

IVW - Schriftenreihe Band 43

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH - Kaiserslautern

Nicolas Jost

Vernetzung und Chemorheologie
von Duromeren mit hybrider und
interpenetrierender Struktur

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.

Herausgeber: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH
Prof. Dr.-Ing. Alois K. Schlarb
Erwin-Schrödinger-Straße
TU Kaiserslautern, Gebäude 58
67663 Kaiserslautern

Verlag: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH

Druck: Technische Universität Kaiserslautern
ZBT - Abteilung Foto-Repro-Druck
D 386

© Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Kaiserslautern 2004

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 3-934930-39-5

Vernetzung und Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Nicolas Jost

aus Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung:	26. Februar 2004
Dekan und Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart
1. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis
2. Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verbundwerkstoffe der Technischen Universität Kaiserslautern.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. J. Karger-Kocsis für die Anregung und Förderung dieser Arbeit und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Des weiteren bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. W. Brockmann für seine bereitwillige Übernahme des Korreferats und bei Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Verbundwerkstoffe danke ich für die vielfältigen Unterstützungen und die zahlreichen kritischen und hilfreichen Diskussionen.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Studenten Ch. Lorenz, A. Lang und insbesondere M. Vetter für die Mitarbeit.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit im Rahmen des Teilprojekts 2 der Forschergruppe 360 unterstützt hat (Aktenzeichen Ka 1202/9).

Weiterhin danke ich den Firmen DSM Structural Resins aus den Niederlanden, Noveon Inc. aus Belgien, Huntsman Corporation aus den USA und Akzo Nobel Chemicals und UPPC aus Deutschland für die Bereitstellung von Materialien.

Meiner Freundin Birgit danke ich für ihre tatkräftige Unterstützung und dafür, dass sie mich stets ermutigt hat, meine Ideen umzusetzen.

Schließlich danke ich meinen Eltern sehr herzlich, die mich immer unterstützt haben, meine Ziele zu verfolgen.

Inhalt

Danksagung	iii
Kurzfassung	ix
Abstract	xi
Abkürzungen und Formelzeichen	xiii
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung der Arbeit	3
3 Vernetzung von Duromeren	5
3.1 Phänomenologische Betrachtung der Vernetzung	7
3.2 Methoden zur Messung der Vernetzung	10
3.2.1 Differenz-Kalorimetrie	11
3.2.2 Infrarot-Spektroskopie	13
3.2.3 Rheometrie	14
3.2.4 Dielektrometrie	18
3.2.5 Dilatometrie	20
3.3 Modellierung der Vernetzung	21
3.3.1 Umsatz	23
3.3.2 Molekulargewicht	26
3.3.3 Glasübergangstemperatur	27
3.3.4 Viskosität	28
3.3.5 Leitfähigkeit	29
3.3.6 Schrumpf	29
4 Experimentelle Methoden	31
4.1 Verwendete Materialien	31
4.2 Methoden zur in situ Messung der Vernetzung	33
4.2.1 Thermogravimetrie	33
4.2.2 Differenz-Kalorimetrie	34
4.2.3 Infrarot-Spektroskopie	34
4.2.4 Rheometrie	35
4.2.5 Dielektrometrie	36
4.3 Methoden zur Charakterisierung der Netzwerke	36
4.3.1 Dichtebestimmung	36

4.3.2	Wasseraufnahme	37
4.3.3	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse	38
4.4	Eingesetzte Mathematik-Programme	38
5	Entwicklung des Dilatometers	39
5.1	Aufbau	39
5.2	Probenpräparation	40
5.3	Versuchsdurchführung	41
5.4	Kalibrierung des Dilatometers	43
5.4.1	Dichte des Silikonöls in der Bürette	43
5.4.2	Volumen der Messzelle	46
5.4.3	Dichte des Silikonöls in der Messzelle	47
5.5	Messdatenauswertung	51
6	Experimentelle Ergebnisse	55
6.1	Charakterisierung der Netzwerke	55
6.1.1	Wasseraufnahme	55
6.1.2	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse	57
6.1.3	Dichte	59
6.2	In situ Messung der Vernetzung	61
6.2.1	Thermogravimetrie	61
6.2.2	Infrarot-Spektroskopie	62
6.2.3	Differenz-Kalorimetrie	68
6.2.4	Rheometrie	76
6.2.5	Dielektrometrie	79
6.2.6	Dilatometrie	81
7	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	85
7.1	Vernetzungsreaktionen	85
7.1.1	VE-Harz	85
7.1.2	VEUH-Harz	85
7.1.3	VEUH/ETBN-Harz	86
7.1.4	EP-Harz	86
7.1.5	VE/EP-Harz	87
7.1.6	Probenpräparation	87
7.2	Schrumpfmessungen	88
7.3	Konsistenz der Messungen	89
7.3.1	Glasübergangstemperaturen	90
7.3.2	Kinetik der Reaktionen	90

8 Modellierung der Vernetzung	93
8.1 Mathematischer Ansatz	93
8.2 Ergebnisse der Modellierung	96
8.2.1 EP-Harz	96
8.2.2 VE/EP-Harz	99
8.2.3 VE-Harz	100
9 Zusammenfassung und Ausblick	105
A Anhang	107
A.1 Berechnung von DSC-Basislinien nach Bandara	107
A.2 Vernetzungsreaktionen der Harze	108
A.2.1 Radikalische Polymerisation	108
A.2.2 Polyadditionsreaktion	109
A.2.3 Polykondensation	109
A.3 Messungen	110
A.3.1 Differenz-Kalorimetrie	110
A.3.2 Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie	118
A.3.3 Ergebnisse der Rheometrie	121
Literatur	125
Veröffentlichungen	137
Lebenslauf	139

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Als Duromere werden fünf verschiedene Harze untersucht: ein Vinylester-Harz (VE-Harz), ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz), ein schlagzähmodifiziertes VEUH-Harz (VEUH/ETBN-Harz), ein Vinylester-Epoxid-Harz (VE/EP-Harz) und das reine aminhärtende Epoxid (EP-Harz), das kommerziell als Reinstoff nicht eingesetzt wird, sondern als Verdünnungsmittel dient. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Chemorheologie der genannten Harze zu messen und zu modellieren.

Einige der untersuchten Harze sind bekannt, aber ihre Kombination, besonders in der Form des VE/EP-Harzes sind völlig neu, so dass die Harze im Rahmen dieser Arbeit zunächst untersucht und charakterisiert werden. Im experimentellen Teil der Arbeit werden zur in situ Messung der Vernetzung die Thermogravimetrie, die Differenz-Kalorimetrie, die Infrarot-Spektroskopie, die Rheometrie und die Dielektrometrie angewendet. Es wird nachgewiesen, dass das VE-Harz radikalisch polymerisiert, das VEUH-Harz und auch das schlagzähmodifizierte VEUH/ETBN-Harz in einer Kombination aus Polyaddition und radikalischer Polymerisation vernetzen, das VE/EP-Harz in einer Polyaddition mit überlagerten geringen Anteilen der radikalischen Polymerisation und das EP-Harz in einer Polyaddition mit einer autokatalytischen Komponente zu Beginn der Reaktion vernetzt. Anschließend werden die Netzwerke mit Hilfe von Wasseraufnahme, Dynamisch-Mechanischer Thermoanalyse (DMTA) und Dichtebestimmungen charakterisiert. Die Wasseraufnahme gibt einen ersten Hinweis auf die Netzwerkstruktur und zeigt, dass das VE-, das VEUH- und das VEUH/ETBN-Harz sehr ähnliche Netzwerke zu haben scheinen. Aus den Ergebnissen kann man weiterhin schließen, dass das VE/EP-Harz ein deutlich weitmaschigeres Netzwerk im Vergleich zu den anderen untersuchten Harzen hat. Da das EP-Harz während des Versuchs hydrolytisch degradiert, kann keine Aussage über das Netzwerk getroffen werden. Aus den DMTA-Messungen erkennt man, dass die Glasübergangstemperatur des VE/EP-Harzes wie erwartet zwischen denen der beiden reinen Komponenten liegt. Der Peak des Verlusttangens ist deutlich breiter als die Peaks der anderen Harze. Die Dichtemessungen zeigen, dass die Dichte sowohl des flüssigen als auch des festen VE/EP-Harzes am geringsten ist, die prozentuale Dichtezunahme vom flüssigen zum festen Harz jedoch am größten ist.

Da die Schrumpfmessung von Harzen während der Vernetzung eine für die Praxis sehr interessante Größe darstellt, jedoch kein kommerzielles Messgerät zur Verfügung steht, wird diese Messgröße gesondert behandelt und mit einem in dieser Arbeit entwickelten Gerät bestimmt. Es wird erfolgreich die Änderung des chemischen Schrumpfes der Harzproben wie auch ihre thermische Volumenausdehnung gemessen.

Abschließend wird ein mathematisches Modell aufgestellt, das die Chemorheologie des VE-, EP-, und VE/EP-Harzes erfolgreich vorhersagt. Die Entwicklung der Modellgleichungen beruht auf einer einheitlichen, systematischen Strategie und setzt ausschließlich bekannte Komponenten ein. Der systematische Einsatz der einzelnen Komponenten ist neu. Insgesamt ist das Modell in der Lage, die Viskositätsänderung der Harze, die sie während ihrer Härtung erfahren, sowohl unter isothermen als auch dynamischen Temperaturbedingungen zu berechnen.

Abstract

The thesis at hand deals with chemorheology of duromeric materials having hybrid and interpenetrating structures. Five different resins are investigated: a vinylester resin (VE-resin), a vinylester-urethane resin (VEUH-resin), a toughness modified VEUH-resin (VEUH/ETBN-resin), a vinylester-epoxy resin (VE/EP-resin) and the pure amin-curing epoxy (EP-resin). Commercially, the latter is not used on its own but only as solvent. The aim of this work is to measure the crosslinking behaviour of these resins experimentally and to simulate it mathematically.

Some of the resins named above are known but their combination, especially in the form of VE/EP-resin, is completely new. Therefore the resins have to be characterised first. Thermogravimetry, differential calorimetry, infrared spectroscopy, rheometry and dielectrometry are used in the experimental part for in situ measurements of the crosslinking. It is seen that the VE-resin crosslinks by radical polymerisation, the VEUH-resin and the toughness modified VEUH/ETBN-resin by a combination of polyaddition and radical polymerisation, the VE/EP-resin by polyaddition with small overlapping effects caused by radical polymerisation whereas the EP-resin crosslinks by polyaddition with autocatalytic components in the beginning of the reaction. Thereafter the crosslinked resins are characterised with the help of water penetration, dynamic mechanical thermoanalysis (DMTA) and density measurements. Water penetration gives first information about the network structure; the VE-, the VEUH- and the VEUH/ETBN-resin seem to have very similar networks. Moreover, it can be concluded from these experiments that the network of the VE/EP-resin is wider compared to the other resins. Since the EP-resin degrades hydrolytically during the experiment its network cannot be analysed by this method. The DMTA-experiments show that the glass transition temperature of the VE/EP-resin is inbetween the glass transition temperatures of its pure components. The peak of the loss modulus $\tan\delta$ is clearly wider compared to the other resins. Density measurements show, that the density of the liquid as well as of the solid VE/EP-resin is the lowest, whereas the percentage of the density increase during solidification is highest.

Since shrinkage measurements during crosslinking are very interesting from the industrial point of view and there is no commercially available instrument at hand, an instrument is developed within this thesis and shrinkage measurements are discussed separately. The chemical shrinkage of the resins is successfully measured with this new method. Also their thermal volume expansion is measured.

Finally, a mathematical model is presented that simulates the chemorheology of the VE-, EP-, and VE/EP-resin. The model for the chemorheology is based on a unified and systematic approach and uses well known components only. The combination of the components is new. The model is able to predict the resins' viscosity during

isothermal and dynamic experiments at the same time. The target of modelling the viscosity of a resin independent from the time-temperature-profile is still discussed in the open literature and the results of this thesis provide a contribution to this discussion. Furthermore the mathematical approach of the chemorheological model is simple and only a small number of isothermal experiments is needed to determine the model's parameters. Thus its handling is easy, even in a commercial environment.

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

BPO	Dibenzoylperoxid
DMTA	Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetrie - Wärmefluss-Kalorimetrie
EP	Epoxid
ETBN Copolymer	epoxy-terminiertes Butadien/Nitril Copolymer
FKV	Faser-Kohlenstoff-Verbundwerkstoff
FSD	Fourier Self Deconvolution
FTIR	Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gas-Permeations-Chromatographie
IPN	interpenetrierendes Netzwerk
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
NPI	novolakartiges Phenylisocyanat
PE	Polyethylen
PU	Polyurethan
RT	Raumtemperatur
RTM	Resin Transfer Moulding
SEC	Size Exclusion Chromatography
TG	Thermogravimetrie
TIR	Temperaturanzeige und Temperaturlaufzeichnung (Temperature Indicator Recorder)
TMDSC	temperaturmodulierte DSC
UP	ungesättigter Polyester
VE	Vinylester
VEUH	Vinylester-Urethan-Hybrid
WLF-Gleichung	Williams Landel Ferry Gleichung
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

Formelzeichen

A	integrale Absorption
A	Querschnittsfläche
A	Monomerspezie
B	Monomerspezie
c_p	isobare Wärmekapazität
D	Durchmesser
\vec{D}	dielektrische Verschiebungsdichte
E	Elastizitätsmodul
\vec{E}	elektrisches Feld
E_a	Aktivierungsenergie
f	Funktionalität von Monomeren
G	Schubmodul
$g(t)$	Übertragungsfunktion
H	Maximalwert der Absorptionsbande
I	Initiatormenge
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Füllstandshöhe
M	Drehmoment
m	Masse
M_c	kritisches Molekulargewicht
M_w	Molekulargewicht
M_X	Molekulargewicht der Molekülspezie X
Q	Wärme, Enthalpie
\dot{q}	spezifischer Wärmestrom
\dot{Q}	Wärmestrom
r, R	Radius
R	allgemeine Gaskonstante
t	Zeit
T_0	Bezugstemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_h	Zeitkonstante
U	Spannung
$u(t)$	Eingangssignal
u, u_X	Umsatz, Umsatz der Monomerspezie X
V	Volumen

w_i	Massenanteil
x	Ortsvariable
x_i	Molanteil
$y(t)$	Antwortsignal
Z	Inhibitormenge

griechische Formelzeichen

α	Umsatz
α	Wärmeübergangskoeffizient
β^{therm}	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ	Scherung
$\dot{\gamma}$	Scherrate, Schergeschwindigkeit
δ	Phasenverschiebung
$\tan\delta$	Verlustfaktor
ε	Permittivität, Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität
θ	Winkel
$\dot{\theta}$	Winkelgeschwindigkeit
λ	Wärmeleitkoeffizient
ρ	Dichte
σ	Leitfähigkeit
τ	Schubspannung
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Faser-Kunststoff-Verbundwerkstoffe (FKV) bestehen aus einer polymeren Matrix, in die Fasern eingebettet sind. Diese Morphologie führt zu ihren bekannten, vorteilhaften Eigenschaften wie die hohe dichtespezifische Festigkeit und Steifigkeit, die hervorragende Korrosionsbeständigkeit sowie die guten Dämpfungseigenschaften. Neben den Fasern und der Matrix ist die Grenzfläche zwischen den Fasern und der Matrix eigenschaftsbestimmend. Äußere Kräfte werden von der Matrix aufgenommen, über die Faser-Matrix-Grenzfläche in die Faser eingeleitet und von dieser getragen. Während die mechanischen Eigenschaften von dem Zusammenspiel der Fasern mit der Matrix abhängen, ist die Matrix bestimmend für die aus den Wechselwirkungen mit der Umwelt resultierenden Eigenschaften des Werkstoffs: Brandverhalten, Korrosions- und Temperaturbeständigkeit. In strukturellen Bauteilen werden vor allem Glas- und Kohlenstofffasern als Verstärkung kombiniert mit einer Thermo- oder Duroplastmatrix eingesetzt. Im Allgemeinen zeichnen sich Duroplaste durch eine höhere Einsatztemperatur und eine höhere Korrosionsbeständigkeit aber auch durch eine höhere Sprödigkeit verglichen mit den Thermoplasten aus. Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Matrixwerkstoffen ist, dass Thermoplaste in der Regel bereits vor dem ersten Produktionsschritt eines FKV Bauteils als Polymere vorliegen. Dagegen liegen Duromere zu Beginn des Produktionsverfahrens als fließfähiges Harz vor. Die Härtung, d.h. die Vernetzung des mono- oder oligomeren Harzes zu dem duromeren Feststoff, ist Bestandteil des Produktionsverfahrens.

Allen Verfahren zur Herstellung von FKV mit einer duromeren Matrix ist gleich, dass die Fasern vollständig mit Harz benetzt werden müssen und anschließend das flüssige Harz zur duromeren Matrix härtet. Es ist eine große Zahl von mehr oder weniger verschiedenen, für spezielle Anforderungen konzipierten Prozesstechnologien vorhanden (z.B. [1, 2]). Ein spezielles Verfahren, das trotz stagnierender Produktions- und Verbrauchszahlen im Jahr 2001 von Duromeren [3] seine Bedeutung unter den Harzverarbeitungsmethoden ausbauen konnte, ist das RTM-Verfahren (Resin Transfer Moulding) [4]. Ein Grund dafür ist, dass es sich beim RTM-Verfahren um ein geschlossenes Verfahren handelt und somit die Gesundheitsgefährdung durch reizende oder toxische Harzkomponenten für Menschen verringert werden kann [4]. In Bild 1.1 sind die einzelnen Stufen des RTM-Zyklus skizziert. Sobald das Verstärkungsmaterial in die Form eingelegt ist, wird das Harz injiziert und durchströmt das Verstärkungsmaterial. Das Durchfließen des permeablen Verstärkungsmaterials kann bei einer schleichenden Strömung des inkompressiblen Harzes nach der Darcy Gleichung¹ berechnet

$$^1 \vec{v} = -K/\eta \nabla p$$

\vec{v} ist die Fließgeschwindigkeit des Harzes beim Befüllen der Form, η die Viskosität des Harzes, K der Permeabilitätstensor des Verstärkungsmaterials und ∇p der treibende Druckgradient im Harz [5].

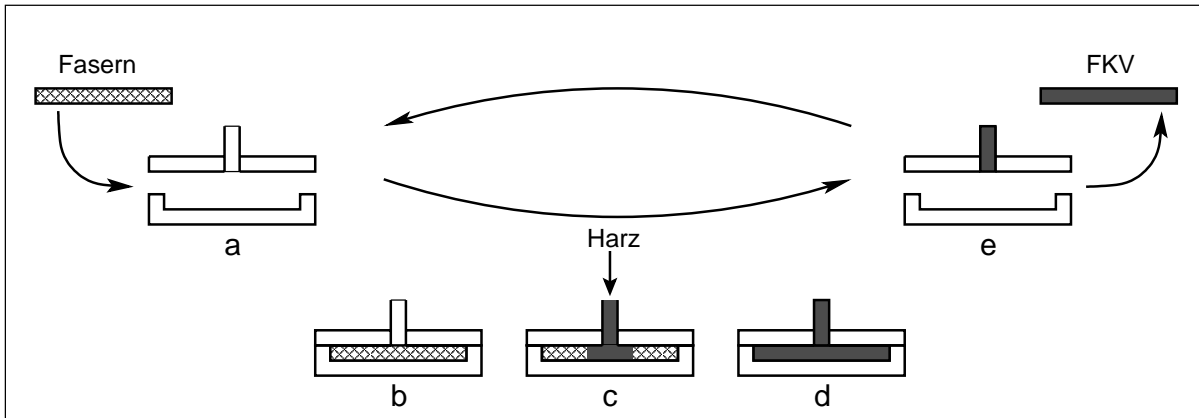


Bild 1.1: Schema eines RTM-Zyklus

a: Form mit Verstärkungsmaterial beschicken b: Form schließen c: Harz injizieren d: Harz aushärten e: FKV-Bauteil der Form entnehmen

werden. Sie sagt aus, dass die Strömungsgeschwindigkeit proportional zur Permeabilität des Verstärkungsmaterials und umgekehrt proportional zur Viskosität des Harzes ist. Diese einfache Gleichung wird erfolgreich zur Berechnung des Füllvorgangs der Form angewandt (z.B. [1]). Die Bestimmung der 3-dimensionalen Permeabilität ist eine neue Entwicklung, die für die Auslegung eines RTM-Verfahrens zur Herstellung komplexer 3-dimensionaler Strukturbauteile unerlässlich ist [6, 7]. Der andere Parameter, der zur Berechnung der Fließfrontgeschwindigkeit und damit zur Simulation des RTM-Verfahrens wesentlich ist und bekannt sein muss, ist die Viskosität des Harzes. Sie ändert sich während der Injektion aufgrund der chemischen Vernetzung des Harzes. Diese Kombination von Reaktion und Rheologie wird Chemorheologie genannt und ihre Vorhersage ist in Teilen immer noch Gegenstand der aktuellen Forschung, wie die große Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die im Folgenden genannt und diskutiert werden, zur Chemorheologie zeigt. Vor allem wird die Chemorheologie von Harzen, bei denen mehr als eine Vernetzungsreaktion zu berücksichtigen ist, erforscht. Auch ist die Synthese von chemorheologischen Modellen, die sowohl unter idealisierten Prozessbedingungen mit zeitlich konstanten Temperaturen als auch unter den technisch relevanten mit zeitlichen Temperaturgradienten, akzeptable Ergebnisse liefern, noch nicht abgeschlossen. Neben den rheologischen Veränderungen beim Aushärten von Harzen ändern sich auch andere mechanische und thermische Eigenschaften. Gerade im RTM-Prozess ist die mangelnde Maßhaltigkeit der Verbundwerkstoffe ein technologisches Problem. Während der Vernetzung reduziert sich das Volumen des Harzes, es schrumpft. Dieser Schrumpf ist experimentell schwer zu bestimmen und seine Vorhersage ist bis dato unzureichend erforscht.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen systematischen Ansatz zum Aufbau von chemorheologischen Modellen zu liefern und dabei die Schrumpfung des Harzes zu berücksichtigen.

2 Zielsetzung der Arbeit

Der Einsatzbereich von Faser-Kunststoff-Verbundwerkstoffen wird ständig erweitert und es werden neue Materialien als duromere Matrix eingesetzt. Um den experimentellen Aufwand in der Praxis zu reduzieren, benötigt man Vorhersagegleichungen über die Vernetzung der Harze.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen im experimentellen Teil fünf verschiedene Harze untersucht werden und zwar ein Vinylester-Harz (VE-Harz), ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz), ein schlagzähmodifiziertes VEUH-Harz (VEUH/ETBN-Harz), ein Vinylester/Epoxid-Harz (VE/EP-Harz) und das reine aminhärtende Epoxid (EP-Harz). Die hier verwendeten Harze und deren Kombinationen sind in dieser Form noch nicht untersucht worden. Hierbei kommt dem VE/EP-Harz besondere Bedeutung zu, da es sich um ein völlig neues Harzsystem handelt. Es besteht die Aufgabe, mit Hilfe von physikalischen Messmethoden wie DSC, FTIR, Rheometrie, Dielektrometrie und Dilatometrie die verwendeten Harze zu charakterisieren. Mit Ausnahme der Dilatometrie stehen für alle Messmethoden kommerzielle Geräte zur Verfügung. Da der Schrumpfung zur Bauteildimensionierung in der Praxis von erheblicher Bedeutung ist, soll in dieser Arbeit auf die Vorarbeiten von Reuter [8] aufgebaut werden und ein Verfahren zur reproduzierbaren Bestimmung des Schrumpfes von Duromeren während der Vernetzung entwickelt werden.

Im theoretischen Teil der vorliegenden Arbeit soll zunächst ein Überblick über die in der Literatur bekannten Modelle zur Chemorheologie gegeben werden. Es wird dargestellt, dass bereits eine Vielzahl verschiedener Modelle mit unterschiedlichen Schwerpunkten, Stärken und Schwächen vorhanden sind. Da es für den Experimentator äußerst schwierig ist, das für seinen Fall bzw. für seine Materialien passende Modell herauszufinden, soll in dieser Arbeit ein einfaches und systematisches Modell erarbeitet werden, das auf Grundlage des Reaktionstyps der Vernetzungsreaktion, deren Kenntnis man vom Experimentator voraussetzen kann, Aussagen über die Chemorheologie geben kann. Dieses Modell soll sowohl anhand von Literaturergebnissen wie auch den hier vorgestellten eigenen Ergebnissen entwickelt und verifiziert werden.

3 Vernetzung von Duromeren

Kunststoffe sind synthetische Werkstoffe aus organischen Makromolekülen und lassen sich in drei Gruppen einteilen: Thermoplaste, Elastomere und Duromere, auch Duroplaste genannt [9, 10].

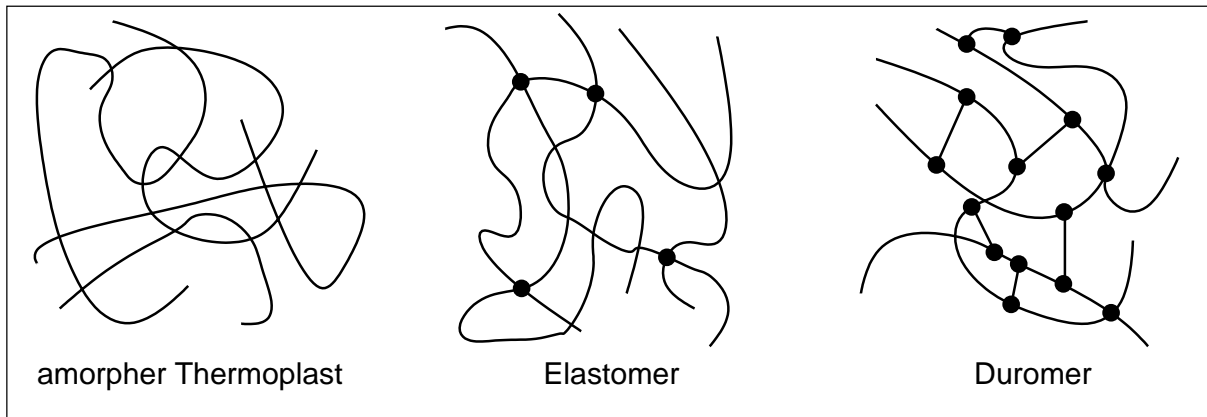


Bild 3.1: Schematische Struktur der Kunststoffe [9]

Thermoplaste bestehen aus linearen, teilweise verzweigten Makromolekülen, die über Verschlaufungen und intermolekulare Bindungen verknüpft sind. Sie liegen amorph oder teilkristallin vor und können unter dem Einfluss von Temperatur erweichen bzw. schmelzen. Eine Formgebung ist dann leicht möglich.

Elastomere bestehen aus Makromolekülen, die während der Verarbeitung weitmaschig vernetzt wurden. Während dieser Vernetzung (Vulkanisierung) werden kovalente Bindungen zwischen den Makromolekülen aufgebaut, so dass sie amorph und unschmelzbar sind. Nach dem Vulkanisieren liegt ein Bauteil mit einer 3-dimensionalen Netzwerkstruktur vor.

Duromere sind ebenfalls kovalent vernetzte Makromoleküle. Auch sie sind amorph und unschmelzbar. Auch ein duromeres Bauteil besteht aus einer 3-dimensionalen Netzwerkstruktur. Die Vernetzungsdichte der Duromere ist aber wesentlich höher als die der Elastomere. Im Unterschied zu den Thermoplasten und Elastomeren liegt der Werkstoff vor der Verarbeitung nicht als Makromolekül, sondern in monomerer¹ Form vor und wird Harz genannt. Erst während der Verarbeitung reagiert das Harz zu Makromolekülen.

Zusätzlich werden die thermoplastischen Elastomere häufig als eine vierte Gruppe genannt [11]. Bei den thermoplastischen Elastomeren werden die Vernetzungspunkte nicht wie bei den Duromeren und Elastomeren durch chemische, sondern durch phy-

¹Monomer bezeichnet hier die kleinste Wiederholungseinheit im späteren Duromer. Dass das mit *Monomer* bezeichnete Edukt zur Duromerherstellung selbst das Produkt einer Polymerisierung, also ein Pre-Polymer oder Oligomer sein kann, ist hier ohne Bedeutung.

sikalische Verknüpfungspunkte, z.B. Kristallite, gebildet. Daher können thermoplastische Elastomere wie Thermoplaste erweichen, besitzen bei niedrigen Temperaturen aber den Elastomeren gleiche Eigenschaften.

Die Duromere lassen sich nach Art ihrer Vernetzungsreaktion in drei Gruppen einteilen [2, 11, 12]:

– Polykondensationsharze

Alle Harze, die unter Abspaltung von Nebenprodukten, z.B. Wasser, zu einem Duromer härten, zählen zu den Polykondensationsharzen. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenolharze, die sich durch eine besonders hohe Gebrauchstemperatur von etwa 300 °C, niedrige Brennbarkeit, geringe Rauchgasdichte und niedrige Toxizität auszeichnen.

– Polyadditionsharze

Die aminhärtenden Epoxidharze (EP-Harze) sind in dieser Gruppe die gebräuchlichsten. Je nach Wahl der Monomere können die thermischen und mechanischen Eigenschaften gesteuert werden. Die Härtung der Epoxidharze ist eine Coaddition zwischen den epoxidfunktionalisierten Monomeren und Aminen. Ein weiteres weit verbreitetes Polyadditionsharz ist das duromere Polyurethanharz (PU-Harz), das in FKV als alleiniges Matrixmaterial jedoch keine Anwendung findet.

– Polymerisationsharze

Ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze) und Vinylesterharze (VE-Harze) sind vor allem wegen ihres guten Preis-Leistungs-Verhältnisses weit verbreitet. Sie vernetzen nach einer radikalischen Kettenreaktion. Da Styrol bei diesen Harzen immer als aktives Lösungsmittel zum Steuern der Viskosität enthalten ist, handelt es sich bei ihrer Vernetzung um eine Mischung aus einer Homo- und Copolymerisation.

Die genannten PU-, EP-, UP- oder VE-Harze werden auch kombiniert. Ziel ist es hierbei, aus der Kombination synergetische Effekte zu erzielen und so neue Duromere mit hervorragenden mechanischen und thermischen Eigenschaften zu kreieren [13–16]. Eine Möglichkeit, ein Harz A mit einem Harz B zu kombinieren, ist die Bildung eines Hybridharzes wie in Bild 3.2 auf der nächsten Seite skizziert. Das Harz A, das für sich ein Duromer darstellt, wird mit dem Harz B, das ein zweites Netzwerk mit A bildet, copolymerisiert. In [17] ist solch ein Hybridharz, ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz), beschrieben, das sich durch neue, dem VE- und dem PU-Harz überlegene Eigenschaften auszeichnet.

Eine andere Art der Kombination der Harze A und B ist die Bildung eines interpenetrierenden Netzwerkes (IPN). Hier liegen die beiden Netzwerke A und B parallel vor und

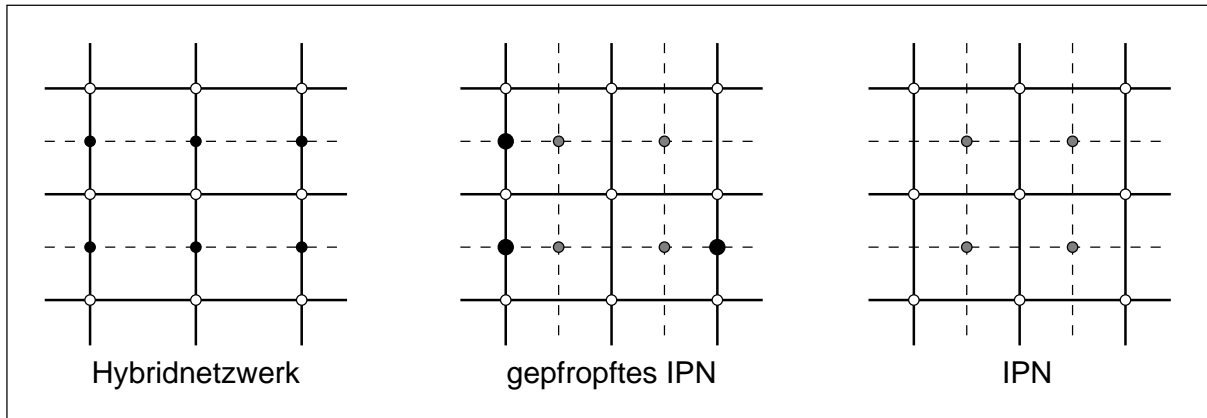


Bild 3.2: Schematische Darstellung eines Hybridharzes, eines gefropften IPN und eines IPN gebildet aus den Harzen A (—) und B (--)

durchdringen sich gegenseitig, ohne eine chemische Verbindung aufzuweisen. Dagegen zeigen die gefropften IPN eine mehr oder weniger enge chemische Verbindung zwischen den beiden Netzwerken (vergl. Bild 3.2).

3.1 Phänomenologische Betrachtung der Vernetzung

Während seiner Verarbeitung wird aus dem fließfähigen Harz das feste Duromer. Diese Umwandlung einer Flüssigkeit in einen Feststoff ist mit physikalischen und chemischen Eigenschaftsveränderungen verbunden, die sich wechselseitig beeinflussen.

