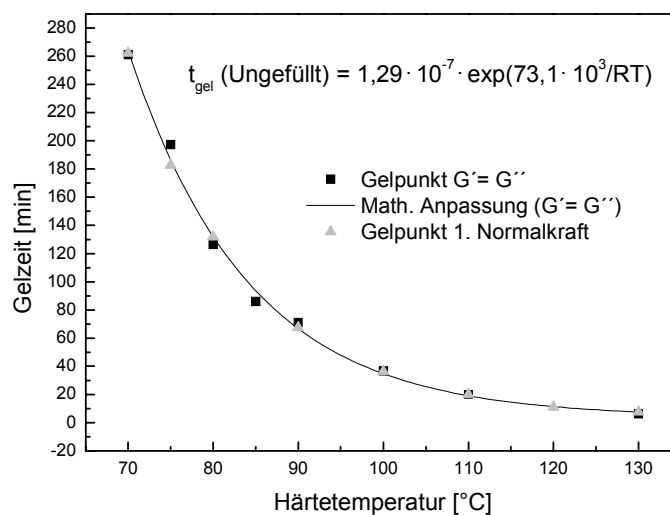


Bild 6.39: Gelzeit des ungefüllten EP-Harzes vs Härte-temperatur aus Rheologie- und Normalkraftmessung und mathematische Anpassung

Der Vergleich zeigt, dass bei allen Temperaturen der Zeitpunkt der ersten Kraftübertragung sehr gut mit den rheologisch ermittelten Gelzeiten übereinstimmt. Somit kann für die Berechnung der erstmaligen Kraftdetektion die mathematische Bestimmung der Gelzeit nach Gl. 6.7 herangezogen werden.

Neben dem ungefüllten EP-Harz wurde auch die gefüllte Masse unter gleichen Bedingungen geprüft. In Bild 6.38 b) ist die Normalkraft des gefüllten Systems als Funktion der Zeit für verschiedene Prüftemperaturen aufgetragen. Die Beschreibung des prinzipiellen Verlaufs der Normalkraft über der Zeit gilt für die gefüllte ebenso wie für die ungefüllte Masse. Auffällig ist jedoch, dass die Übergänge zwischen den verschiedenen Phasenzuständen (Gelierung und Verglasung), die bei der ungefüllten Masse durch nahezu punktgenaue Änderungen der Steigung im Kraftverlauf eindeutig zu erkennen sind, bei der gefüllten Masse stark graduell ineinander übergehen. Weiterhin wird bei der gefüllten Masse bereits von Beginn an ein - wenn auch geringer - Anstieg der Zugkraft gemessen, obwohl das EP-Harz eigentlich noch in der flüssigen Phase vorliegt. Eine Erklärung hierfür gibt der Messaufbau. Die ungefüllte Masse kann in der Phase des flüssigen Schwundes (vor dem Gelpunkt) aufgrund der geringen Viskosität und uneingeschränkten Fließwege kapillar in den Messspalt nachfließen. Bei der gefüllten Masse hingegen kommt es zu einer Behinderung der Massenfließbewegung in den Messspalt. Nicht nur die erhöhte Viskosität der gefüllten Masse, sondern auch die Füllstoffpartikel selbst führen zu einem erschwerten Nachfließen des EP-Harzes in den Spalt. Aufgrund ihrer Dimensionen, die bis zu 1/3 des Spaltabstandes betragen, können die Füllstoffe den freien Zugang vom Plattenrand zur Mitte der Platte hin versperren. Besonders im Mittelpunkt der Messplatte ist das Resultat eine Vernetzung unter annähernd dreiaxsigem Spannungszustand. Dadurch baut sich von Beginn der Messung an eine Normalkraft auf, die zwar im Anfangsbereich aufgrund der schnellen Relaxation des EP-Harzes noch klein ist, jedoch im Gegensatz zum ungefüllten Harz bereits vor dem Gelpunkt deutlich wird. Bei sehr hohen Temperaturen hat das gefüllte EP-Harz bis zum messtechnisch möglichen Start des Experimentes bereits eine so hohe Viskosität erreicht, dass eine sinnvolle Messung ab 130 °C nicht mehr möglich ist.

Während der qualitative Normalkraftverlauf beim Füllstoff enthaltenden System erklärbar ist, bleiben beim Versuch einer quantitativen Beschreibung der Kräfteentwicklung Fragen offen. Der chemische Reaktionsschwund der Harzkomponente ist für die auftretende Kraft während der Vernetzung verantwortlich. Die Füllstoffe hingegen führen zu keinem Kraftanstieg. Da das gefüllte System jedoch nur etwa 70 Vol.-% reaktive Masse und 30 Vol.-% inerte Füllstoffe enthält, wäre ein entsprechend geringeres Kräftelevel der gefüllten Masse im Vergleich zur ungefüllten denkbar. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass das Endniveau der Kräfte bei beiden untersuchten Systemen etwa gleich ist. Ein möglicher Grund hierfür könnte in der beschriebenen Fließbehinderung des Harzes durch die Füllstoffe verbunden mit einem höheren Kräfteaufbau der gefüllten Masse liegen. Eine genauere Erklärung des Sachverhaltes würde weitere, umfangreiche

Untersuchungen erfordern, die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Die Temperaturabhängigkeit des linearen Kraftanstiegs zwischen Gelpunkt und Verglasung wurde im Detail untersucht, indem die Steigung dF_n/dt über der Härtetemperatur aufgetragen wurde. In Bild 6.40 ist das Ergebnis für die beiden Massen ungefüllt und gefüllt dargestellt.

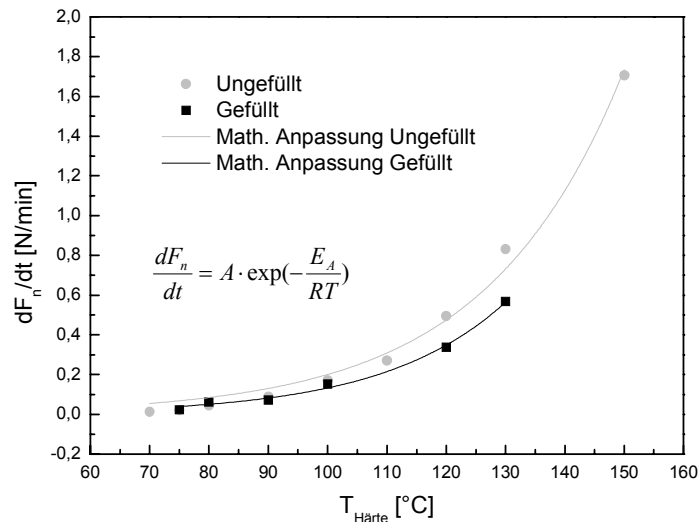


Bild 6.40: dF_n/dt vs $T_{\text{Härte}}$ für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz und mathematische Anpassung

Die Auftragung zeigt in beiden Fällen eine eindeutig exponentielle Abhängigkeit des Kraftzuwachses mit steigender Temperatur. Aus der Steigung der Exponentialkurven beider Massen wird deutlich, dass der Kräftezuwachs über der Zeit bei der gefüllten Masse weniger hoch ist im Vergleich zur ungefüllten Masse. Ohne diesen Effekt genau zu quantifizieren ist die Ursache für die langsamere Kräfteentwicklung vermutlich in der geringeren Menge reaktiver Masse beim gefüllten System zu suchen. Einen exponentiellen Ansatz zur Beschreibung der Kraftentwicklung über der Zeit in Abhängigkeit der Temperatur bietet folgende Gleichung vom Typ Arrhenius:

$$\frac{dF_n}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (6.11)$$

Bei logarithmischer Auftragung des Kräftegradienten über der reziproken Härtetemperatur können aus der angepassten Geraden die Parameter der Exponentialfunktion ermittelt werden. Bild 6.41 zeigt die Darstellung $\ln(dF_n/dt)$ über $1/T_{\text{Härte}}$.

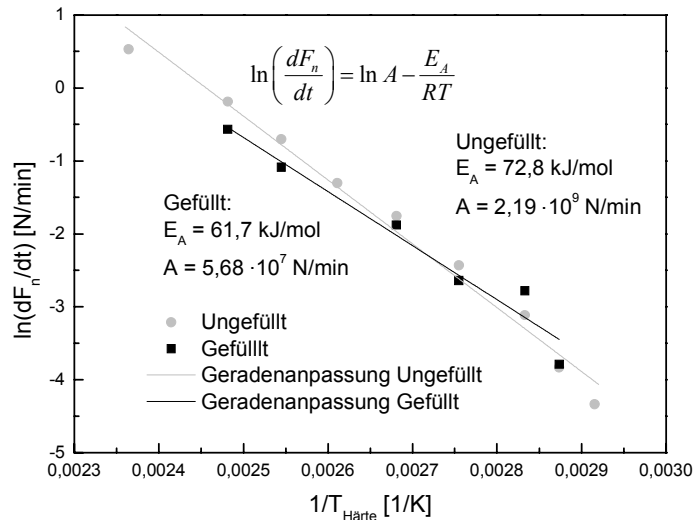


Bild 6.41: $\ln(dF_n/dt)$ vs $1/T_{Härte}$ des ungefüllten und gefüllten EP-Harzes und mathematische Anpassung

Die Geradengleichungen ergeben aus Steigung und Ordinate für das ungefüllte EP-Harz folgende Parameter: $E_A = 72,8$ kJ/mol und $A = 2,19 \cdot 10^9$ N/min. Die arrhenius-abhängigen Konstanten des gefüllten Systems betragen $E_A = 61,7$ kJ/mol und $A = 5,68 \cdot 10^7$ N/min.

Aus den isothermen Normalkraftexperimenten der untersuchten EP-Harzsysteme können somit folgende Ergebnisse zusammengefasst werden: bis zum Gelpunkt tritt keine Kraft im vernetzenden Polymer auf, solange der Schwund durch Nachlaufen der noch fließfähigen Masse kompensiert wird. Auch bei der gefüllten Masse ist diese Annahme sicher gerechtfertigt. Der Zeitpunkt der ersten Kraftübertragung kann durch die Gelzeitfunktion eindeutig beschrieben werden. Zwischen Gelpunkt und Verglasung determiniert die Temperatur den linearen Kraftanstieg. Dieser zeigt bei den untersuchten Systemen eine Arrhenius-Abhängigkeit und ist durch eine Exponentialfunktion mathematisch beschreibbar. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen gilt:

$$t < t_{gel} : \quad F_n = 0 \quad (6.12)$$

$$t_{gel} < t < t_{vit} : \quad F_n(\text{ungefüllt}) = 2,19 \cdot 10^9 \cdot \int_{t_{gel}}^{t_{vit}} \exp\left(-\frac{72,8 \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot t \, dt \quad (6.13)$$

$$F_n(\text{gefüllt}) = 5,68 \cdot 10^7 \cdot \int_{t_{gel}}^{t_{vit}} \exp\left(-\frac{61,7 \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot t \, dt \quad (6.14)$$

(iii) Korrelation zwischen Normalkraft und Umsatz

Neben der zeit- und temperaturabhängigen isothermen Kraftentwicklung soll der Zusammenhang zwischen der Normalkraft und dem Umsatz ermittelt werden. Bild 6.42 zeigt für das ungefüllte und gefüllte EP-Harz die Kraft F_n als Funktion des Umsatzes α , der bei verschiedenen Temperaturen unter isothermen Bedingungen erzeugt wurde.

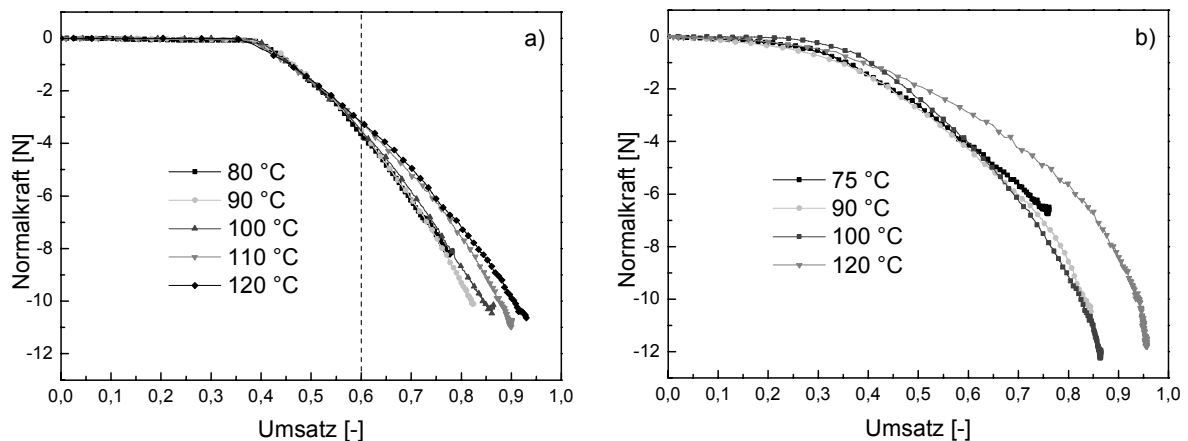


Bild 6.42: Normalkraft vs Umsatz des a) ungefüllten und b) gefüllten EP-Harzes

Bei den Kraftkurven der ungefüllten Masse (Bild 6.42 a)) ist bis zu einem Umsatz von ca. 0,4 bei allen untersuchten Temperaturen keine Normalkraft im System festzustellen. Dies spiegelt in sehr guter Reproduzierbarkeit den Gelumsatz (Kap. 6.1.1) wider. Eine Umsatzsteigerung nach dem Gelpunkt führt zum Anstieg der Normalkraft. Während bis zu einem Umsatz von etwa 0,6 die Kraftentwicklung nahezu unabhängig von der Temperatur ist, zeigt sich bei weiter steigendem Vernetzungsgrad ein temperaturabhängiger Kräftezuwachs. Der Kurvenverlauf weist darauf hin, dass bei gleichem Umsatz die auftretenden Kräfte bei höherer Temperatur geringer sind als bei tieferen Temperaturen. Dies ist folgendermaßen zu erklären. Zum einen haben die Rheologieuntersuchungen (Kap. 6.2.1) gezeigt, dass bei gleichem Umsatz die Viskosität mit steigender Temperatur geringer ist. Eine niedrigere Viskosität impliziert weniger starke Kräfte im Vergleich zu einer hohen Viskosität. Ein weiterer, wichtigerer Grund für die geringeren Kräfte bei höheren Temperaturen ist die Verglasung des Materials. Während bei niedrigeren Temperaturen die Vitrifikation des EP-Harzes bereits bei geringeren Umsätzen eintritt, kann ein Material gleichen Umsatzes bei höheren Temperaturen noch gummielastisch vorliegen. Im glasartigen Zustand sind die Kräfte und Spannungen bei auftretender Dehnungsbelastung aufgrund der hohen Materialsteifigkeit sehr viel größer, als im gummielastischen Zustand. Zusätzlich kommen bei hohen Temperaturen kürzere Relaxationszeiten hinzu. Im Vergleich zum glasartigen

Zustand sind die Relaxationszeiten im gummielastischen Bereich (bei höheren Temperaturen) deutlich geringer. Induzierte Spannungen können sich dadurch schneller abbauen. Diese Zusammenhänge führen zu geringeren Kräften bei höheren Temperaturen gegenüber niedrigeren Temperaturen, bei denen das Material bereits vitrifiziert ist und eine eingeschränkte Relaxation zum Aufbau von Kräften und Spannungen führt.

Beim gefüllten EP-Harz (Bild 6.42 b)) ist der Punkt der ersten Kraftübertragung im Vergleich zur ungefüllten Masse weniger deutlich abgegrenzt. Der Grund hierfür ist die bereits beschriebene eingeschränkte Fließbewegung des EP-Harzes im Bereich des flüssigen Schwundes. Im gefüllten System bauen sich bereits vor dem Gelpunkt, der etwa bei einem Vernetzungsgrad von 0,35 liegt (Kap. 6.1.1), geringe Kräfte von bis zu 1 N auf. Tendenziell entsprechen die Untersuchungsergebnisse des gefüllten EP-Harzes denen des ungefüllten Werkstoffes. Auch beim Füllstoff enthaltenden System zeigen sich bei höheren Temperaturen geringere Kräfte verglichen mit niedrigeren Temperaturen gleichen Umsatzes. Hier ist jedoch die Streuung im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff größer.

Die Entwicklung von Normalkräften während der Vernetzung von EP-Harzen in einem derartigen Versuchsaufbau sowie die Beeinflussung durch Füllstoffe ist in der Literatur kaum beschrieben. Yu untersuchte in einer DMA-Messeinrichtung unter statischen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen die entstehende Normalkraft eines vernetzenden EP-Harzes [125]. Er berichtet ähnliche Ergebnisse wie sie in der vorliegenden Arbeit erhalten wurden. Die reaktionsinduzierte Kraft war bei gleichem Umsatz ebenfalls bei höheren Temperaturen niedriger als bei tieferen Temperaturen. Er führte dies auf die früher einsetzende Verglasung und längeren Relaxationszeiten bei niedrigeren Temperaturen zurück und bestätigte, dass ein signifikanter Kraftzuwachs erst im vitrifizierten Zustand entsteht.

6.9 Definition eines Temperaturprofils zur spannungsarmen Vernetzung

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse zur Entstehung von Kräften bei der Vernetzung von EP-Harzen soll in diesem Kapitel ein theoretisch ideales Härteprofil beschrieben werden, bei dem möglichst geringe Spannungen im Werkstoff erzeugt werden. Dabei sollen der Spannungsaufbau durch Gelierung, Verglasung, Exothermie und Härtetemperatur ebenso wie der Spannungsabbau durch Erweichung in Betracht gezogen werden. Abschließend wird ein möglichst spannungsarmes Härteprofil einem ungünstigeren Fall der thermischen Vernetzung gegenübergestellt.

6.9.1 Kriterien für ein ideales Temperaturprofil

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen lassen sich Randbedingungen für ein ideales Temperatur-Zeit-Profil zur Vernetzung eines EP-Harzes definieren. Zentrales Ziel ist es dabei, eine möglichst kräftearme Vernetzung zu realisieren. Bild 6.43 zeigt ein idealisiertes Temperaturprofil, welches theoretisch zu einem Minimum an inneren Materialspannungen führen muss. Die Prozessgrenzen der jeweiligen Phasen sind in der Darstellung mit Pfeilen angedeutet und im nachfolgenden Text beschrieben.

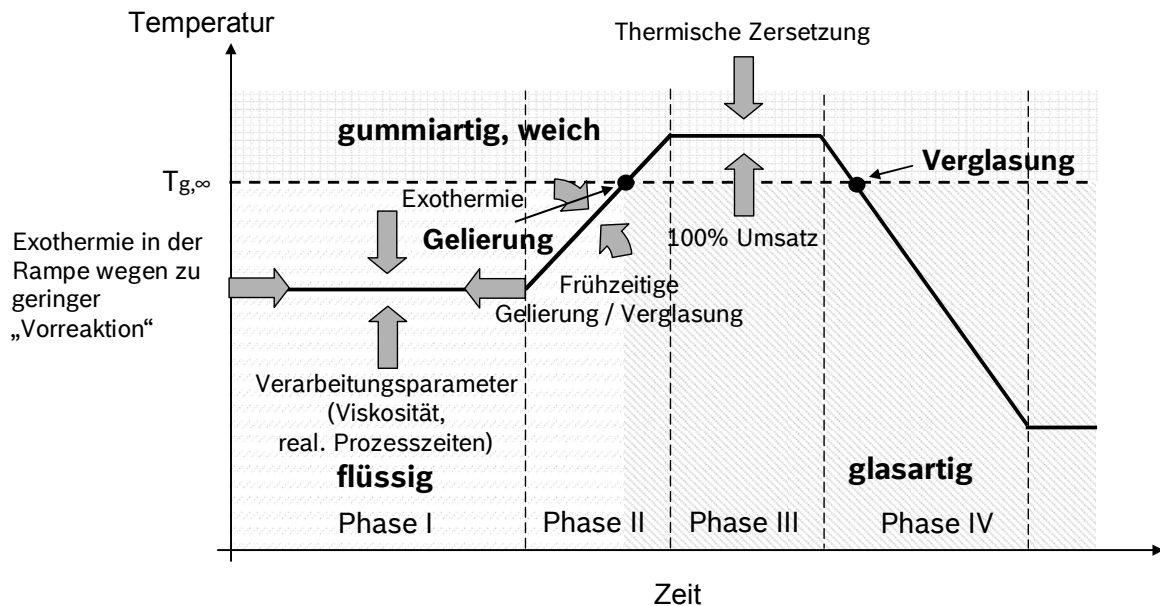


Bild 6.43: Ideales Temperaturprofil zur spannungsarmen Vernetzung von Duroplasten

Folgende Kriterien sind für die Definition eines Temperatur-Zeit-Profiles für einen günstigen Spannungszustand im Werkstoff zu berücksichtigen:

- Grundsätzlich sollte ein Maximum des Volumenschwundes in der flüssigen Phase stattfinden. So wird der Schwund im gummiartigen Zustand verringert, der maßgeblich zum Kräfteaufbau beiträgt. Die Dilatometermessungen haben gezeigt, dass im verglasten Zustand nahezu keine Reaktionsschwindung mehr zu beobachten ist. Ein hoher flüssiger Schwundanteil ist realisierbar durch eine niedrige Temperatur in der ersten isothermen Phase (Kap 6.3), die ein Nachfließen des EP-Harzes in das entstandene freie Volumen erlaubt. Weiterhin bewirkt eine niedrige Temperatur in Phase I eine kontrollierte Reaktion und wirkt sich so positiv auf einen homogenen Netzwerkaufbau aus. Allerdings führt eine zu geringe Temperatur zu extrem langen Reaktionszeiten. Somit ist eine Mindesttemperatur erforderlich, die den Reaktionsfortschritt in wirtschaftlich vertretbaren Zeiten vorantreibt.

- Exothermieeffekte, die eine unkontrollierte Reaktion zur Folge haben, sind zu vermeiden. Temperaturüberschwinger führen zu einem ungeordneten Netzwerkaufbau, der die mechanischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst. Das Ziel einer homogenen Durchwärmung des Werkstoffes ist v.a. durch moderate Temperaturen und Aufheizraten in einem niedrigen Umsatzstadium zu realisieren, die einen homogenen Energieeintrag ins vernetzende Material gewährleisten (Kap. 6.5).
- Die Gelierung sollte bei möglichst hoher Temperatur erfolgen. Idealerweise findet sie erst bei $T_{g,\infty}$ statt. So könnte der Übergang direkt vom flüssigen in den gummiartigen Zustand erfolgen, ohne den vitrifizierten Bereich zu durchqueren (TTT-Diagramm). Auf diese Weise könnte ein minimales Maß an Spannungen im Material induziert werden. Dies verlangt eine Härtetemperatur über dem $T_{g,\infty}$. Problematisch hierbei ist jedoch, dass der Gelpunkt nicht von der Temperatur, sondern lediglich vom Umsatz abhängt (Kap. 6.1.1) und eine Erhöhung der Temperatur bei niedrigen Umsätzen in der Regel mit Exothermieeffekten verbunden ist.
- Das Temperaturprofil muss zu einer vollständigen Vernetzung des Materials führen. Der Grund liegt nicht nur in den mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung (Kap. 6.7.1) oder K_{Ic} (Kap. 6.7.3), die bei unvollständiger Umsetzung im Vergleich zum vollständig vernetzten Werkstoff deutlich geringere Werte aufweisen. Ein unvollständig vernetztes Material zeigt durch sein Potential zur Weiterreaktion auch ein unkontrolliertes Verhalten auf, das beispielsweise bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten deutlich wird (Kap. 6.7.4). DSC-Untersuchungen belegen, dass beim vorliegenden EP-Harz zur vollständigen Vernetzung eine Minimaltemperatur von 150 °C notwendig ist. Über dieser Temperatur zeigen DMA-Untersuchungen eine deutliche Materialerweichung und damit die Möglichkeit der Relaxierung von reaktionsinduzierten Spannungen. Ein optimierter Härteprozess beinhaltet eine Endhärtestufe (Phase III) bei einer Temperatur $T > T_{g,\infty}$. Eine zu hohe Härtetemperatur hingegen kann zu einer Abnahme der Duktilität (Kap. 6.7.2) und zu einer erhöhten Rissanfälligkeit, verbunden mit einem Werkstoffversagen, führen.
- Eine Vitrifikation sollte v.a. im Stadium niedrigen Umsatzes (Phase I-III) vermieden werden und erst nach einer vollständigen Vernetzung beim Abkühlen des Materials (in Phase IV) auftreten. Ein Reaktionsfortschritt im verglasten Stadium ist im Hinblick auf den damit verbundenen Kräfteaufbau im System dringend zu vermeiden.
- Generell sollte die Temperaturführung so gewählt werden, dass keine Zugkräfte auf das vernetzende Material einwirken. Besonders in einem frühen Reaktionsstadium induzierte Zugspannungen stellen unter haftenden Bedingungen ein

großes Potential für Risse und Delaminationen dar, da das Material hier nur eine geringe mechanische Stabilität aufweist (Bruchdehnung, K_{Ic}). Eine Vermeidung dieser Belastungsart, die unter isothermen Bedingungen ab dem Auftreten der gummiartigen Phase durch die Vernetzungsreaktion entsteht, ist prozesstechnisch so zu realisieren, dass eine thermische Ausdehnung den chemischen Reaktionsschwund überwiegt.

6.9.2 Gegenüberstellung von zwei unterschiedlichen Temperaturprofilen

Auf Basis der Überlegungen zu einem theoretisch idealen Härteprozess und den praktisch realisierbaren Prozessstufen wurden zwei Härteprofile definiert, die zu stark unterschiedlichen Spannungszuständen im EP-Harz führen. In Tab. 6.8 sind die beiden untersuchten Temperaturprofile unterteilt und nach Phase I-IV beschrieben.

Tab. 6.8 Temperaturprofile

Temperaturprofil	Phase I	Phase II	Phase III	Phase IV
A	12h bei 75 °C	1 °C/min auf 155 °C	90 min bei 155°C	0,75 °C/min auf 40 °C
B	3h bei 70 °C	1 °C/min auf 155 °C	90 min bei 155°C	0,75 °C/min auf 40 °C

Wie die vorangegangenen Untersuchungen gezeigt haben, wirkt sich besonders die thermische Vorgeschichte beim Eintritt in den Gel- bzw. Verglasungsbereich auf die Spannungen im Material aus. Deshalb unterscheiden sich die gewählten Profile ausschließlich in der Phase I.