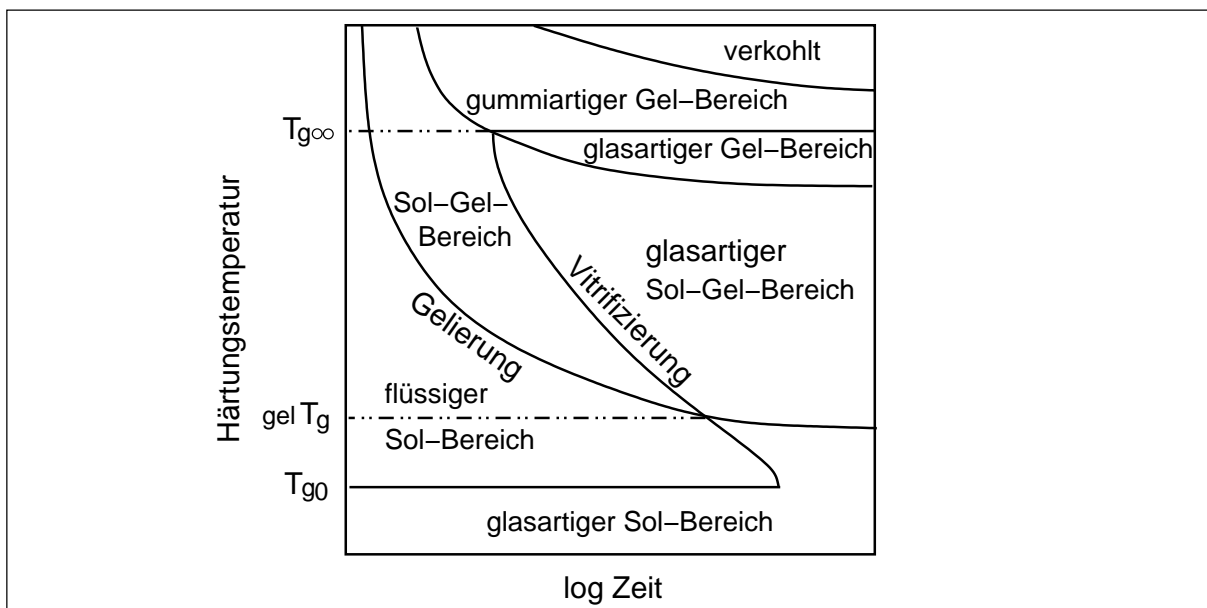


Bild 3.3: isothermes ZTU-Diagramm

Ähnlich den klassischen ZTU-Diagrammen (Zeit-Temperatur-Umwandlung) anderer

Werkstoffgruppen [10, 18] wird die Vernetzung von Harzen dargestellt [11, 19–22]. In Bild 3.3 ist ein ZTU-Diagramm für einen isothermen Härungsverlauf skizziert. Das unvernetzte Harz hat eine Glasübergangstemperatur ² T_{g0} , unterhalb derer es glasartig ist und die Vernetzungsreaktion diffusionsbedingt kinetisch gehemmt ist. Wird eine isotherme Reaktionstemperatur zwischen T_{g0} und $^{gel}T_g$ eingestellt, vernetzt das flüssige Harzsystem. Mit dem Umsatz der funktionellen Gruppen der Monomere und dem Aufbau von Makromolekülen steigt die Glasübergangstemperatur. Erreicht die Glasübergangstemperatur die isotherme Reaktionstemperatur, verglast das System und die Reaktion verlangsamt sich diffusionsbedingt oder kommt vollständig zum Erliegen. Das Zusammentreffen von Glasübergangstemperatur und Reaktionstemperatur ist die Vitrifikation und als Vitrifizierungslinie in Bild 3.3 eingetragen.

Bei einer isothermen Reaktionstemperatur zwischen $^{gel}T_g$ und $T_{g\infty}$ geliert das Harz bevor es vitrifiziert. Der Gelpunkt ist dadurch ausgezeichnet, dass neben der Sol-Phase eine Gel-Phase existiert, die aus einem polymeren Netzwerk besteht, das den gesamten Werkstoff durchzieht und theoretisch unendlich groß ist [19]. Mit dem Entstehen der Gel-Phase verliert das Harz seine Fließfähigkeit und die quasi-statische Viskosität steigt gegen Unendlich. Nach fortgesetzter isothermer Reaktion verringert sich der Sol-Anteil im Stoffsystem und es vitrifiziert schließlich.

Liegt die isotherme Reaktionstemperatur oberhalb $T_{g\infty}$ findet nach der Gelierung keine Vitrifikation statt, da nach einem vollständigen Umsatz der Reaktanden die maximale Glasübergangstemperatur $T_{g\infty}$ nicht weiter auf die Reaktionstemperatur steigen kann. Ab einer gewissen Reaktionstemperatur tritt nach der Gelierung die Degradation ein, was in Bild 3.3 als Verkohlung gekennzeichnet ist. In [22] wird dies als Vitrifikation bezeichnet.

Obwohl die ZTU-Diagramme gerne zur Erklärung der Harzhärtung verwendet werden, unterscheidet sich ihr Aufbau in der Literatur in manchen Details. So existiert z.B. in [22] kein reiner Gel-Bereich, in [19, 22] ist es ab einer gewissen Temperatur möglich, ohne Überschreitung der Gellinie in den Sol-Gel-Bereich zu gelangen, in [19] kann Harz unterhalb von $T_{g\infty}$ härten, ohne Temperaturanstieg devitrifizieren und in [11, 19, 21, 22] ist die „S“-Form der Vitrifikationslinie im Bereich T_{g0} und $T_{g\infty}$ so ausgeprägt, dass sich die Zeit bis zur Vitrifikation mit steigender Temperatur verlängert.

Die Form und Lage der charakteristischen Bereiche in einem ZTU-Diagramm ist von der Temperaturführung, der Reaktionskinetik und der Art der Aufbaureaktion des Polymeren abhängig. Die Abhängigkeit von der Temperaturführung und der Reaktionskinetik ist offenkundig, die von der Art der Aufbaureaktion nicht.

Je nach Stoffsystem kann dies eine Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykonden-

²Die Glasübergangstemperatur zeichnet sich durch eine Unstetigkeit der 2. Ableitung der Freien Enthalpie, also der Wärmekapazität, dem thermischen Ausdehnungskoeffizient und der isothermen Kompressibilität, aus (z.B. [23]) und ist keine Materialkonstante, sondern ist auch abhängig von der Vorgesichte der Probe (z.B. [24]).

sationsreaktion sein. Während die Polymerisation eine Kettenreaktion ist und sich nach einem relativ kleinen Umsatz an funktionellen Gruppen ein relativ hoher Polymerisationsgrad³ einstellt, sind die Polyaddition und die Polykondensation Stufenreaktionen. Eine Stufenreaktion zeigt einen gegensätzlichen Verlauf zur Kettenreaktion, wie in Bild 3.4 für nicht vernetzende Polymere skizziert ist [25, 26].

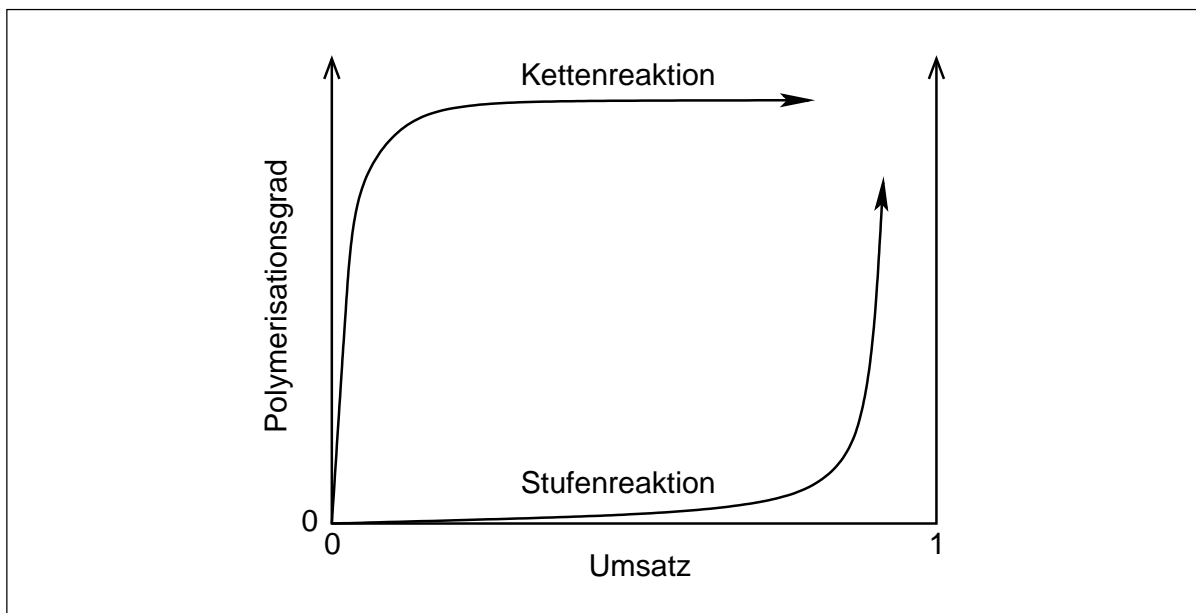


Bild 3.4: Abhängigkeit des Polymerisationsgrads vom Umsatz [25]

Von der Art der Aufbaureaktion werden der Viskositätsverlauf, die Gelierung und die Diffusion während der Härtung beeinflusst. Mit steigendem Polymerisationsgrad der Makromoleküle nimmt die Viskosität zu. Die Gelierung tritt in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ein. Beispielsweise gelieren ungesättigte Polyesterharze, die in einer Kettenreaktion vernetzen, bei 5 bis 10 % Umsatz; Epoxidharze, die in der Stufenreaktion vernetzen, erst bei 60 bis 70 % Umsatz [11, 27]. Auch sind die Diffusionskoeffizienten von der Temperatur und der Größe und Beweglichkeit der Polymermoleküle abhängig [26, 28] und somit auch von der Art der Aufbaureaktion.

Von der Art der Aufbaureaktion der Harze ist auch die so genannte reaktionsinduzierte Phasenseparation abhängig. So wird während der Vernetzung von VE- und UP-Harzen, die nach dem Kettenmechanismus mit dem reaktiven Lösungsmittel polymerisieren, eine Phasenseparation, auch Mikrogelierung genannt, beobachtet [13, 29–32]. Dies ist mit der idealisierten Annahme, dass im Verlauf der Reaktion neben den Monomeren ein Makromolekül als eine weitere Molekülspezies entsteht, zu erklären. Dadurch wird die Mischungsenthalpie und -entropie verändert und die Lösung wird aus thermodynamischer Sicht instabil. In [29] wird diese Theorie mit dem van Laar-Ansatz

³Anzahl der Wiederholungseinheiten bzw. Monomere im Polymer

der Mischphasenthermodynamik anhand eines VE-Harzes experimentell belegt. Idealerweise betrachtet vernetzen nach dem Stufenmechanismus alle Monomere gleichzeitig zu gleichgroßen Oligomeren bzw. Polymeren, so dass keine zusätzliche Molekülspezies entsteht und eine Entmischung ausbleibt. Eine reaktionsinduzierte Phasenseparation ist bei Harzen mit einer Hybrid- oder IPN-Struktur häufig zu beobachten [33–35]. Dies hat neben den thermodynamischen Gleichgewichtsüberlegungen auch kinetische Ursachen. Vernetzt in einer Hybrid- oder IPN-bildenden Kombination der Harze A und B das Harz A schneller als B, nimmt das molare Verhältnis von A zu B in der Gel-Phase zu und wegen des Massenerhalts in der Sol-Phase ab, so dass im vollständig vernetzten Duromer A-reiche und A-arme Bereiche vorhanden sind.

3.2 Methoden zur Messung der Vernetzung

Es wird eine Vielzahl von verschiedenen Methoden zur Messung der Vernetzung von Harzen angewandt. Vor dem Gelpunkt im löslichen Bereich kann neben der klassischen chemischen Analytik [27, 36] die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) eingesetzt werden und nach dem Gelpunkt die Festkörper-NMR, um den Umsatz der funktionellen Gruppen zu bestimmen [27, 36]. Mit der Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie (FTIR) ist es möglich, den Umsatz der funktionellen Gruppen im gesamten Umsatzbereich zu verfolgen [19, 27, 30, 36–39]. Nach einer Kalibrierung ist auch mit FTIR eine exakte quantitative Erfassung des Umsatzes möglich [40].

Während mit den genannten Methoden der Umsatz jeder funktionellen Gruppe separat verfolgt wird, kann mit den im Folgenden genannten Methoden nur der integrale Umsatz aller funktionellen Gruppen zusammen bestimmt werden. Mit der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) wird die Reaktionsenthalpie gemessen, aus der der integrale Umsatz bestimmt wird [27, 37, 41–44]. Eine weitere integrale Methode ist die Messung der viskoelastischen Eigenschaften, die sich mit steigendem Umsatz ändern. Mit der Dynamisch-Mechanischen Thermoanalyse (DMTA), die eine relaxationspektroskopische Methode ist, wird der dynamische Modul gemessen, weswegen die DMTA nur ab einem hohen Umsatzgrad anwendbar ist. Mit Hilfe der Gummielastizitätstheorie wird aus dem dynamischen Modul auf die Netzwerkdicke geschlossen [45–48]. Mit der Rheometrie wird im Allgemeinen die steigende Viskosität beim Härten gemessen. Während die quasi-statische Viskosität nur bis zum Gelpunkt messbar ist, ist die dynamische Viskosität auch über den Gelpunkt hinaus messbar [43, 49, 50]. Die Änderung der dielektrischen Eigenschaft während des Härten wird teilweise im kommerziellen Rahmen online gemessen und zur Bestimmung des Umsatzes und zur Prozesskontrolle herangezogen [51–53]. Mit einem dynamisch arbeitenden Dielektrometer kann u.a. die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden, die mit dem Viskositätsverlauf bei der Aushärtung korrelierbar ist [53–57]. Auch ist es möglich, die Entwicklung des

Umsatzes oder die Verschiebung der Glasübergangstemperatur beim Härten zu verfolgen [52, 56, 58]. Die Bestimmung des Schrumpfs während der Aushärtung mittels eines Dilatometers stellt eine weitere Möglichkeit dar die Vernetzung zu analysieren [24, 59–66]. Zwar ist der Schrumpf eine prozesstechnisch interessante Größe, seine Korrelation mit dem Umsatz geschieht aber eher selten. Bis in den Glasbereich hinein kann die Extraktion der Sol-Phase und die Bestimmung ihres Gewichtsanteils ein Maß des Umsatzes sein [22, 36]. Jedoch kann die Extraktion mit der Schwellung, also der Aufnahme von Lösungsmittel, was auch ein Maß der Vernetzungsdichte ist, verbunden sein und somit eine Interpretation der Ergebnisse erschweren [27]. Im löslichen Bereich können verschiedene chromatographische Verfahren zur Bestimmung der Molekülgröße der sich aufbauenden Polymere Anwendung finden. Dies sind vor allem die Gel Permeation Chromatography (GPC) und die Size Exclusion Chromatography (SEC) [36]. Mit der Gaschromatographie (GC) kann der Restmonomergehalt und somit die Vollständigkeit der Vernetzung bestimmt werden [27].

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Vernetzung mittels DSC, FTIR, Rheometrie, Dielektrometrie und Dilatometrie bestimmt. Daher wird auf diese Methoden im Folgenden detailliert eingegangen.

3.2.1 Differenz-Kalorimetrie

Mit der DSC können Wärmeflüsse zwischen einer Probe und der Umgebung gemessen werden [19, 24, 27, 67, 68]. Die grundlegende Annahme bei der Umsatzbestimmung mit der DSC ist, dass der Wärmestrom proportional der Umsatzgeschwindigkeit der funktionellen Gruppen ist. Der Umsatz wird also durch

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t \dot{Q}(t') dt'}{Q_{ges}} \quad (3.1)$$

mit dem Umsatz α , dem Wärmestrom \dot{Q} und der Gesamtreaktionsenthalpie Q_{ges} definiert [43, 69]. Bei sehr langsam oder sehr schnell verlaufenden Reaktionen trifft diese Annahme nicht zu. Der Wärmestrom von langsamen Reaktionen kann unterhalb der Messempfindlichkeit der DSC liegen und u.U. nicht detektiert werden. Dies ist z.B. bei der Vernetzung im Bereich der Vitrifikation der Fall. Schnell verlaufende Reaktionen hingegen können zu so großen Wärmeströmen führen, dass es zu einem Wärmestau in der Probe kommt und undefinierte Temperaturverhältnisse in der Probe vorliegen. Ein Wärmestau entsteht, wenn die Wärme schneller durch die Reaktion gebildet wird als sie über die Grenzflächen in die Umgebung abgeführt werden kann.

Um die Gesamtreaktionsenthalpie aus Gleichung 3.1 zu bestimmen, werden dynamische Versuche, d.h. Versuche mit einer Temperaturrampe durchgeführt und es gilt [43]:

$$Q_{ges} = \int_0^{\infty} \dot{Q}(t) dt \quad (3.2)$$

Mit einer dynamischen Temperaturführung wird zum einen das Phänomen der Vitrifikation von isothermen Versuchen umgangen. Zum anderen muss die Probe bei isothermen Versuchen schnell auf die Reaktionstemperatur erwärmt und der Wärmestrom gemessen werden. Dies ist gerätetechnisch nicht immer möglich und die anfängliche Reaktionsenthalpie bleibt undetektiert.

Wegen der Vitrifikation ist die Reaktionsenthalpie Q_{iso} , die während einer isothermen Messung freigesetzt wird, kleiner als Q_{ges} . Die restliche Reaktionsenthalpie Q_{res} kann bestimmt werden, indem dieselbe Probe, mit der die isotherme Messung durchgeführt wurde, einer zweiten, dynamischen Messung unterworfen wird [44].

$$Q_{ges} = Q_{iso} + Q_{res} \quad (3.3)$$

Die oben genannten Gründe führen bei der Auswertung von Experimenten häufig dazu, dass die rechte Seite von Gleichung 3.3 kleiner ist als die linke. Die Wärmen Q in Gleichung 3.3 sind absolute Größen. Um verschiedene Messungen miteinander vergleichen zu können, werden im Allgemeinen die Wärmeströme mit der Probenmasse m normiert und man erhält den spezifischen Wärmestrom \dot{q} :

$$\dot{q} = \frac{\dot{Q}}{m} \quad (3.4)$$

In Bild 3.5 auf der nächsten Seite werden die prinzipiellen Verläufe von isothermen und dynamischen Versuchsführungen und deren Auswertung gezeigt. Der Verlauf der Basislinie ist nicht exakt bekannt, da zumindest der Wärmestrom hervorgerufen durch die sich vernetzungsbedingt ändernde Wärmekapazität der Reaktionsenthalpie überlagert wird. Daher wird sie, vermutlich, zumeist als eine Gerade abgeschätzt. Selten wird, wie in [35, 53, 66, 70], die Wahl der Basislinie explizit genannt. In [35, 53] wird eine Gerade verwendet und in [66] das von Bandara [70] entwickelte Verfahren zur Berechnung der Basislinie (siehe Anhang A.1).

Weitere Wärmeströme können durch die Verdampfung von Reaktanden oder durch eine während der Vernetzung einsetzende Zersetzung entstehen. Die Trennung der reversiblen Wärmeströme, z.B. hervorgerufen durch eine sich ändernde Wärmekapazität, von den irreversiblen, z.B. Reaktionsenthalpien, kann mit Hilfe der TMDSC (temperaturmodulierte DSC) erfolgen [58]. Dazu wird dem konventionellen Temperaturprofil eine sinusförmige Temperaturschwingung überlagert und der daraus resultierende komplexe Wärmestrom gemessen. Der Realteil entspricht dem reversiblen Wärmestrom und der Imaginärteil dem irreversiblen. Mit dieser Methode kann also die sich mit der Vernetzung ändernde Glasübergangstemperatur bestimmt werden [71, 72].

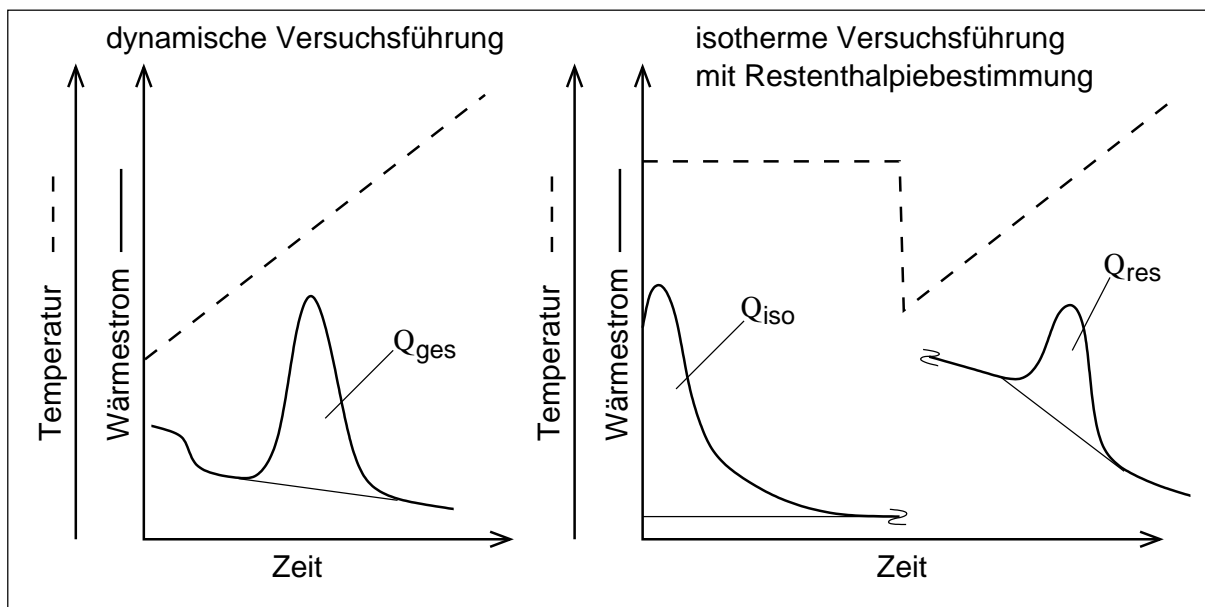


Bild 3.5: Umsatzbestimmung mittels DSC

3.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Mit der Fourier Transform Infrarot-Spektroskopie kann eine Strukturaufklärung und nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz auch eine quantitative Analyse betrieben werden [26,40,68]. Diesem liegt zugrunde, dass Moleküle aus einem kontinuierlichen elektromagnetischen Spektrum einige Bereiche absorbieren können. Die Lage und Stärke dieser Absorptionsbanden ist von der Art und der Anzahl spezifischer Atomgruppen der Moleküle im Strahlengang abhängig. FTIR Geräte, ausgestattet mit einem Ofen zur Probertemperaturung, werden zur Bestimmung der Kinetik von Vernetzungsreaktionen und deren Reaktionsmechanismen eingesetzt [30, 38, 57, 65, 73]. Kombiniert mit optischen Fasern ist mittels FTIR auch eine kontinuierliche Prozesskontrolle möglich [36,38,39]. Umsätze einzelner funktioneller Gruppen, die an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind, werden nach

$$\alpha(t) = \frac{A_0 - A(t)}{A_0 - A_\infty} = \frac{H_0 - H(t)}{H_0 - H_\infty} \quad (3.5)$$

berechnet (z.B. [37, 39, 73]). Hierbei ist A die integrale Absorption einer funktionellen Gruppe, die sich mit der Zeit t ändert, und H der Maximalwert dieser Absorptionsbande. Mit den Indices 0 und ∞ werden die entsprechenden Werte zu Beginn der Vernetzungsreaktion und nach ihrer Beendigung gekennzeichnet. Beim Härten können sich die optischen Eigenschaften der Probe ändern. Daher muss das Absorptionsspektrum mit einem internen Standard, d.h. mit der Absorption einer charakteristischen und zeitlich invarianten funktionellen Gruppe mit bekannter Konzentration normiert werden (z.B. [30, 74, 75]). Ist die Konzentration des internen Standards nicht bekannt, muss ei-

ne Kalibrierung der Absorption gegen Proben bekannter Konzentration und Geometrie (vgl. [65]) durchgeführt werden. Wenn kein interner Standard im Absorptionsspektrum vorhanden ist, muss eine Kalibrierung mit einer anderen Messmethode zur Konzentrationsbestimmung der jeweiligen funktionellen Gruppen durchgeführt werden.

Kommt es zu einer Überlappung der Absorptionsbanden mehrerer funktioneller Gruppen, werden im Wesentlichen drei mathematische Verfahren angewandt, um die sich überlappenden Banden zu trennen und deren Absorption zu bestimmen [30, 76–83]. Ihre Anwendung ist nicht trivial und setzt je nach Methode unterschiedliche Kenntnisse über das Spektrum voraus. Als erstes Verfahren wird durch Differentiation des Spektrums Lage, Breite und Intensität der Absorptionsbanden halbquantitativ abgeschätzt [76]. Dieses Verfahren ist anfällig gegen Messwerttauschen. Als zweites Verfahren wird das „Curve-Fitting“ eingesetzt. Hier werden den einzelnen Banden Verteilungsfunktionen angeglichen. Da die Formen der Absorptionsbanden idealerweise Lorenz-Verteilungen sind, die durch verschiedene Effekte in Richtung von Gauß-Verteilungen verbreitert werden [26, 79], werden vor allem überlagerte Gauß- und Lorenz-, Voigt- oder Pearson-Verteilungen [30, 76, 79] für das Curve-Fitting angewandt. Dieses Verfahren setzt voraus, dass die Lage und Anzahl der Absorptionsbanden und die Lage der Basislinie bekannt sind. Zwei, mit ihren Maxima sehr dicht beieinander liegende Absorptionsbanden, können mit diesem Verfahren nicht getrennt werden. Das dritte Verfahren ist die Selbstentfaltung im Fourier-Bereich (Fourier Self-Deconvolution, FSD). Durch die Division des Spektrums mit einer Lorenz-Verteilung im Fourier-Bereich können zwei dicht beieinander liegende Banden getrennt werden. Dabei bleibt, idealerweise, die integrale Absorption A erhalten, der Maximalwert H nicht [76–78]. Je stärker die gemessenen Absorptionsbanden von der theoretischen Lorenz-Verteilung abweichen, desto stärker wird durch diese Operation auch die integrale Absorption A verändert [76]. Auch können durch ungünstig gewählte Parameter dieser Operation Artefakte entstehen [77, 78, 80], die eine Analyse der entfalteten Spektren erschweren.

3.2.3 Rheometrie

Zur Bestimmung der Viskosität während der Vernetzung von Harzen wird i.d.R. ein Platten-Rheometer (Mooney-Rheometer) verwendet. Dies hat pragmatische Gründe: Da während der Messung ein Feststoff entsteht, können das Kugelfall-, Kapillar- oder Couette-Rheometer nicht eingesetzt werden. Das Entfernen der Probe nach einem Versuch wäre u.U. nicht möglich. Auch ist mit den genannten Rheometern nur die Messung der quasi-statischen Viskosität möglich und ihr Einsatz wäre durch das Gellieren des Harzes beschränkt. Gegen eine Kegel-Platte-Konfiguration spricht vor allem die schwierigere Handhabung und der stärker eingeschränkte Einsatzbereich verglichen mit dem Platten-Rheometer. In Bild 3.6 auf der nächsten Seite ist ein Platten-

Rheometer mit den geometrischen Größen und dem Eingangs- bzw. Ausgangssignal skizziert.

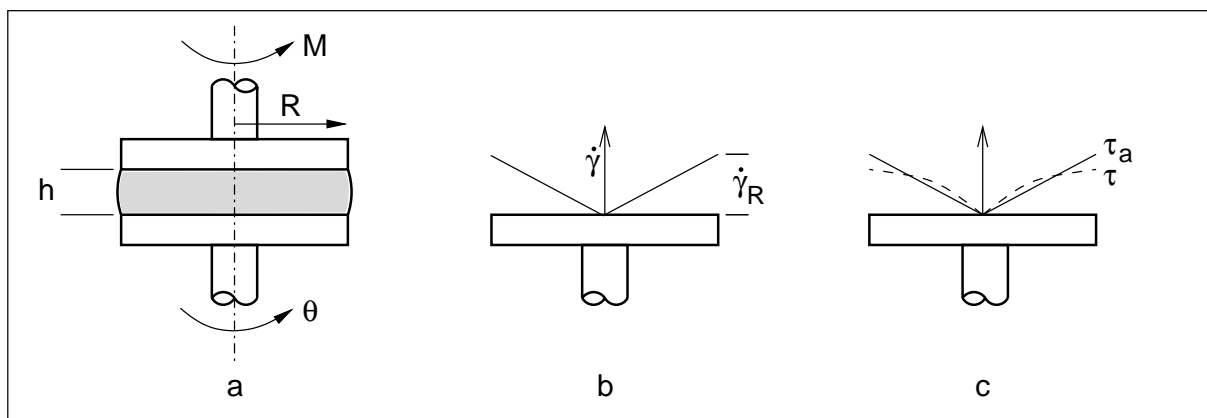


Bild 3.6: Aufbau eines Platten-Rheometers

a: Geometrie b: Scherratenverlauf c: Schubspannungsverlauf einer newton'schen τ_a (—) und strukturviskosen Flüssigkeit τ (- -) (b und c nach [24])

Wird die untere Platte im Bild 3.6 a um den Winkel θ gedreht, wird die Probe geschert und an der oberen Platte stellt sich das Drehmoment M ein. Mit dem Eingangssignal θ und dem Ausgangssignal M kann auf die Viskosität der Probe geschlossen werden. Diese Zuweisung von Eingangs- und Ausgangssignal wird Scherrheometrie (strain rheometry) genannt. Prinzipiell gleichwertig, aber messtechnisch aufwendiger, ist die so genannte Spannungsrheometrie (stress rheometry), bei der das Drehmoment vorgegeben und der Winkel θ gemessen wird.

Unter den Annahmen, dass ein stationäres, isothermes und laminares Strömungsprofil vorliegt, die Haftbedingungen gelten, Trägheitseffekte vernachlässigbar sind und eine definierte Probengeometrie vorhanden ist, ist die Scherrate $\dot{\gamma}$ als Funktion des Radius r wie folgt definiert:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r \dot{\theta}}{h} \quad (3.6)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$ und dem Plattenabstand h (s. Bild 3.6 a). Die Schubspannung τ ist unter diesen Annahmen nur von der Scherrate abhängig und für das Drehmoment M gilt

$$M = 2\pi \int_0^R r^2 \tau(r) dr \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 kann zu

$$\tau_R = \frac{M}{2\pi R^3} (3 + B) \quad \text{mit} \quad B = \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \quad (3.8)$$

umgestellt werden. R ist der Radius der Probe, $\dot{\gamma}_R$ die Scherrate und τ_R die Schubspannung an der Stelle R (s. Bild 3.6 b und c). Für ein newton'sches Fluid gilt $B = 1$ und somit ist die Viskosität η

$$\eta = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{2hM}{\pi R^4 \dot{\theta}} \quad (3.9)$$

Polymere sind in der Regel scherentzähend [84] und der Wert der Ableitung B liegt somit im Bereich $0 \dots 1$ und müsste experimentell ermittelt werden [24, 85, 86]. Häufig werden diese Messungen nicht durchgeführt und B willkürlich zu 1 gesetzt. Der gemessene Schubmodul und die Viskosität entsprechen dann denjenigen, die für newton'sche Fluide gelten würden und werden daher scheinbarer (apparent) Schubmodul τ_a und scheinbare Viskosität η_a genannt [85].

Während der Vernetzung von Harzen ändert sich mit dem Umsatz auch die Viskosität und der Wert der Ableitung B . Daher wird im Allgemeinen die scheinbare Viskosität angegeben, wenn von einem vernetzenden System die Viskosität bestimmt wird. Die quasi-statische Viskosität, die mit einer stationären Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bestimmt wird, steigt am Gelpunkt gegen Unendlich, da sich eine feste Phase bildet. Mit der Messung des komplexen Schubmoduls oder der komplexen Viskosität kann das viskoelastische Verhalten des Harzes im Bereich des Gelpunkts und über diesen hinaus charakterisiert werden. Die Probe wird dazu einer sinusförmig oszillierenden Scherung unterworfen:

$$\gamma^*(t) = \hat{\gamma} e^{j\omega t} \quad (3.10)$$

γ^* ist die komplexe Scherung, ω ist die Kreisfrequenz der Oszillation und $\hat{\gamma}$ deren Amplitude. Eine viskoelastische Probe reagiert auf dieses Eingangssignal mit einer komplexen Schubspannung τ^* als Ausgangssignal, das im Allgemeinen phasenverschoben ist.

$$\tau^*(t) = \hat{\tau} e^{j(\omega t + \delta)} \quad (3.11)$$

δ ist die Phasenverschiebung, auch Phasenwinkel genannt, τ^* ist die komplexe Schubspannung und $\hat{\tau}$ ihre Amplitude. Somit ist die komplexe Viskosität η^*

$$\eta^* = \eta' - j \eta'' = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma} \omega} (\sin \delta - j \cos \delta) \quad (3.12)$$

und der komplexe Schubmodul G^*

$$G^* = G' + j G'' = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\hat{\tau}}{\hat{\gamma}} (\cos \delta + j \sin \delta) \quad (3.13)$$

G' ist der Speicher- und G'' der Verlustmodul. η' ist der Real- und η'' der Imaginärteil

der komplexen Viskosität. Der Verlustfaktor ist

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad . \quad (3.14)$$

Die beiden Grenzfälle eines viskoelastischen Stoffes, nämlich ein ideal viskoses Fluid und ein ideal elastischer Festkörper, liegen vor, wenn die Phasendrehung $\delta = 90^\circ$ bzw. $\delta = 0^\circ$ ist. Der Übergang von einem Fluid zu einem Feststoff ist also von der Drehung des Phasenwinkels von idealer Weise 90° auf 0° begleitet und der Gelpunkt muss durch eine Phasendrehung in diesem Bereich bestimmt sein. Es werden verschiedene Definitionen für den Gelpunkt diskutiert [19, 20, 43, 50, und deren Zitate]. Nach [87] ist der Gelpunkt durch einen frequenzunabhängigen Verlustfaktor bestimmt

$$\tan \delta (\omega) = k \quad (3.15)$$

mit einer konstanten Zahl k . Die Definition des Gelpunkts als frequenzunabhängigen Schnittpunkt von G' und G'' , also $k = 1$, ist nach [19] für stöchiometrisch ausgeglichene Harzsysteme gültig und wird hier angewandt.

Ohne Nachweis wird die Gültigkeit der Cox-Merz Regel

$$\eta (\dot{\gamma}) = |\eta^* (\omega)|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (3.16)$$

bis zum Gelpunkt angenommen, nach der in eingeschränkten Scherraten- und Frequenzbereichen der Betrag der komplexen Viskosität gleich der quasi-statischen Viskosität von Polymeren ist. Die Cox-Merz Regel wird im Allgemeinen als eine empirische Regel bezeichnet [24, 85, 88, 89]. In [90] wird sie für lineare Polymere theoretisch aus dem Doppel-Reptations Modell abgeleitet. Die Analyse des viskoelastischen Verhaltens von Polymeren wird zumeist unter der Annahme durchgeführt, dass der linear-viskoelastische Bereich, also der Bereich, in dem das Boltzmann'sche Superpositionsprinzip gültig ist, nicht verlassen wird und die Viskosität somit unabhängig von der Scherung ist. Dies wird dadurch erreicht, dass eine gewisse maximale Scherung $\hat{\gamma}_{max}$, die frequenz- bzw. scherratenabhängig ist, nicht überschritten wird [24]:

$$\eta = \begin{cases} \eta (\dot{\gamma}) & \text{für } \gamma \leq \hat{\gamma}_{max} (\dot{\gamma}) \\ \eta (\dot{\gamma}, \gamma) & \text{für } \gamma > \hat{\gamma}_{max} (\dot{\gamma}) \end{cases} \quad (3.17)$$

Praktisch wird γ_{max} bei der Viskositätsbestimmung von vernetzenden Duromeren nicht bestimmt, da ihr Wert zeitlich variant ist. Es wird lediglich eine möglichst kleine Scherung gewählt und einfach angenommen, dass der linear-viskoelastische Bereich nicht verlassen wird.