Das Temperaturprofil A zielt darauf ab, das Harzsystem bei niedriger Temperatur und geringem Umsatz zu verglasen. Anschließend soll im vitrifizierten Zustand eine Weiterreaktion durch Temperaturerhöhung induziert werden. Bei einer abschließenden Härtung oberhalb des $T_{g,\infty}$ soll dem Material die Möglichkeit zur Spannungsrelaxation gegeben werden. Die Untersuchungen lassen erwarten, dass eine frühzeitige Verglasung (A) zu den größtmöglichen Kräften im System führt, da hier die Weiterreaktion in einem glasharten Zustand bei sehr hohem Modul des Materials voranschreitet und dadurch hohe Spannungen aufgebaut werden.

Der Fall B wurde mit dem Ziel des prozesstechnisch ideal möglichen Härteprofils definiert. Dabei soll das Material bis zu einer hohen Temperatur flüssig vorliegen und nach Möglichkeit (bei praktisch realistischen Aufheizraten und Haltezeiten) eine

Verglasung vor einer vollständigen Vernetzung ausgeschlossen werden. Die Vernetzung soll nur im flüssigen und gummielastischen Bereich stattfinden, woraus ein Minimum an Kräften resultiert.

6.9.3 Experimentelle Prüfung der Temperaturprofile

Die Auswirkungen der beiden definierten Temperaturprofile werden mit den bereits vorgestellten Techniken des FBG-Verfahrens sowie der Normalkraftmessung bewertet. Dabei werden die ins Material induzierten Kräfte und Dehnungen ermittelt. Die reaktionsbedingte Kontraktion des EP-Harzes führt bei der FBG-Messung zu einer Kompression der Glasfaser, die sich in einem negativen Dehnungssignal (Druck) äußert. Bei der Normalkraftmessung hingegen wird die Materialkontraktion des vernetzenden Duroplasten als Zugkraft auf die beiden Messplatten detektiert und erscheint im dargestellten Versuchsaufbau ebenfalls als negatives Signal. Parallel zu den FBG- und Normalkraftuntersuchungen wird das EP-Harz abschließend in einer Aluminiumform unter haftenden Bedingungen beiden Temperaturprofilen unterworfen und dessen Struktur sowie der Zeitpunkt einer Rissentstehung beobachtet. Aufgrund der Exothermieproblematik der bei der FBG-Messtechnik verwendeten Probenmenge finden die Untersuchungen am gefüllten EP-Harz statt.

6.9.3.1 Faseroptische Dehnungsmessungen

Mit Hilfe der FBG-Messtechnik wurden Dehnungen, die im Inneren des Prüfkörpers während des Vernetzungsprozesses entstehen, untersucht. Wie in Kap. 4.3 vorgestellt, wurde das gefüllte EP-Harz unter haftungsfreien Bedingungen ausgehärtet und die reaktionsinduzierte Dehnung ε im Material gemessen. In Bild 6.44 und 6.45 sind die Dehnungssignale sowie die entsprechende Temperaturführung für die beiden Profile A und B dargestellt.

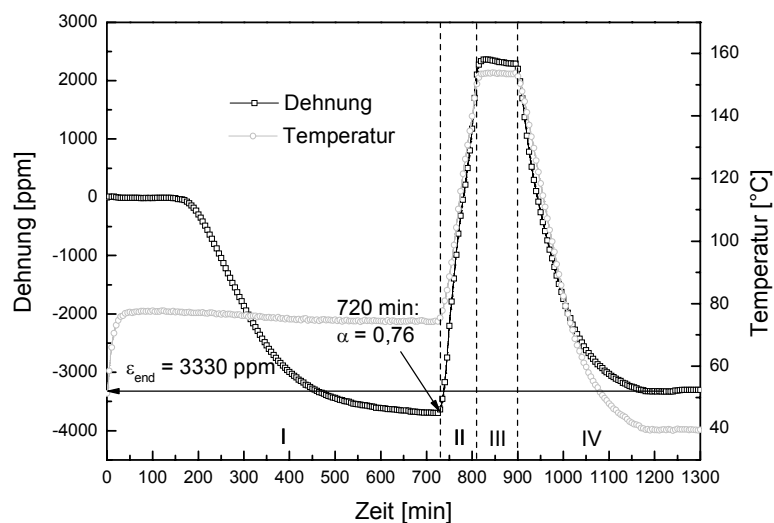


Bild 6.44: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für Temperaturprofil A

Entsprechend den Ergebnissen aus Kap. 4.4.1 zeigt das Dehnungssignal des Temperaturprofils A in den ersten 12 h den Verlauf einer isothermen Gelierung und anschließenden Verglasung. Nach 160 min werden am Gelpunkt erstmals Dehnungen messbar, die bis zur Verglasung nach 380 min nahezu linear ansteigen und schließlich in ein leicht abfallendes ε -Plateau einmünden. Da am Ende der Phase I im verglasten Zustand bereits ein Umsatz von 0,76 erreicht ist, ist die Aufheizphase II dominiert von der thermischen Ausdehnung des Materials. Eine Kontraktion durch die noch weiter stattfindende Reaktion bis zum Umsatz von 1 ist in dieser Phase untergeordnet. Die thermische Ausdehnung führt zu einem Aufbau hoher Zugdehnungen von 2360 ppm am Ende des Aufheizvorganges. In Phase III ist infolge der hohen Zugdehnung bei einer Temperatur über dem $T_{g,\infty}$ eine Relaxation der auf die Faser ausgeübten Kraft zu erkennen. Diese äußert sich in einer leichten Abnahme der Zugdehnung auf 2290 ppm. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur kontrahiert das vollständig vernetzte Material und endet schließlich bei einer Druckdehnung von 3330 ppm.

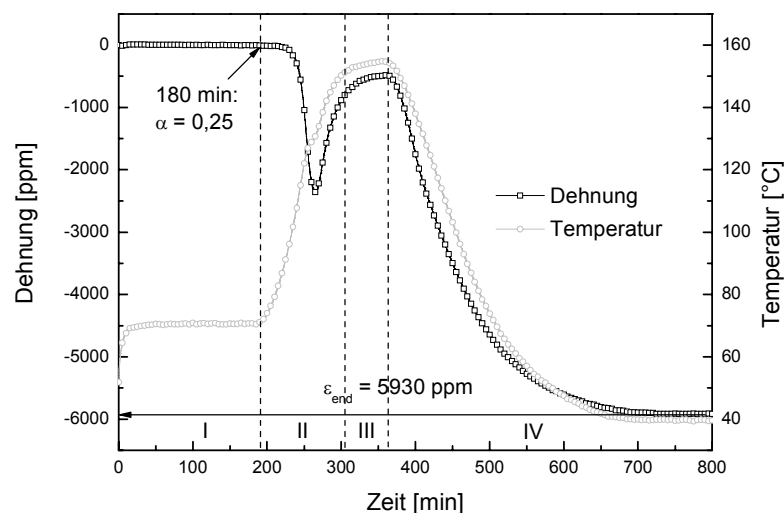


Bild 6.45: Dehnung und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für Temperaturprofil B

Im Temperaturprofil B (Bild 6.45) zeigt sich während der Phase I keine Dehnung, da das Material hier flüssig vorliegt. In der Aufheizphase II wird das erste Dehnungssignal nach 224 min bei einer nominellen Härtetemperatur von ca. 89 °C detektiert. Das EP-Harz geliert an dieser Stelle und induziert eine Dehnung auf die Faser. Im Anschluss erfolgt eine sehr rasante Zunahme von Druckdehnungen infolge des thermisch beschleunigten Reaktionsfortschrittes bis zur Verglasung nach 264 min bei einer Temperatur von 130 °C. Der daran anschließende ε -Verlauf ist von der thermischen Ausdehnung bzw. Kontraktion des Materials determiniert. Die gemessene Gesamtdruckdehnung am Ende des Temperaturprofils beträgt 5930 ppm.

Aus dem Vergleich der beiden Dehnungssignale aus Temperaturprofil A und B ergibt sich folgendes Bild. Die ins Material durch chemischen Schwund induzierte Dehnung wird nur bis zur Verglasung des Werkstoffes bestimmt. Dehnungsänderungen im verglasten Zustand sind fast ausschließlich auf Variationen der Temperatur und der damit verbundenen thermomechanischen Volumenänderung des Materials zurückzuführen. Während der Umsatzfortschritt im flüssigen und gummiartigen Bereich zu hohen Druckdehnungen im Material führt, unterbindet ein glasharter Zustand die uneingeschränkte Kontraktion des EP-Harzes bei Weiterreaktion. Ein bereits frühzeitig verglastes System (A) führt zu einer deutlich geringeren End-Druckdehnung im Vergleich zu einem System, das sich lange im flüssigen und gummiartigen Zustand befindet. Im Temperaturprofil A wird eine sehr große Differenz zwischen Zug- und Druckdehnung (-3720 ppm bis 2360 ppm) erzeugt, da die chemische Reaktion in der langen Phase I hohe Druckdehnungen hervorruft. Die anschließende hohe thermische Ausdehnung in Phase II des bereits eng vernetzten Materials führt zu sehr hohen Zugdehnungen. Im Temperaturprofil B hingegen sind die konträren Ereignisse chemische Kontraktion und thermische Expansion zeitlich so überlagert, dass die Gesamtdehnung zwischen 0 bis 5930 ppm zwar etwa die gleiche Differenz wie im Temperaturprofil A durchläuft, diese jedoch ausschließlich im Druckdehnungsbereich stattfindet. Im Temperaturprofil B tritt somit während der Vernetzung keine Zugspannung im Polymer auf.

Im Bild 6.45 wird deutlich, dass im Profil B in der Aufheizphase II mit dem Minimum im Dehnungssignal die Verglasung des Materials bei ca. 130 °C eintritt. Das gewählte Temperaturprofil B stellt jedoch den ideal möglichen Härteprozess dar, bei dem eine völlige Vermeidung der Vitrifikation im unvollständig ausgehärteten Zustand angestrebt wurde. Beim untersuchten Material ist es also nicht möglich, unter technisch realisierbaren Bedingungen zu Temperaturen über dem $T_{g,\infty}$ zu gelangen, ohne das System vorher zu verglasen. Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich an der hohen Reaktivität des EP-Harzes, die nur bedingt durch die Prozessführung beeinflusst werden kann und lediglich durch eine chemische Modifikation der Komponenten (z.B. Beschleuniger) angepasst werden könnte.

6.9.3.2 Normalkraftmessungen

Parallel zu den Dehnungsmessungen des EP-Harzes mit der FBG-Technik wurden auch Normalkraftmessungen im Platte-Platte-Rheometer unter statischen Bedingungen durchgeführt. Diese Ergebnisse sollen zusammen mit den FBG-Dehnungsmessungen eine Gesamtvorstellung zum Kräfte- und Spannungsaufbau im Duroplasten bei den unterschiedlichen Temperaturprofilen geben. In Bild 6.46 und

6.47 ist die Entwicklung der Normalkraft zusammen mit den entsprechenden Temperaturprofilen über der Zeit aufgetragen.

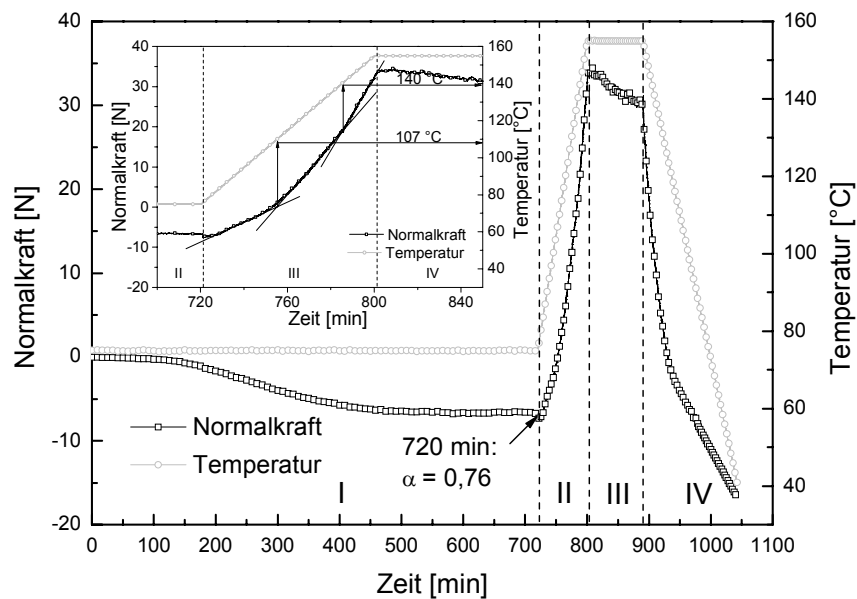


Bild 6.46: Normalkraft und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für Profil A