3.2.4 Dielektrometrie

Wird ein Dielektrikum in ein elektrisches Feld \vec{E} eingebracht und das Feld konstant gehalten, so steigt wegen der Polarisation des Dielektrikums die Verschiebungsdichte \vec{D} (z.B. [91]) und es gilt

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (3.18)$$

mit der Permittivität oder Dielektrizitätskonstanten ε , der elektrischen Feldkonstante ε_0 und der Permittivitäts- oder Dielektrizitätszahl ε_r . Ist das Dielektrikum ein Polymer mit dipolbildenden Gruppen wie Carbonyl- oder Carboxylgruppen, erfahren diese Gruppen im elektrische Feld ein Drehmoment und richten sich im Feld aus. Diese Bewegung von Ladung ist ein elektrischer Strom und somit mit einem elektrischen Widerstand also Energiedissipation verbunden. In einem zeitlich oszillierenden elektrischen Feld sind die dielektrischen Eigenschaften des Polymers von der Frequenz der Oszillation abhängig. Mit der dielektrischen Spektroskopie können Effekte wie Glasübergang, Vitrifikation, reaktionsbedingte Phasentrennung, Viskositätsänderung oder Umsatzänderung von vernetzenden Duromeren analysiert werden [52, 53, 55–58, 92–94].

Es besteht eine große formelle Ähnlichkeit zwischen den dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymeren und ihren dynamisch-elektrischen [95]. Wird ein Polymer in einen idealen Plattenkondensator eingebracht und diesem eine komplexe Ladung q^* zugeführt

$$q^* = \hat{q} e^{j\omega t} \quad (3.19)$$

mit der Amplitude der Oszillation \hat{q} , so stellt sich eine phasenverschobene komplexe Spannung u^*

$$u^* = \hat{u} e^{j(\omega t + 90^\circ - \delta)} \quad (3.20)$$

mit der Amplitude \hat{u} als Antwortsignal ein. Das Ohm'sche Gesetz,

$$r^* = \frac{u^*}{\dot{q}^*} \quad (3.21)$$

mit dem Widerstand r^* und dem elektrischen Strom \dot{q}^* , und die Gleichung 3.18, umgestellt für den Fall eines idealen Plattenkondensators,

$$\frac{1}{c^*} = \frac{u^*}{q^*} \quad (3.22)$$

mit der Kapazität c^* , sind formell identisch mit den Gleichungen 3.12 und 3.13. Messtechnisch wird entgegen dem formellen Ansatz (Gleichungen 3.19 und 3.20) über einem Kondensator eine Spannung u^* angelegt und der resultierende, mit φ phasenver-

schobene Strom i^* gemessen:

$$i^* = \hat{i} e^{j(\omega t - \varphi)} \quad . \quad (3.23)$$

Die Gleichung 3.18 auf der vorherigen Seite kann unter Annahme eines idealen Plattenkondensators umgestellt werden:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' = \frac{1}{\omega} \frac{s}{A} \frac{\hat{i}}{\hat{u}} (\sin \varphi - j \cos \varphi) \quad (3.24)$$

mit dem Abstand der Elektroden s und ihrer Fläche A . Die Permittivität ε' ist proportional zur Kapazität, also ein Maß für die Energiespeicherung und nur von der Orientierung der Dipole im elektrischen Feld abhängig. Die Leitfähigkeit ε'' ist ein Maß für die Energiedissipation und von der Änderung der Orientierung der Dipole im elektrischen Feld abhängig. Formell gilt für den in Gleichung 3.14 auf Seite 17 eingeführten Verlustfaktor

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan (90^\circ - \varphi) \quad . \quad (3.25)$$

Da in einem Polymer immer Fremdionen durch Verunreinigung, z.B. als Rückstand aus ihrer Synthese, in geringen Konzentrationen vorhanden sind [55, 58, 93], ist die Leitfähigkeit ε'' nicht nur von der Beweglichkeit der Dipole, sondern auch von der Bewegung der Fremdionen abhängig. Daneben können andere Randeffekte wie eine Polarisierung der Kondensatorflächen, eine Polarisierung möglicher Phasengrenzen im Polymer oder das Auftreten von induzierten Dipolen auftreten [55, 93] und die Analyse der Experimente erschweren. Der Verlustfaktor, definiert in Gleichung 3.14, ist somit nicht identisch mit dem in Gleichung 3.25 definierten. Werden nur die Fremdionen und die im Polymer vorhandenen Dipole berücksichtigt, ist die dipolbedingte Abhängigkeit der komplexen Permittivität von den Relaxationszeiten der Dipole und somit von der Frequenz abhängig, die Ionenleitung dagegen nicht [55, 58, 94]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'_d(\omega) - j \left(\varepsilon''_d(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \quad . \quad (3.26)$$

ε'_d ist die dipolbedingte Permittivität, ε''_d die dipolbedingte Leitfähigkeit und σ die frequenzunabhängige, von Ionen verursachte Leitfähigkeit. Maxima im normalisierten Relaxationsspektrum H

$$H(\omega) = \frac{\varepsilon''_d(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad (3.27)$$

oder Wendepunkte im normalisierten Relaxationsspektrum J

$$J(\omega) = \frac{\varepsilon'_d(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \quad (3.28)$$

mit $\varepsilon_\infty = |\varepsilon^*(\omega \rightarrow \infty)|$ und $\varepsilon_0 = |\varepsilon^*(\omega \rightarrow 0)|$ werden beim Härten von Harzen als Glasübergang oder Vitrifikation interpretiert [55, 58, 92, 93, 95]. Experimentell besteht gerade zu Beginn der Vernetzung die Aufgabe σ von $\varepsilon'_d(\omega)$ und $\varepsilon''_d(\omega)$ zu trennen [55, 93]. Während der Vernetzung von Duromeren nehmen die Relaxationsfrequenzen ab und die Relaxationszeiten zu.

3.2.5 Dilatometrie

Die Vernetzung von Duromeren ist mit einer Verringerung des spezifischen Volumens des Polymers verbunden. Dieser Schrumpf, auch Schwindung genannt, ist in Bild 3.7 skizziert.

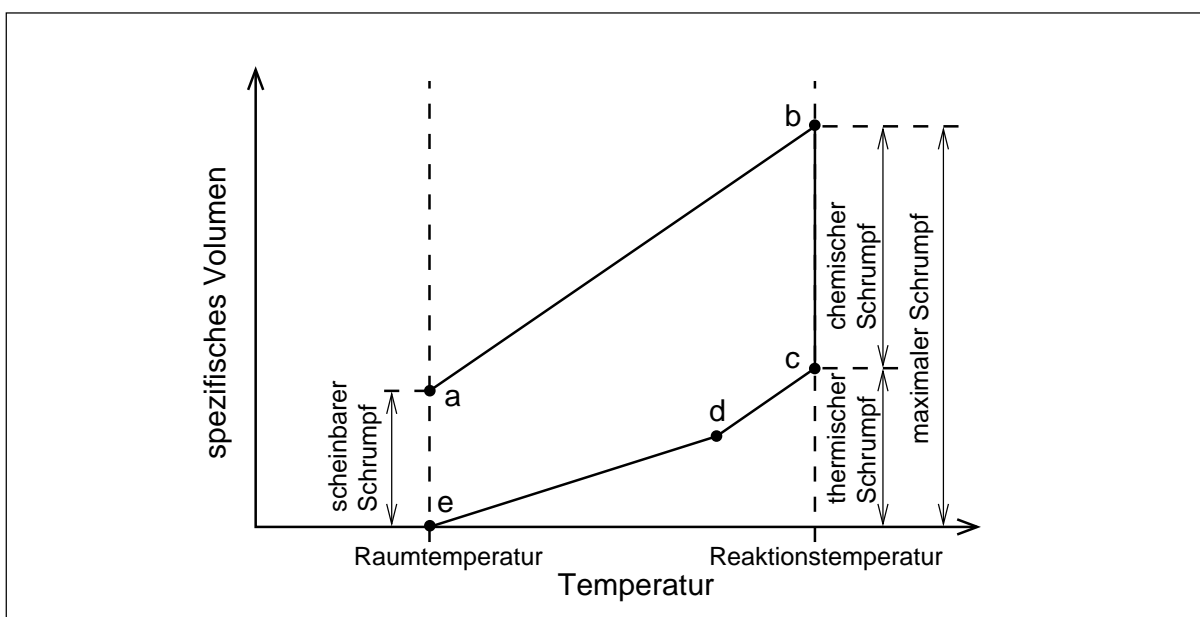


Bild 3.7: Schrumpf während eines Härtingszyklusses, nach [96]

a: Start bei RT b: isotherme Reaktionstemperatur, kein Umsatz c: Reaktion abgeschlossen d: T_g des Duromers e: Ende bei RT

Während der Aufheizung von a nach b dehnt sich das flüssige Harz aus. Von b nach c findet die chemische Schrumpfung im Zuge der Vernetzung des Harzes statt. Von c nach e schrumpft das Duromer wegen der Abkühlung von Reaktions- auf Raumtemperatur. Bei d erreicht das Duromer die Glasübergangstemperatur und der temperaturabhängige Volumenausdehnungskoeffizient ändert sich. Für die Messung der Volumenänderung während der Vernetzung ist bis dato kein kommerzielles Messsystem erhältlich. In der Literatur werden verschiedene Eigenbauten beschrieben. Dabei kommen zwei verschiedene Prinzipien zum Einsatz.

Das erste Prinzip ist die Messung des sich mit dem ändernden Volumen einer Probe ändernden Auftriebs (Archimedes-Prinzip). Dadurch kann direkt die Dichte des Duro-

mers vor und während der Vernetzung bestimmt werden. Ein offenes Gefäß wird an einer Waage hängend in ein temperiertes Bad mit Silikonöl gegeben. In das offene Gefäß wird das flüssige Harz gefüllt. Das Harz ist vollständig vom Silikonöl umgeben und berührt es direkt. Dieser Aufbau wird in [62] ausführlich beschrieben und in [62, 96] erfolgreich bei der Vernetzung von Epoxidharzen verwendet.

Das zweite Prinzip ist die direkte Messung des Volumens einer Probe. Das Harz wird in ein mit einer Flüssigkeit gefülltes Gefäß gegeben. Die Flüssigkeit kann temperiert werden und der Füllstand der Flüssigkeit in dem Gefäß wird z.B. mit einer Bürette gemessen. In [24, 59] werden Apparate beschrieben, die als Flüssigkeit flüssiges Quecksilber und zur Bestimmung des Füllstandes eine Bürette verwenden. Die Probe kommt hier direkt mit dem Quecksilber in Kontakt. In [8, 63] wird Silikonöl als Flüssigkeit verwendet und die Probe in Folien eingeschweißt. Sie ist also von dem Silikonöl durch die Folie getrennt. Während in [63] die Volumenänderung über die Bewegung eines auf dem Silikonöl schwimmenden Stempels gemessen wird, wird in [8] eine Bürette verwendet. [59, 63] beschreiben die Volumenänderung während der Vernetzungsreaktion von UP-Harzen und [8] berichtet über die Vernetzung von Epoxidharzen, ohne den Schrumpf direkt mit dem Umsatz zu korrelieren. Die rein thermische Volumenänderung ist für viele Feststoffe und Flüssigkeiten über weite Temperaturbereiche konstant (z.B. [91])

$$\frac{dV}{dT} = \text{konst.} \quad (3.29)$$

Bei Polymeren ist die thermische Volumenänderung oberhalb der Glasübergangstemperatur größer als unterhalb (z.B. [23, 24])

$$\left. \frac{dV}{dT} \right|_{T > T_g} > \left. \frac{dV}{dT} \right|_{T < T_g} \quad (3.30)$$

3.3 Modellierung der Vernetzung

Wie in der Einleitung allgemein dargestellt, ist die Chemorheologie von Harzen und ihre Modellierung für die Synthese von z.B. RTM-Prozessen von großer Bedeutung. Die Modellierung der Rheologie von linearen Polymeren (Thermoplasten) ist sehr weit fortgeschritten. Diese Modellgleichungen werden mit empirischen Anpassungen häufig auch für vernetzende Harze angewandt. Daher werden sie im Folgenden kurz dargestellt.

Abhängigkeit der Viskosität vom mittleren Molekulargewicht linearer Polymere

Auf der Grundlage des Reptationsmodells [97], des weiterentwickelten Doppel-Reptationsmodells [98] und den darauf aufbauenden Arbeiten sind die bekannten, empirisch ermittelten Zusammenhänge (z.B. [24, 45])

$$\eta_0 \sim \bar{M}_W^a \quad \text{mit} \quad a = \begin{cases} 1 & \text{für } \bar{M}_W < \bar{M}_c \\ 3.4 & \text{für } \bar{M}_W > \bar{M}_c \end{cases} \quad (3.31)$$

theoretisch abgeleitet. η_0 ist dabei die Null- oder intrinsische Viskosität

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad , \quad (3.32)$$

\bar{M}_W ist das mittlere Molekulargewicht, \bar{M}_c ein stoffspezifisches, kritisches mittleres Molekulargewicht. Die theoretische Herleitung des empirischen Exponenten 3.4 wird noch diskutiert [99, 100].

Abhängigkeit der Viskosität von der Molekulargewichtsverteilung linearer Polymere

Mit den Reptationsmodellen lassen sich beispielsweise aus einer bekannten polydispersen Molekulargewichtsverteilung frequenzabhängige Viskositäten vorhersagen [100] und umgekehrt aus gemessenen komplexen Viskositäten die Molekulargewichtsverteilung des linearen Polymers [90, 101]. In [102] ist die isotherme Chemorheologie von linearen Polyurethanen bis zu einem Umsatz von ca. 80 % erfolgreich modelliert: Auf der Basis einer stochastischen Simulation der Polyaddition [103, 104] wird die Molekulargewichtsverteilung zu verschiedenen Zeiten vorhergesagt und daraus die frequenzabhängige Viskosität mit dem Doppel-Reptationsmodell erfolgreich berechnet.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität linearer Polymere

Die Temperaturabhängigkeit der Null-Viskosität wird im Allgemeinen für amorphe, lineare Polymere im Temperaturbereich $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$ mit der WLF-Gleichung (Williams Landel Ferry) [105]

$$\ln \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (3.33)$$

wiedergegeben.

Wenn als Bezugstemperatur T_0 die Glasübergangstemperatur T_g gewählt wird, gilt universell $C_1 = -17,44$ und $C_2 = 51,6^\circ\text{C}$. Verlässt die Temperatur den Bereich $T_g \dots T_g + 100^\circ\text{C}$ wird analog zu niedermolekularen Fluiden [84] bei den Polymeren ein Arrhenius-Ansatz verwendet

$$\ln \frac{\eta_0(T)}{\eta_\infty} = \frac{E_\eta}{RT} \quad . \quad (3.34)$$

Hierbei sind η_∞ und E_η stoffspezifische Modellkonstanten und R ist die allgemeine Gaskonstante.

3.3.1 Umsatz

Im Abschnitt 3.1 auf Seite 7 wurde dargestellt, dass der Umsatz eines Harzes als Funktion von Zeit und Temperatur ein komplexer Vorgang ist, dessen Kinetik von der chemischen Reaktion und der Diffusion bestimmt wird. Es existiert eine große Anzahl von Modellen, die den Verlauf des Umsatzes in unterschiedlich weiten Modellgrenzen vorhersagen. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen: mechanistische Modelle und empirische Modelle.

Mit den mechanistischen Modellen wird versucht, die einzelnen Schritte des jeweiligen Reaktionsmechanismus der Vernetzungsreaktion in kinetische Gleichungen zu fassen. Die Reaktionsmechanismen der Vernetzungsreaktionen technischer Harze sind bekannt (z.B. [106]). In [53, 107] werden bei der Modellierung der Aminhärtung von Epoxiden sowohl die unterschiedlichen Reaktivitäten von primären und sekundären Aminen als auch autokatalytische Effekte und katalytische Effekte durch Verunreinigungen berücksichtigt. Die Autoren berichten von besseren Übereinstimmungen zwischen Modell und Experiment mit diesen mechanistischen Ansätzen als mit den empirischen, die weiter unten genannt werden. In [108–112] wird die Copolymerisation von VE- oder UP-Harzen mit dem reaktiven Lösungsmittel Styrol modelliert. In [109, 110] wird das Ziel, den Umsatz von Styrol und VE- bzw. UP-Harz getrennt vorherzusagen, erreicht und in [108] wird der Einfluss des Inhibitors, der in kommerziellen VE- oder UP-Systemen zu Verlängerung der Lagerstabilität eingesetzt wird, erfolgreich modelliert. Die Diffusion wird in keiner der genannten Arbeiten gesondert modelliert, weswegen die Modelle bei Umsätzen nahe 1 zunehmend ungenau werden. Allgemein führen die mechanistischen Modelle auf nicht-lineare, zeitinvariante Differentialgleichungssysteme der Form

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_1}{dt} &= k_1(T) f_1(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \\ &\vdots \\ \frac{d\alpha_n}{dt} &= k_n(T) f_n(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \quad . \end{aligned} \quad (3.35)$$

Jede der n Gleichungen stellt dabei einen Reaktionsschritt dar, an dem die $1 \dots n$ funktionellen Gruppen teilnehmen. Die Funktionen $k_1 \dots k_n$ sind die Geschwindigkeitskon-

stanten der Reaktionen, die eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius zeigen

$$k_i(T) = k_{0,i} e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}} \quad \text{mit } i = 1 \dots n \quad , \quad (3.36)$$

mit den Stoßfrequenzen $k_{0,i}$ und den Aktivierungsenergien $E_{a,i}$. Die Funktionen $f_1 \dots f_n$ sind nur von den Umsätzen der einzelnen funktionellen Gruppen α_i abhängig. Die einzelnen Reaktionsgleichungen sind von 1. oder 2. Ordnung (z.B. [22, 26, 75, 109]). Wie in [109] für den Fall der Vernetzung eines UP-Harzes dargestellt ist, kann die Anzahl der Gleichungen und der zu bestimmenden Modellparameter so groß werden, dass mit vereinfachenden Annahmen ihre Anzahl reduziert werden muss. Der Gesamtumsatz wird aus Gleichung 3.35 auf der vorherigen Seite mit

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i = \sum_i w_i \alpha_i \quad (3.37)$$

berechnet. Je nach Normierung sind der Gesamtumsatz α und die Umsätze der funktionellen Gruppen i über ihren Molanteil x_i oder ihren Massenanteil w_i verknüpft. Die empirischen Modelle gehen zumeist auf den Ansatz von Kamal und Sourour [113] für radikalisch vernetzende UP-Harze zurück und vereinfachen das Gleichungssystem 3.35 auf der vorherigen Seite zu:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1 - \alpha)^n \quad . \quad (3.38)$$

m und n sind konstante Modellparameter und k ist eine Geschwindigkeitskonstante mit einer Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius analog zu Gleichung 3.36. Auch diese Differenzialgleichung ist nicht-linear und zeitinvariant. Dieses einfache Modell wird z.B. in [114] zur Umsatzbestimmung eines VE-Harzes und in [115] zur Umsatzbestimmung eines UP-Harzes eingesetzt. Das Anfangswertproblem wird in [114] mit der Annahme $\alpha(t = 0) = 0,001$ gelöst. In [115] wird dazu keine Angabe gemacht. Die dem Modell 3.38 ähnlichen Ansätze

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad , \quad (3.39)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{vit} - \alpha)^n \quad \text{oder} \quad (3.40)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(k_1 + k_2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_{vit}} \right)^m \right) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{vit}} \right)^n \quad (3.41)$$

finden breite Anwendung, um die Reaktionskinetik sowohl von EP-Harzen als auch von VE- oder UP-Harzen zu modellieren (z.B. [22, 39, 44, 115–117]). α_{vit} begrenzt den Umsatz in den Gleichungen 3.40 und 3.41 und berücksichtigt so die Vitrifikation. α_{vit} ist keine Konstante, sondern wird, wie in [44, 116], durch eine lineare Abhängigkeit

von der isothermen Reaktionstemperatur modelliert. Wegen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 stellt die Bestimmung eines Anfangswertes zur Lösung der Differentialgleichungen 3.39 - 3.41 auf der vorherigen Seite kein Problem dar.

Neben dieser Art der empirischen Modelle kommen auch andere zum Einsatz. So wird in [118] ein Ansatz verwendet, der einen Übergang von den mechanistischen zu den empirischen Modellen darstellt. Dagegen kommt in [42] ein Modell zum Einsatz, das eine rein mathematische Beschreibung des Zusammenhangs von Umsatz und Umsatzgeschwindigkeit mit 20 Modellparametern darstellt.

Die zunehmende Kontrolle der Diffusion über die Kinetik der Vernetzung bei hohen Umsätzen wird im Allgemeinen durch das Rabinowitch Modell berücksichtigt [49, 66, 119, 120]:

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k_{diff}} + \frac{1}{k_{reak}} \quad (3.42)$$

k_{reak} ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, wie sie durch Gleichung 3.36 auf der vorherigen Seite definiert ist, k_{diff} die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion und k_{eff} die effektive Geschwindigkeitskonstante, die in die Modellgleichungen der Umsatzkinetik eingesetzt wird. Zur Modellierung von k_{diff} gibt es verschiedene Ansätze. Der in Analogie zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität aus der WLF-Gleichung (Gl. 3.33 auf Seite 22) abgeleitete Ansatz

$$\ln \frac{k_{diff}(T)}{k_{diff,0}} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (3.43)$$

mit den konstanten Modellparametern C_1 , C_2 und $k_{diff,0}$ kann experimentelle Werte weder in Verbindung mit einer empirischen Kinetik nach Gleichung 3.40 [120] noch in Verbindung mit einem mechanistischen Ansatz [111] wiedergeben. Nach [120] ist auch ein Ansatz entsprechend der Theorie des freien Volumens nach [121] erfolglos. In [66] wird hingegen mit einem empirischen Modell, ähnlich den oben genannten, die Diffusion nach der Theorie des freien Volumens kombiniert mit einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit erfolgreich durch

$$\ln \frac{k_{diff}(T)}{k_{diff,0}} = \frac{-b}{c(T - T_g(\alpha))} + \frac{-E_{diff}}{RT} \quad (3.44)$$

simuliert. b , c , E_{diff} und $k_{diff,0}$ sind Modellparameter.

In [49, 119] wird mit dem Ansatz

$$\ln \frac{k_{diff}(T)}{k_{diff,0}} = -c(\alpha - \alpha_c) \quad (3.45)$$

erfolgreich die Diffusion in Verbindung mit dem empirischen Modell 3.40 auf der vorherigen Seite angewandt. c ist eine Modellkonstante und α_c ist der kritische Umsatz, ab

dem die Diffusion die Gesamtkinetik der Vernetzung dominiert.

Der Zusammenhang des Umsatzes, gemessen in Versuchen mit isothermen Temperaturprofilen und solchen mit Temperaturrampen, im Folgenden isotherme und dynamische Versuche genannt, wird in [42, 122, 123] diskutiert. In [42] wird durch Ersetzen des experimentell vorhandenen Temperaturgradienten durch einen rechnerisch angepassten eine einheitliche Modellierung von isothermen und dynamischen Versuchen zur Härtung von EP-Harzen erreicht. Der funktionelle Zusammenhang zwischen physikalischem und rechnerischem Temperaturgradient wird nicht genannt. Daher ist die Modellierung nicht nachvollziehbar. Die Ergebnisse der dynamischen Versuche werden erfolgreich vorhergesagt, die Modellvalidierung für die isothermen Versuche ist mangelhaft. In [122] wird die einheitliche Modellierung eines EP-Harzes und eines UP-Harzes vorgestellt. Es wird im Wesentlichen postuliert, dass der Umsatz ein wegunabhängiges Kurvenintegral in der Zeit-Temperatur-Ebene darstellt und die Umsatzänderung als totales Differential

$$d\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial t}dT + \frac{\partial\alpha}{\partial T}dt \quad (3.46)$$

dargestellt werden kann. Die Validierung des Ansatzes für das UP-Harz bleibt aus, ist aber im Falle des EP-Harzes erfolgreich. Den gleichen Ansatz verfolgen die Autoren in [123] für ein EP-Harz erfolgreich.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in [42, 122, 123] nur EP-Harze mit einer Hauptvernetzungsreaktion betrachtet werden. Eine Betrachtung von Hybridharzen, IPN oder von UP- bzw. VE-Harzen bleibt aus.

Vernetzungsreaktionen von Hybridharzen oder IPN werden in [57, 115, 124] modelliert. In [115, 124] werden jeweils zwei Hauptvernetzungsreaktionen durch je eine empirische Gleichung der Art 3.38 bis 3.40 auf Seite 24 modelliert. In [115] wird die isotherme Vernetzung eines UP-/EP-IPN modelliert und in [124] die dynamische Vernetzung eines UP-/PU-IPN. Dagegen wird in [57] nur eine Modellierung der Chemorheologie bis zum Gelpunkt angestrebt. Daher wird zunächst experimentell nachgewiesen, dass in dem betrachteten UP-/PU-Hybridharz bis zum Gelpunkt die PU-Vernetzung dominiert und nur diese modelliert.

3.3.2 Molekulargewicht

Die Simulation des Molekulargewichts und seiner Verteilung wird für vernetzende Polymere selten durchgeführt. Auf Seite 22 wurde am Beispiel der Polyaddition von linearem PU beschrieben, dass für lineare Polymere das Molekulargewicht mit Hilfe der rheologischen Modelle vorhergesagt werden kann. Mit Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, wie viele Monomere in beiden Richtungen von zwei miteinander reagierenden funktionellen Gruppen vorhanden sind, kann das mittlere Molekulargewicht des Poly-

mers bis zum Gelpunkt [125, 126] und nach dem Gelpunkt die mittlere Vernetzungsdichte und der Gewichtsanteil der Sol-Phase [127] berechnet werden.

Nur in [22] wird ein Modell aus [126] für eine EP-Harzvernetzung erfolgreich eingesetzt, um die Viskosität entsprechend Gleichung 3.31 auf Seite 22 mit $a = 1$ für kleine Umsätze vorherzusagen.

3.3.3 Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur ist im Zusammenhang mit der Vitrifikation und dem dadurch entstehenden Einfluss auf die Kinetik der Vernetzung (vgl. Abschnitt 3.1 auf Seite 7) eine interessante Größe. Die Glasübergangstemperatur ist keine Materialkonstante, sondern auch von der thermischen Vorgeschichte der jeweiligen Probe (z.B. [24, 128]) und von der eingesetzten Messmethode abhängig. Dennoch wird sie in Abhängigkeit vom Umsatz häufig modelliert, da sie als Eingangsgröße für z.B. die WLF-Gleichung und damit zur Berechnung der Viskosität während der Vernetzung notwendig ist. Zur Modellierung wird die DiBenedetto Gleichung [129] verwendet:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{(\epsilon_x/\epsilon_0 - F_x/F_0) x}{1 - (1 - F_x/F_0) x} \quad (3.47)$$

x ist der Molenbruch der im Duomer vernetzten Monomere, F ist die Beweglichkeit des Polymers und ϵ ist die Gitterenthalpie. Der Index 0 kennzeichnet die Größen zu Beginn der Vernetzung, also bei $x = 0$; die Größen mit dem Index x gelten bei einem beliebigen $x \leq 1$. Die in [130] vorgenommenen Abschätzungen $\epsilon_x/\epsilon_0 \approx 1,2$ und $F_x/F_0 \approx 0$ werden im Allgemeinen nicht bestätigt. In [22] werden für mehrere Epoxide die Glasübergangstemperaturen berechnet und dabei die Quotienten ϵ_x/ϵ_0 und F_x/F_0 als anzupassende, konstante und stoffspezifische Modellparameter betrachtet. Denn für $x = 1$, also bei vollständigem Umsatz, gilt

$$\frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} = \frac{\epsilon_x/\epsilon_0}{F_x/F_0} \quad (3.48)$$

wobei der Index ∞ die Größen bei vollständigem Umsatz symbolisiert. Mit $\lambda = F_x/F_0$ kann somit die DiBenedetto Gleichung zu

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda) x} \quad (3.49)$$

umgestellt werden. In [128] wird aus einer Entropiebetrachtung und der Annahme, dass das vernetzende Harz eine ideale Lösung aus Monomeren und einem polymeren Netzwerk ist, eine Gleichung hergeleitet, die identisch mit 3.49 ist. Es gilt jedoch

$$\lambda = \frac{\Delta C_{p\infty}}{\Delta C_{p0}} = \frac{T_{g0}}{T_{g\infty}} \quad (3.50)$$

mit der Differenz der isobaren Wärmekapazität ΔC_{p0} über und unter der Glasübergangstemperatur der Monomere und der Differenz der isobaren Wärmekapazität $\Delta C_{p\infty}$ des vollständig vernetzten Systems.

In [20] werden mit einem ungesättigten Polyesterharz sowohl die gemessenen Differenzen der Wärmekapazitäten (Gleichung 3.50) in Verbindung mit der DiBenedetto Gleichung zur Vorhersage der Glasübergangstemperaturen erfolgreich eingesetzt, wie auch λ erfolgreich als anzupassender empirischer Parameter betrachtet.

3.3.4 Viskosität

Zur Simulation der Chemorheologie wird eine große Anzahl an Modellen eingesetzt [19]. Diejenigen, die eine breite Anwendung finden, werden im Folgenden kurz dargestellt. Allen Modellen ist gleich, dass sie als Parameter Temperatur und Umsatz bzw. mittleres Molekulargewicht haben. In [22] wird in Anlehnung an die Modelle für lineare Polymere eine Kombination aus den Gleichungen 3.31, 3.33 und 3.34 für aminhärtende EP-Systeme verwendet:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \ln \bar{M}_W + \frac{E_{\eta}}{RT} + \frac{-C_1 (T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

$$\text{mit } T_0 = \begin{cases} T_g + 50^{\circ}\text{C} & \text{für } T < T_g + 50^{\circ}\text{C} \\ T & \text{für } T \geq T_g + 50^{\circ}\text{C} \end{cases} \quad (3.51)$$

C_1 , C_2 , η_{∞} und E_{η} sind materialspezifische Konstanten. Zur Berechnung des mittleren Molekulargewichts \bar{M}_W wird Gleichung 8.5 auf Seite 94 und zur Berechnung der Glasübergangstemperatur T_g Gleichung 3.47 verwendet. Der Umsatz wird durch eine Kombination einer Kinetik 1. und 2. Ordnung berechnet.

In einem anderen Ansatz [34, 131] wird die WLF-Gleichung empirisch angepasst und so die Chemorheologie modelliert:

$$\ln \frac{\eta(\alpha, T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(\alpha) (T - T_g(\alpha))}{C_2(\alpha) + T - T_g(\alpha)} \quad (3.52)$$

Die Terme $\eta(T_g)$, $C_1(\alpha)$ und $C_2(\alpha)$ stellen empirisch ermittelte Funktionen dar und $T_g(\alpha)$ wird mit der DiBenedetto Gleichung 3.47 oder einer empirischen Funktion berechnet.

Einen weniger komplizierten Zusammenhang zwischen Viskosität, Temperatur und Umsatz enthält die Gleichung von Castro und Macosko [39, 53, 57, 132]:

$$\eta = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^{a\alpha+b} \quad \text{mit} \quad \ln \frac{\eta_0(T)}{\eta_{\infty}} = \frac{E_{\eta}}{RT} \quad (3.53)$$

α_{gel} ist der Umsatz am Gelpunkt und η_{∞} , E_{η} , a und b sind Modellkonstanten.

Die verschiedenen Viskositätsmodelle werden aber auch kombiniert [116]:

$$\eta = \eta_0(T) \left(\frac{\alpha}{\alpha_{gel} - \alpha} \right)^a \quad \text{mit} \quad \ln \frac{\eta_0(T)}{\eta_\infty} = \frac{-C_1(T - T_g(\alpha))}{C_2 + T - T_g(\alpha)} . \quad (3.54)$$

a , C_1 und C_2 sind stoffspezifische Modellparameter.

3.3.5 Leitfähigkeit

Die mit der dynamischen Dielektrometrie bestimmte Leitfähigkeit wird meist mit der Viskosität des Harzes korreliert. Unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung und der Bewegungsgleichungen von Ionen in Flüssigkeiten (z.B. [26]) kann zwischen der Leitfähigkeit σ und der Viskosität die Beziehung

$$\sigma \sim \frac{1}{\eta} \quad (3.55)$$

aufgestellt werden [53, 55–57]. Diese Beziehung stimmt häufig nur bis zum Gelpunkt mit den Experimenten überein [55, 56]. Die Walden's Gleichung

$$\sigma \sim \left(\frac{1}{\eta} \right)^m , \quad (3.56)$$

mit dem konstanten Exponenten m , ist eine empirisch angepasste Form von Relation 3.55 und wird bei der Amin-Härtung von Epoxiden über den gesamten Umsatzbereich von 0...1 [53] und bei der Härtung eines PU/UP-Hybridharzes über den Gelpunkt hinaus bis ca. 60 % Umsatz [57] erfolgreich eingesetzt.

3.3.6 Schrumpfung

Der Schrumpfung von vernetzenden Duromeren setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: der Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Verringerung des molaren Volumens. Es existieren verschiedene Ansätze zur Modellierung des Schrumpfs, die rein empirischer Natur sind. Sowohl die thermische Ausdehnung als auch der chemische Schrumpfung können für EP- und UP-Harze als lineare Funktionen in Abhängigkeit vom Umsatz modelliert werden [64, 66, 120]:

$$\frac{dv}{dt} = (\beta_l^{therm} (1 - \alpha) + \beta_r^{therm} \alpha) \frac{dT}{dt} + \beta^{chem} \frac{d\alpha}{dt} . \quad (3.57)$$

β_l^{therm} und β_r^{therm} sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des flüssigen Harzes bei Umsatz 0 und des festen Duromers bei Umsatz 1. β^{chem} ist der Proportionalitätsfaktor des spezifischen Volumens v zum Umsatz.