Im Fall A vernetzt das Material in der Phase I isotherm und kontrahiert bis in den verglasten Zustand hinein unter Aufbau innerer Zugspannungen (Kap. 6.8). Am Ende von Phase I ist ein Umsatz von etwa 0,76 (Kap 6.1.1) erreicht. In der darauffolgenden Phase II dominiert die thermische Ausdehnung des EP-Harzes. Dies ist an den zunehmenden Druckspannungen sichtbar. Bei höherer Auflösung (Bild 6.46) zeigt der Kraftverlauf in Phase II drei nahezu lineare Bereiche. Im ersten Bereich bis ca. 107 °C überlagert sich die thermische Ausdehnung des verglasten Materials mit einer Kontraktion aufgrund einer Weiterreaktion des Duroplasten. Die Kombination dieser beiden Vorgänge führt zu einem Rückgang der Zugnormalkraft auf 0 N. Über 107 °C liegt das Material bei einer Temperatur über dem aktuellen T_g weich vor. Die Ausdehnung steigt an und führt zu einer Erhöhung der Drucknormalkraft. Diese ist aber immer noch überlagert von der chemischen Reaktion des EP-Harzes, die dieser Ausdehnung entgegenwirkt. Einen weiteren Knick zeigt die Kraftkurve bei etwa 140 °C. Ab dieser Temperatur ist die chemische Reaktion weitestgehend abgeschlossen, so dass im weiteren Verlauf die materialspezifische thermische Ausdehnung dominiert und zu einer weiter steigenden Druckkraft führt. In Phase III ist durch die Abnahme der Druckkraft von 34,5 auf 29,6 N eine deutliche Relaxation des vollständig vernetzten EP-Harzes zu sehen. Der Abkühlvorgang äußert sich in einem Rückgang der Druckkräfte bzw. Aufbau von Zugkräften aufgrund thermomechanischer Kontraktion des Materials. Ein charakteristischer Knick in der Kurve ist auf die veränderte thermische Ausdehnung des Werkstoffes am T_g

zurückzuführen, der etwa bei 135 °C liegt. Am Ende des Härteprofils A steht das Material unter einer End-Zugkraft von 16,6 N. In der verwendeten Messeinrichtung ist Folgendes zu berücksichtigen: Beim Aufheizen werden Übergänge stets bei etwas höheren Temperaturen als den tatsächlichen angezeigt, beim Abkühlen hingegen kommt es zu einer Verschiebung der angezeigten Temperatur zu kleineren Werten. Der Grund dafür liegt in der Trägheit des Systems. Während die Messplatte bereits die angezeigte Temperatur angenommen hat, kommt es im Material zu einem Nachlauf der Temperatur.

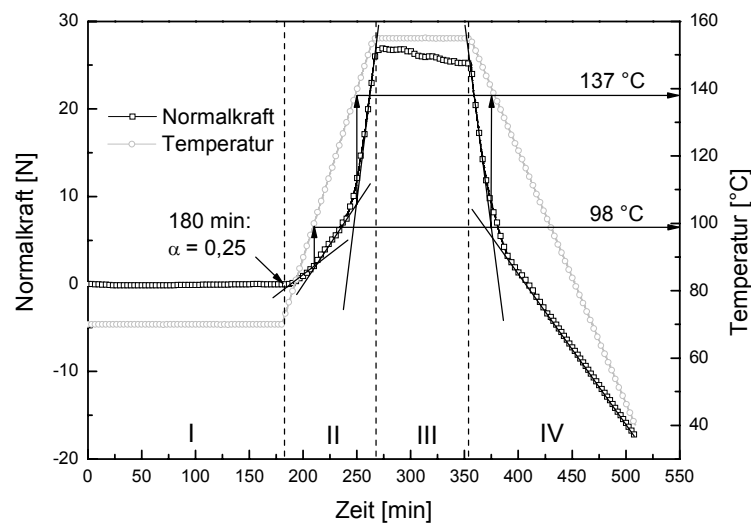


Bild 6.47: Normalkraft und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für Profil B

Das Temperaturprofil B führt zu einer Kräfteentwicklung, die in Bild 6.47 dargestellt ist. Während der isothermen Phase I findet kein Kräfteaufbau statt, weil das EP-Harz hier flüssig vorliegt. Am Ende von Phase I ist das Material erst zu 25 % vernetzt und ist dadurch noch fließfähig. In Phase II dominiert infolge der Temperaturerhöhung die Ausdehnung des EP-Harzes. Auch hier zeigen sich wie im Profil A drei nahezu lineare Anstiege. Im ersten Bereich bis ca. 98 °C dehnt sich die flüssige Masse aus. Der Vergleich mit der FBG-Messung für das Profil B zeigt den Gelpunkt nach 224 min. Dieser Zeitpunkt wird durch die vorliegende Normalkraftmessung mit dem Ende des ersten linearen Bereiches in Phase II bestätigt. Aufgrund eines durch die Füllstoffe behinderten Abfließens aus dem Messspalt führt die thermische Ausdehnung hier zu einer leicht ansteigenden Druckkraft. Zusätzlich reagiert das Material weiter und verursacht durch die chemische Reaktion einen Beitrag in Zugrichtung, der jedoch von der thermischen Ausdehnung überkompensiert wird. Je weiter die Reaktion vorangeschritten ist, umso stärker tritt die thermische Ausdehnung mit dem Aufbau von Druckkräften gegenüber der weiteren chemischen Reaktion in den Vordergrund. Während der zweite lineare Bereich bis etwa 137 °C

eine Kombination aus chemischer Volumenkontraktion und überwiegend thermischer Ausdehnung zeigt, äußert sich in der dritten Linearen nur noch der Aufbau von Druckkräften aufgrund thermischer Expansion des Materials. In Phase III werden durch die Abnahme der Druckkräfte von 27,3 auf 25,3 N Relaxationseffekte deutlich, die aufgrund des vorliegenden, gummielastischen Materialzustandes über $T_{g,\infty}$ hier möglich sind. Das Abkühlverhalten in Phase IV entspricht etwa dem des Temperaturprofils A mit einer Veränderung des thermischen Kontraktionsverhaltens im T_g bei ca. 137 °C. Es soll besonders darauf hingewiesen werden, dass beim Temperaturprofil B die ersten Zugkräfte während des Abkühlvorganges erst im vollständig vernetzten Material etwa ab einer Temperatur von 115 °C auftreten. Die Zugkraft, mit der das Material am Ende des Profils B belastet ist, beträgt 14,4 N.

Die Unterschiede zwischen den beiden Temperaturprofilen A und B werden besonders bei einer überlagerten Darstellung der Phasen II-IV deutlich. Eine Verschiebung der Zeitachse gibt eine normierte Darstellung in Bild 6.48 wieder.

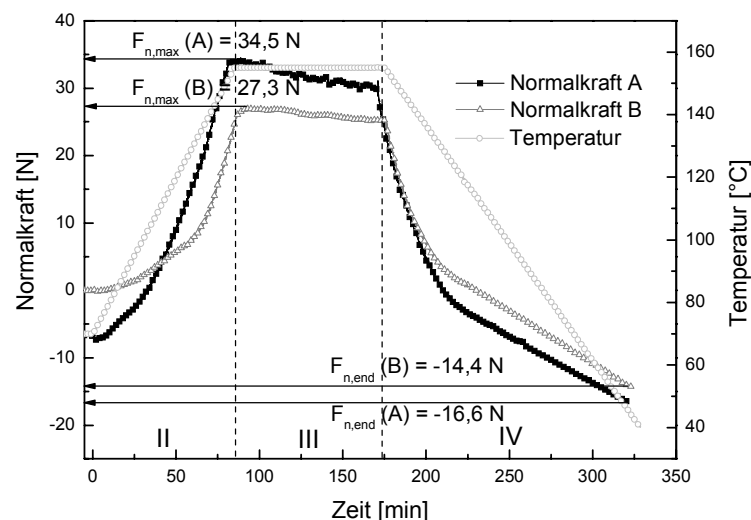


Bild 6.48: Normalkraft und Temperatur des gefüllten EP-Harzes vs Zeit für Temperaturprofil A und B bei überlagelter Darstellung der Phasen II-IV

Beide untersuchten Härteprofile A und B führen am Ende zu einem vollständig vernetzten Material mit dem Umsatz 1. Die ins Material induzierten Kräfte und Spannungen sind jedoch stark abhängig vom vorgegebenen Temperaturprofil. Dies wird in Bild 6.48 deutlich. Während das Profil A zu Beginn der Aufheizphase II glasartig hart mit einem Umsatz von 0,76 vorliegt und bereits mit einer Zugkraft von 7 N belastet ist, startet Profil B in die Aufheizphase mit einem Vernetzungsgrad von lediglich 0,25 und zeigt aufgrund des vorliegenden, flüssigen Zustandes keine Kräfte im System. In der Aufheizphase II baut sich beim Profil A eine deutlich höhere Druckkraft im Material auf, da hier das thermische Ausdehnungsverhalten aufgrund

des bereits höheren Vernetzungsgrades dominiert. Im Profil B hingegen greift die chemische Reaktion in Phase II sehr viel stärker in den Kräfteaufbau ein und führt zu einer deutlich verringerten Druckkraft im Vergleich zum Härteprofil A. Ab dem Zeitpunkt, bei dem die Reaktion abgeschlossen ist (ca. 137 °C), ändert sich die detektierte Kraft nur noch durch den thermischen Einfluss. Die beiden gemessenen Kraftkurven von Profil A und B zeigen einen nahezu parallelen Verlauf. Es ist offensichtlich, dass Profil A insgesamt zu einer deutlich größeren Kräftedifferenz (-16,6 bis + 34,5 N) führt, als Profil B (-14,4 bis +27,3 N) und dadurch das Material unter Zug- und Druckbelastung stärker beansprucht. Durch das Temperaturprofil B hingegen ist es möglich, im frühen Stadium der Vernetzung, in dem das Material leicht geschädigt werden kann, die Erzeugung von Zugkräften zu vermeiden. Die Kontraktion durch chemische Reaktion wird dabei mit der thermischen Ausdehnung so überlagert, dass es erst im vollständig vernetzten Werkstoff zum Auftreten von Zugspannungen kommt. Im Gegensatz dazu impliziert Temperaturprofil A ein deutlich größeres Potential zur Rissbildung, da bereits bei niedrigen Umsätzen erhebliche Zugkräfte auf das Material einwirken.

Der Einfluss verschiedener Temperaturführungen auf die inneren Spannungen in vernetzenden Polymeren ist in der Literatur nur wenig erörtert. Plepys ermittelte reaktionsinduzierte Dehnungen in einem EP-Harz im dreiachsigen Spannungszustand mittels Dehnungsmessstreifen [133]. Die Ergebnisse zeigen, dass in isothermen Messungen die Gelierung und Verglasung des vernetzenden Werkstoffes stets zu Ablösungen und Rissen im Material führen. Hingegen beeinflussen Temperaturprofile, bei denen die chemisch verursachte Kompression gezielt mit der thermischen Ausdehnung des Materials überlagert wird, die induzierten Spannungen positiv. Chekanov untersuchte die Entstehung von Schwunddefekten bei verschiedenen Duroplasten [60] und stellt fest, dass der Bruchmechanismus nahezu unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Harzes ist und hauptsächlich vom aktuellen Umsatz und dem Relaxationspotential in diesem Stadium bestimmt wird. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind dabei die Übergänge bei der Gelierung und Verglasung sowie deren Beeinflussung durch die Temperaturführung.

6.9.3.3 Rissentstehung und Oberflächenstruktur

Zur Veranschaulichung der Spannungen in Abhängigkeit der gewählten Temperaturprofile wurde das gefüllte EP-Harz in einer Aluminiumform unter haftenden Bedingungen (entsprechend dem Aufbau der FBG-Messungen mit Wandhaftung, Kap. 6.4.4) ausgehärtet und der Zeitpunkt eines entstehenden Risses detektiert.

Bei beiden untersuchten Profilen zeigt sich während des Abkühlvorganges ein makroskopischer Riss im Material, jedoch unterscheidet sich der Zeitpunkt des Auftretens. Im Temperaturprofil A erscheint der Bruch 67 min nach dem Beginn des Abkühlvorganges, d.h. bei einer Temperatur von 98 °C. Die Normalkraft beträgt zu diesem Zeitpunkt 5,5 N in Zugrichtung. Profil B führt ebenfalls zu einem schlagartigen Rissfortschritt, der sich jedoch in der Phase IV erst nach 114 min äußert. Dies entspricht einer Temperatur von 71 °C während der Abkühlung. Auf das Material wirkt dabei eine Zugkraft von 12 N. Das Temperaturprofil A führt zu einer früh eintretenden Verglasung des vernetzenden Materials und resultiert dadurch in einer höheren Bruchempfindlichkeit des EP-Harzes. Bereits im niedrigen Umsatzstadium treten Zugkräfte im Material auf, die zu einer Schädigung des Werkstoffes führen. Zusätzlich haben Normalkraftmessungen gezeigt, dass im Lauf des Härtezyklusses auf das Material deutlich größere Zug- und Druckkräfte wirken und die Differenz zwischen Zug- und Druckbeanspruchung im Vergleich zum Temperaturprofil B markant höher ist. Diese induzierten Belastungen führen zu einer frühzeitigen Schädigung des Materials und äußern sich beim Profil A in einem entsprechend früheren Rissfortschritt. Bild 6.49 zeigt die Oberflächen der beiden vollständig nach Profil A und B vernetzten Materialien.

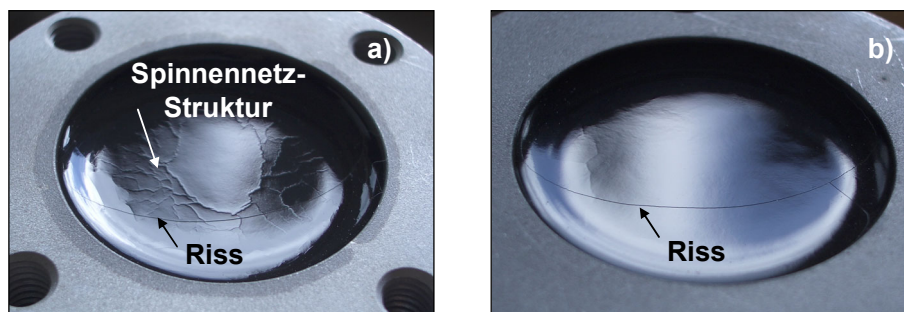


Bild 6.49: Fotografische Aufnahmen der Oberflächen des gefüllten EP-Harzes nach Temperaturprofil a) A und b) B

Der makroskopische Riss ist bei beiden Profilen aufgrund der zylindrischen Geometrie in ähnlicher Form zu erkennen und in Bild 6.49 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die stärkere Belastung durch den Härteprozess A wird auch an der Oberflächenstruktur der beiden vollständig vernetzten Materialien deutlich. Während die Oberfläche im Fall A von einer spinnennetzartigen Struktur durchzogen ist, zeigt die im Profil B ausgehärtete Probe eine weitgehend glatte Oberfläche. Die Spinnennetzstruktur weist auf eine starke Inhomogenität der Netzwerkbildung und viele kleine Risse unter der Oberfläche hin. Es stellte sich heraus, dass das gesamte

Material von unzähligen mikroskopischen Rissen durchzogen ist, deren Ursprung bereits in einem frühen Zeitpunkt des thermischen Vernetzungsprozesses liegen kann.

6.9.4 Beurteilung der Temperaturprofile

Der Kräfteverlauf in einem vernetzenden EP-Harz stellt eine komplexe Überlagerung von Prozesstemperatur, thermischer Ausdehnung und aktuellem Vernetzungsgrad sowie der thermischen Vorgeschichte des Materials dar. Für einen Umsatzfortschritt spielt die Temperaturführung eine untergeordnete Rolle. Beide Temperaturprofile A und B resultieren in einem vollständig vernetzten Werkstoff. Jedoch haben die dargestellten Untersuchungen gezeigt, dass die Art der Aushärtung zu stark unterschiedlich auftretenden Spannungsfeldern im Material führen kann. Durch die Wahl des Temperaturprofils können bereits während des Entstehungsprozesses die induzierten Kräfte und Spannungen im Material und damit die Werkstoffeigenschaften entscheidend beeinflusst werden.

Zusammenfassend ergeben sich aus den Untersuchungen der beiden Temperaturprofile im Hinblick auf einen möglichst spannungsarmen Härteprozess folgende Erkenntnisse. Während die Normalkraftmessung im Fall B während der Materialvernetzung ausschließlich Druckbelastungen indiziert, tritt bei langer Haltezeit in Phase I (Temperaturprofil A) bereits im frühen Vernetzungsstadium eine Verglasung des Materials verbunden mit einer Zugbelastung des Duroplasten auf. In diesem Zustand liegt das Material bei einem niedrigen Umsatz ($<0,76$) zwar mit hohem Modul, jedoch schlechten bruchmechanischen Eigenschaften vor. Die Zugdehnungen resultieren in extrem hohen Kräften im bereits hochmoduligen Werkstoff, die sich in Form mikroskopischer Rissbildung äußern. Durch eine geeignete Temperaturführung ist es jedoch möglich, die chemisch induzierte Materialkontraktion mit der thermischen Ausdehnung bei Temperaturerhöhung so zu überlagern, dass während der Vernetzung nahezu keine Zugbelastung auf das Material ausgeübt wird. In Kombination mit einer möglichst spät stattfindenden Materialverglasung führt dies zu einer homogenen Materialstruktur mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Gleichwohl kann jedoch beim vorliegenden untersuchten Material selbst durch das optimierte Härteprofil B eine Verglasung vor einer vollständigen Vernetzung nicht verhindert werden. Durch die hohe Reaktivität des EP-Harzes ist es nämlich nicht möglich, die von außen angelegte Temperatur bis zum $T_{g,\infty}$ (ohne das Auftreten von Exothermieproblemen) schneller zu erhöhen, als der T_g des Werkstoffes ansteigt und das Material vitrifiziert. Das bedeutet, dass der Übergang vom flüssigen in den

gummiartigen Bereich bei $T > T_{g,\infty}$ nicht ohne vorherige Vitrifikation des Werkstoffes realisiert und somit der Aufbau von hohen Kräften im Material nicht vermieden werden kann. Das Auftreten eines Risses belegt, dass die reaktionsinduzierten Spannungen das kritische Maß für eine Rissbildung überschreiten. Zwar tritt der Bruch beim Temperaturprofil B im Vergleich zu A merklich später ein, jedoch sind auch in diesem Fall hohe Spannungen nicht zu vermeiden. Daraus folgt, dass das vorliegende System unter technisch realistischen Bedingungen zwar optimiert, nicht aber idealisiert werden kann und das Ziel eines idealen Spannungszustandes nicht erreichbar ist. Bild 6.50 zeigt schematisch die Bereiche, die bei den untersuchten Temperaturprofilen A und B im TTT-Diagramm auftreten. Im Vergleich dazu ist ein ideales Profil dargestellt.

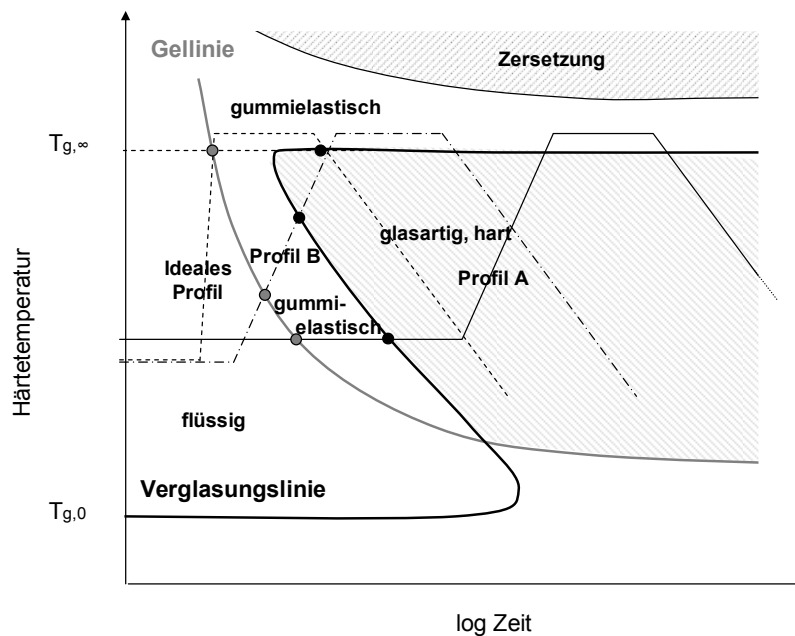


Bild 6.50: TTT-Diagramm mit Temperaturprofilen A und B sowie idealem Profil zur spannungsarmen Vernetzung

In der Darstellung wird deutlich, dass der Temperaturanstieg in Phase II theoretisch schneller erfolgen müsste, um vom Temperaturprofil B zur idealen Aushärtung zu gelangen. Da ein hoher Temperaturgradient jedoch nicht nur zu einer Exothermieproblematik führt, sondern auch in technischen Bauteilen eine stark ungleichmäßige Durchwärmung des Werkstoffes verursachen würde, stößt die Prozessführung hier an ihre Grenzen. Lediglich eine angepasste Reaktivität des EP-Harzes könnte den glasartigen Bereich vor einer vollständigen Vernetzung aussparen. Hierfür müsste gezielt in die Chemie der polymeren Ausgangswerkstoffe eingegriffen und eine Modifizierung der Stoffkomponenten vorgenommen werden, um den Reaktions-

mechanismus zu beeinflussen. Ein Erfolg versprechender Ansatz liegt in der Wahl von Beschleunigern, die die chemische Reaktion erst bei höheren Temperaturen katalysieren und damit eine Veränderung der Reaktionskinetik ermöglichen. Neben der Zugabe geeigneter reaktionsinitiierender Additive könnte die Kräfteinduzierung auch durch die Struktur der Reaktanden beeinflusst werden. Ab dem Zeitpunkt des Gelierens wird Kraft im vernetzenden System aufgebaut. Der Vernetzungsgrad am Gelpunkt hängt von der Molekulararchitektur der Harz- und Härterkomponenten ab. Generell sollte ein System mit hohem Gelumsatz (bei EP-Harzen bis zu 70 % möglich [3]) bezüglich einer Spannungsoptimierung günstiger sein, da hier mehr Schwund in der flüssigen Phase liegt und somit weniger Reaktionsfortschritt bis zur vollständigen Vernetzung zum Spannungsaufbau beiträgt. Die Arbeit zeigt somit das erhebliche Potential des untersuchten Harzsystems zur Optimierung eines spannungsarmen Härteprozesses auf und liefert eine Grundlage zur stofflichen Weiterentwicklung für eine ideale, spannungsminimierte Vernetzung reaktiver Polymere.

7 Zusammenfassung

Der Einsatz von Duroplasten als Verbundwerkstoffe und Klebstoffe, sowie Imprägnier- und Beschichtungsmaterialien in verschiedensten Anwendungsbereichen erfordert bei der Herstellung im Sinne einer hohen Wirtschaftlichkeit eine sichere Prozessführung des irreversiblen Vernetzungsvorganges von Harzen. Ein wesentliches Merkmal bei der Erzeugung fester Formteile aus duroplastischen Werkstoffen ist das unvermeidliche Auftreten innerer Spannungen mit gravierenden negativen Auswirkungen auf die Struktureigenschaften eines Bauteils. Induzierte Spannungen können in diversen Applikationen zu anisotropen Werkstoffeigenschaften, unzureichender Dimensionsstabilität oder sogar eingeschränkter Dauerhaltbarkeit bis hin zum Materialversagen führen. Umso wichtiger ist die Kenntnis über das Entstehen und die Entwicklung von Kräften und Spannungen in reaktiven Systemen beim Vernetzungsprozess und deren frühzeitige Berücksichtigung in Design-, Stoff- und Prozessmodellen. Nicht zuletzt deshalb haben sich Spannungen sowie deren Vorhersage zu einer der wichtigsten wissenschaftlichen und technischen Herausforderungen im Themenfeld der Polymere etabliert.

Der grundlegende Vorgang der Vernetzung äußert sich in einer meist thermisch aktivierten chemischen Reaktion, durch die ein flüssiges Ausgangspolymer, bestehend aus Harz und Härter, zunächst in einen gummiartigen (Gelierung) und schließlich in einen glasartigen, harten Festkörper (Vitrifikation) überführt wird. Der Aufbau des dreidimensionalen Netzwerkes ist verbunden mit einer Zunahme der spezifischen Werkstoffdichte, was eine Volumenabnahme zur Folge hat. Während des Reaktionsfortschrittes ändern sich die mechanischen, thermischen und reaktionskinetischen Eigenschaften um Größenordnungen. Unter Zunahme der Materialsteifigkeit treten im Werkstoff Spannungen auf, die durch eine Kombination aus mechanischer Dehnung, chemischem Reaktionsschwund und thermischem Ausdehnungsverhalten entstehen und besonders bei unterbundener Volumenkontraktion zu extremen Spannungsfeldern im Werkstoff führen. Für den technisch wie wirtschaftlich erfolgreichen Prozessablauf ist der Einfluss der Temperaturführung auf die vernetzungsinduzierte Spannungsentwicklung im Polymer von entscheidender Bedeutung.

Das Kernziel der Arbeit ist, die Spannungszustände und Kräfte, die bei der chemischen Vernetzungsreaktion eines Duroplasten auftreten, im Rahmen einer fundierten Untersuchung zu analysieren und eine belastbare Interpretation der Messergebnisse zu liefern. Die Aufgabe beinhaltet neben der Implementierung einer

neuartigen in-situ Messmethodik zur Erfassung reaktionsinduzierter Dehnungen im vernetzenden Polymer die Erarbeitung eines definierten Temperatur-Zeit-Profiles für ein gegebenes Harzsystem zur Erlangung einer vollständigen Materialvernetzung mit minimaler Spannungsinduzierung.