Für EP-Harze werden auch Potenzansätze zur Berechnung des chemischen Schrumpfes verwendet. Mit der Gleichung

$$\frac{v(\alpha)}{v^T} = \frac{1}{1 + [c_1 \alpha (1 - c_2)]^{\frac{1}{c_2 - 1}}} \quad (3.58)$$

wird der Schrumpf eines VE-Harzes modelliert [133]. Der Parameter v^T wird leider nicht näher spezifiziert. Er ist wahrscheinlich der Anteil der thermischen Ausdehnung. c_1 und c_2 sind anzupassende Konstanten. Ein weiterer Potenzansatz für ein härtendes EP-Harz ist in [62] aufgeführt. Er ist unübersichtlich und die Herleitung ist nicht ausreichend dokumentiert, weswegen er hier nicht genannt wird.

4 Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Harze eingesetzt, die jeweils einen exemplarischen Charakter haben. Dies sind ein Vinylester-Harz, ein Vinylester-Urethan-Hybridharz, ein schlagzähmodifiziertes Vinylester-Urethan-Hybridharz, ein Epoxidharz und ein Harz mit einer interpenetrierenden Netzwerkstruktur. Mit dieser Auswahl werden die unterschiedlichsten Vernetzungsmechanismen in Bezug auf die chemischen Reaktionen und die Stofftransportvorgänge berücksichtigt.

Die Vernetzung der Harze wird mit verschiedenen Methoden bestimmt. Diese ermöglichen eine qualitative, halb-quantitative oder quantitative Erfassung der Vernetzung.

4.1 Verwendete Materialien

Das Vinylesterharz (VE-Harz) besteht zu 70 Gew-% aus einem Vinylester vom Bisphenol-A Typ und zu 30 Gew-% aus Styrol. Hersteller dieses Harzes mit dem Markennamen Daron[®] XP 45-A-2 (VE) ist die Firma DSM Structural Resins aus den Niederlanden. Da Angaben zur Struktur von der Firma nicht erhältlich sind, wurde sowohl die in Bild 4.1 auf der nächsten Seite gezeigte Struktur als auch die Zusammensetzung mit einer ¹H-NMR Analyse, wie in [29, 30] beschrieben, bestimmt. Zum Härten wird das Dibenzoylperoxid (BPO) Lucidol CH 50 L der Firma Akzo Nobel Chemicals aus Deutschland verwendet. Das BPO besteht aus einer 1:1 Mischung aus Dibenzoylperoxid und Dicyclohexylphthalat.

Das Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz) besteht aus einer Kombination des VE-Harzes mit einem novolakartigen Phenylisocyanat (NPI) mit dem Markennamen Daron XP 40-B-1 von DSM Structural Resins und wird „Daron XP 45-A-2 based hybrid polymers“ genannt. Da das NPI von der BASF AG produziert wird und von DSM lediglich vertrieben wird, hat DSM die Strukturformel des Isocyanats offengelegt (Bild 4.1). Auch hier dient das BPO, wie bei dem VE-Harz, als Härter.

Das schlagzähmodifizierte VEUH-Harz (VEUH/ETBN-Harz) besteht aus dem oben genannten VEUH-Harz, dem der reaktive Flüssigkautschuk Hycar[®] ETBN 1300X40 (ETBN) der Firma Noveon Inc. aus Belgien zugegeben wird. Dieses epoxy-terminierte Butadien/Nitril Copolymer ist in 50 Gew-% Styrol gelöst.

Das aminhärtende Epoxidharz (EP-Harz) besteht aus dem Cyclohexandimethanoldiglycidylether Polypox R 11 (Cal-EP) der Firma UPPC aus Deutschland und dem Triethylenglycoldiamin Jeffamine[®] EDR-148 (Al-Am) der Huntsman Corporation aus Texas/USA. Die Strukturformeln der Stoffe in Bild 4.1 entsprechen den Herstellerangaben.

Das interpenetrierende Netzwerk wird aus einer 1:1 Mischung aus dem VE- und dem

EP-Harz (VE/EP-Harz) gebildet.

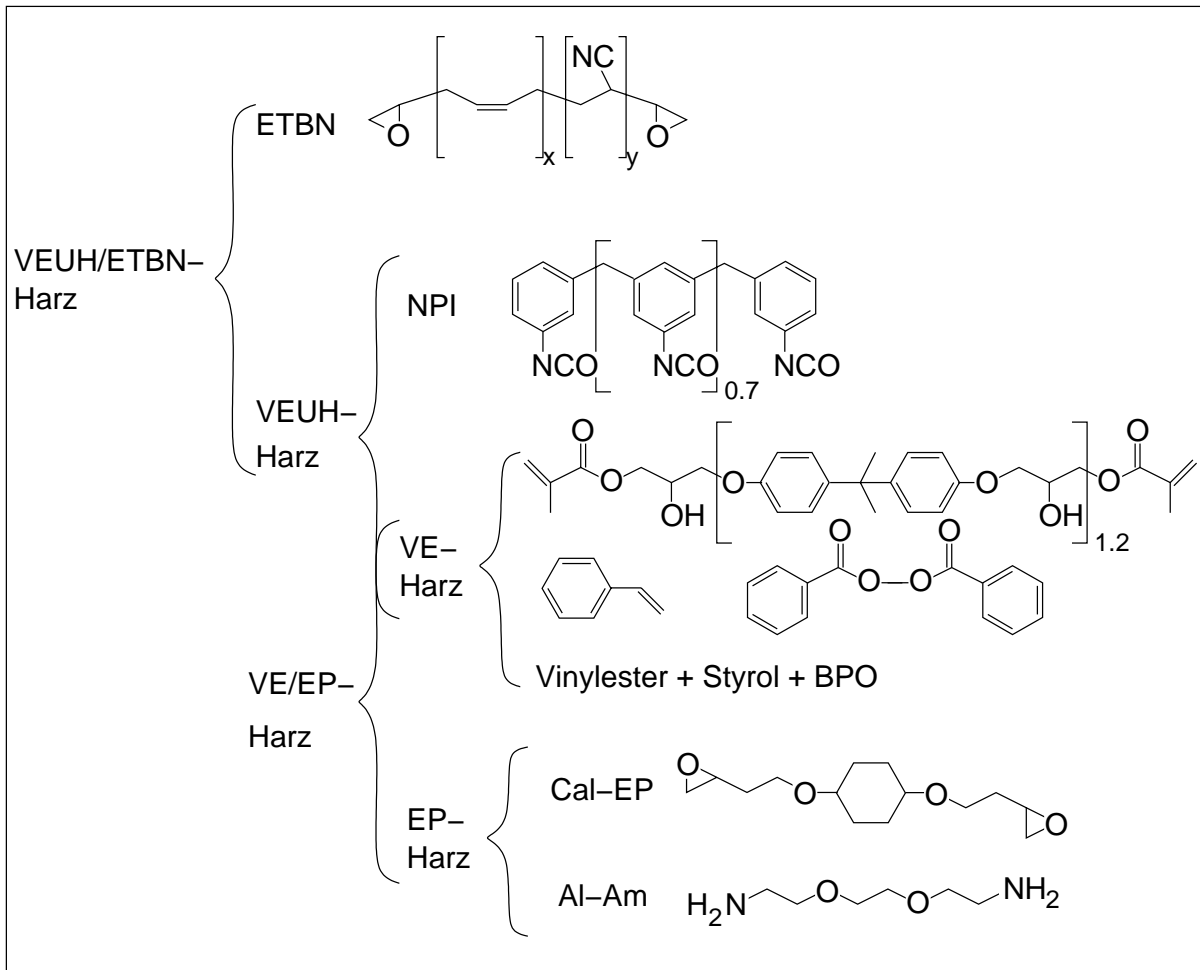


Bild 4.1: Strukturformeln der eingesetzten Materialien

Die Zusammensetzung des jeweiligen Stoffsystems kann der Tabelle 4.1 entnommen werden. Die Zusammensetzung des VEUH-Harzes entspricht der Herstellerempfehlung. Die Zusammensetzung des VE-Harzes ist, bezogen auf das Massenverhältnis VE:BPO, identisch zu dem des VEUH-Harzes. Das EP-Harz wird stöchiometrisch aus dem Amin und dem Epoxid gebildet. Das VEUH/ETBN-Harz und das VE/EP-Harz entstammt Arbeiten mit eigener Beteiligung, die das Ziel hatten, zähe Duroplaste für kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe zu entwickeln [13–15, 134]. Die Zusammensetzung stellt jeweils diejenige mit einem Optimum an mechanischen Eigenschaften dar. Das EP-Harz wird in seiner reinen Form nicht kommerziell eingesetzt, sondern dient nur als reaktives Verdünnungsmittel von hochviskosen Epoxidharzen.

Der Ansatz der Harze erfolgt, indem die jeweiligen Komponenten in der durch die Ziffern in der Tabelle 4.2 symbolisierte Reihenfolge in einen Becher eingewogen werden. Vor jeder Zugabe wird die Mischung mit einem Holzspatel homogenisiert. Die Waage ist eine Mettler Toledo AT261 Feinwaage. Alle Komponenten werden mit einer Genau-

igkeit von mindestens 0.5 Gew-% bezogen auf die jeweiligen Massen eingewogen. Die Probenmasse pro Ansatz beträgt 20 bis 100 g. Nach dem Einwiegen der Komponenten werden die Proben im Wasserstrahlvakuum entgast, in 3 ml Pasteurpipetten überführt, welche mit Parafilm verschlossen und bei ca. -10 °C gelagert werden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung der Harze, Angaben in Gewichtsteilen

	VE ^a	BPO	NPI	ETBN ^b	Cal-EP	Al-Am
VE-Harz	100	1.5	0	0	0	0
VEUH-Harz	100	1.5	38	0	0	0
VEUH/ETBN-Harz	100	1.5	38	13.95	0	0
EP-Harz	0	0	0	0	100	28.92
VE/EP-Harz	100	1.5	0	0	100	28.92

^a inkl. 30 Gew-% Styrol

^b inkl. 50 Gew-% Styrol

Tabelle 4.2: Reihenfolge der Einwaagen

	VE	BPO	NPI	ETBN	Cal-EP	Al-Am
VE-Harz	1	2	-	-	-	-
VEUH-Harz	1	3	2	-	-	-
VEUH/ETBN-Harz	1	4	2	3	-	-
EP-Harz	-	-	-	-	1	2
VE/EP-Harz	1	4	-	-	2	3

4.2 Methoden zur in situ Messung der Vernetzung

Weiter oben wurden die verschiedenen Methoden zur Messung der Vernetzung von Harzen bereits ausführlich diskutiert. An dieser Stelle werden nun die Versuchsbedingungen beschrieben, unter denen die Experimente durchgeführt werden.

4.2.1 Thermogravimetrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) wird die Änderung der Probenmasse in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit der TG die Bestimmung von flüchtigen Harzbestandteilen, hier ist vor allem das reaktive Lösungsmittel Styrol zu nennen, und die Bestimmung der thermischen Zersetzung der Harze

durchgeführt. Es wird die TG 30 der Firma Mettler Toledo mit der Software STARe Version 7 verwendet. Die Probenmasse ist jeweils ca. 20 mg und es wird ein offener 40 μl Aluminiumtiegel eingesetzt. Alle Harze werden thermogravimetrisch mit einem Temperaturgradienten von 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und unter einer Stickstoffatmosphäre untersucht. Der eingestellte Stickstoffstrom beträgt 30 ml/min.

4.2.2 Differenz-Kalorimetrie

Mit der DSC 821^e von Mettler Toledo (Software STARe Version 7) wird die Wärmetönung der Harze gemessen. Versuche werden sowohl unter isothermen als auch unter dynamischen Bedingungen durchgeführt. Alle Harze werden mit den Temperaturgradienten 2.5, 5, 7.5 und 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von -100 $^{\circ}\text{C}$ bis, abhängig vom jeweiligen Harz, 200-280 $^{\circ}\text{C}$ gemessen. Die isothermen Temperaturniveaus variieren ebenfalls in Abhängigkeit vom Harz zwischen 60 und 120 $^{\circ}\text{C}$. Nach den isothermen Versuchen wird mit einem dynamischen Versuch bei 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ die Restreaktionsenthalpie bestimmt. Die Probenmenge beträgt im Allgemeinen 15 mg und wird mit einer Genauigkeit von 10^{-3} mg gemessen. Wegen Wärmetransportphänomenen kann es z.B. bei einem isothermen Versuch mit dem VE-Harz bei 120 $^{\circ}\text{C}$ zu Temperaturüberhöhungen in der Probe von 15 $^{\circ}\text{C}$ kommen. Um diesem entgegenzuwirken, wird die Probenmasse jeweils so angepasst, dass es zu einer maximalen Differenz zwischen Soll- und Proben temperatur von 0.5 $^{\circ}\text{C}$ kommt. Es werden die Mettler Toledo 120 μl Mitteldrucktiegel aus Stahl mit einer Viton O-Ringdichtung verwendet. Es wird ein konstanter Stickstoffstrom von 30 ml/min eingestellt. Im Falle der isothermen Versuche wird die Basislinie, wie in Bild 3.5 auf Seite 13 dargestellt, als konstant betrachtet. Die Basislinien der dynamischen Versuche werden entsprechend der Methode von Bandara [70] berechnet (siehe Anhang A.1 auf Seite 107).

4.2.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotabsorptionsspektren (IR-Spektren) werden mit einem Nicolet 510 FT-IR Gerät mit Omnic-Software aufgenommen. Die Anzahl der Einzelspektren ist i.d.R. 100, die Auflösung ist 2 cm^{-1} und der Messbereich beträgt 400 bis 4000 cm^{-1} . Als Probenträger dienen zwei Kaliumbromid-Plättchen (KBr-Plättchen), zwischen die ca. 0.2 mg Harz mit einer Glaspipette gegeben werden. Die Probenmenge richtet sich nach der Absorption der interessierenden Banden und wird so variiert, dass die Absorption den Wert 2.5 nicht überschreitet. Das jeweilige Harz zwischen den Plättchen wird unter dynamischen oder isothermen Bedingungen in einem temperaturgeregelten Ofen von Raumtemperatur bis 280 $^{\circ}\text{C}$ unter Luftatmosphäre ausgehärtet. Als Ofen wird der des Rheometers, der im Abschnitt 4.2.4 Rheometrie beschrieben wird, verwendet, da mit

ihm exakte Temperaturgradienten eingestellt werden können. Die Spektren der Proben werden jeweils vor der Härtung und nach dem jeweiligen Temperaturprogramm bei Raumtemperatur gemessen.

Zur Identifikation der verschiedenen funktionellen Gruppen werden die in Tabelle 4.3 genannten Absorptionsbanden verwendet. Als interne Standards für die Harze mit Vinylester kann die Absorption der C-H Bindungen der Aryl-Gruppen des Bisphenols und des Styrols verwendet werden (z.B. [30, 74, 75]).

Tabelle 4.3: Absorptionsbanden verschiedener funktioneller Gruppen

Gruppe	Wellenzahl [1/cm]	Quelle
Aryl-Gruppe Styrol	700	[30]
Aryl-Gruppe Vinylester	830	[30]
Vinyl-Gruppe Styrol	778	[74]
	910	[30, 74, 110]
	992	[39, 135]
	1630	[37, 74]
Vinyl-Gruppe Vinylester (Methacrylat)	945	[30, 110]
	1645	[37, 74]
Isocyanat-Gruppe NPI	2300, 2270	[135, 136]
Epoxy-Gruppe	915, 917, 916	[38, 74, 137]
Hydroxyl-Gruppen	3200 bis 3500	[40]

4.2.4 Rheometrie

Als Rheometer dient das ARES von der Firma Rheometrics Scientific, die zwischenzeitlich in der Fa. Thermal Analysis aufgegangen ist, in der Konfiguration parallele Platten mit der Software RSI Orchestrator 6.51. Der Messbereich der Drehmomentsensoren ist 2 bis 2000 g*cm. Der Arbeitsbereich des Ofens beginnt bei Umgebungstemperatur und endet bei 600 °C mit möglichen Temperaturgradienten bis zu 100 °C/min. Alle Messungen werden im dynamische Modus unter Luftatmosphäre durchgeführt. Der eingesetzte Frequenzbereich ist 1 bis 100 rad/s. Der Plattenabstand beträgt ca. 1 mm und kann mit einer Genauigkeit von 1 μm ausgelesen bzw. eingestellt werden. Die Scherung (vergl. Gl. 3.6 auf Seite 15) wird während des Versuchs so variiert, dass immer ein ausreichendes Drehmomentsignal vorhanden ist (vergl. Gl. 3.9). Die Einwegplatten haben einen Durchmesser von 45 mm. Die thermische Ausdehnung der Platten inklusive der Halterungen von 2.6 $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ wurde mit dem Rheometer selbst bestimmt und bei allen Messungen mit Temperaturgradienten berücksichtigt.

4.2.5 Dielektrometrie

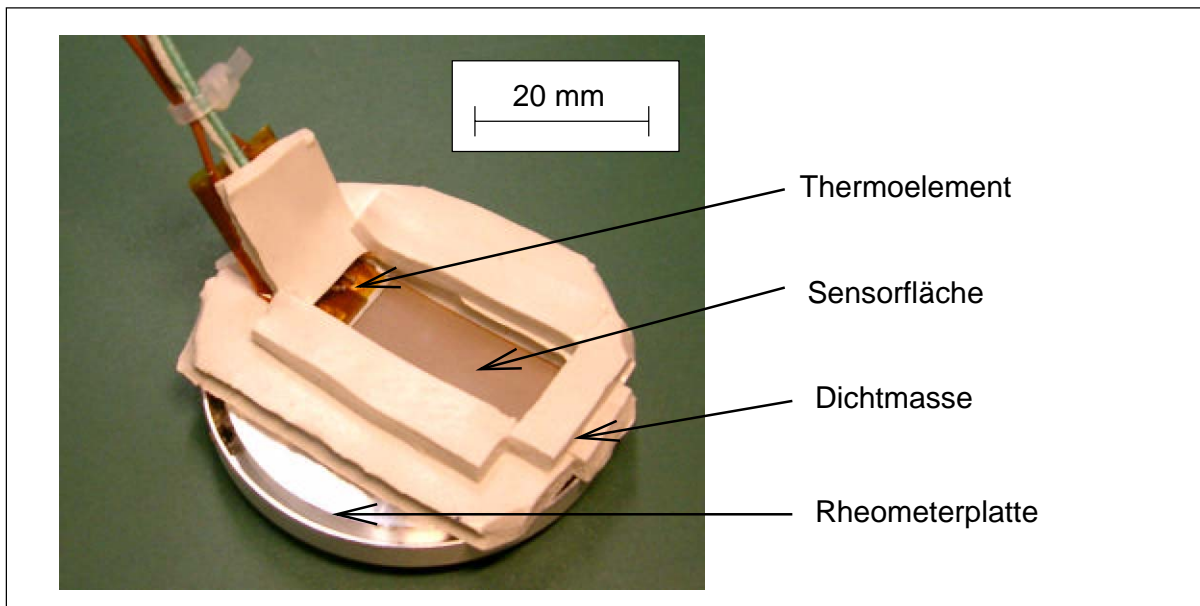


Bild 4.2: Präparation des Dielektrometriesensors

Leitfähigkeitsuntersuchungen werden mit dem Mikrodielektrometer Eumetric System II der Firma Micromet Inc., die zwischenzeitlich von der Fa. Netzsch aus Deutschland übernommen wurde, durchgeführt. Als Sensoren kommen die IDEX Einwegkondensatoren mit Kammelektroden zum Einsatz, die über die sogenannte MidCon-Box mit dem Dielektrometer verbunden sind. Der Sensor selbst wird mit temperaturbeständiger Dichtmasse auf einer Rheometerplatte fixiert (vergl. Bild 4.2). Die Temperatur im Harz wird mit einem Thermoelement auf 1 °C genau gemessen und alle 2 Sekunden elektronisch gespeichert. Dieser Aufbau wird in das oben beschriebene Rheometer eingesetzt und der Ofen des Rheometers während der Versuchs zur Temperierung verwendet. Nach dem Einbau des Sensors in das Rheometer wird Harz auf die Sensoroberfläche gegeben. Die gesamte Sensorfläche und auch das Thermoelement müssen mit Harz ausreichend benetzt sein. Die Messungen werden im Frequenzbereich von 0.5 Hz bis 10 kHz durchgeführt.

4.3 Methoden zur Charakterisierung der Netzwerke

4.3.1 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte der Harze vor und nach der Vernetzung mit dem Archimedes-Prinzip hat drei wesentliche Gründe: Zunächst sollen die experimentellen Ergebnisse des Dilatometers, das eine Eigenentwicklung darstellt, validiert werden. Weiter

soll der Einfluß der für die Dilatometermessung gewählten Probenpräparation, nämlich das Einschweißen des flüssigen Harzes in eine PE-Folie, auf das Ergebnis der Dichtemessung evaluiert werden. Letztlich kann mit dieser Methode der scheinbare Schrumpfung (vergl. Bild 3.7 auf Seite 20) bestimmt werden.

Zur Messung der Dichte von Proben werden die Feinwaage AT 261 und das Dichtemesskit 210250 der Fa. Mettler Toledo verwendet. Die Dichte von flüssigen Harzen wird mit in Polyethylenfolie eingeschweißten Proben identisch denjenigen für die dilatometrischen Messungen (vergl. Abschnitt 5.2 auf Seite 40) bestimmt. Der Einfluss der Polyethylenfolie (PE-Folie) wird bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt. Die Harze werden bei verschiedenen isothermen Temperaturen in der PE-Folie eingeschweißt für 2 h gehärtet. Nach der Härtung wird die Dichte der Probe jeweils mit und ohne PE-Folie bestimmt. Der Dichtewert einer Probe ist immer ein Mittelwert aus drei verschiedenen Messungen durchgeführt mit derselben Probe.

4.3.2 Wasseraufnahme

Mit der sehr einfachen Methode der Wasseraufnahmemessung können Duromere leicht miteinander verglichen werden. Aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle in die Probe hinein, der absoluten Wasseraufnahme und der Reversibilität der Wasseraufnahme, kann auf Netzwerkeigenschaften geschlossen werden.

Unter der stark vereinfachenden Annahme eines 1-dimensionalen Stofftransportproblems ist das Eindiffundieren des Wassers nach dem zweiten Fick'schen Gesetz proportional zur Wurzel der Zeit (z.B. [26]). Nachdem das Duromer mit Wasser gesättigt ist, kommt es zu keiner weiteren Massenänderung der Probe. Abweichungen von diesem idealen Verlauf sind vor allem durch geometrisch nicht ähnliche Proben und durch mögliche Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit dem duromeren Netzwerk bestimmt. So kann es z.B. zu einer hydrolytischen Degradation des Netzwerks kommen.

Die Harzproben werden in einer offenen Teflonform in einem Heizschrank für 1 h bei 80 °C, 1 h bei 140 °C und 1 h bei 200 °C gehärtet. Proben mit identischer Größe (3 mm*10 mm*10 mm) werden in 80 °C warmem, vollentsalztem Wasser auf einem Gitter gelagert. Zu verschiedenen Zeiten werden die Proben aus dem Wasser entnommen, die Feuchte auf der Oberfläche zügig mit saugstarkem Papier abgetupft und mittels einer Feinwaage gewogen. Die Masse und die Verweilzeit der Probe im Wasser werden notiert. Die Messung der Wasseraufnahme ist beendet, sobald die Probenmasse zeitlich konstant bleibt. Nun wird in einem Trockenschrank bei 80 °C die Probe getrocknet und dabei die zeitliche Massenänderung der Probe bestimmt. Auch hier ist der Versuch beendet, sobald die Probenmasse zeitlich konstant bleibt.

4.3.3 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse

Der komplexe Modul der Duromere wird mit dem Gerät Eplexor 25N von Gabor Qualimeter aus Deutschland bestimmt. Die Proben (4 mm*10 mm*50 mm) werden im 3-Punkt Biegemodus mit einer statischen Kraft von 10 N und einer mit 10 Hz oszillierenden dynamischen Kraft von 5 N bei einem Temperaturgradienten von 1 °C/min gemessen. Die EP-Harz Probe wird aufgrund ihres geringen Moduls bei Raumtemperatur nur mit 3 N statischer und 1 N dynamischer Kraft gemessen. Wie die Proben zur Messung der Wasseraufnahme werden die Proben für die DMTA-Analyse in einer offenen Teflonform in einem Heihschrank für 1 h bei 80 °C, 1 h bei 140 °C und 1 h bei 200 °C gehärtet.

4.4 Eingesetzte Mathematik-Programme

Um die experimentellen Daten zu verarbeiten und letztlich zu modellieren, wird im Wesentlichen auf zwei lizenzfreie Programmpakete zurückgegriffen. Mit dem Programm Gnuplot¹ in der Linux-Version 3.7 werden vor allem Graphiken erstellt, rauschbehaftete Messdaten mit der Ausgleichsspline-Funktion geglättet, und mit dem nicht linearen Marquardt-Levenberg Algorithmus werden Modellparameter bestimmt (curve fitting). Alle anderen Aufgaben, wie die lineare Regression (curve fitting), die Integration von Daten oder das Lösen von Differentialgleichungssystemen, werden mit dem Programm SciLab² in der Linux-Version 2.7 durchgeführt.

¹Copyright ©1986–1993, 1998, 1999 Thomas Williams, Colin Kelley and many others

²Copyright ©1989–2003 INRIA-ENPC

5 Entwicklung des Dilatometers

Das eingesetzte Dilatometer ist ein Eigenbau und eine Weiterentwicklung des von Reuter in seiner Dissertation [8] beschriebenen Aufbaus. Die Versuchsdurchführung und -auswertung sowie die Probenpräparation sind im Rahmen dieser Arbeit vollständig neu entwickelt worden. Mit dem Dilatomter wird der mit der Vernetzung der Harze verbundene Schrumpf in situ gemessen.

5.1 Aufbau

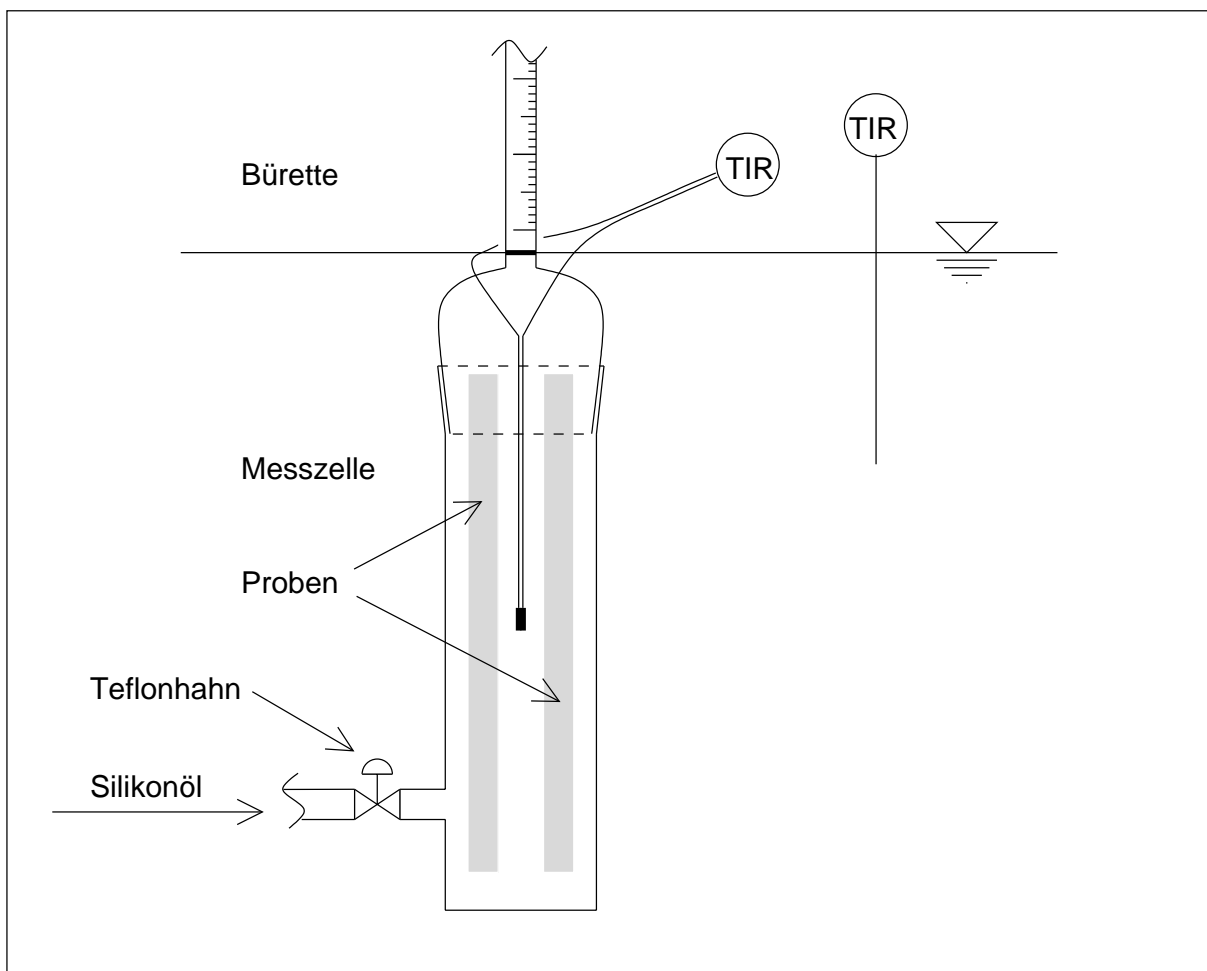


Bild 5.1: Aufbau des Dilatometers

Das Dilatometer besteht aus zwei Teilen: der Messzelle und der Bürette. In die Messzelle werden vorbereitete Proben gegeben. Die Probenmasse in der Messzelle beträgt ca. 7 g und das Verhältnis der Oberfläche zu ihrem Volumen sollte groß sein, um einen guten Abfluss der Reaktionswärme zu gewährleisten. Messzelle und Bürette sind mit einem Schliff versehen und können so dicht miteinander verbunden werden. Diese

Verbindung wird mit einer Klammer zusätzlich fixiert. An der Bürette ist eine Markierung angebracht und stellt den Nullpunkt der Skalierung der Bürette dar. Der Teil des Aufbaus unterhalb dieses Nullpunkts befindet sich im Wasser- bzw. Ölbad und wird zur Messzelle gezählt. Der Teil oberhalb ist die Bürette. Über den Teflonhahn wird Silikonöl blasenfrei in die Messzelle gefüllt. Der Füllstand des Öls sollte im Bereich der Skalierung der Bürette liegen. Danach wird der Teflonhahn wieder dicht verschlossen. Nach dem Versuchsbeginn darf die Menge an Silikonöl in der Messzelle bzw. der Bürette nicht verändert werden. Undichtigkeiten, aus denen das Silikonöl austritt, machen den Versuch unbrauchbar. Daher wird nach jedem Versuch das System auf Dichtigkeit getestet. Die Bürette hat ein nominelles Volumen von 5 ml mit einer 0.01 ml Skalierung. Während der gesamten Versuchszeit wird der Füllstand des Öls in der Bürette vom Experimentator zusammen mit der Versuchszeit sekundengenau abgelesen.

Die Temperierung erfolgt über einen Badthermostaten der Fa. Haake. Dieser Thermostat verfügt über eine elektrische Heizung, einen Kühlwasseranschluss und einen Rührer. Er ist sowohl für Wasser als auch für Öl geeignet. Die Genauigkeit der Temperierung beträgt 0.1 °C. Örtliche Temperaturgradienten im Bad werden nicht festgestellt. Für Versuchstemperaturen unterhalb 95 °C wird Wasser und oberhalb Silikonöl im Bad eingesetzt.

Dasselbe Silikonöl wird sowohl für die Messzelle als auch für Versuche mit Temperaturen über 95 °C als Fluid im Bad verwendet. Das Öl mit dem Markennamen Julabo Thermal H20S von Julabo Labortechnik GmbH aus Deutschland hat einen Einsatzbereich für offene Thermostate von 10 bis 200 °C. Seine Dichte wird mit 0.95 kg/l, die Wärmeleitfähigkeit mit 0.140 W/K/m bei 25 °C und seine spezifische Wärmekapazität mit 1.51 J/g/K bei 20 °C vom Hersteller angegeben.

Neben der thermostateigenen Temperaturmessung werden zwei Thermoelemente eingesetzt. Ein Thermoelement misst die Badtemperatur und das andere die Temperatur des Silikonöls in der Messzelle. Das Thermoelement in der Messzelle ist so positioniert, dass es genau in der Mitte der Messzelle die Temperatur misst. Die Position bleibt während aller Versuche unverändert. Die beiden Temperaturen werden angezeigt und alle zwei Sekunden elektronisch gespeichert. So sind exakte Zeit-Temperaturverläufe messbar.

5.2 Probenpräparation

Die Proben werden wie folgt hergestellt: Mit einem gewöhnlichen Vakuumschweißgerät für den Haushalt wird aus Haushaltsgefrierfolie (Polyethylenfolie) eine ca. 6 cm lange und ca. 0.5 cm breite Tüte hergestellt. Eine kurze Seite der Tüte ist nicht verschweißt. Hier wird eine Pasteurpipette eingeführt und mit dieser flüssiges Harz blasenfrei in die Tüte gefüllt. Wenn die Tüte bis ca. 1 cm unter dem Rand gefüllt ist, wird die Pipette

entfernt, etwaige Luft nach oben aus der Tüte gestreift und dann verschweißt. In Bild 5.2 ist eine Probe dargestellt. Drei oder vier dieser Proben werden in die Messzelle gegeben.