Die vorliegende Arbeit umfasst die theoretischen Grundlagen der Epoxidharzvernetzung mit verschiedenen Modellen zur Beschreibung der Vernetzungsvorgänge ebenso wie Ansätze zum theoretischen Hintergrund auftretender Spannungen in chemisch reaktiven Polymerwerkstoffen. Die experimentellen Untersuchungen werden an einem anhydridhärtenden Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A in seiner reinen Variante sowie als industriell eingesetztes, anorganisch hochgefülltes System durchgeführt. Eine Materialcharakterisierung nach den klassischen Methoden zeigt das Werkstoffverhalten in verschiedenen Vernetzungszuständen sowie unter dem Einfluss von Temperatur und mechanischer Belastung auf. Auf Basis von Fibre Bragg Grating (FBG)-Sensoren wird ein neuartiges Messverfahren entwickelt und am genannten EP-Harz optimiert, um direkt im vernetzenden Polymer sowohl reaktionsinduzierte als auch thermische Dehnungen ermitteln zu können. Die Korrelation der FBG-Ergebnisse mit kalorimetrischen, rheologischen und thermisch-mechanischen Analyseverfahren verdeutlicht das herausragende Potential des faseroptischen Messsystems. Die Methode ermöglicht in einem einzigen Messvorgang die Detektion des Gelpunktes und der Verglasung anhand der reaktionsinduzierten Dehnung sowie des thermischen Ausdehnungsverhaltens eines Duroplasten. Die mit der FBG-Sensorik gewonnenen Erkenntnisse sowie deren Erweiterung durch Normalkraftmessungen dienen einer umfassenden Analyse der Spannungszustände im Material in Abhängigkeit des thermischen Vernetzungsprozesses. Es stellt sich heraus, dass die morphologischen Phasenübergänge bei der Gelierung und Verglasung mit den damit verbundenen Veränderungen der Werkstoffeigenschaften die induzierten Spannungen in erheblichem Maße beeinflussen. Daraus abgeleitet kann für das vorliegende EP-Harz ein Temperatur-Zeit-Profil definiert werden, das im Hinblick auf die reaktionsinduzierten Kräfte im Material zu einem spannungsoptimierten Zustand führt. Es wird gezeigt, dass durch eine gezielte Überlagerung chemischer Materialkontraktion und thermischer Expansion in einer frühen, bruchempfindlichen Phase der Vernetzung das Auftreten von Zugkräften vermieden und dadurch ein kräftearmer Status erreicht wird. Die Untersuchungen belegen jedoch auch, dass ein vollkommen idealer, spannungsminimierter Vernetzungsprozess beim untersuchten Harz aufgrund dessen hoher Reaktivität nicht realisiert werden kann.

Lösungsansätze für eine weitere Optimierung bestehen in einer chemischen Modifikation der Edukte beispielsweise durch die Verwendung schwundkompensierender Additive oder über die Beeinflussung der Reaktionskinetik durch entsprechende Beschleuniger. Eine Alternative bietet eine strukturelle Modifikation der Ausgangskomponenten durch die Zugabe von Füllstoffen mit angepasster thermischer Ausdehnung.

Die Arbeit demonstriert, dass das vorgestellte FBG-Verfahren aufgrund seines hohen Informationsgehaltes bei gleichzeitig minimaler Beeinflussung des Messobjektes einen entscheidenden Beitrag zur Untersuchung und Aufklärung der Spannungsentwicklung in reaktiven Systemen leistet und somit ein exzellentes Werkzeug für die angewandte Polymerforschung ebenso wie für industrielle Prozessoptimierungen bietet.

8 Literatur

- [1] Askeland, D.R.: Materialwissenschaften. Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag, 1996.
- [2] Beyer, M.: Epoxidharze in der Elektrotechnik. Grafenau/Württ.: expert verlag, 1983.
- [3] Ehrenstein, G.W.: Polymer-Werkstoffe. 2. Aufl., München, Wien: Hanser, 1999.
- [4] Batzer, H.: Polymere Werkstoffe I. Chemie und Physik. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1985.
- [5] Stepto, R.F.T.: Polymer networks. Principles of their formation, structure and properties. London: Blackie Academic & Professional, 1998.
- [6] Pascault, J.-P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J.: Thermosetting polymers. Marcel Dekker, New York, Basel, 2002.
- [7] Ehrenstein, G.W.; Bittmann, E.: Duroplaste: Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften. Verlag, München, Wien: Carl Hanser, 1997.
- [8] Prime, R.B.: Thermosets. In: Turi, E.A. (Hrsg.): Thermal characterization of polymeric materials. New York: Academic Press, Inc., 1981, S. 435-563.
- [9] Lee, H.; Neville, K.: Handbook of epoxy resins. New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.
- [10] Rocks, J.; Rintoul, L.; Vohwinkel, F.; George, G.: The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy. *Polymer*, Vol. 45 (2004), S. 6799-6811.
- [11] Steinmann, B.: Investigations on the curing of epoxy resins with hexyhydrophthalic anhydride. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 37 (1989), S. 1753-1776.
- [12] Montserrat, S.; Flaque, C.; Pagès, P.; Málek, J.: Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 56 (1995), S. 1413-1421.
- [13] Park, W.H.; Lee, J.K.: A study on isothermal cure behavior of an epoxy-rich/anhydride system by differential scanning calorimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67 (1998), S. 1101-1108.
- [14] Ermanni, P.: Ausgangswerkstoffe. Skript zur Vorlesung: Composites Technologien. Zürich, ETH Zürich, 2004.
- [15] Holst, M.: Reaktionsschwindung von Epoxidharz-Systemen. Deutsches Kunststoff Institut Darmstadt, Dissertation. Darmstadt: DKI, 2001.
- [16] Simon, S.L.; Gillham, J.K.: Reaction kinetics and TTT cure diagrams for off-stoichiometric ratios of a high- T_g epoxy/amine system. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 46 (1992), S. 1245-1270.

- [17] Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Núñez, M.R.; Villanueva, M.: TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler. *Polymer*, Vol. 42 (2001), S. 3581-3587.
- [18] Fava, R.A.: Differential scanning calorimetry of epoxy resins. *Polymer*, Vol. 5 (1968), S. 137-151.
- [19] Tadros, R.; Timm, D.C.: Fourier-transform infrared analysis of a linear, anhydride-cured epoxy. *Macromolecules*, Vol. 28 (1995), S. 7441-7446.
- [20] Musto, F.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Russo, P.; Villano, P.: Tetrafunctional epoxy resins: modeling the curing kinetics based on FTIR spectroscopy data. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74 (1999), S. 532-540.
- [21] Macosko, C.W.: Rheological changes during crosslinking. *British Polymer Journal*, Vol. 17 (1985), S. 239-245.
- [22] Camargo, R.E.; Macosko, C.W.; Tirrell, M.; Wellinghoff, S.T.: Experimental studies of phase separation in reaction injection molded (RIM) polyurethanes. *Polymer Engineering Science*, Vol. 22 (1982), S. 719-728.
- [23] López, J.; Ramírez, C.; Torres, A.; Abad, M.J.; Cano, J.; Díez, F.J.: Isothermal curing by dynamic mechanical analysis of three epoxy resin systems: gelation and vitrification. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83 (2002), S. 78-85.
- [24] Núñez-Regueira, L.; Gracia-Fernández, C.A.; Gómez-Barreiro, S.: Use of rheology, dielectric analysis and differential scanning calorimetry for gel time determination of a thermoset. *Polymer*, Vol. 46 (2005), S. 5979-5985.
- [25] Williams, R.J.J.: Transitions during network formation. In: Stepto, R.F.T. (Hrsg.): *Polymer networks*. London: Blackie Academic & Professional, 1998, S. 93-124.
- [26] Lange, J.; Altmann, N.; Kelly, C.T.; Halley, P.J.: Understanding vitrification during cure of epoxy resins using dynamic scanning calorimetry and rheological techniques. *Polymer*, Vol. 41 (2000), S. 5949-5955.
- [27] Hofmann, K.; Glasser, W.G.: Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). *Thermochimica Acta*, Vol. 166 (1990), S. 169-184.
- [28] Barral, L.; Cano, J.; López, A.J.; López, J.; Nogueira, P.; Ramírez, C.: Isothermal cure of an epoxy/cycloaliphatic amine system. Vitrification and gelation. *Polymer International*, Vol. 38 (1995), S. 353-356.
- [29] Yu, H.; Mhaisalkar, S.G.; Wong, E.H.: Observations of gelation and vitrification of a thermosetting resin during the evolution of polymerization shrinkage. *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 26 (2005), S. 1483-1487.
- [30] Shepard, D.D.; Twombly, B.: Simultaneous dynamic mechanical analysis and dielectric analysis of polymers. *Thermochimica Acta*, Vol. 272 (1996), S. 125-129.

- [31] Teil, H.; Page, S.A.; Michaud, V.; Månson, J.-A.: TTT-cure diagram of an anhydride-cured epoxy system including gelation, vitrification, curing kinetics model, and monitoring of the glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93 (2004), S. 1774-1787.
- [32] Winter, H.H.; Chambon, F.: Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, Vol. 30 (1986), S. 367-382.
- [33] Muzumdar, S.V.; Lee, L.J.: Chemorheological analysis of unsaturated polyester-styrene copolymerization. *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, Part 7 (1996), S. 943-952.
- [34] Schiraldi, A.; Pezzati, E.; Baldini, P.: Epoxy polymers: Temperature-time-transformation diagram by means of DSC investigations. *Thermochimica Acta*, Vol. 120 (1987), S. 315-323.
- [35] Mortimer, S.; Ryan, A.J.; Stanford, J.L.: Rheological behavior and gel-point determination for a model lewis acid-initiated chain growth epoxy resin. *Macromolecules*, Vol. 34 (2001), S. 2973-2980.
- [36] Macosko, C.W.: *Rheology: Principles, measurements and applications*. New York: VCH, 1994.
- [37] Halley, P.J.; MacKay, M.E.: Chemorheology of thermosets – an overview. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, Part 5 (1996), S. 593-609.
- [38] Ng, H.; Manas-Zloczower, I.: Chemorheology of unfilled and filled epoxy resins. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 33, Part 4 (1993), S. 211-216.
- [39] Tung, C.-Y.M.; Dynes, P.J.: Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27 (1982), S. 569-574.
- [40] Barton, J.M.; Greenfield, D.C.L.: Some effects of structure on the cure of glycidylether epoxy resins. *Polymer*, Vol. 33, Part 6 (1992), S. 1177-1186.
- [41] Chambon, F.; Petrovic, Z.S.; MacKnight, W.J.; Winter, H.H.: Rheology of model polyurethanes at the gel point. *Macromolecules*, Vol. 19 (1986), S. 2146-2149.
- [42] Kim, B.S.; Chiba, T.; Inoue, T.: A new time-temperature-transformation cure diagram for thermoset/thermoplastic blend: tetrafunctional epoxy/poly(ether sulfone). *Polymer*, Vol. 34, Part 13 (1993), S. 2809-2815.
- [43] Matejka, L.: Rheology of epoxy networks near the gel point. *Polymer Bulletin*, Vol. 26 (1991), S. 109-116.
- [44] Lange, J.; Toll, S.; Månson, J.-A.E.: Residual stress build-up in thermoset films cured above their ultimate glass transition temperature. *Polymer*, Vol. 36, Part 16 (1995), S. 3135-3141.

- [45] Lange, J.; Månson, J.-A.E.: Build-up of structure and viscoelastic properties in epoxy and acrylate resins cured below their ultimate glass transition temperature. *Polymer*, Vol. 37, Part 26 (1996), S. 5859-5868.
- [46] Lange, J.; Toll, S.; Månson, J.-A.E.: Residual stress build-up in thermoset films cured below their ultimate glass transition temperature. *Polymer*, Vol. 38, Part 4 (1997), S. 809-815.
- [47] Wisanrakkit, G.; Gillham, J.K.; Enns, J.B.: 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*, Vol. 41 (1990), S. 1895-1912.
- [48] Enns, J.B.; Gillham, J.K.: Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28 (1983), S. 2567-2591.
- [49] Pang, K.P.; Gillham, J.K.: 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*, Vol. 39 (1990), S. 909-933.
- [50] Wen, M.; Scriven, L.E.; McCormick, A.V.: Differential scanning calorimetry and cantilever deflection studies of polymerization kinetics and stress in ultraviolet curing of multifunctional (meth)acrylate coatings. *Macromolecules*, Vol. 35 (2002), S. 112-120.
- [51] Van Assche, G.; Van Hemelrijck, A.; Rahier, H.; Van Mele, B.: Modulated differential scanning calorimetry: Isothermal cure and vitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, Vol. 268 (1995), S. 121-142.
- [52] Van Assche, G.; Van Hemelrijck, A.; Rahier, H.; Van Mele, B.: Modulated differential scanning calorimetry: Non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, Vol. 286 (1996), S. 209-224.
- [53] Van Assche, G.; Swier, S.; Van Mele, B.: Modeling and experimental verification of the kinetics of reacting polymer systems. *Thermochimica Acta*, Vol. 388 (2002), S. 327-341.
- [54] Schawe, J.E.K.: About the changes of heat capacity, glass transition temperature and relaxation time during the polymerization reaction of thermosetting systems. *Thermochimica Acta*, Vol. 391 (2002), S. 279-295.
- [55] Schawe, J.: Kinetische Untersuchungen an komplexen Reaktionen, Teil 1: Modellfreie Kinetik. *Mettler Toledo UserCom*, Vol. 2 (2003), S. 13-16.
- [56] Pichaud, S.; Duteurtre, X.; Fit, A.; Stephan, F.; Maazouz, A.; Pascault, J.P.: Chemorheological and dielectric study of epoxy-amine for processing control. *Polymer International*, Vol. 48 (1999), S. 1205-1218.