Bild 5.2: Bild einer typischen Probe zur Schrumpfmessung, hier: flüssiges EP-Harz

5.3 Versuchsdurchführung

In den Bildern 5.3 und 5.4 auf der nächsten Seite ist der Verlauf einer typischen Messung mit dem Dilatometer dargestellt. Die Messzelle mit der Probe befindet sich in dem Badthermostat und wird so lange temperiert, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, d.h. bis sich die Temperaturen im Thermostaten und in der Messzelle angeglichen haben und zeitlich konstant sind. Die Temperatur wird so gewählt, dass während dieser Temperierung keine nennenswerte Vernetzung eintritt. Von diesem definierten Zustand ausgehend wird die Temperatur des Thermostaten auf den jeweiligen Sollwert eingestellt. Nachdem eine ausreichende Temperatur in der Messzelle erreicht ist, kommt es je nach Reaktionsgeschwindigkeit und Gesamtmenge der freigesetzten Reaktionsenthalpie zu einer vorübergehenden Aufheizung der Messzelle über die Temperatur des Thermostaten. Der Füllstand in der Bürette steigt aufgrund der thermischen Ausdehnung des Öls und der Probe in der Messzelle und fällt während der chemischen Schrumpfung der Probe. Sobald wiederum ein stationärer Zustand in der Messzelle erreicht ist, ist der erste Teil des Versuchs beendet. Nun wird die Messzelle abgekühlt und aus einem stationären Zustand heraus wieder aufgeheizt. Die Probe ist während dieses zweiten Versuchsteils bereits ausgehärtet. Die Endtemperatur des ersten Versuchsteils wird nicht überschritten, da eine Änderung der Eigenschaften der Probe durch eine eventuell einsetzende Nachvernetzung zu vermeiden ist. Die Messzelle und insbesondere die Masse des Silikonöls bleibt zwischen den beiden Versuchsteilen unverändert. Das Aufheizen in Stufen, wie in Bild 5.4 dargestellt, erleichtert die weiter unten beschriebene Analyse der Dynamik des Systems.

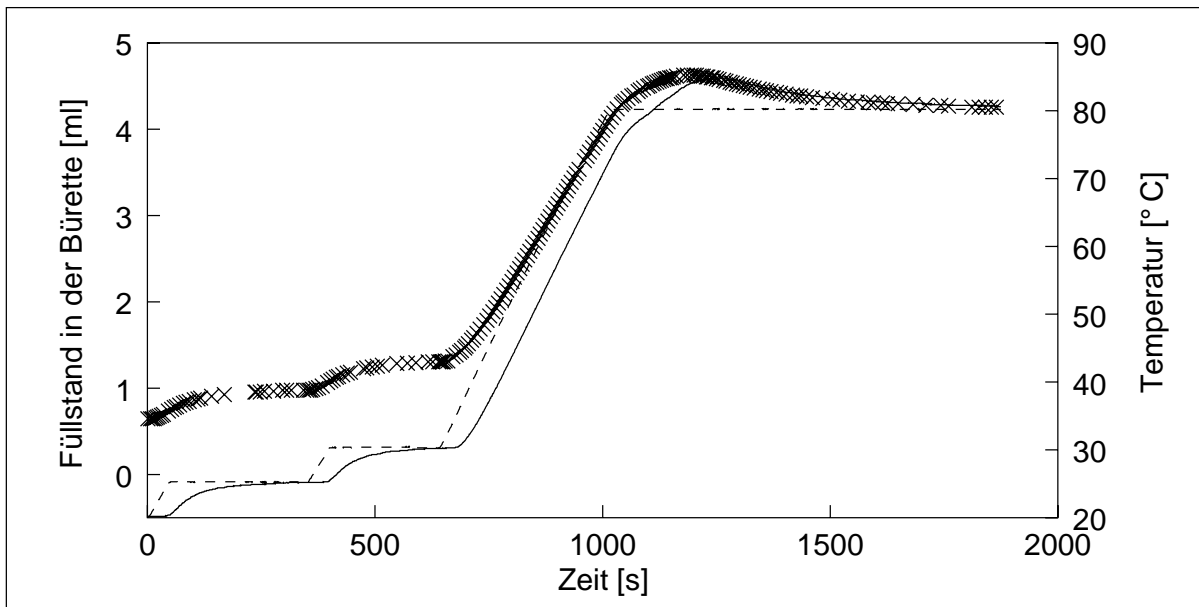


Bild 5.3: Schrumpfmessung von EP-Harz bei nominell 80 °C
 (—) Temperaturverlauf in der Messzelle, (- -) Temperaturverlauf im Wasser- oder Ölbad, (X) Füllstand des Öls in der Bürette

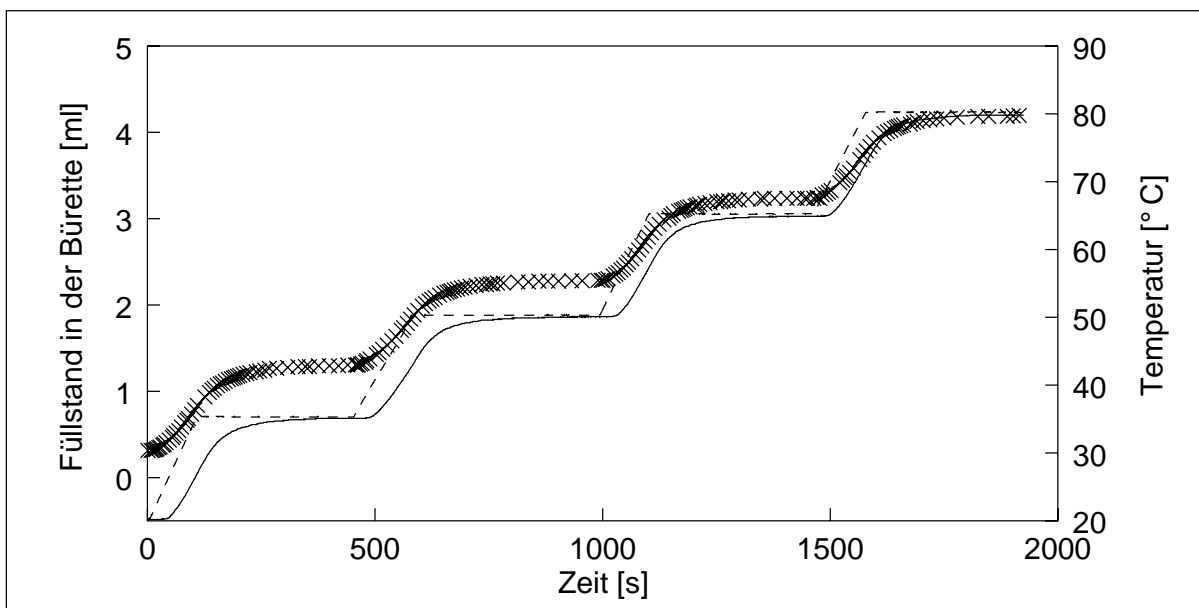


Bild 5.4: zweite Aufheizung der Messzelle, Fortführung des Versuchs aus Bild 5.3
 (—) Temperaturverlauf in der Messzelle, (- -) Temperaturverlauf im Wasser- oder Ölbad, (X) Füllstand des Öls in der Bürette

5.4 Kalibrierung des Dilatometers

Die thermische Ausdehnung des Silikonöls in der Messzelle, die thermische Ausdehnung der Probe und ihr chemischer Schrumpf überlagern sich während des Versuchs.

Es stellt sich die Aufgabe, diese Effekte voneinander zu trennen.

Die Grundlage der Bestimmung des Volumens einer Probe ist die Massenbilanz (Gleichung 5.1) des Silikonöls in der Messzelle und der Bürette.

$$m = \rho_M (V_M - V_P) + V_B \rho_B \quad (5.1)$$

m ist die während des Versuchs konstante Masse des Silikonöls, ρ_M die Dichte des Öls in der Messzelle, V_M ist das konstante Volumen der Messzelle, V_P das Volumen der Probe, V_B das Volumen des Öls in der Bürette und ρ_B dessen Dichte. Um mit Gleichung 5.1 das Volumen einer Probe bestimmen zu können, müssen alle anderen Größen in dieser Gleichung bekannt sein. Der Füllstand der Bürette wird während des Versuchs abgelesen. Die Masse des Silikonöls m ist zwar während eines Versuchs konstant, variiert aber von Versuch zu Versuch. Ihre Bestimmung ist somit Bestandteil der Versuchsauswertung. Das Volumen V_M der Messzelle ist für alle Versuche gleich und wird einmal experimentell bestimmt. Die Dichte des Silikonöls ist temperaturabhängig und kann experimentell ermittelt werden. Somit ist die Dichte ρ_M im stationären Zustand durch die Temperaturmessung in der Messzelle indirekt messbar. Im instationären Zustand liegen jedoch in der Messzelle Temperaturgradienten vor und ρ_M ist als integrale Größe nur bei bekannten Temperaturprofilen in der Messzelle berechenbar. In dem Silikonöl in der Bürette liegt immer ein Temperaturgradient vor, da in der Übergangsstelle von der Messzelle zur Bürette die Temperatur der Messzelle selbst herrscht und in der Grenzfläche zwischen Öl und der Umgebungsluft annähernd die Raumtemperatur vorliegt.

5.4.1 Dichte des Silikonöls in der Bürette

Die Abhängigkeit der Dichte des Silikonöls ρ von der Temperatur wird als linear angenommen.

$$\rho = \rho_T (T - T_0) + \rho_0 \quad (5.2)$$

ρ_T ist die Steigung der Geradengleichung und ρ_0 der Wert der Dichte bei einer Bezugstemperatur T_0 . Die Dichte des Öls wird durch Wägung von Messkolben, die mit $(100 \pm 0.01) \text{ ml}^1$ Öl bei verschiedenen Temperaturen gefüllt werden, bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Bild 5.5 auf der nächsten Seite dargestellt. Es ergibt sich: $\rho_T = -0.8852 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml/K}$ und $\rho_0 = 0.9646 \text{ g/ml}$ bei $T_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Um die Dichte des Öls in der Bürette ρ_B zu bestimmen, muss die mittlere Temperatur

¹Die Eichmarke des Messkolbens ist bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gültig. Temperaturbedingte Abweichungen werden vernachlässigt.

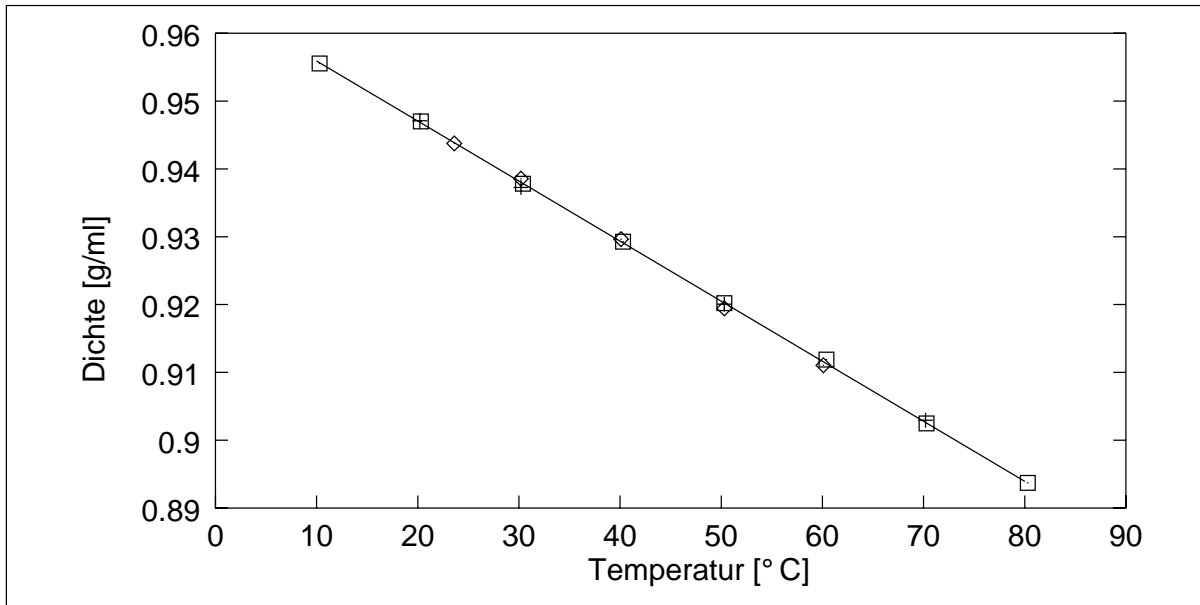


Bild 5.5: Dichte des Silikonöls vs Temperatur

1. Messreihe (◇), 2. Messreihe (+), 3. Messreihe (◻), Ausgleichsgerade (—)

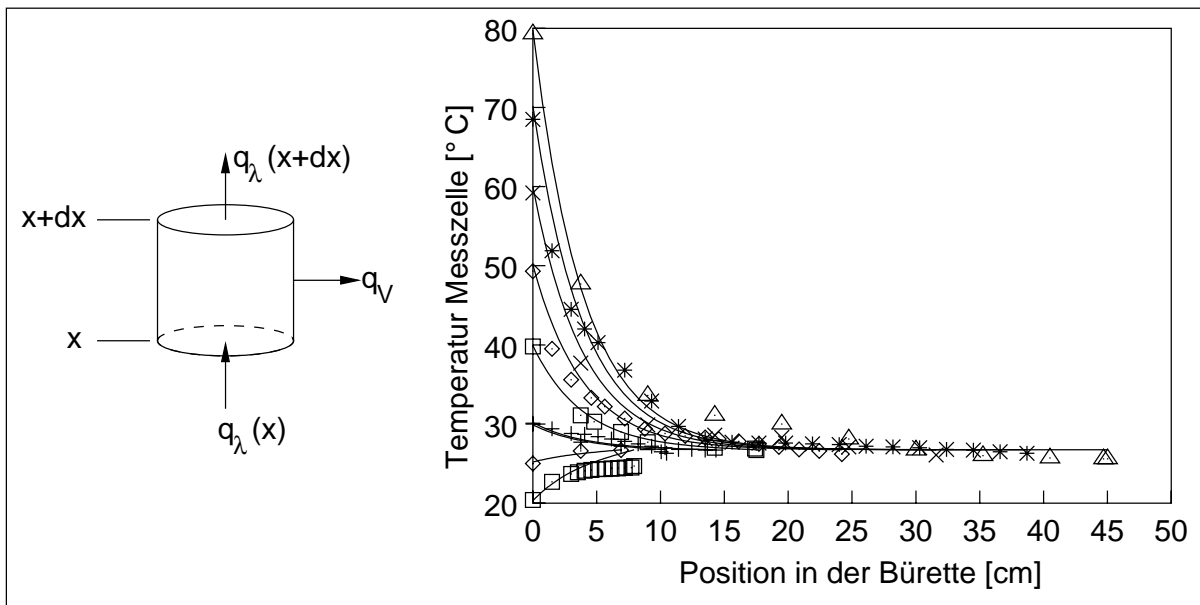


Bild 5.6: links: Skizze der Wärmebilanz zur Bestimmung des Temperaturverlaufs in der Bürette; rechts: Temperaturverlauf in der Bürette, Experimente (Punkte) und Modell (Linie)

\bar{T}_B der Bürette bekannt sein. Dann gilt:

$$\varrho_B = \varrho(\bar{T}_B) \quad . \quad (5.3)$$

Die mittlere Temperatur wird nach

$$\bar{T}_B = \frac{1}{L} \int_0^L T(x) dx \quad (5.4)$$

bestimmt. L ist die Höhe des Füllstandes der Bürette. Da anhand der Bewegung von Schwebeteilchen in dem Silikonöl in der Bürette festgestellt werden kann, dass keine Konvektion in der Bürette herrscht, kann durch eine einfache differentielle Wärmebilanz, wie in Bild 5.6 auf der vorherigen Seite skizziert, der Temperaturverlauf im stationären Fall bestimmt werden. Wird nur eine 1-dimensionale Wärmeleitung und der Wärmeverlust berücksichtigt gilt:

$$\dot{q}_V(x) = \dot{q}_\lambda(x) - \dot{q}_\lambda(x + dx) \quad (5.5)$$

$$\dot{q}_V(x) = \alpha \pi D (T(x) - T_R) \quad (5.6)$$

$$\dot{q}_\lambda(x) = -\lambda A \frac{dT}{dx}(x) \quad (5.7)$$

$$\dot{q}_\lambda(x + dx) = -\lambda A \frac{dT}{dx}(x + dx) \quad (5.8)$$

\dot{q}_V ist der Wärmeverlust durch die Oberfläche der Bürette, α der diesbezügliche Wärmeübergangskoeffizient, D ist der Durchmesser der Ölsäule in der Bürette, \dot{q}_λ ist der durch Wärmeleitung in den Bilanzraum ein- und austretende Wärmestrom, λ der Wärmeleitkoeffizient des Öls, A die Querschnittsfläche der Ölsäule und x ist die Ortsvariable. Mit den Randbedingungen $T(x = 0) = T_M$ und $T(x = L) = T_R$ führt der Ansatz zu

$$T(x) = (T_M - T_R) \cosh \sqrt{k}x - \frac{\sinh \sqrt{k}x}{\tanh \sqrt{k}L} + T_R \quad \text{mit} \quad k = \frac{4\alpha}{D\lambda} \quad (5.9)$$

T_M ist die Temperatur in der Messzelle und T_R die Temperatur der Umgebungsluft. In Bild 5.6 auf der vorherigen Seite sind Temperaturmessungen in der Bürette bei verschiedenen Temperaturen in der Messzelle dargestellt. Mit diesen Messwerten wird durch eine Regressionsrechnung $\sqrt{k} = 0.254 \text{ cm}^{-1}$ und $T_R = 26.7 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt. Die gute Übereinstimmung dieses einfachen Modells mit den Experimenten ist in Bild 5.6 zu erkennen. Mit Gleichungen 5.4 und 5.9 kann also die mittlere Temperatur in der Bürette berechnet werden

$$\bar{T}_B(T_M, L) = (T_M - T_R) \frac{\cosh \sqrt{k}L - 1}{\sinh \sqrt{k}L} + T_R \quad (5.10)$$

und damit mit Gleichung 5.3 die Dichte des Öls in der Bürette. In Bild 5.7 sind die Füllstände von verschiedenen Versuchen gegen die daraus berechneten Massen des Silikonöls aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen beiden Größen ist linear und unabhängig von der Temperatur in der Messzelle. Dies ist dadurch zu erklären, dass

die Temperatur in der Messzelle und der Füllstand in der Bürette in den Versuchen abhängig voneinander sind: Bei allen Versuchen ist zu Beginn die Temperatur in der Messzelle ca. 25 °C, der Füllstand ca. 0.2 ml und der Temperaturgradient relativ klein. Letztendlich ist die mittlere Dichte des Öls in der Bürette konstant

$$\rho_B = 0.9371 \frac{g}{ml} \quad . \quad (5.11)$$

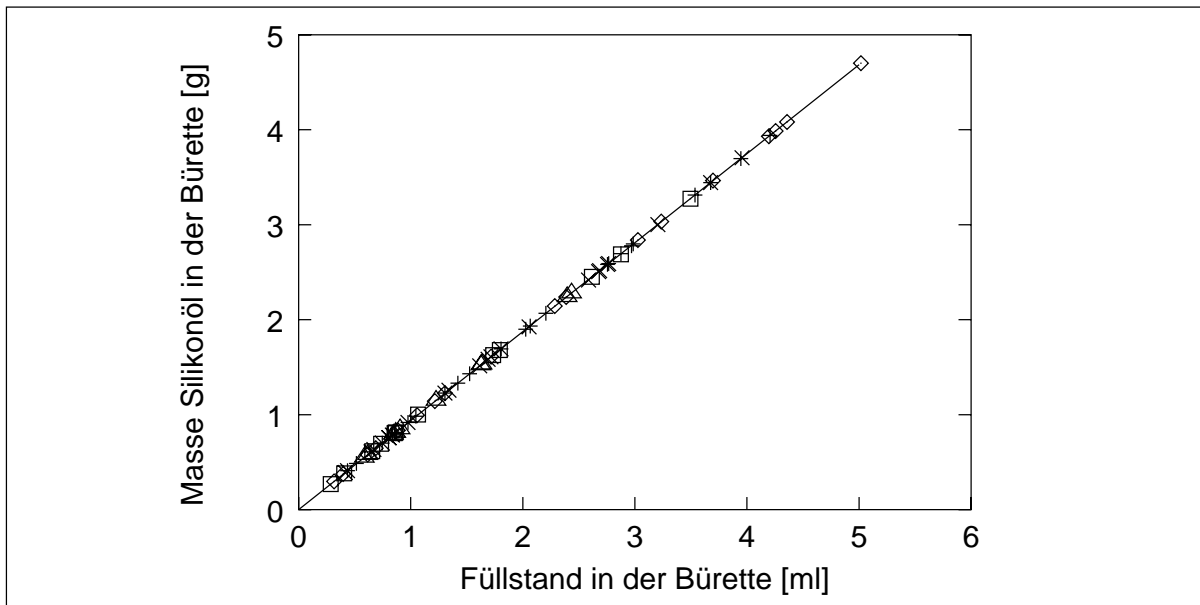


Bild 5.7: Masse des Silikonöls in der Bürette vs Füllstand, Experimente (Punkte) und Ausgleichsgerade (Linie)

5.4.2 Volumen der Messzelle

Um das Volumen der Messzelle zu bestimmen, wird die Gleichung 5.1 nach der Temperatur in der Messzelle differenziert. Als Proben werden verschiedene Glasstäbe mit bekanntem Volumen verwendet. Unter der Annahme, dass die thermische Ausdehnung der Glasproben vernachlässigbar ist, folgt

$$0 = \rho_T (V_M - V_{P,Glas}) + \frac{dm_B}{dT_M} \quad \text{mit} \quad m_B = \rho_B V_B \quad (5.12)$$

und V_M kann bei bekannter Änderung der Masse des Öls in der Bürette in Abhängigkeit von der Temperatur in der Messzelle berechnet werden. In Bild 5.8 sind die m_B - T_M -Kurven mit verschiedenen Glasproben dargestellt. Der lineare Zusammenhang ist deutlich sichtbar. Aus den Versuchen folgt $V_M = 70.72 \text{ ml}$.

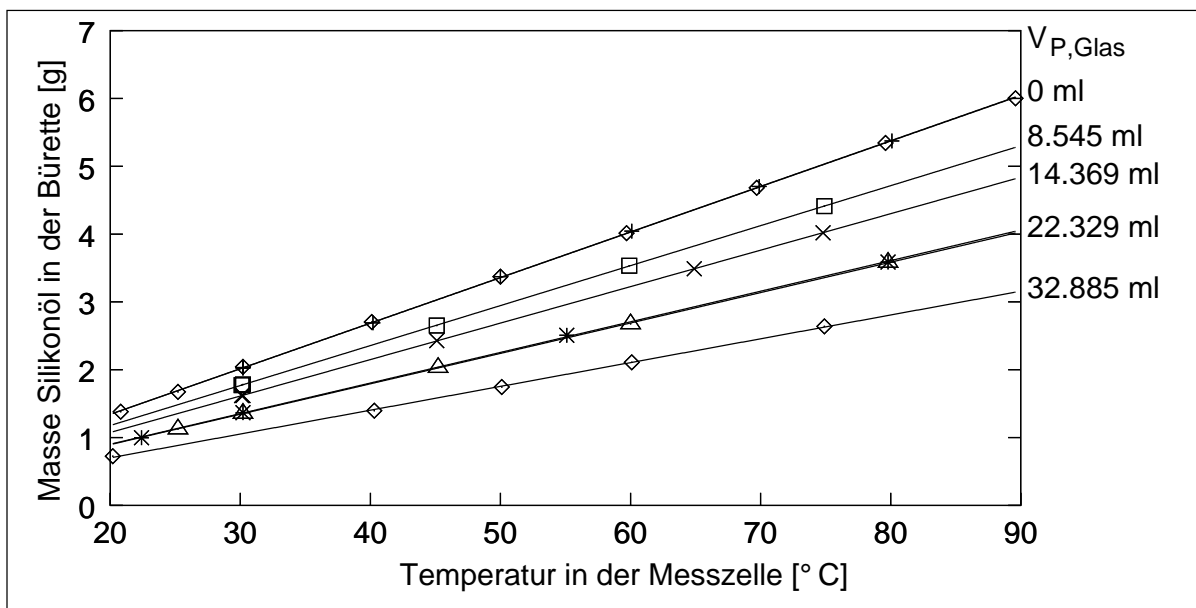


Bild 5.8: Masse des Silikonöls in der Bürette vs Temperatur in der Messzelle bei verschiedenen Probenvolumina, experimentelle Werte (Punkte) und Ausgleichsgeraden (Linien)

5.4.3 Dichte des Silikonöls in der Messzelle

Die Messung des Schrumpfs ist mit einer sich zeitlich ändernden Temperatur in der Messzelle verbunden. Um die Dichte des Silikonöls in der Messzelle ρ_M in Gleichung 5.1 auf Seite 43 zu bestimmen, muss zu jedem Zeitpunkt der Schrumpfmessung die mittlere Temperatur in der Messzelle bekannt sein.

$$\rho_M = \rho(\bar{T}_M) \quad (5.13)$$

mit der mittleren Temperatur in der Messzelle \bar{T}_M :

$$\bar{T}_M = \frac{1}{V_M} \int_0^{V_M} T(v) dv \quad (5.14)$$

Im stationären Zustand wird sie direkt gemessen, im instationären Zustand nicht, kann jedoch im Falle einer leeren Messzelle aus den Gleichungen 5.1 und 5.2 berechnet werden:

$$\bar{T}_M = \frac{1}{\rho_T} \left(\frac{m - m_B}{V_M} - \rho_0 \right) \quad (5.15)$$

Die Dynamik von Systemen wird u.a. mit Hilfe ihrer Sprungantworten analysiert. Die Methoden hierfür sind in der Mess- und Regelungstechnik (z.B. [138, 139]) etabliert, sie werden aber auch für die Analyse von viskoelastischen Materialien eingesetzt (z.B. [85]). Weiter wird in einer ersten Näherung im Folgenden angenommen, dass

eine Probe auf die Dynamik des Systems keinen Einfluss hat.

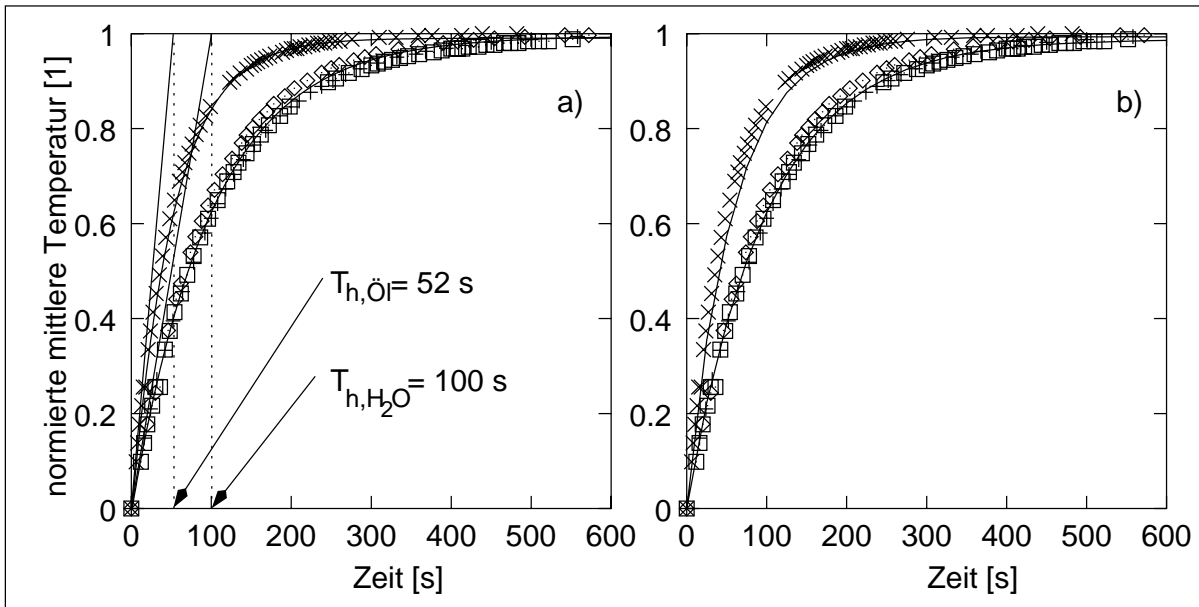


Bild 5.9: Sprungantworten der mittleren Temperaturen in der Messzelle, (◇) Sprung von 20 auf 70 °C im Wasserbad, (+) Sprung von 20 auf 50 °C im Wasserbad, (□) Sprung von 20 auf 60 °C im Wasserbad, (×) Sprung von 20 auf 60 °C im Ölbad

- a) (—) Modell Gleichung 5.19 mit den Zeitkonstanten T_h
 b) (—) Modell der Wärmeleitung Gleichung 5.26

In Bild 5.9 a ist der zeitliche Verlauf von \bar{T}_M als Antwort auf eine sprunghafte Anhebung der Temperatur des Wasser- bzw. Ölbadetes von ca. 20 °C auf 50, 60 und 70 °C dargestellt. Die Temperatur T_W des Wasser- bzw. Ölbadetes stellt somit das Eingangssignal und die mittlere Temperatur \bar{T}_M der Messzelle das Antwortsignal dar. Um eine Vergleichbarkeit zu erreichen, ist sowohl das Eingangssignal $u(t)$ als auch das Antwortsignal $y(t)$ normiert:

$$u(t) = \frac{T_W(t) - T_W(0)}{T_W(\infty) - T_W(0)} \quad (5.16)$$

und

$$y(t) = \frac{\bar{T}_M(t) - \bar{T}_M(0)}{\bar{T}_M(\infty) - \bar{T}_M(0)} \quad (5.17)$$

Der Verlauf der mittleren Temperatur in der Messzelle zeigt die Dynamik eines sogenannten Verzögerungsglieds 1. Ordnung, dessen Sprungantwort mit

$$y(t) = 1 - e^{-\frac{t}{T_h}} \quad (5.18)$$

beschrieben wird. Die Zeitkonstante T_h bestimmt die Reaktion der mittleren Temperatur in der Messzelle auf Veränderungen der Badtemperatur. Sie kann direkt aus der

Steigung zur Zeit 0 s aus der Sprungantwort abgelesen werden und ist, wie in Bild 5.9 a zu sehen, für das Öl- bzw. Wasserbad unterschiedlich. Mit der Übertragungsfunktion

$$g(t) = \frac{1}{T_h} e^{-\frac{t}{T_h}} \quad (5.19)$$

und dem Faltungsintegral

$$y(t) = g(t) * u(t) = \int_0^t g(t - \tau) u(\tau) d\tau \quad (5.20)$$

kann somit der Verlauf der mittleren Temperatur auf beliebige Eingangsfunktionen berechnet werden. Um auch die mittlere Temperatur während der Vernetzung der Probe, bei der die Temperatur in der Messzelle aufgrund der eingebrachten Reaktionsenthalpie ansteigt, berechnen zu können, wird ein sehr einfacher Modellansatz gewählt. Unter der Annahme, dass der Temperaturverlauf in der Messzelle als 1-dimensionales Wärmeleitproblem betrachtet werden kann, gilt die klassische instationäre Wärmeleitgleichung mit konstanten Koeffizienten:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_P} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (5.21)$$

Der Anfangswert zur Lösung dieser Gleichung ist

$$T(t = 0, r) = T_M = \bar{T}_M \quad (5.22)$$

da zu Beginn eines jeden Versuchs ein stationärer Zustand vorliegt. Aus Symmetriegründen gilt die Randbedingung

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (5.23)$$

Unter der Annahme, dass die Temperaturmessung in der Messzelle genau bei $r = 0$ erfolgt, gilt weiterhin

$$T|_{r=0} = T_M \quad (5.24)$$

Am Rand der Messzelle, also bei $r = R$, wird die Temperatur durch den Wärmedurchgang durch die Glaswand der Messzelle und die Grenzschichten auf beiden Seiten der Glaswand bestimmt. Der Wärmedurchgang

$$\dot{Q} = \alpha A (T_W - T(R)) \quad (5.25)$$

ist gleich der Wärmeleitung an dieser Stelle

$$\dot{Q} = -\lambda A \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} . \quad (5.26)$$

A ist die Zylinderoberfläche, α der Wärmedurchgangskoeffizient und λ der Wärmeleitkoeffizient. Eine makroskopische Wärmebilanz um die gesamte Messzelle liefert eine Bestimmungsgleichung für α . Die Wärmemenge in der Messzelle lässt sich mit

$$Q = V_M \varrho c_P \bar{T}_M \quad (5.27)$$

und ihre zeitliche Änderung mit

$$\dot{Q} = V_M \varrho c_P \frac{d\bar{T}_M}{dt} \quad (5.28)$$

berechnen. Zum Zeitpunkt $t = 0$ s folgt damit in Verbindung mit Gleichungen 5.18 und 5.25

$$\frac{1}{T_h} = \frac{2}{R} \frac{\alpha}{\varrho c_P} . \quad (5.29)$$

In diesem einfachen Modellansatz werden ϱ und c_P als konstant angenommen und bilden zusammen mit α und λ keine materialspezifischen sondern modellspezifische Konstanten. Die spezifische Wärmekapazität wird willkürlich zu 1.51 J/g/K und die Dichte zu 0.9371 g/ml gesetzt. Der Radius der Messzelle beträgt 1.5 cm. Die Zeitkonstanten T_h wurden mit 100 s und 52 s für das Wasser- und Ölbad mit Hilfe der Sprungantworten (vergl. Bild 5.9 a) gemessen, woraus sich die Werte für α ergeben. Mit Hilfe einer Regressionsrechnung (curve fitting) wird λ in dem Wärmeleitmodell (Gleichungen 5.14 und 5.21 bis 5.28) anhand der Sprungantworten in Bild 5.9 b zu $\lambda = 37 \times 10^{-3} \text{ W/cm/K}$ berechnet. Die gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und dem Experiment ist deutlich. Jedoch ist dieser Wert ca. 40 fach größer als der vom Hersteller des Silikonöls für 20 °C angegebene.

In Bild 5.10 sind die Sprungantworten von verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Temperatur T_M in der Mitte der Messzelle zeigt den Verlauf eines typischen Verzögerungsgliedes 2. Ordnung, was einer linearen Differentialgleichung 2. Ordnung mit konstanten Koeffizienten, also der Modellgleichung 5.21 entspricht. Weiterhin ist sie sehr gut reproduzierbar. Die Temperaturverläufe an der Wand der Messzelle, also bei $r = R$, sind nicht sehr gut reproduzierbar und haben einen instabilen Charakter, was auf eine plötzlich einsetzende Konvektion aufgrund von Dichtegradienten in der Messzelle hinweist und den Wärmefluss in der Messzelle stark beschleunigt. Damit ist der hohe Wert für die Wärmeleitfähigkeit zu erklären. Da die Wärmeleitfähigkeit sehr hoch ist, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wärmedurchgang durch die Glaswand der Messzelle und die beiden Grenzschichten auf ihrer Innen- und Außenseite.

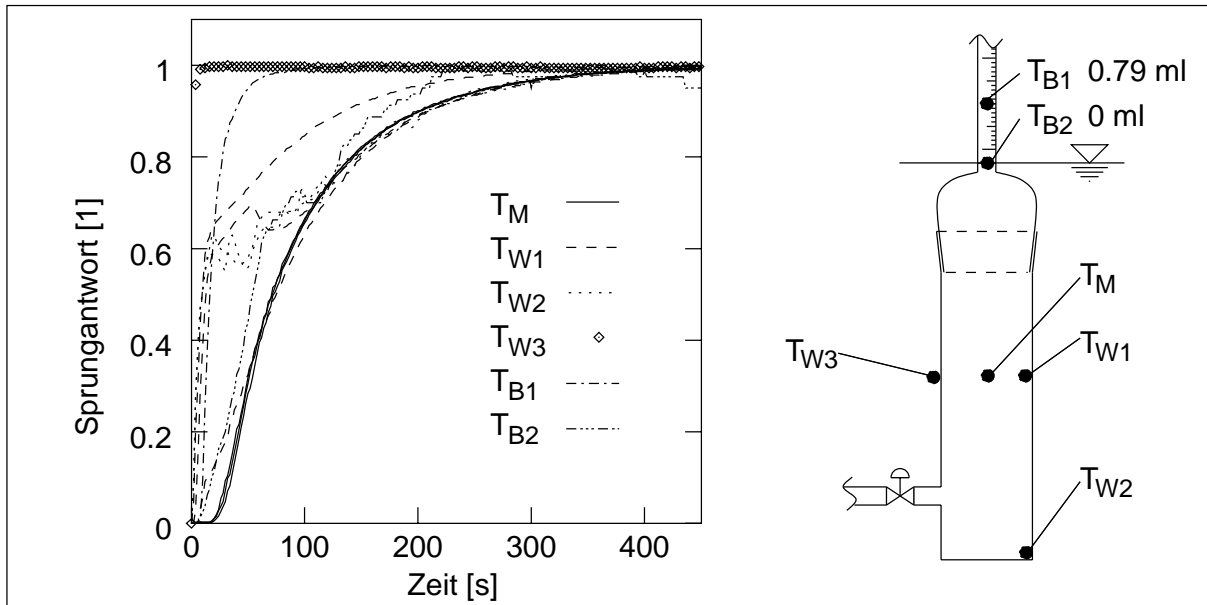


Bild 5.10: Sprungantworten der Temperaturen an verschiedenen Stellen der Messzelle

An der Außenseite ist die Strömung wegen des Rührers im Badthermostaten hoch turbulent und die Grenzschicht variiert kaum von Versuch zu Versuch. Die Temperaturmessungen an der Innenseite der Glaswand in Bild 5.10 können aber von Versuch zu Versuch variieren. Weiterhin wurde bei der gesamten Betrachtung der Dynamik der Einfluss der Probe außer Acht gelassen. Dies führt zu dem im Folgenden dargestellten Verfahren der Messdatenauswertung.

5.5 Messdatenauswertung

Die Auswertung der Messdaten besteht aus folgenden Schritten:

1. Mit der Masse und Dichte der Probe wird die Masse des Öls in der Bürette und der Messzelle berechnet (Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.11) .
2. Aus den stationären Punkten des zweiten Aufheizens (Plateau-Werte in Bild 5.11 b) wird das Volumen und der thermische Ausdehnungskoeffizient der vernetzten Probe berechnet.
3. Mit dem nun bekannten, temperaturabhängigen Volumen der vernetzten Probe kann auf die mittlere Temperatur in der Messzelle während des gesamten zweiten Aufheizens geschlossen werden (Gleichungen 5.1, 5.2).
4. Mit dem bekannten Verlauf der Temperatur im Wasser- bzw. Ölbad und der mittleren Temperatur in der Messzelle wird mit Gleichung 5.20 der Wärmedurchgangskoeffizient α durch Regression bestimmt.

5. Mit dem nun an den spezifischen Versuch angepassten Wärmedurchgangskoeffizienten α wird mit dem Wärmeleitmodell (Gleichungen 5.14 und 5.21 bis 5.29) der Verlauf der mittleren Temperatur in der Messzelle während des ersten Aufheizens bestimmt.
6. Mit dem Verlauf der mittleren Temperatur kann die Entwicklung des Volumens der Probe mit der Massenbilanz für das Silikonöl im System (Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.11) bestimmt werden.

Die Ergebnisse dieser einzelnen Schritte werden nun anhand einer EP-Probe beispielhaft gezeigt. Im Bild 5.11 sind die Messdaten des 1. und 2. Aufheizens dargestellt. Aus

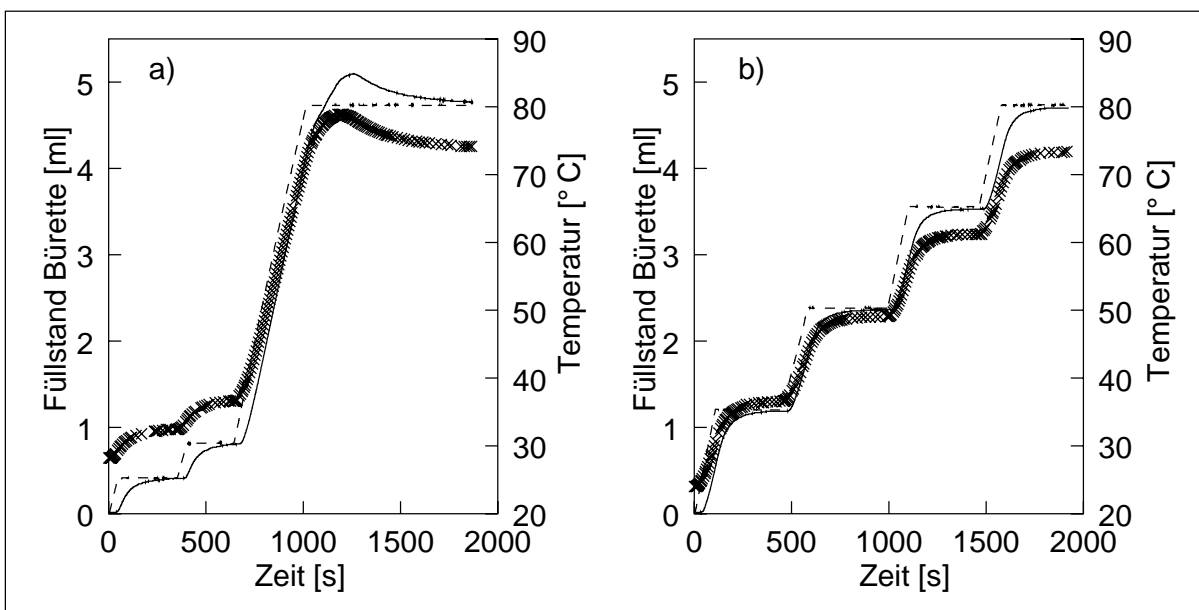


Bild 5.11: Schrupfmessung von EP-Harz bei nominell 80 °C, (—) gemessene Temperatur in der Messzelle, (---) Temperatur des Wasserbads, (×) Füllstand des Öls in der Bürette, a) 1. Aufheizen und b) 2. Aufheizen

den Plateau-Werten in Bild 5.11 b) wird das temperaturabhängige Volumen der vernetzten Probe bestimmt. Dies ist in Bild 5.12 a) gegen die Temperatur aufgetragen. Mit dem linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Probenvolumen wird über die Massenbilanz des Öls die mittlere Temperatur in der Messzelle bestimmt und daran der Wärmedurchgangskoeffizient angepasst, wie in Bild 5.12 b) zu sehen ist. Anschließend wird mit dem angepassten α und dem Wärmeleitmodell die mittlere Temperatur des Öls während der ersten Aufheizung bestimmt und schließlich das Volumen der Probe aus der Massenbilanz für das Öl bestimmt (vergl. Bild 5.13).

Der Einfluss der Wahl der Methode zur Auswertung einer Schrupfmessung ist in Bild 5.14 dargestellt. Bei allen Kurven ist die thermische Ausdehnung mit dem gemessenen Ausdehnungskoeffizienten der unvernetzten Probe rechnerisch entfernt. Als Bezugs-

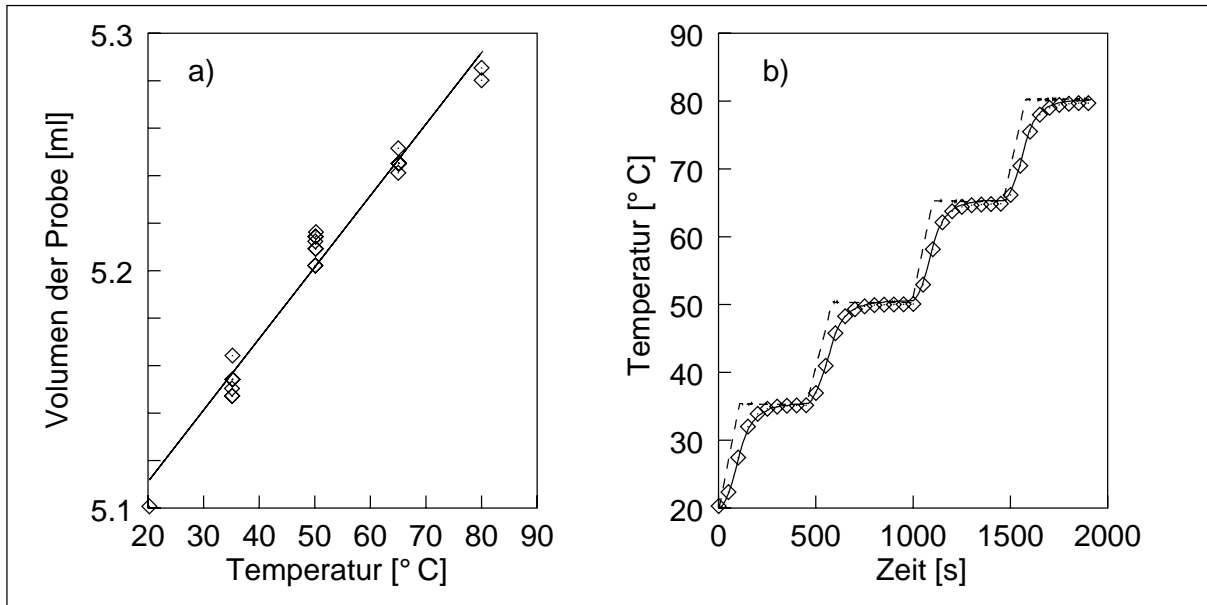


Bild 5.12: a) (\diamond) Probenvolumina und (—) Ausgleichsgerade b) (- -) Temperatur des Wasserbads, (—) mittlere Temperatur berechnet aus der Massenbilanz, (\diamond) mittlere Temperatur nach der Anpassung von α

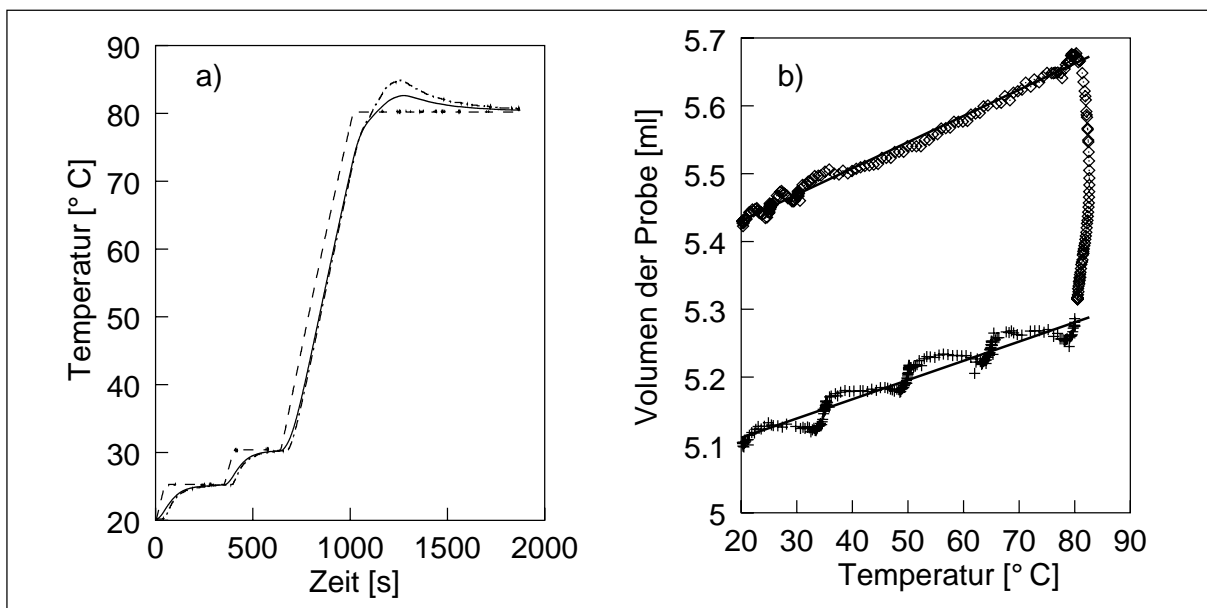


Bild 5.13: a) (—) mittlere Temperatur in der Messzelle, (- -) Temperatur des Wasserbads, (- · -) gemessene Temperatur in der Messzelle b) (\diamond) Probenvolumen während des ersten Aufheizens, (+) Probenvolumen während des zweiten Aufheizens, (—) Ausgleichsgerade im Bereich der thermischen Ausdehnungen

größe gilt das Volumen des vernetzten Harzes. Es ist deutlich zu sehen, dass bei Verwendung der in der Mitte der Messzelle gemessenen Temperatur oder der Temperatur des Wasserbads bei der Berechnung des Volumens der Probe einen großen Einfluss

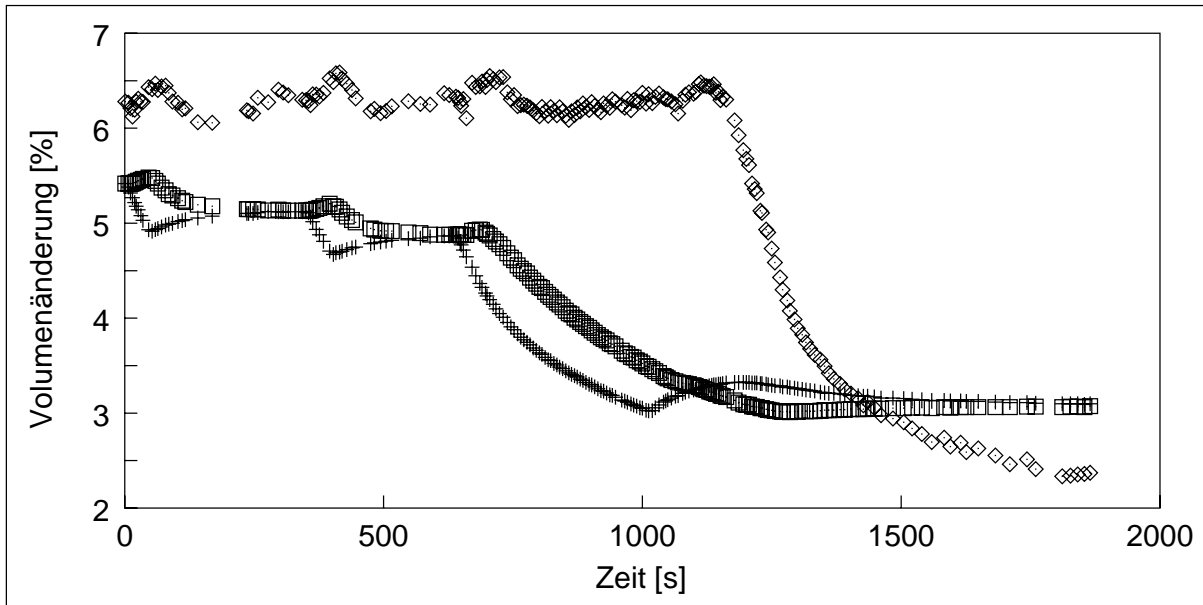


Bild 5.14: Vergleich der Volumenbestimmung einer EP-Probe mit und ohne die Berechnung der mittleren Temperatur in der Messzelle. Bestimmung des Volumens unter Verwendung der modellierten mittleren Temperatur (◇), der Temperatur des Wasserbads (+) und der in der Mitte der Messzelle gemessenen Temperatur (□). Die thermische Ausdehnung ist rechnerisch entfernt.

sowohl auf den gemessenen Schrumpf-Wert als auch auf den gemessenen Zeitpunkt, ab dem der chemische Schrumpf einsetzt, hat.

6 Experimentelle Ergebnisse

Um einen Überblick über die eingesetzten Duromere zu erhalten, werden zunächst die Ergebnisse der Charakterisierung der verschiedenen Duromere dargestellt, bevor auf die quantitative Messung der Vernetzung selbst eingegangen wird.

6.1 Charakterisierung der Netzwerke

6.1.1 Wasseraufnahme

Zur qualitativen Beschreibung des Duromernetzwerkes ist die anschauliche Methode der Messung der Wasseraufnahme gut geeignet. In den Bildern 6.1 und 6.2 sind die Ergebnisse dargestellt.

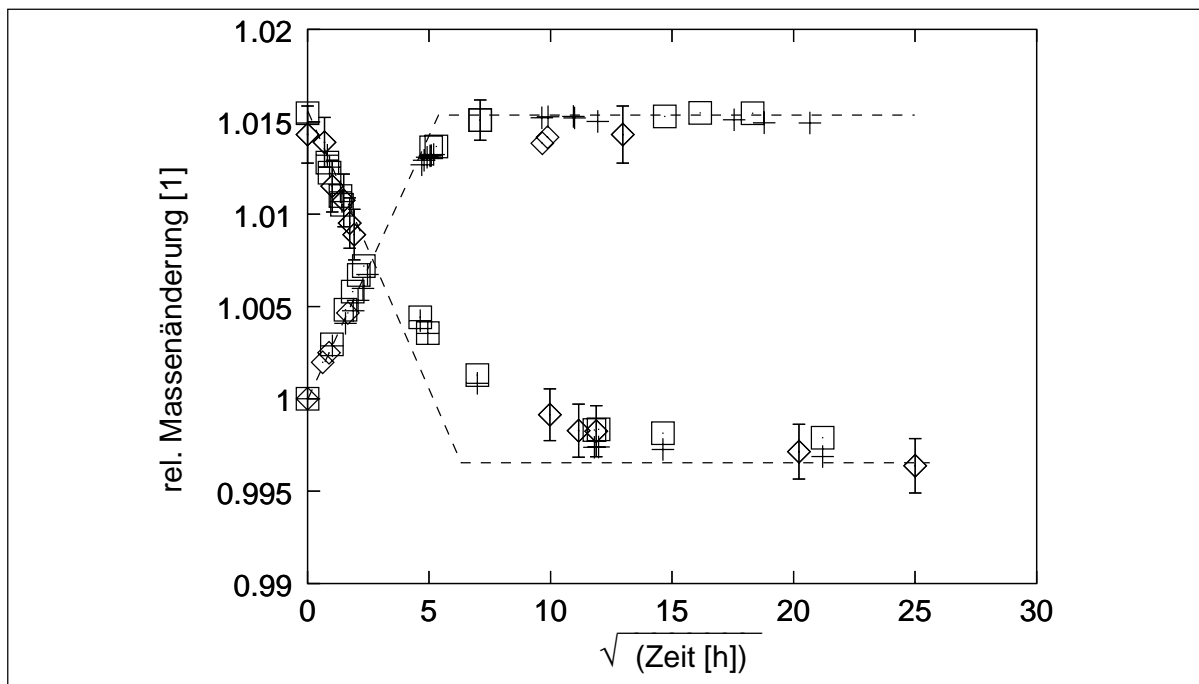


Bild 6.1: relative Massenänderung vs. Wurzel der Zeit der Wasseraufnahme und der Trocknung von VE (\diamond), VEUH (+), VEUH/ETBN (\square) und dem idealen Verlauf (---), Vertrauensbereich der angegebenen Intervalle 80 %; Fehlerbalken, die zu klein sind und daher in der hier gewählten Diagrammauflösung schlecht zu erkennen wären, sind nicht eingezeichnet

Im Falle des VE-, VEUH- und VEUH/ETBN-Harzes (Bild 6.1) ist die Wasseraufnahme zu Beginn linear, und es bildet sich ein Plateau bei ca. 1.5 % Gewichtszunahme. Alle drei Duromere verhalten sich ähnlich. Der Vorgang ist vollständig reversibel, jedoch verläuft die Diffusion bei der Trocknung langsamer als bei der Wasseraufnahme. Auch weicht sie vom idealen Verlauf der Diffusion leicht ab. Der Wechsel von der Diffusion

zum gesättigten Zustand ist nicht so scharf wie der im Falle der Wasseraufnahme. Insgesamt sinkt die Masse um ca. 0.5 Gew-% unter die Ausgangsmasse, was auf einen Massenverlust während der Wasseraufnahme, z.B. durch Extraktion, hinweist oder mit einem Wassergehalt in der Probe zu Versuchsbeginn von etwa 0.5 Gew-% erklärt werden kann.

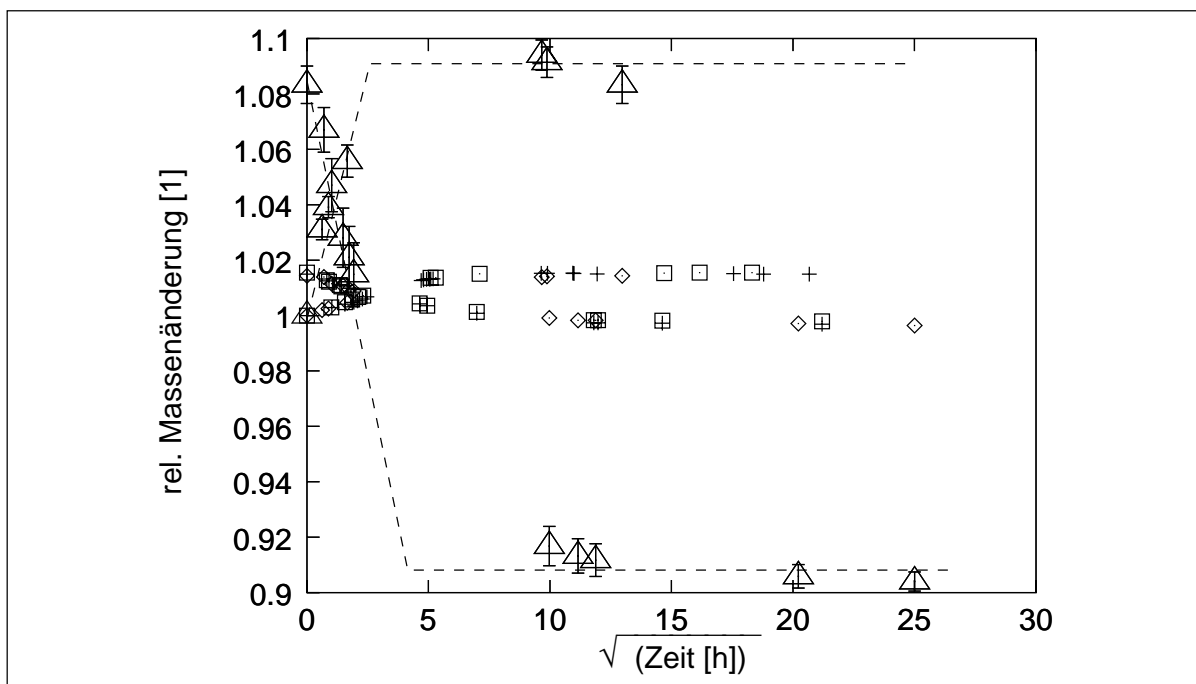


Bild 6.2: relative Massenänderung vs. Wurzel der Zeit der Wasseraufnahme und der Trocknung von VE (\diamond), VEUH (+), VEUH/ETBN (\square), VE/EP (\triangle) und dem idealen Verlauf (---), Vertrauensbereich der angegebenen Intervalle 80 %; Fehlerbalken, die zu klein sind und daher in der hier gewählten Diagrammauflösung schlecht zu erkennen wären, sind nicht eingezeichnet
EP-Probe durch Messung zerstört

Im Bild 6.2 ist zusätzlich das VE/EP-Harz dargestellt. Das reine EP-Harz wurde durch diesen Versuch im 80 °C warmen Wasser zerstört. Verglichen mit dem VE-, dem VEUH- und dem VEUH/ETBN-Harz ist deutlich zu erkennen, dass die Wasseraufnahme um fast eine Größenordnung größer ist. Auch ist die Gewichtsabnahme auf ca. 90 % der Ausgangsmasse bemerkenswert.

Als Ergebnis dieser Wasseraufnahmeversuche kann festgestellt werden:

- Das VE-, das VEUH- und das VEUH/ETBN-Harz haben sehr ähnliche Netzwerke.
- Das VE-, das VEUH- und das VEUH/ETBN-Harz haben eine Gleichgewichtsfeuchte bei Umgebungsbedingungen von unter 0.5 Gew-% und/oder geringe Stoffmengen werden extrahiert (max. 0.5 Gew-%).

- Das EP-Harz degradiert hydrolytisch bei 80 °C.
- Das VE/EP-Harz hat eine Gleichgewichtsfeuchte bei Umgebungsbedingungen von unter 10 Gew-% und/oder eine ebenso große Stoffmenge wird extrahiert. Sollte der Massenverlust beim Trocknen rein auf die Gleichgewichtsfeuchte zurückzuführen sein, dann kann auf ein sehr viel weitmaschigeres Netzwerk des VE/EP-Harzes verglichen mit den anderen Harzen geschlossen werden. Eine Hydrolyse und Extraktion von Bestandteilen kann aber nicht ausgeschlossen werden, wie die Antwort des EP-Harzes auf den Versuch deutlich demonstriert. Eine Analyse des Wassers, in dem die Proben ausgelagert werden, könnte diese Frage u.U. klären.

6.1.2 Dynamisch-Mechanische Thermoanalyse

In den Bildern 6.3 und 6.4 sind der Betrag des komplexen Moduls der Harze und der Tangens der Phasenverschiebung seines Real- und Imaginäranteils ($\tan \delta$) gegen die Temperatur aufgetragen.

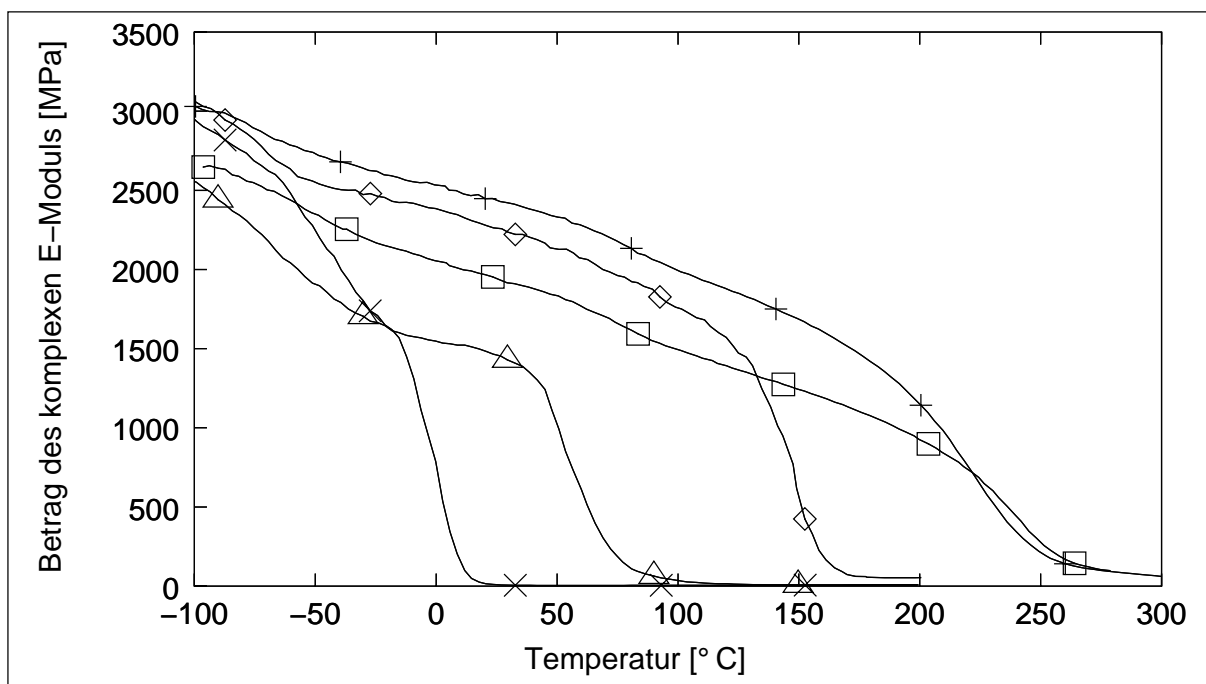


Bild 6.3: Betrag des komplexen E-Moduls vs. Temperatur von VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), EP (×) und VE/EP (△)

Während das EP-Harz und das VE/EP-Harz bei tiefen Temperaturen eine sehr hohe Steifigkeit besitzen, sinkt der Modul schon bei relativ niedrigen Temperaturen wieder. Der Beginn des Glasübergangsbereiches des EP-Harzes liegt unter 0 °C und der des

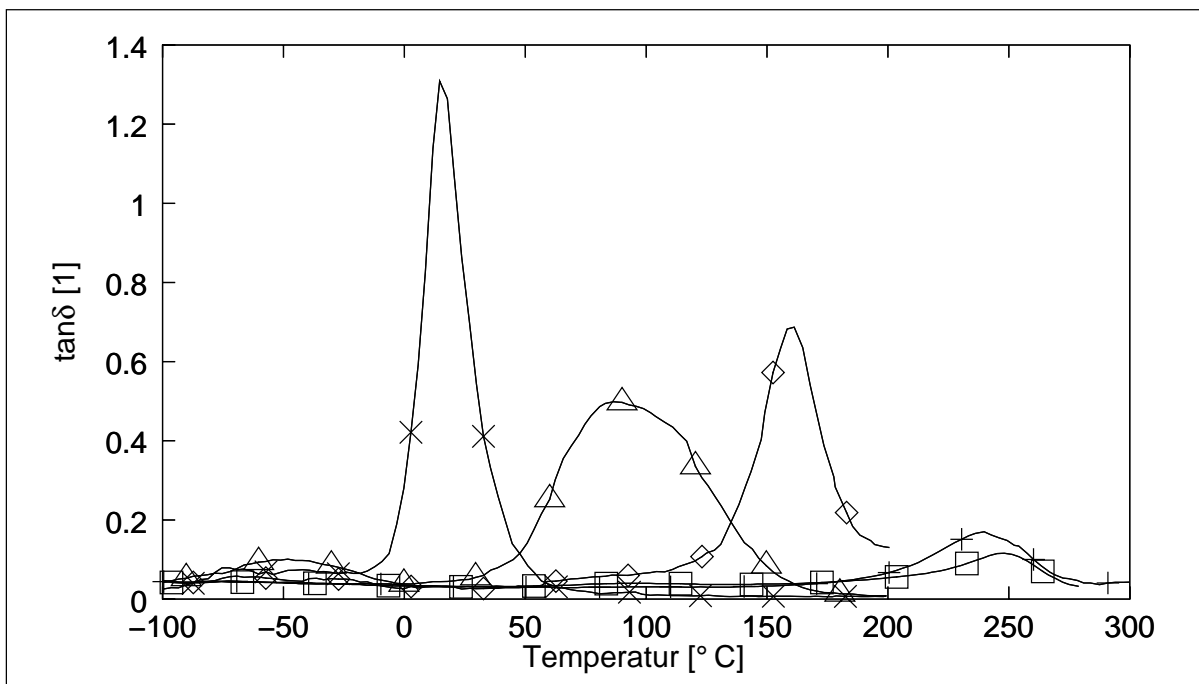


Bild 6.4: Verlusttangens vs. Temperatur von VE (\diamond), VEUH (+), VEUH/ETBN (\square), EP (\times) und VE/EP (\triangle)

Tabelle 6.1: Ergebnisse der DMTA-Messung

	T_g^a [°C]	$ E^* $ bei 25 °C [MPa]	Maximum $\tan \delta$ [1]	Breite $\tan \delta$
VE-Harz	161	2260	0.69	→
VEUH-Harz	243	2430	0.17	↑
VEUH/ETBN-Harz	248	1930	0.11	↑
EP-Harz	15	15	1.30	↓
VE/EP-Harz	87	1482	0.50	↑↑

^a bei Maximum des $\tan \delta$

VE/EP-Harzes bei ca. 50 °C. Das EP-Harz hat einen verhältnismäßig scharfen Glasübergang, was an dem relativ schmalen $\tan \delta$ -Impuls deutlich wird und auf eine regelmäßige Netzwerkstruktur hinweist. Das VE/EP-Harz hat als IPN einen vergleichsweise breiten $\tan \delta$ -Impuls, da es aus zwei Netzwerken besteht. Das Maximum dieses Peaks liegt mittig zwischen dem Impuls des EP- und dem des VE-Harzes, was nach der Fox-Regel [140] für eine 1:1-Mischung der beiden Harze erwartet wird. Das VE-Harz hat bis zu ca. 100 °C einen ähnlichen Modulverlauf wie das VEUH-Harz. Nur hat das VE-Harz wie erwartet bei ca. 160 °C den Glasübergang, das VEUH-Harz dagegen erst bei ca. 240 °C. Das VEUH/ETBN-Harz hat eine ähnlich hohe Glasübergangstemperatur

wie das VEUH-Harz. Jedoch wirkt sich die Schlagzähmodifizierung mittels 10 Gew-% Flüssigkautschuk auf den Modul aus. Er ist über den gesamten Temperaturbereich niedriger als der des VEUH. Die wesentlichen Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.1.3 Dichte

In Bild 6.5 sind die Dichten der Harze mit und ohne die PE-Folie gegeneinander aufgetragen. Ein linearer Zusammenhang ist sichtbar. Die im Bild 6.5 eingezeichnete Ausgleichsgerade hat die Gleichung

$$\rho_H = (1.023 \pm 0.076) * \rho_{H,PE} + (0.017 \pm 0.089) \frac{g}{ml} \quad (6.1)$$

mit der Dichte des Harzes ohne die PE-Folie ρ_H und der Dichte der Harz-Probe mit der PE-Folie $\rho_{H,PE}$. Die Streuung der Messwerte um die Ausgleichsgerade ist akzeptabel. Der Durchgang durch die Ordinate kann aber nicht zuverlässig bestimmt werden, da keine Proben mit einer Dichte nahe „Null“ gemessen werden können. Diese Unsicherheit drückt sich auch in den großen Fehlern der beiden Konstanten aus. Dennoch kann ein Einfluss von ca. 1 % der PE-Folie auf den Wert der Dichte für das Harz vorhergesagt werden.