- [57] Simon, S.L.; Gillham, J.K.: Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer / high- T_g polycyanurate material. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 47 (1993), S. 461-485.
- [58] Wacker, M.; Bittmann, E.; Ehrenstein, G.W.: Härtung von Reaktionsharzen. Das Time-Temperature-Transition-Diagramm, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Friedrich-Alexander Universität Erlangen, Aufsatz Februar 2003.
- [59] Karger-Kocsis, J.: Werkstoffe. In: Neitzel, M., Mitschang, P. (Hrsg.): *Handbuch Verbundwerkstoffe*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2004, S. 33-42.
- [60] Chekanov, Y.A.; Korotkov, V.N.; Rozenberg, B.A.; Dhavadyan, E.A.: Cure shrinkage defects in epoxy resins. *Polymer*, Vol. 36, Part 10 (1995), S. 2013-2017.
- [61] Brown, M.E.: *Introduction to thermal analysis. Techniques and applications*. London: Chapman and Hall, 1988.
- [62] Kissinger, H.E.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, Vol. 29, Part 11 (1957), S. 1702-1706.
- [63] Málek, J.: The kinetic analysis of non-isothermal data. *Thermochimica Acta*, Vol. 200 (1992), S. 257-269.
- [64] Ozawa, T.: A New method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, Vol. 38, Part 11 (1965), S. 1881-1886.
- [65] Ozawa, T.: Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 2 (1970), S. 301-324.
- [66] Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H.: Calorimetric investigation of polymerization reactions. III – Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A*, Vol. 8 (1970), S. 1357-1372.
- [67] Kamal, M.R.: Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polymer Engineering Science*, Vol. 13 (1973), S. 59-64.
- [68] Sourour, S.; Kamal, M.R.: Differential scanning calorimetry of epoxy cure: Isothermal cure kinetics. *Thermochimica Acta*, Vol. 14 (1976), S. 41-59.
- [69] Chu, T.-M.G.; Halloran, J.W.: Curing of highly-loaded ceramic suspension in acrylates. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83 (2000), S. 2375-2380.
- [70] Odian, G.: Radial chain polymerization. In: Odian, G. (Hrsg.): *Principles of polymerization*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991, S. 198-334.
- [71] Mortimer, C.E.: *Chemie*. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1987, S. 229-252.
- [72] Cedeño, A.J.; Vázquez-Torres, H.: Kinetic study of the effect of poly(phenylsulfone) on the curing of an epoxy/amine resin by conventional and by temperature-modulated differential scanning calorimetry. *Polymer International*, Vol. 54 (2005), S. 1141-1152.

- [73] Hwang, S.-H.; Jung, J.-Ch.: Curing kinetics and thermal properties of diglycidylether of bisphenol A with various diamines. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81 (2001), S. 279-284.
- [74] Li, Y.; Zhu, X.; Yan, D.: Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of Nylon 10 12. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, Part 9 (2000), S. 1989-1995.
- [75] Shim, J.S.; Lee, W.; Jang, J.: DSC cure studies of high performance epoxy resins I. The reaction with 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS). *Polymer Journal*, Vol. 23, Part 7 (1991), S. 903-910.
- [76] Duswalt, A.A.: The practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, Vol. 8 (1974), S. 57-68.
- [77] Barton, J.M.: The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. In: Dusek, K. (Hrsg.): *Advances in polymer sciences*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1985, S.111-154.
- [78] Lee, J.Y.; Choi, H.K.; Shim, M.J.; Kim, S.W.: Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis. *Thermochimica Acta*, Vol. 343 (2000), S. 111-117.
- [79] Ivankovic, M.; Brnardic, I.; Ivankovic, H.; Mencer, H.J.: DSC study of the cure kinetics during nanocomposite formation: Epoxy/poly(oxypropylene) diamine/organically modified montmorillonite system. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99 (2006), S. 550-557.
- [80] Blanco, M.; Corcuera, A.; Riccardi, C.C.; Mondragon, I.: Mechanistic kinetic model of an epoxy resin cured with a mixture of amines of different functionalities. *Polymer*, Vol. 46 (2005), S. 7989-8000.
- [81] Montserrat, S.; Pia, X.: Use of temperature-modulated DSC in kinetic analysis of a catalysed epoxy-anhydride system. *Polymer International*, Vol. 53 (2004), S. 326-331.
- [82] Hedreul, C.; Galy, J.; Dupuy, J.; Delmotte, M.; More, C.: Kinetics modeling of a modified epoxy-amine formulation cured by thermal and microwave energy. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68 (1998), S. 543-552.
- [83] Costa, M.L.; Pardini, L.C.; Rezende, M.C.: Influence of aromatic hardeners in the cure kinetics of an epoxy resin used in advanced composites. *Materials Research*, Vol. 8, Part 1 (2005), S. 65-70.
- [84] Wenzel, M.: Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen. Deutsches Kunststoff Institut Darmstadt, Dissertation. Darmstadt: DKI, 2005.
- [85] Ryan, M.E.; Dutta, A.: Kinetics of epoxy cure: A rapid technique for kinetic parameter estimation. *Polymer*, Vol. 20, Part 2 (1979), S. 203-206.

- [86] Barton, J.M.: Kinetics of cure of epoxy resin systems bisphenol-A diglycidylether-di(4-aminophenyl)sulfone. *Polymer*, Vol. 21, Part 6 (1980), S. 603-606.
- [87] Calabrese, L.; Valenza, A.: Effect of CTBN rubber inclusions on the curing kinetic of DGEBA-DGEBF epoxy resin. *European Polymer Journal*, Vol. 39 (2003), S. 1355-1363.
- [88] Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.: Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data. *Thermochimica Acta*, Vol. 388 (2002), S. 289-298.
- [89] Fournier, J.; Williams, G.; Duch, C.; Aldridge, G.A.: Changes in molecular-dynamics during bulk-polymerization of an epoxide-amine system as studied by dielectric-relaxation spectroscopy. *Macromolecules*, Vol. 29, Part 22 (1996), S. 7097-7107.
- [90] Wise, C.W.; Cook, W.D.; Goodwin, A.A.: Chemico-diffusion kinetics of model epoxy-amine resins. *Polymer*, Vol. 38, Part 13 (1997), S. 3251-3261.
- [91] Du, S.; Guo, Z.-S.; Zhang, B.; Wu, Z.: Cure kinetics of epoxy resin used for advanced composites. *Polymer International*, Vol. 53 (2004), S. 1343-1347.
- [92] Kiuna, N.; Lawrence, C.J.; Fontana, Q.P.V.; Lee, P.D.; Selerland, T.; Spelt, P.D.M.: A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process. *Composites: Part A*, Vol. 22 (2002), S. 1497-1503.
- [93] Maazouz, A.; Texier, C.; Taha, M.; Alglave, H.: Chemo-rheological study of a dicyanate ester for the simulation of the resin-transfer molding process. *Composites Science and Technology*, Vol. 58 (1998), S. 627-632.
- [94] Hesekamp, D.: Chemo-Rheologie von reaktiven Epoxidharz-Klebstoffen. Universität-GH Paderborn, Dissertation. Paderborn, 1997.
- [95] Roller, M.B.: Rheology of curing thermosets: A review. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 26, Part 6 (1986), S. 432-440.
- [96] Ferry, J.D.: *Viscoelastic properties of polymers*. 3. Auflage, New York: Wiley, 1980.
- [97] Simon, S.L.; Gillham, J.K.: Thermosetting cure diagrams: Calculation and application. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 53 (1994), S. 709-727.
- [98] Mijovic, J.; Lee, C.H.: A comparison of chemorheological models for thermoset cure. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 38 (1989), S. 2155-2170.
- [99] Lipshitz, S.D.; Macosko, C.W.: Rheological changes during a urethane network polymerisation. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 16 (1976), S. 803-810.
- [100] Castro, J.M.; Macosko, C.W.: Kinetics and rheology of typical polyurethane reaction injection moulding systems. *Society of Plastics Engineers Technical Papers*, Vol. 26 (1980), S. 434-438.

- [101] Bidstrup, S.A.; Macosko, C.W.: Chemorheology relations for epoxy/amine cross-linking. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 28, Part 5 (1990), S. 691-709.
- [102] White, R.P.: Time-temperature superpositioning of viscosity-time profiles of three high temperature epoxy resins. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 14, Part 1 (1974), S. 50-57.
- [103] Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D.: The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glassforming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77 (1955), S. 3701-3707.
- [104] Knauder, E.; Kukla, C.; Poll, D.: Simulation des Spritzgießprozesses von schnellhärtenden Epoxidharzen. *Kunststoffe*, Vol. 81, Part 4 (1991), S. 350-354.
- [105] Li, C.; Potter, K.; Wisnom, M.R.; Stringer, G.: In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method. *Composites Science and Technology*, Vol. 64 (2004), S. 55-64.
- [106] Jost, N.: Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Universität Kaiserslautern, Dissertation. Kaiserslautern, 2004.
- [107] Widmann, G.; Schawe, J.; Riesen, R.: Interpretation von DMA-Kurven, Teil 1. *Mettler Toledo UserCom 15*, Vol. 1 (2002), S. 1-24.
- [108] Giordano, M.; Laudati, A.; Nasser, J.; Nicolais, L.; Cusano, A.; Cutolo, A.: Monitoring by a single fiber Bragg grating of the process induced chemophysical transformations of a model thermoset. *Sensors and Actuators A*, Vol. 113 (2004), S. 166-173.
- [109] Stansbury, J.W.; Trujillo-Lemon, M.; Lu, H.; Ding, X.; Lin, Y.; Ge, J.: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dental Materials*, Vol 21 (2005), S. 56-67.
- [110] Parlevliet, P.; Bersee, H.E.N.; Beukers, A.: Residual stresses in thermoplastic composites - A study of the literature - Part II: Experimental techniques. *Composites. Part A*, Vol. 38 (2007), S. 651-665.
- [111] Pawlak, A.; Zinck, P.; Galeski, A.; Gerard, J.-F.: Photoelastic studies of residual stresses around fillers embedded in an epoxy matrix. *Macromolecular Symposium*, Vol. 169 (2001), S. 197-210.
- [112] Chung, D.D.L.: Continuous carbon fiber polymer-matrix composites and their joints, studied by electrical measurements. *Polymer Composites*, Vol. 22, Part 2 (2001), S. 251-270.
- [113] Guerrero, V.H.; Chung, D.D.L.: Interlaminar interface relaxation upon heating carbon fiber thermoplastic-matrix composite, studied by contact electrical

- resistivity measurement. *Composite Interface*, Vol. 9, Part 6 (2002), S. 557-563.
- [114] Galiotis, C.: Interfacial studies on model composites by laser Raman spectroscopy. *Composites Science and Technology*, Vol. 42 (1991), S. 125-150.
- [115] Paipetis, A.; Galiotis, C.: A study of the stress-transfer characteristics in model composites as a function of material processing, fibre sizing and temperature of the environment. *Composites Science and Technology*, Vol. 57 (1997), S. 827-838.
- [116] Filiou, C.; Galiotis, C.: In situ monitoring of the fibre strain distribution in carbon-fibre thermoplastic composites. 1. Application of a tensile stress field. *Composites Science and Technology*, Vol. 59 (1999), S. 2149-2161.
- [117] Young, R.J.; Thongpin, C.; Stanford, J.L.; Lovell, P.A.: Fragmentation analysis of glass fibres in model composites through the use of Raman spectroscopy. *Composites: Part A*, Vol. 32 (2001), S. 253-269.
- [118] Fenn, R.H.; Jones, A.M.; Wells, G.M.: X-Ray diffraction investigation of triaxial residual stresses in composite materials. *Journal of Composite Materials*, Vol. 27, Part 14 (1993), S. 1338-1351.
- [119] Meske, R.; Schnack, E.: Particular adaptation of X-ray diffraction to fiber reinforced composites. *Mechanics of Materials*, Vol. 35 (2003), S. 19-34.
- [120] Quintero, S.M.M.; Quirino, W.G.; Triques, A.L.C.; Valente, L.C.G.; Braga, A.M.B.; Achete, C.A.; Cremona, M.: Thin film stress measurement by fiber optic strain gage. *Thin Solid Films*, Vol. 494 (2006), S. 141-145.
- [121] Merzlyakov, M.; McKenna, G.B.; Simon, S.L.: Cure-induced and thermal stresses in a constrained epoxy resin. *Composites: Part A*, Vol. 37 (2006), S. 585-591.
- [122] Kim, Y. K.; Daniel, I.M.: Cure cycle effect on composite structures manufactured by resin transfer molding. *Journal of Composite Materials*, Vol. 36, Part 14 (2002), S. 1725-1743.
- [123] Crasto, A.S.; Kim, R.Y.; Russell, J.D.: In situ monitoring of residual strain development during composite cure. *Polymer Composites*, Vol. 23, Part 3 (2002), S. 454-463.
- [124] Sakaguchi, R.L.; Versluis, A.; Douglas, W.H.: Analysis of strain gage method for measurement of post-gel shrinkage in resin composites. *Dental Materials*, Vol. 13 (1997), S. 233-239.
- [125] Yu, H.; Mhaisalkar, S.G.; Wong, E.H.: Direct measurement of cure-induced stress in thermosetting materials by means of a dynamic mechanical analyzer. *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 27, Part 16 (2006), S. 1393-1397.

- [126] Hyer, M.W.: Some observations on the cured shape of thin unsymmetric laminates. *Journal of Composite Materials*, Vol. 15 (1981), S. 175-194.
- [127] Youssef, Y.; Denault, J.: Thermoformed glass fiber reinforced polypropylene: Microstructure, mechanical properties and residual stresses. *Polymer Composites*, Vol. 19, Part 3 (1998), S. 301-309.
- [128] Madhukar, M.S.; Awerbuch, J.; Lau, A.C.W.; Reddy, E.S.: A nonlinear lumped fiber model for the analysis of fracture behaviour of notched unidirectional metal-matrix composites. *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 32, Part 1 (1989), S. 43-64.
- [129] Sicot, O.; Gong, X.L.; Cherouat, A.; Lu, J.: Determination of residual stress in composite laminates using the incremental hole-drilling method. *Journal of Composite Materials*, Vol. 37, Part 9 (2003), S. 831-844.
- [130] Ersoy, N.; Vardar, Ö.: Measurement of residual stresses in layered composites by compliance method. *Journal of Composite Materials*, Vol. 34, Part 34 (2000), S. 575-597.
- [131] Bradshaw, R.D.; Brinson, L.C.: Mechanical response of linear viscoelastic composite laminates incorporating non-isothermal physical aging effects. *Composites Science and Technology*, Vol. 59 (1999), S. 1411-1427.
- [132] Chikhi, N.; Fellahi, S.; Bakar, M.: Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber. *European Polymer Journal*, Vol. 38, Part 2 (2002), S. 251-264.
- [133] Plepys, A.R.; Farris, R.J.: Evolution of residual stresses in threedimensionally constrained epoxy resins. *Polymer*, Vol. 31 (1990), S. 1932-1936.
- [134] Plepys, A.; Vratsanos, M.S.; Farris, R.J.: Determination of residual stresses using incremental linear elasticity. *Composite Structures*, Vol. 27 (1994), S. 51-56.
- [135] Alcoutlabi, M.; McKenna G.B.; Simon, S.L.: Analysis of the development of isotropic residual stresses in a bismaleimide/spiro orthocarbonate thermosetting resin for composite materials. *Journal of Polymer Science*, Vol. 88 (2003), S. 227-244.
- [136] Kiasat, M.S.: Curing shrinkage and residual stresses in viscoelastic thermosetting resins and composites. Technische Universität Delft, Dissertation. Delft, 2000.
- [137] Jansen, K.M.B.: Thermomechanical modelling and characterisation of polymers. Technische Universität Delft, Dissertation. Delft, 2007.
- [138] Adolf, D.; Chambers, R.: Verification of the capability for quantitative stress prediction during epoxy cure. *Polymer*, Vol. 38, Part 21 (1997), S. 5481-5490.

- [139] Adolf, D.B.; Chambers, R.S.; Caruthers, J.M.: Extensive validation of a thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic model for glassy polymers. *Polymer*, Vol. 45 (2004), S. 4599-4621.
- [140] Caruthers, J.M.; Adolf, D.B.; Chambers, R.S.; Shrinkhalde, P.: A thermodynamically consistent, nonlinear viscoelastic approach for modelling glassy polymers. *Polymer*, Vol. 45, Part 13 (2004), S. 4577-4597.
- [141] Eom, Y.; Boogh, L.; Michaud, V.; Sunderland, P.; Månson, J.-A.: Stress-initiated void formation during cure of a three-dimensional constrained thermoset resin. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 41, Part 3 (2001), S. 492-503.
- [142] Ochi, M.; Yamashita, K.; Shimbo, M.: The Mechanism of occurrence of internal stress during curing epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 43 (1991), S. 2013-2019.
- [143] Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H.-M.: *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. 4. Aufl., Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1995.
- [144] Grellmann, W.; Seidler, S.: *Kunststoffprüfung*. München, Wien: Hanser, 2005.
- [145] Wittler, O.: *Bruchmechanische Analyse von viskoelastischen Werkstoffen in elektronischen Bauteilen*. Technische Universität Berlin, Dissertation. Berlin, 2004.
- [146] Walter, H.: *Morphologie-Zähigkeits-Korrelationen von modifizierten Epoxidharzsystemen mittels bruchmechanischer Prüfmethode an Miniaturprüfkörpern*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation. Halle, 2003.
- [147] Wang, H.; Ogin, S.L.; Thorne, A.M.; Reed, G.T.: Interaction between optical fibre sensors and matrix cracks in cross-ply GFRP laminates. Part 2: Crack detection. *Composites Science and Technology*, Vol. 66, Part 13 (2006), S. 2367-2378.
- [148] Ling, H.Y.; Lau, K.T.; Cheng, L.; Su, Z.: Mode II fracture behaviour monitoring for composite laminates using embedded fibre Bragg grating sensors. *Composite Structures*, Vol. 76 (2006), S. 88-93.
- [149] Lau, K.T.; Yuan, L.; Zhou, L.M.; Xu, J.; Woo, C.H.: Strain monitoring in FRP laminates and concrete beams using FBG sensors. *Composite Structures*, Vol. 51 (2001), S. 9-20.
- [150] Murukeshan, V.M.; Chan, P.Y.; Ong, L.S.; Seah, L.K.: Cure monitoring of smart composites using fiber Bragg grating based embedded sensors. *Sensors and Actuators*, Vol. 79 (2000), S. 153-161.
- [151] Botsis, J.; Humbert, L.; Colpo, F.; Giaccari, P.: Embedded fiber Bragg grating sensor for internal strain measurements in polymeric materials. *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 43 (2005), S. 491-510.

- [152] Yashiro, S.; Okabe, T.; Takeda, N.: Damage identification in a holed CFRP laminate using a chirped fiber Bragg grating sensor. *Composites Science and Technology*, Vol. 67 (2007), S. 286-295.
- [153] Okabe, Y.; Yashiro, S.; Tsuji, R.; Mizutani, T.; Takeda, N.: Effect of thermal residual stress on the reflection spectrum from fiber Bragg grating sensors embedded in CFRP laminates. *Composites: Part A*, Vol. 33 (2002), S. 991-999.
- [154] O'Dwyer, M.J.; Maistros, G.M.; James, S.W.; Tatam, R.P.; Partridge, I.K.: Relating the state of cure to the real-time internal strain development in a curing composite using in-fibre Bragg gratings and dielectric sensors. *Measurement Science and Technology*, Vol. 9 (1998), S. 1153-1158.
- [155] Chehura, E.; Skordos, A.A.; Ye, C.-C.; James, S.W.; Partridge, I.K.: Strain development in curing epoxy resin and glass fibre/epoxy composites monitored by fibre Bragg grating sensors in birefringent optical fibre. *Smart Materials and Structures*, Vol. 14 (2005), S. 354-362.
- [156] Leng, J.S.; Asundi, A.: Real-time cure monitoring of smart composite materials using extrinsic Fabry-Perot interferometer and fiber Bragg grating sensors. *Smart Materials and Structures*, Vol. 11 (2002), S. 249-255.
- [157] Cusano, A.; Breglio, G.; Giordano, M.; Calabrò, A.; Cutolo, A.; Nicolais, L.: Optoelectronic characterization of the curing process of thermoset-based composites. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Vol. 3 (2001), S. 126-130.
- [158] Antonucci, V.; Giordano, M.; Cusano, A.; Nasser, J.; Nicolais, L.: Real time monitoring of cure and gelification of a thermoset matrix. *Composites Science and Technology*, Vol. 66 (2006), S. 3273-3280.
- [159] Antonucci, V.; Cusano, A.; Giordano, M.; Nasser, J.; Nicolais, L.: Cure-induced residual strain build-up in a thermoset resin. *Composites Part: A*, Vol. 37 (2006), S. 592-601.
- [160] Colpo, F.; Humbert, L.; Giaccari, P.; Botsis, J.: Characterization of residual strains in an epoxy block using an embedded FBG sensor and the OLCR technique. *Composites: Part A*, Vol. 37 (2006), S. 652-661.
- [161] Wang, Y.; Han, B.; Bar-Cohen, A.: Fiber Bragg grating sensor to characterize curing process-dependant mechanical properties of polymeric materials. In: *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC '07. Proceedings*. 57th, 29.Mai - 1.Juni 2007, S. 1045-1050.
- [162] Schreier-Alt, T.: *Polymerverkapselung mechatronischer Systeme – Charakterisierung durch eingebettete Faser Bragg Gitter Sensoren*. Technische Universität Berlin, Dissertation. Berlin, 2007.

- [163] Kreuder, A.: Dynamische Dehnungsmessung mit Faser-Bragg-Gittern. Georg-Mercator-Universität Dresden, Dissertation. Dresden, 2001.
- [164] Pfeiffer, F.C.: Einfluss ionisierender Strahlung auf die Funktionsfähigkeit faseroptischer Bragg-Gitter-Sensoren. Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, Dissertation. Duisburg, 2000.
- [165] Othonos, A.; Kalli, K.: Fiber Bragg gratings. Boston, London: Artech House, 1999.
- [166] Frank, A.: Characterization of embedded optical fiber Bragg grating sensors, MRS Spring Meeting, San Francisco, Proceedings published as Volume 531 of the Materials Research Society Symposium Proceedings Series, 1998.
- [167] Keenan, M.: Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: zero initial cure rate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 33 (1987), S. 1725-1734.
- [168] Montserrat, S.; Roman, F.; Colomer, P.: Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin. *Polymer*, Vol. 44 (2003), S. 101-114.
- [169] Liu, Y.; Zhao, M.; Shen, S.; Gao, J.: Curing kinetics, thermal property, and stability of tetrabromo-bisphenol-A epoxy resin with 4,4'-diaminodiphenyl ether. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70 (1998), S. 1991-2000.
- [170] Grohens, Y.; Touyeras, F.; George, B.; Vebrel, J.: Effects of inhibitor and cure promoter on unsaturated polyester cure and mechanical properties. *Journal of Material Science Letters*, Vol. 14 (1995), S. 1460-1462.
- [171] Lem, K.W.; Han, C.D.: Chemorheology of thermosetting resins. II. Effect of particulates on the chemorheology and curing kinetics of unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28 (1983), S. 3185-3206.
- [172] Dutta, A.; Ryan, M.: Effect of fillers on kinetics of epoxy cure. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 24 (1979), S. 635-649.
- [173] Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Holst, M.: Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin. *European Polymer Journal*, Vol. 43, Part 4 (2007), S. 1168-1178.
- [174] Venditti, R.A.; Gillham, J.K.: A relationship between the glass transition temperature (T_g) and fractional conversion for thermosetting systems. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 64, Part 1 (1998), S. 3-14.
- [175] Winter, H.H.: Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' = G''$ crossover? *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27 (1987), S. 1698-1702.
- [176] Yu, H.; Mhaisalkar, S.G.: Effect of temperature on the cure shrinkage measurement of non-conductive adhesives for flip chip interconnects. *Journal of Material Research*, Vol. 20, Part 5 (2005), S. 1324-1329.

- [177] Holst, M.; Schänzlin, K.; Wenzel, M.; Xu, J.; Lellinger, D.; Alig, I.: Time-resolved method for the measurement of volume changes during polymerization. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43 (2005), S. 2314-2325.
- [178] Park, J.; Osenbach, J.: Processability and reliability of epoxy adhesive used in microelectronic devices linked to effects of degree of cure and damp heat aging. *Microelectronics Reliability*, Vol. 46 (2006), S. 503-511.
- [179] Kim, D.S.; Cho, K.; Kim, J.K.; Park, C.E.: Effects of particle size and rubber content on fracture toughness in rubber-modified epoxies. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, Part 6 (1996), S. 755-768.
- [180] Herzog, B.; Gerdner, D.J.; Lopez-Anido, R.; Goodell, B.: Glass-transition temperature based on dynamic mechanical thermal analysis techniques as an indicator of the adhesive performance of vinyl ester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97 (2005), S. 2221-2229.
- [181] Wolfahrt, M.; Pilz, G.; Lang, R.W.: Einfluss des Aushärtegrades auf wesentliche Werkstoffeigenschaften eines Epoxidharz-Matrixwerkstoffes. 15. Symposium: Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Gemeinschaftsausschuss Verbundwerkstoffe (Hrsg.), 2005, S. 199-204.
- [182] Wolfrum, J.; Ehrenstein, G.W.: Dynamical mechanical thermo analysis of high performance composites – influences and problems. *Journal of Composite Materials*, Vol. 34, Part 21 (2000), S. 1788-1807.

Eigene Veröffentlichungen

1. Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Herzog, F.: Influence of Cure Regime on the Strain Development in an Epoxy Resin as Monitored by a Fiber Bragg Grating Sensor. *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 292 (2007), S. 474-483.
2. Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Holst, M.: Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin. *European Polymer Journal*, Vol. 43 (2007), S. 1168-1178.
3. Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Herzog, F.: Strain development in a filled epoxy resin curing under constrained and unconstrained conditions as assessed by Fibre Bragg Grating sensors. *Express Polymer Letters*, Vol. 1, Part 4 (2007), S. 226-231.
4. Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Herzog, F.: Monitoring of Cure-Induced Strain of an Epoxy Resin by Fiber Bragg Grating Sensor. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, Part 2 (2008), S. 719-725.
5. Harsch, M.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A.A.: Crystallization-Induced Shrinkage and Thermal Properties of In-Situ Polymerized Cyclic Butylene Terephthalate (CBT). *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108, Part 3 (2008), S. 1455-1461.