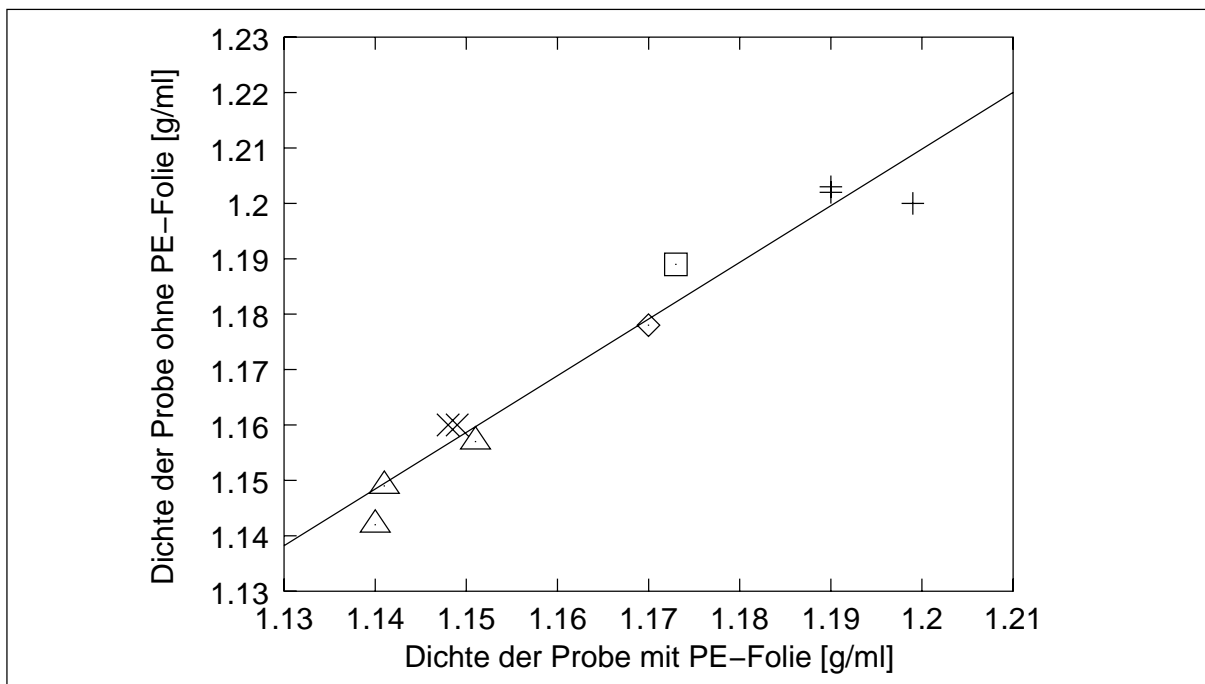


Bild 6.5: Einfluss der PE-Folie auf die Dichtebestimmung der Proben VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), EP (×) und VE/EP (△)

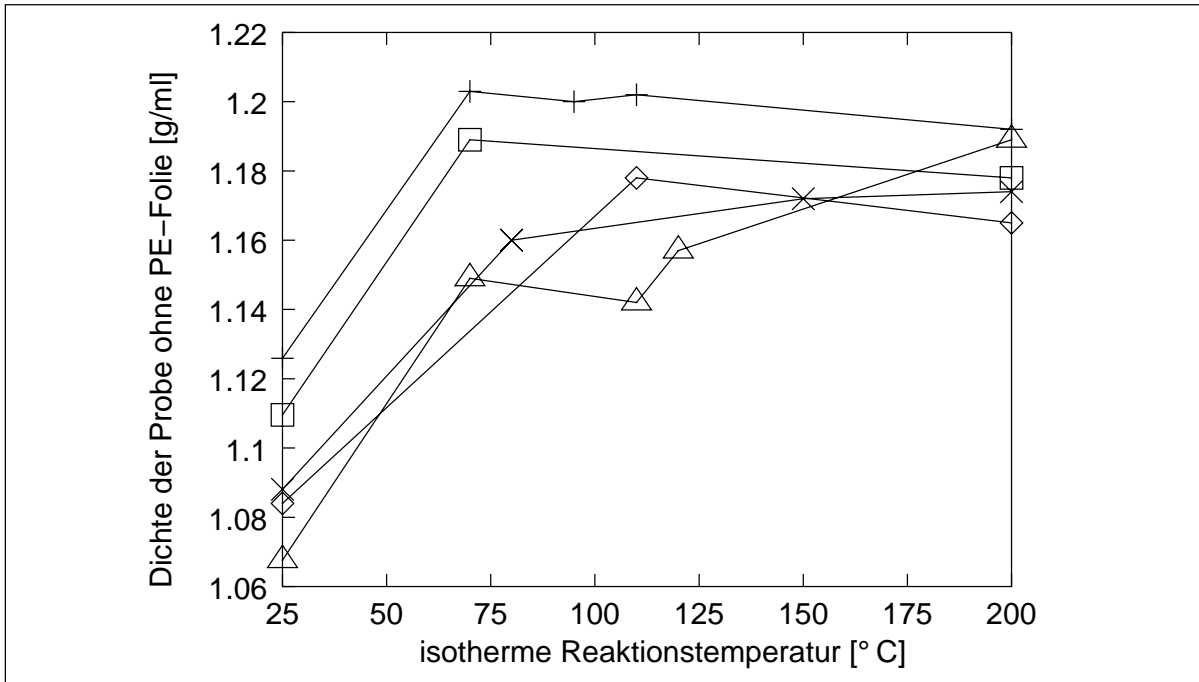


Bild 6.6: Dichte der Proben vs. Reaktionstemperatur, teilweise wurde der Einfluss der PE-Folie rechnerisch korrigiert
 VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), EP (×) und VE/EP (△)

Tabelle 6.2: Dichte und spez. Volumen von flüssigen (Index l) und gehärteten (Index s) Harzen bei Raumtemperatur, Vertrauensbereich der angegebenen Intervalle 80 %

	ρ_l [g/ml]	$\bar{\rho}_s$ [g/ml]	$\Delta\rho$ [%]	v_l [ml/g]	\bar{v}_s [ml/g]	Δv [%]
VE-Harz	1.084	1.172 ± 0.022	8.1	0.922	0.853 ± 0.016	-7.5
VEUH-Harz	1.126	1.200 ± 0.006	6.6	0.888	0.833 ± 0.004	-6.2
VEUH/ETBN-Harz	1.110	1.180 ± 0.006	6.3	0.901	0.847 ± 0.005	-5.9
EP-Harz	1.088	1.167 ± 0.010	7.3	0.919	0.857 ± 0.008	-6.8
VE/EP-Harz	1.068	1.164 ± 0.019	9.0	0.937	0.859 ± 0.014	-8.3

In Bild 6.6 werden die Dichten von Harz-Proben dargestellt, die bei verschiedenen isothermen Temperaturen gehärtet wurden. Die Dichten der Proben bei 25 °C sind die Dichten der jeweiligen unvernetzten Harze mit der PE-Folie gemessen und mit Gleichung 6.1 korrigiert. Die Dichten der Proben bei 200 °C sind an Proben ohne PE-Folie bestimmt worden, die in einer offenen Teflonform in einem Heizschrank für 1 h bei 80 °C, 1 h bei 140 °C und 1 h bei 200 °C gehärtet worden sind. Alle anderen Proben sind in der PE-Folie eingeschweißt in einem Silikonölbad für 2 h bei der angegebenen Temperatur gehärtet worden. Aufgrund der unterschiedlichen Probenpräparationen

und des geringen Probenumfangs kann die Signifikanz des Einflusses der Reaktionstemperatur nicht bestimmt werden und ist an dieser Stelle für eine Probencharakterisierung vernachlässigbar. Daher wird die Dichte aller gehärteten Proben als konstant angenommen und gemittelt. Die Ergebnisse, inklusive der auf das spez. Volumen umgerechneten Werte und die auf den Wert der jeweiligen ungehärteten Probe normierte prozentuale Änderung, sind in Tabelle 6.2 dargestellt.

6.2 In situ Messung der Vernetzung

6.2.1 Thermogravimetrie

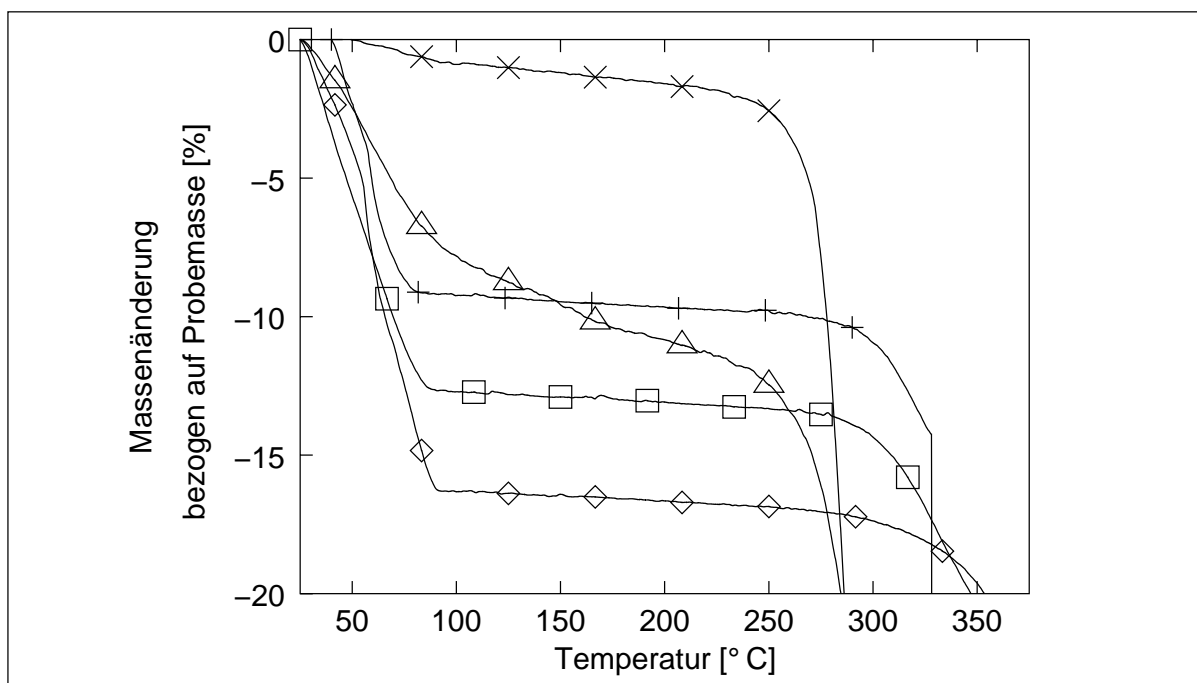


Bild 6.7: Massenänderung der Probe bezogen auf die Probenmasse vs. Temperatur von VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), EP (×) und VE/EP (△)

In Bild 6.7 sind die Massenänderungen während des Aufheizens einer Probe mit 5 °C/min dargestellt. Den geringsten Massenverlust hat die EP-Probe, da sie quantitativ keine flüchtigen Stoffe enthält. Bis zu ihrer Zersetzung ab ca. 250 °C zeigt sie einen stetigen Massenverlust, was auf eine leichte, kontinuierliche Degradation in diesem Bereich hindeutet. Alle anderen Proben zeigen bis zu einer Temperatur von ca. 90 °C einen starken Massenverlust. Die Kurven der VE-, der VEUH- und der VEUH/ETBN-Proben gehen danach scharf in einen Plateau-Wert über und degradieren deutlich ab ca. 300 °C. Die Steigung der VE/EP-Kurve verkleinert sich auch ab ca. 90 °C, jedoch ist der Übergang nicht so scharf wie der der VE-, VEUH- und VEUH/ETBN-Proben.

Auch bildet sich kein Plateau-Wert aus, sondern es bleibt ein stetiger Massenverlust bis zur thermischen Zersetzung ab ca. 250 °C vorhanden, der größer ist als der Massenverlust der reinen EP-Probe.

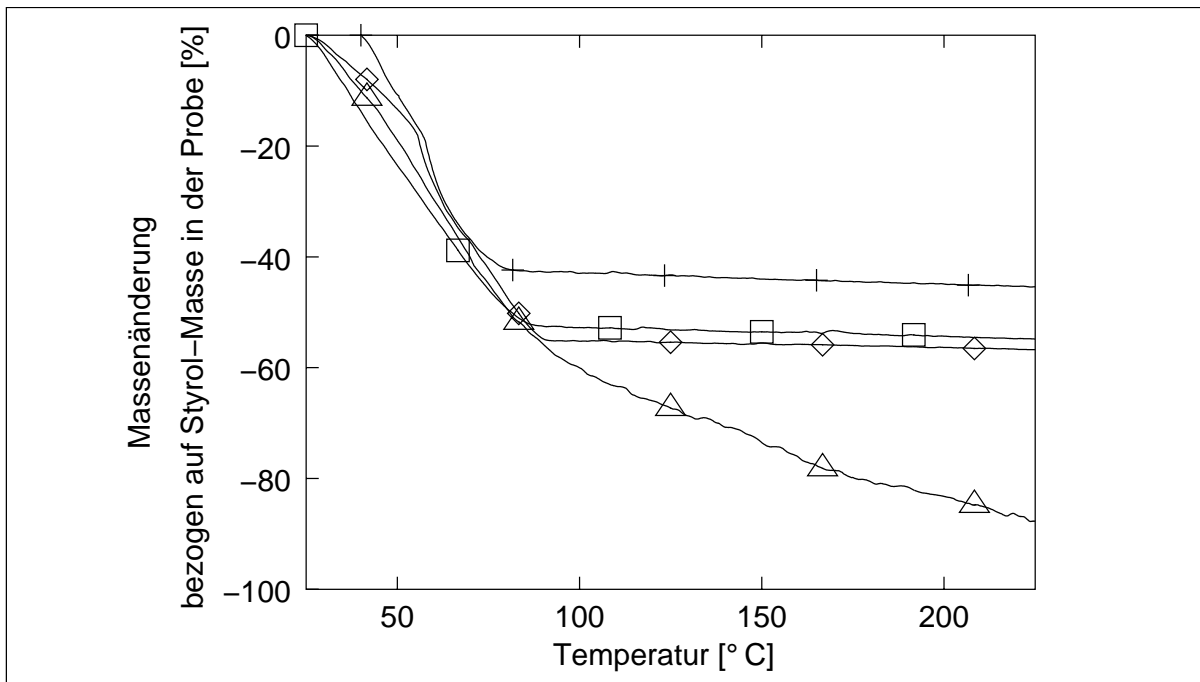


Bild 6.8: Massenänderung der Probe bezogen auf die Masse des Styrols in der Probe bei Versuchsbeginn vs. Temperatur von VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□) und VE/EP (△)

Unter der Annahme, dass das reaktive Lösungsmittel den Hauptanteil des Massenverlustes der Proben bis zu ihrer thermischen Zersetzung ausmacht, ist in Bild 6.8 der Massenverlust bezogen auf die Masse des Styrols in der jeweiligen Probe bei Versuchsbeginn dargestellt. Es wird deutlich, dass sich bis ca. 90 °C alle Proben (VE, VEUH, VEUH/ETBN, VE/EP) ähnlich verhalten. Danach zeigen die VE- und VEUH/ETBN-Proben weiterhin ein ähnliches Verhalten: Sie bilden auf der gleichen Höhe einen Plateau-Wert. Der Plateau-Wert der VEUH-Probe ist höher, es geht also weniger Masse verloren. Die VE/EP-Probe bildet kein Plateau nach 90 °C, sondern verliert fast unvermindert weiter Masse.

6.2.2 Infrarot-Spektroskopie

In Bild 6.9 auf der nächsten Seite sind FTIR-Spektren des VE-Harzes während der Aushärtung einer Probe dargestellt. Die Probe wird eine Stunde bei 80 °C, eine weitere Stunde bei 140 °C und dann eine Stunde bei 200 °C gehärtet. Die FTIR-Spektren werden vor dem Härtezyklus und jeweils nach der Stunde bei dem genannten Temperaturniveau gemessen. Entsprechend der Tabelle 4.3 auf Seite 35 können die ver-

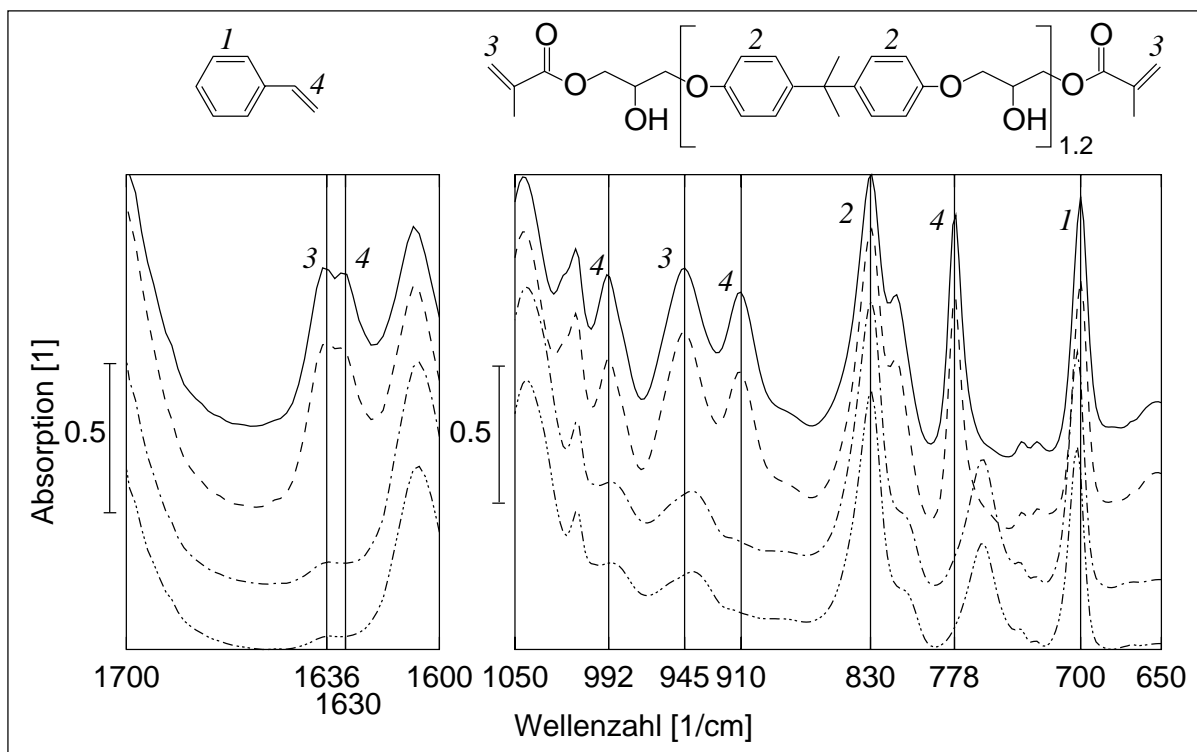


Bild 6.9: VE-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- - -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (- · · ·)

schiedenen funktionellen Gruppen identifiziert werden. Bei 700 und 830 cm^{-1} liegen die Absorptionsmaxima der C-H-Bindungen der aromatischen Ringe des Styrols und des Bisphenol-A des Vinylesters. Diese Banden werden von der Vernetzungsreaktion nicht beeinflusst. Da die relative Höhe des Maximums bei 700 cm^{-1} verglichen mit dem bei 830 cm^{-1} während des Experiments unverändert bleibt, ist kein Styrolverlust messbar. Die Abnahme der Zahl der Vinyl-Gruppen des Styrols in der Probe kann mit Hilfe der Absorption bei 778, 910, 992 und 1630 cm^{-1} beobachtet werden, die Abnahme der Zahl der Vinyl-Gruppen des Vinylesters an den Peaks bei 945 und 1636 cm^{-1} . Die charakteristische Absorption der Vinyl-Gruppen des Vinylesters kann nicht wie erwartet bei 1645, sondern bei 1636 cm^{-1} gemessen werden. Da die Banden bei 1630 und 1636 cm^{-1} sehr dicht beieinander liegen und die Peaks bei 778, 910, 945 und 992 cm^{-1} den Verlauf der radikalischen Vernetzung des VE-Harzes ausreichend dokumentieren, werden die signifikanten Banden bei 1630 und 1636 cm^{-1} bei der weiteren Diskussion vernachlässigt.

Der Verlauf der Vernetzungsreaktion kann aufgrund der FTIR-Messung wie folgt beschrieben werden: Nach einer Stunde bei 80 °C hat praktisch keine Vernetzung stattgefunden. Nach einer weiteren Stunde bei 140 °C sind keine Vinyl-Gruppen des Styrols bei 910 und 778 cm^{-1} messbar. Das Styrol ist also vollständig vernetzt. Dagegen sind weiterhin Vinyl-Gruppen des VE, wie das Maximum bei ca. 944 cm^{-1} zeigt, nach-

weisbar. Die Lagerung der Probe für eine weitere Stunde bei 200 °C führt zu keiner weiteren Veränderung. Es bleiben also Vinyl-Gruppen des VE unvernetzt, während das Styrol vollständig vernetzt.

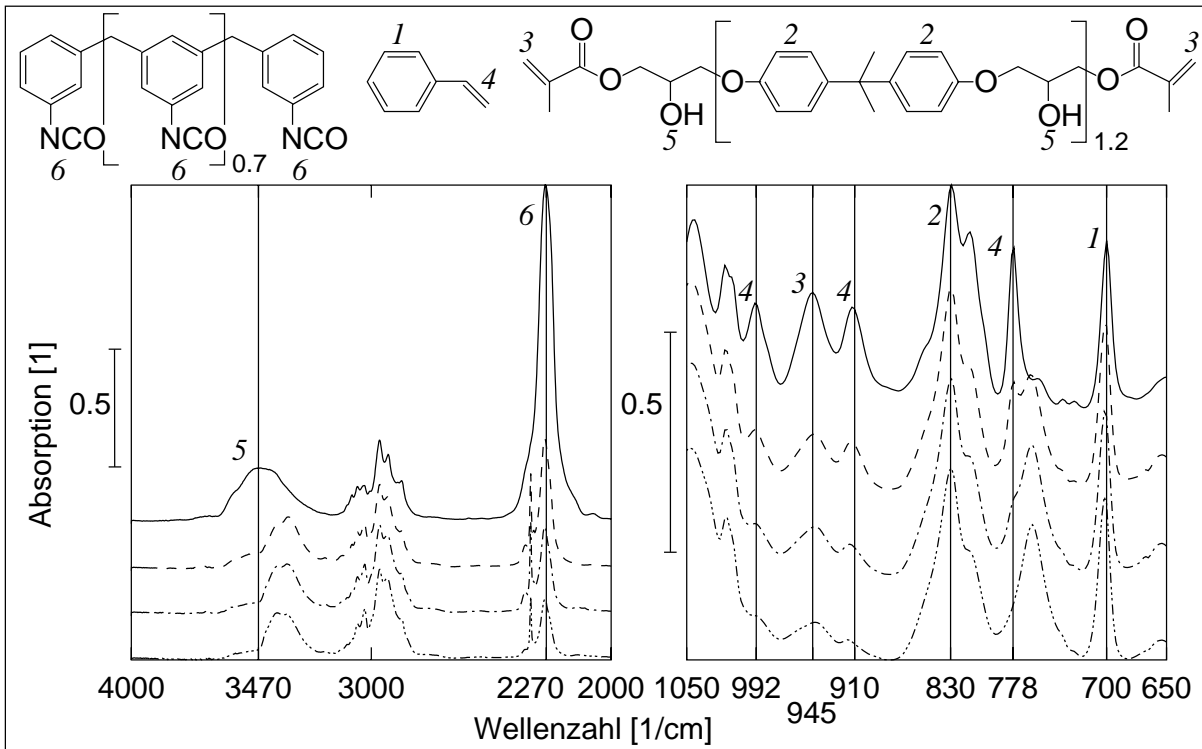


Bild 6.10: VEUH-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (----)

Die VEUH-Harzprobe wird analog zu der VE-Harzprobe gehärtet und gemessen. Die resultierenden FTIR-Spektren sind in Bild 6.10 dargestellt. Neben der radikalischen Vernetzung findet hier auch eine Polyadditionsreaktion zwischen dem Isocyanat des NPI und der Hydroxyl-Gruppe des Vinylesters zum Urethan statt. Die Abnahme der Zahl der Hydroxyl-Gruppen ist im Bereich 3470 cm^{-1} zu erkennen und die der Isocyanat-Gruppen bei 2270 cm^{-1} .

Entgegen dem Verlauf der radikalischen Vernetzung im Falle des VE-Harzes, die ausschließlich während der Temperierung bei 140 °C stattfindet, vollzieht sich die radikalische Vernetzung des VEUH-Harzes über alle Temperaturniveaus hinweg. Auch sind am Ende des Versuchs nicht nur unvernetzte Vinyl-Gruppen des Styrols, sondern auch des Vinylesters vorhanden. Die Vernetzung des NPI mit dem Vinylester verläuft zu Beginn des Härtungszyklusses schnell. Nach der einen Stunde bei 80 °C sind die Isocyanat- und die Hydroxyl-Gruppen quantitativ umgesetzt. Durch die zusätzliche Härtung bei 140 und 200 °C reagiert zwar weiterhin das Isocyanat mit der Hydroxyl-Gruppe, jedoch nicht vollständig. Während nach dem gesamten Härtungszyklus noch Isocyanat-Gruppen nachweisbar sind, ist der Umsatz der Hydroxyl-Gruppen vollstän-

dig. Auch bei diesem Experiment ist kein Styrolverlust durch Verdampfung messbar.

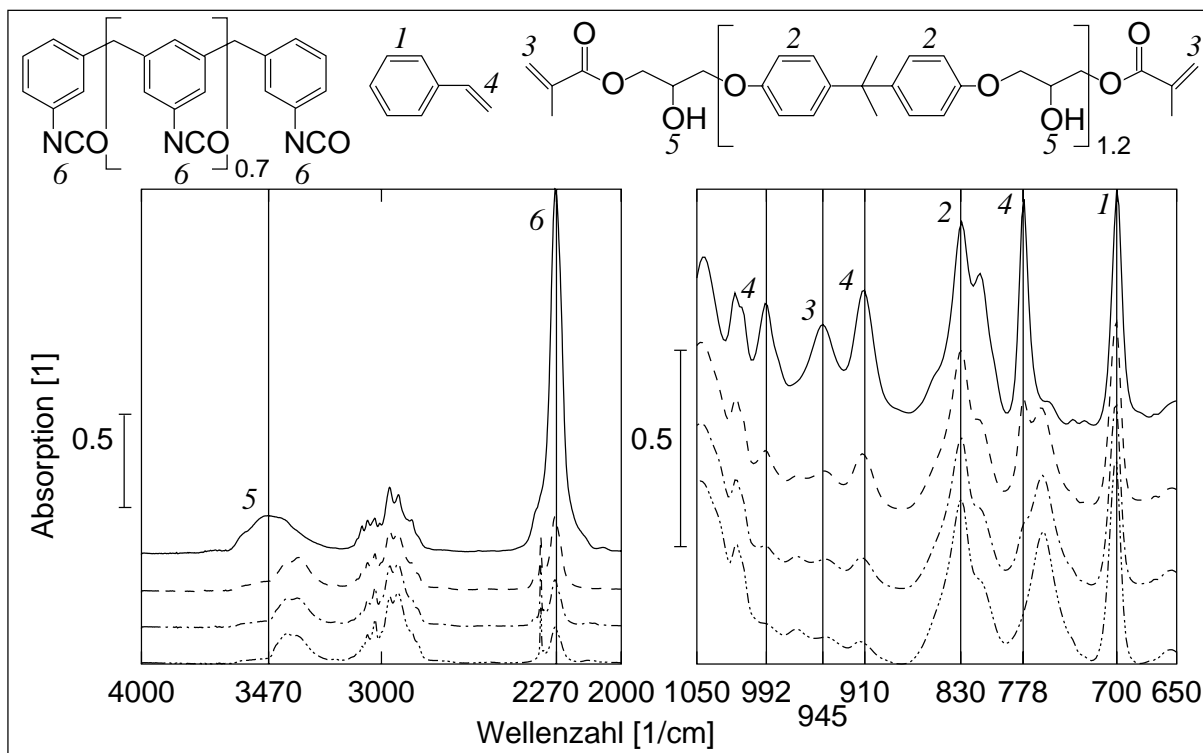


Bild 6.11: VEUH/ETBN-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- - -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (.....)

Der Einfluss der Modifizierung des VEUH-Harzes mit dem epoxy-terminierten reaktiven Flüssigkautschuk ETBN wird in Bild 6.11 gezeigt. Die VEUH/ETBN-Harzprobe wird unter identischen Bedingungen wie die oben beschriebenen VE- und VEUH-Harzproben gehärtet. Die Vernetzung des Vinylesters mit dem NPI, die durch die Banden bei 3470 cm^{-1} (Hydroxyl) und 2270 cm^{-1} (Isocyanat) gemessen wird, unterscheidet sich nicht von der Vernetzung des VEUH-Harzes ohne das ETBN. Auch unterscheidet sich der prinzipielle Verlauf der radikalischen Vernetzung nicht. Jedoch ist eindeutig mehr Styrol in der Probe nachweisbar¹. Dies wird durch den Vergleich der VEUH-Probe (Bild 6.10) mit der VEUH/ETBN-Probe anhand der Höhen der für Styrol signifikanten Banden (992 , 910 , 778 und 700 cm^{-1}) in Relation zum internen Standard bei 830 cm^{-1} sichtbar. Da alle Styrolbanden dem gleichen Trend bei der Aushärtung unterliegen, kann eine Überlagerung der für Epoxid signifikanten Bande mit der für Styrol bei 912 bzw. 910 cm^{-1} nicht beobachtet werden. Dies liegt vor allem an der verhältnismäßig kleinen Epoxid-Konzentration im ETBN und somit in der gesamten VEUH/ETBN-Probe. Im Gegensatz zu den VE- und VEUH-Harzproben sind hier sehr viel weniger unvernetzte Vinyl-Gruppen des Vinylesters messbar, dafür aber mehr unvernetzte Doppelbindungen von Styrol. Auch hier ist kein Styrolverlust messbar.

¹Der reaktive Flüssigkautschuk ist in Styrol gelöst (siehe Tabelle 4.1 auf Seite 33).

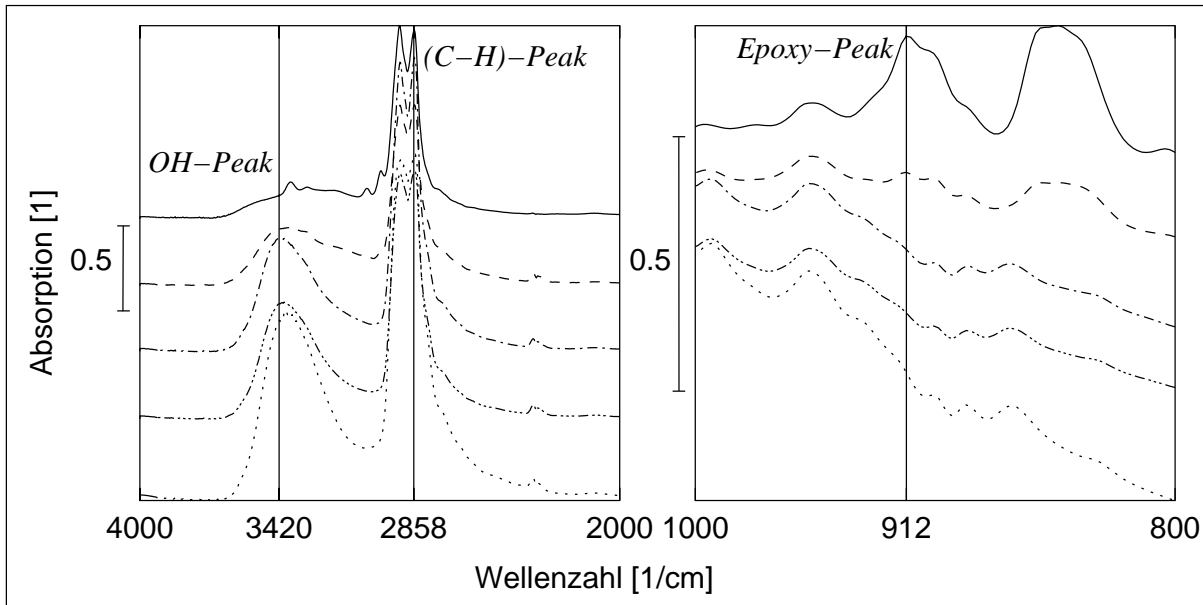


Bild 6.12: EP-Harzproben mit 2.5 °C/min ausgehärtet: ungehärtet (—), nach Erreichen von 100 °C (- -), von 150 °C (- · -), von 170 °C (- · · ·) und von 190 °C (- - -)

In Bild 6.12 wird die Härtung des EP-Harzes bei einem dynamischen Temperaturverlauf dargestellt. Bei jeweils 100, 150, 170 und 190 °C werden Proben aus einem mit 2.5 °C/min heizenden Ofen genommen und gemessen. Um eine Vergleichbarkeit der Proben zu erleichtern, sind die in Bild 6.12 gezeigten Spektren mit der Höhe des C-H-Peaks bei 2858 cm⁻¹ normiert². Das EP-Harz vernetzt durch die Polyaddition des primären Amins mit dem Epoxid, wobei das Epoxid verbraucht wird und sich Hydroxyl-Gruppen bilden. Die Abnahme der Epoxidmenge in den Proben wird durch die Verringerung der Bande bei 912 cm⁻¹ und die Zunahme der Hydroxyl-Menge durch die Bande bei 3420 cm⁻¹ gezeigt. Es ist sichtbar, dass bei Erreichen von 100 °C das Epoxid quantitativ umgesetzt ist. Zwischen 150 und 170 °C ist keine Veränderung der Spektren und damit der Reaktion zu beobachten. In den bei 170 und 190 °C aufgenommenen Spektren ist wiederum eine Veränderung feststellbar. Die Hydroxyl-Gruppen nehmen zu und die Basislinie zwischen 1050 und 650 cm⁻¹ verschiebt sich. Die Vernetzung der VE/EP-Probe ist in Bild 6.13 auf der nächsten Seite dargestellt. Die Aushärtung dieser Probe erfolgt analog zu der der VE-, VEUH- und VEUH/ETBN-Proben. Nach der einstündigen Härtung der Probe bei 80 °C kann eine deutliche Zunahme der Hydroxyl-Gruppen anhand der Bande bei 3420 cm⁻¹ festgestellt werden. Auch ist eine Verringerung der Absorption des IR-Lichtes durch die Probe bei 910 cm⁻¹ verglichen mit dem Referenz-Peak für Styrol bei 700 cm⁻¹ zu erkennen. Die anderen für Styrol signifikanten Banden, insbesondere die bei 778 cm⁻¹, zeigen zur Referenz

²Die Gültigkeit dieses internen Standards wird in Analogie zu [75] ohne Nachweis angenommen, da er ausschließlich der Darstellung der Spektren dient und keine Schlussfolgerungen beeinflusst.

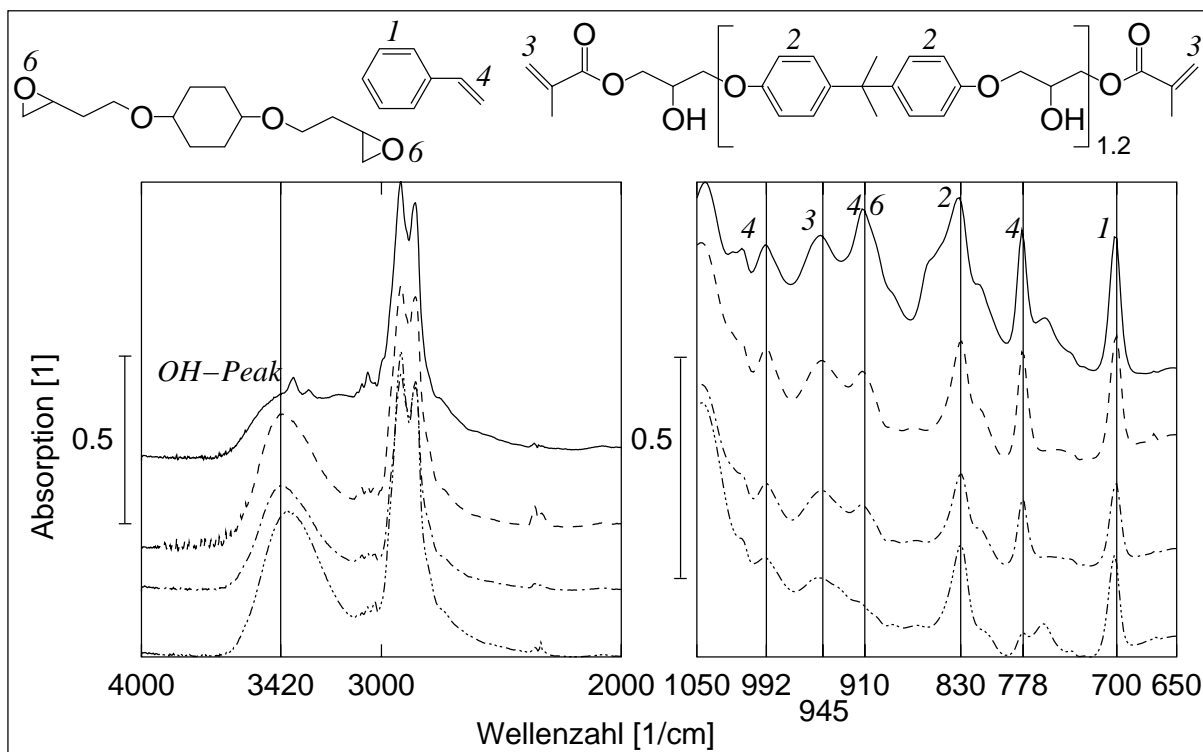


Bild 6.13: VE/EP-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (- -), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- · -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (· · ·)

keine Veränderung. Dies lässt darauf schließen, dass bei 910 cm^{-1} eine Überlagerung der Absorption durch die Vinyl-Gruppe des Styrols und durch das Epoxid vorhanden ist und dass nur das Epoxid während der einen Stunde bei 80 °C verbraucht wird, die Doppelbindung des Styrols hingegen nicht. Nach der weiteren Stunde bei 140 °C ist keine Veränderung bezüglich der Menge der OH-Gruppen festzustellen, was auf eine abgeschlossene Vernetzung der EP-Harzkomponente des IPN schließen lässt. Die radikalische Vernetzung hat auch bei diesem Temperaturniveau noch nicht eingesetzt. Es ist keine Veränderung der für das Vinyl des Vinylesters und des Styrols signifikanten Banden sichtbar. Erst nach einer weiteren Stunde Härtung bei 200 °C ist die radikalische Reaktion nachweisbar. Die für diese Reaktion signifikanten Banden werden kleiner. Im Gegensatz zu den anderen Harzen mit einer VE-Komponente ist weder der Umsatz der Doppelbindung des Vinylesters noch des Styrols vollständig. Dies zeigt besonders die Bande bei 778 cm^{-1} , die bei der Härtung der VE-, VEUH- und der VEUH/ETBN-Proben vollständig schwindet und bei dieser VE/EP-Harzprobe noch deutlich sichtbar ist.

6.2.3 Differenz-Kalorimetrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden isotherme und dynamische DSC-Experimente durchgeführt. Die Glasübergangstemperaturen T_g werden wie die der DMTA-Spektren durch die Wendepunkte der jeweiligen Stufen in den Wärmestromverläufen bestimmt. An dieser Stelle werden nur einige exemplarische Messungen beschrieben. Im Anhang A.3.1 sind alle Messschriebe aufgeführt. Alle im Folgenden genannten Glasübergangstemperaturen sind bei Temperaturgradienten von 10 °C/min gemessen.

6.2.3.1 Dynamische Versuche

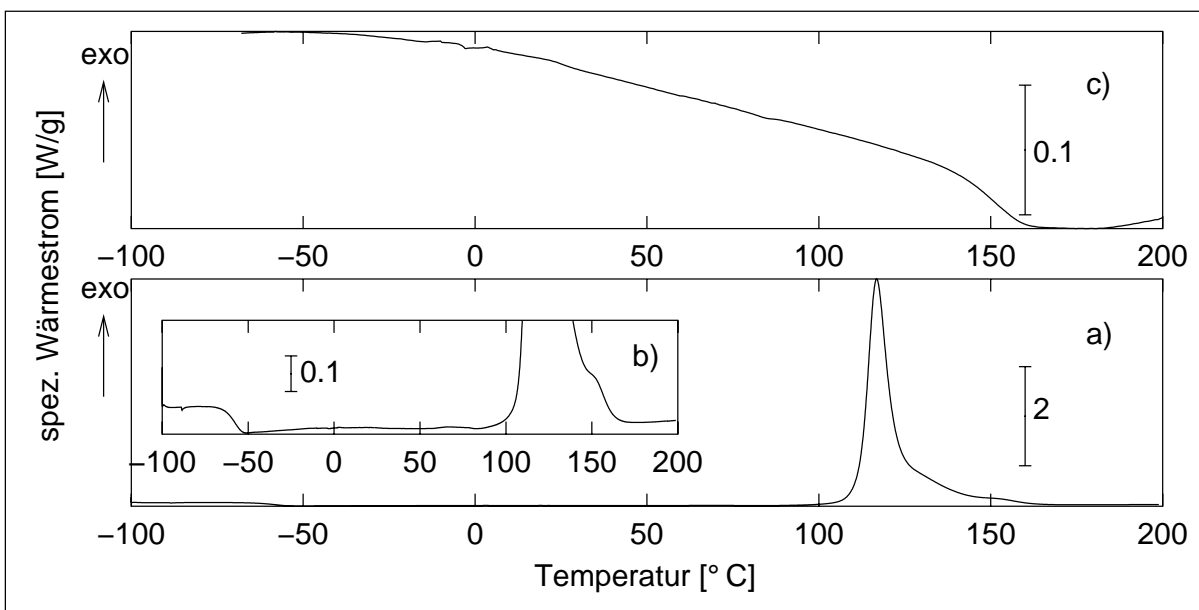


Bild 6.14: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur von VE-Harz
 a) Vernetzungsbedingter Wärmestrom bei 7.5 °C/min, b) Ausschnittsvergrößerung von a), c) Wärmestrom des 2. Aufheizens bei 10 °C/min

In Bild 6.14 ist zunächst ein dynamischer Versuch mit VE-Harz dargestellt. Die Probe wird in einem ersten Schritt mit 7.5 °C/min von -100 °C bis 200 °C und in einem zweiten mit 10 °C/min im selben Intervall aufgeheizt. Mit dem 1. Aufheizen erkennt man deutlich die Glasübergangstemperatur der unvernetzten Probe an der Stufe bei -57 °C. Bei ca. 100 °C steigt der Wärmestrom schnell an, was auf die einsetzende und rasch fortschreitende Reaktion hinweist. Das zweite Aufheizen zeigt eine T_g -Stufe bei 152 °C. Es ist keine zusätzlich frei werdende Reaktionsenthalpie messbar. Bei ca. 190 °C scheint die thermische Zersetzung der Probe zu beginnen, was wegen des steigenden exothermen Wärmestroms vermutet werden kann.

In Bild 6.15 ist ein dynamisches Experiment mit dem VEUH-Harz dargestellt. Das 1. Aufheizen geschieht wiederum mit 7.5 °C/min und das 2. mit 10 °C/min. Jedoch ist

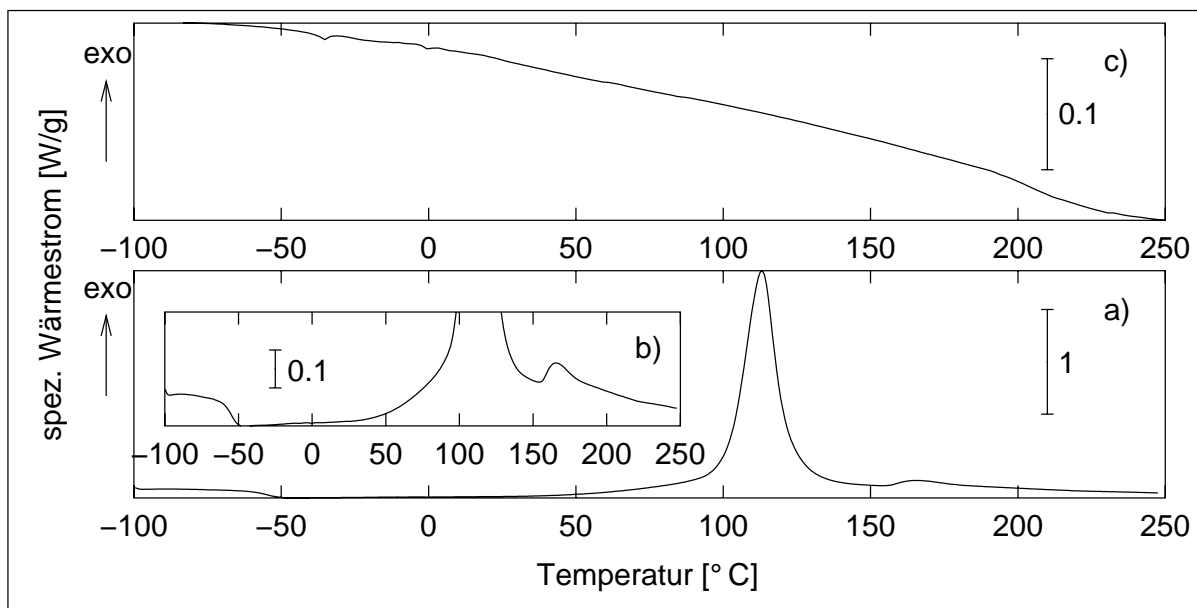


Bild 6.15: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur von VEUH-Harz
 a) Vernetzungsbedingter Wärmestrom bei 7.5 °C/min, b) Ausschnittsvergrößerung von a), c) Wärmestrom des 2. Aufheizens bei 10 °C/min

das betrachtete Temperaturintervall auf -100 bis 250 °C erweitert. Zunächst ist die T_g -Stufe des unvernetzten Stoffsystems bei -53 °C erkennbar. Der exotherme Wärmestrom setzt schwach, aber erkennbar, ab ca. 25 °C ein und indiziert die beginnende Vernetzung. Erst nach Überschreiten der 90 °C beschleunigt sich die Vernetzungsreaktion. Bei ca. 155 °C ist ein Minimum zu erkennen. Der darauf wieder ansteigende Wärmestrom kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen kann dieses Minimum durch Vitrifizierung des Systems auftreten, also rein kinetische Ursachen haben, zum anderen kann aber auch eine chemische Reaktion einsetzen, die eine besonders hohe Aktivierungsenergie benötigt. Anhand des 2. Aufheizens kann eine schwache T_g -Stufe bei 220 °C erkannt werden. Eine thermische Zersetzung ist im gesamten Temperaturintervall nicht zu erkennen.

Die Messung des VEUH/ETBN-Harzes, die in Bild 6.16 dargestellt ist, zeigt sehr große Ähnlichkeiten zu der Messung des VEUH-Harzes. Es ist die Glasübergangstemperatur bei ca. -56 °C messbar, die Reaktion setzt bei ca. 25 °C erkennbar ein und es ist ein Minimum bei ca. 155 °C zu erkennen. Im Gegensatz zum VEUH beschleunigt sich die Reaktion jedoch erst nach Erreichen von 100 °C und es ist auch kein T_g des vernetzten Systems beim 2. Aufheizen messbar. Der Vergleich der Messkurven des 1. Aufheizens von VE-, VEUH- und VEUH/ETBN-Harz zeigt neben der Ähnlichkeit des VEUH-Harzes mit dem VEUH/ETBN, dass das VE-Harz deutlich schneller und in einem engerem Temperaturintervall vernetzt als die anderen beiden Harze.

In Bild 6.17 wird die Vernetzungsreaktion des EP-Harzes mit einem Temperaturgradi-

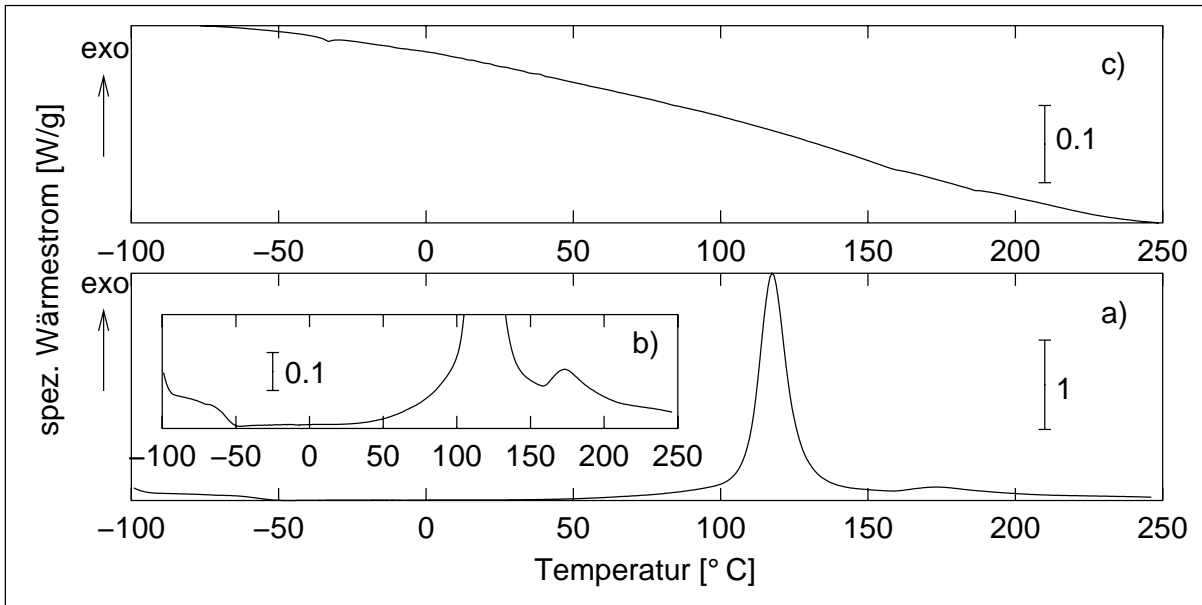


Bild 6.16: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur von VEUH/ETBN-Harz

a) Vernetzungsbedingter Wärmestrom bei 7.5 °C/min, b) Ausschnittsvergrößerung von a), c) Wärmestrom des 2. Aufheizens bei 10 °C/min

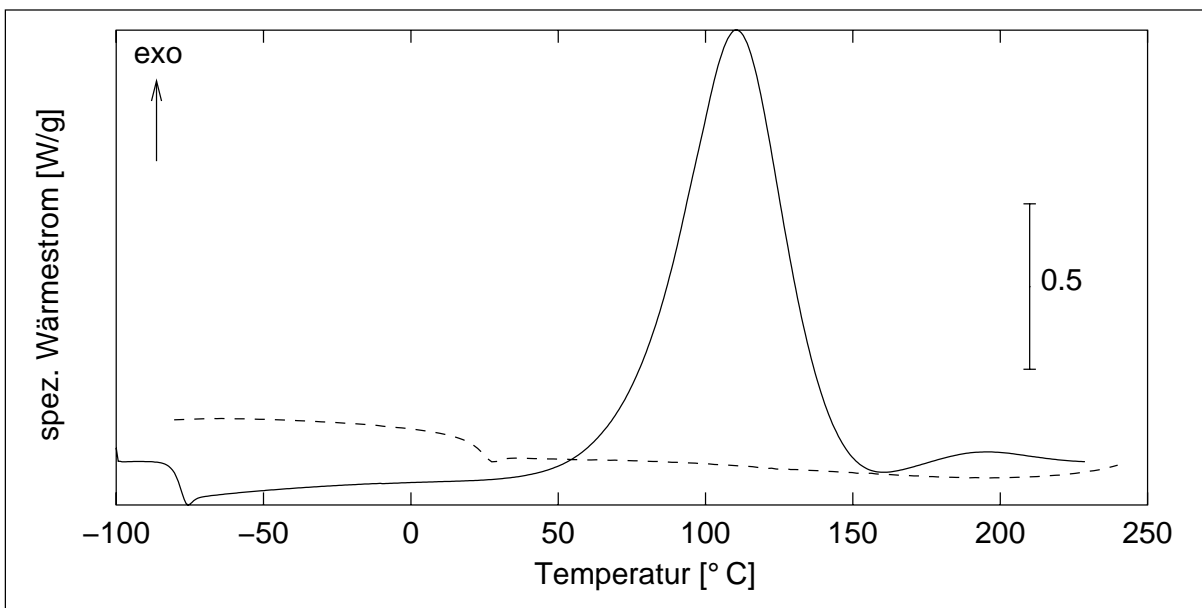


Bild 6.17: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur von EP-Harz

(—) Vernetzungsbedingter Wärmestrom bei 7.5 °C/min, (- -) Wärmestrom des 2. Aufheizens bei 10 °C/min

enten von 7.5 °C/min während des 1. Aufheizens und mit einem von 10 °C/min während des 2. Aufheizens im Temperaturintervall von -100 bis 230 °C dargestellt. Die Glasübergangstemperatur des unvernetzten Harzes beträgt -78 °C. Die Reaktion setzt

bei ca. 30 °C ein, erreicht bei ca. 105 °C ihre maximale Geschwindigkeit und endet in einem Minimum bei ca. 160 °C. Das zweite Maximum der Wärmestromkurve geht nahtlos in die thermische Zersetzung über. Dies ist an der beginnenden Exothermie im 2. Aufheizen ab ca. 200 °C erkennbar. Auch das EP-Harz ist nach dem 1. Aufheizen bereits vollständig vernetzt, da während des 2. Aufheizens kein exothermer, vernetzungsbedingter Wärmestrom messbar ist. Die Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Harzes beträgt 24 °C. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten dynamischen

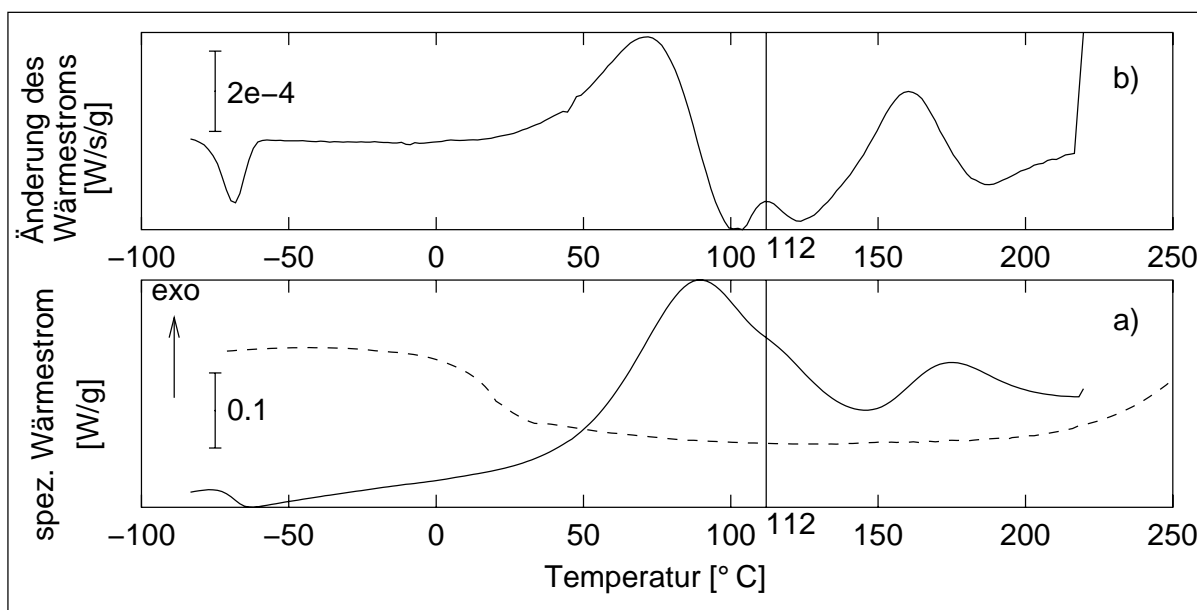


Bild 6.18: a) Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur von VE/EP-Harz mit dem vernetzungsbedingten Wärmestrom bei 2.5 °C/min (—) und dem Wärmestrom des 2. Aufheizens bei 10 °C/min (- -) b) zeitliche Ableitung des vernetzungsbedingten Wärmestroms aus a)

Experimenten ist in Bild 6.18 ein dynamischer Versuch mit einer VE/EP-Harzprobe mit einer Temperatursteigerung von 2.5 °C/min während des 1. Aufheizens gezeigt. Das 2. Aufheizen geschieht bei 10 °C/min. Die Basislinie während des 1. Aufheizens ist relativ stark geneigt. Dies hat aber keinen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Glasübergangstemperatur des unvernetzten Systems beträgt -78 °C, die Reaktion setzt bei ca. 25 °C ein und erreicht bei ca. 150 °C ein Minimum. Auch hier geht das zweite Maximum in die thermische Zersetzung über, die spätestens ab 200 °C einsetzt. Das primäre Reaktionsmaximum besteht aus einer Überlagerung von zwei Peaks. Dies ist anhand der in Bild 6.18 b gezeigten zeitlichen Ableitung der Wärmestromkurve deutlich zu sehen. Das sekundäre Reaktionsmaximum ist verglichen mit dem des reinen EP-Harzes relativ groß. Die Glasübergangstemperatur des vernetzten Systems ist 20 °C.

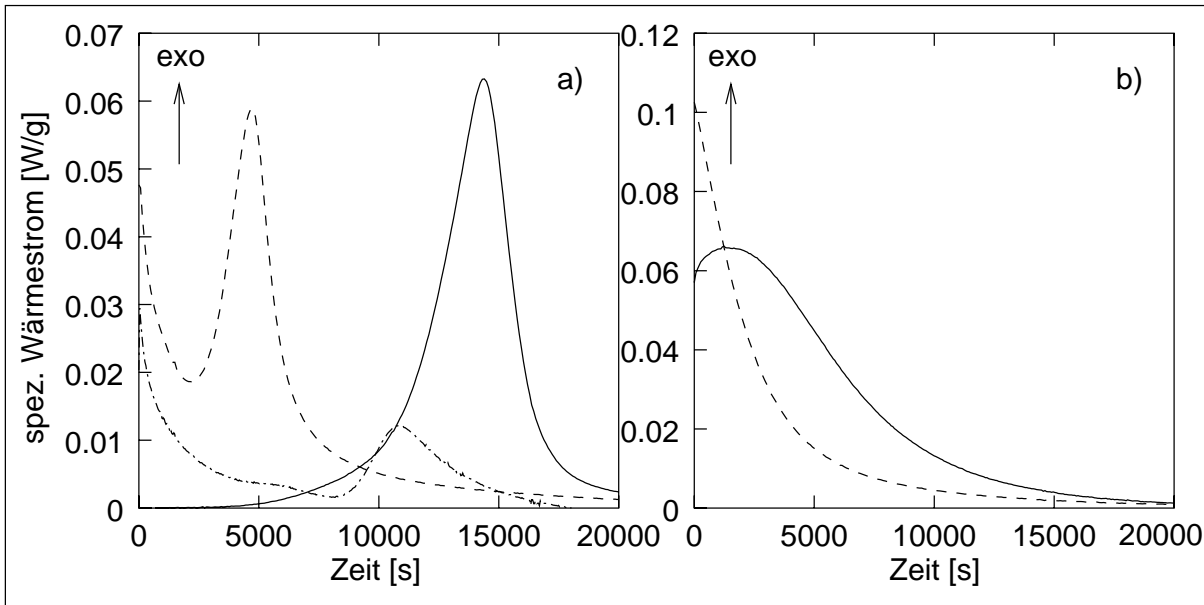


Bild 6.19: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Zeit

- a) VE (—) bei 60 °C, VEUH (- -) bei 60 °C und VEUH/ETBN (- · -) bei 60 °C
 b) EP (—) bei 50 °C und VE/EP (- -) bei 60 °C

6.2.3.2 Isotherme Versuche

In Bild 6.19 sind Reaktionsgeschwindigkeiten, ausgedrückt durch den Wärmestrom, bei relativ tiefen isothermen Temperaturen für alle Harze dargestellt. Das VE vernetzt bei 60 °C erst nach einer Inkubationszeit von ca. 5000 s. Alle anderen Harze beginnen sofort mit der Vernetzungsreaktion. Dies ist erwartungsgemäß, da mit Ausnahme des VE-Harzes alle Harze eine Komponente aufweisen, die in der sofort einsetzenden Polyaddition reagieren. Sowohl das VEUH- als auch das VEUH/ETBN-Harz zeigen deutlich zwei Reaktionen: die Polyaddition und die nachfolgende radikalische Polymerisation. Die radikalische Reaktion des VEUH-Harzes setzt früher und heftiger ein als die des VEUH/ETBN-Harzes. Die Wärmestromkurve des EP-Harzes ist typisch. Es ist deutlich eine bei EP-Harzen bekannte autokatalytische Beschleunigung der Reaktion zu sehen. Die Kurve des VE/EP-Harzes ist jedoch nicht erwartungsgemäß. Es ist lediglich eine Polyadditionsreaktion erkennbar, aber keine radikalische Polymerisation.

Zum Vergleich mit dem oben Genannten sind in Bild 6.20 Ergebnisse isothermer Versuche mit höheren Temperaturen gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten nehmen wie erwartet zu und die Reaktionszeiten verkürzen sich. Die Kurve des VE-Harzes zeigt ein Plateau. Dies ist ein typisches Verhalten von radikalischen Polymerisationen, da zwischen Initiierung und Abbruch der Reaktion für eine gewisse Zeit eine konstante Radikalkonzentration und damit auch eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt. Das autokatalytische Verhalten des EP-Harzes ist bei dieser hohen Reaktionstemperatur nicht mehr nachzuweisen. Der erkennbare Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit

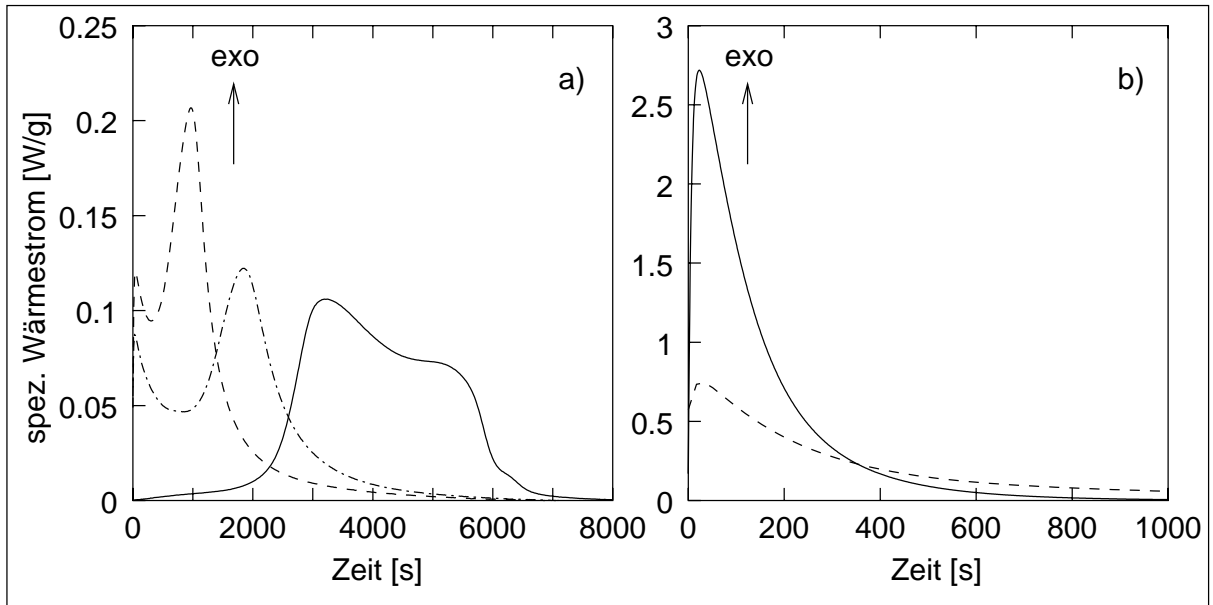


Bild 6.20: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Zeit

a) VE (—) bei 80 °C, VEUH (---) bei 80 °C und VEUH/ETBN (- · -) bei 80 °C
 b) EP (—) bei 100 °C und VE/EP (- -) bei 100 °C

liegt in der Größenordnung der Dynamik des DSC-Geräts. Es findet hier also eine Überlagerung mit der gerätespezifischen Dynamik statt.

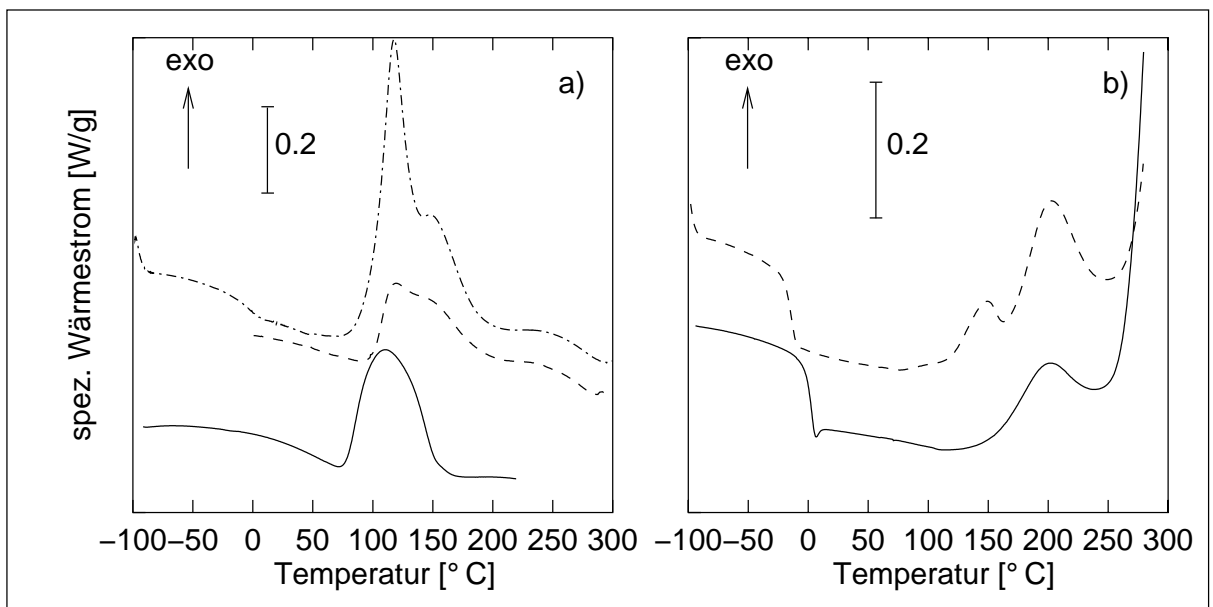


Bild 6.21: Wärmestrom bezogen auf die Probenmasse vs Temperatur der Restreaktionsenthalpiebestimmung mit 10 °C/min nach den isothermen Versuchen von Bild 6.19

a) VE (—), VEUH (---), VEUH/ETBN (- · -) b) EP (—), VE/EP (- -)

Nach dem isothermen Versuch wird mit einem dynamischen Versuch die Restreak-

tionsenthalpie und die Glasübergangstemperatur bestimmt. Diese Versuche werden bei 10 °C/min durchgeführt und die Ergebnisse sind in Bild 6.21 dargestellt. Der Verlauf der Kurve des VE-Harzes zeigt keine Glasübergangstemperatur, sondern nur das Maximum der Restreaktionsenthalpie, ebenso die Kurve des VEUH-Harzes. Die anderen Harze zeigen neben einer Nachvernetzung einen dieser Reaktion vorgelagerten Glasübergang. Die Nachvernetzung des EP- und des VE/EP-Harzes geht deutlich in die thermische Zersetzung über. Im Unterschied zu dem EP-Harz vernetzt das VE/EP-Harz in zwei Stufen nach.

6.2.3.3 Analyse der Umsätze

Die Umsätze bzw. Gesamtreaktionsenthalpien der Harze sind in den Bildern 6.22 und 6.23 dargestellt. Allen Harzen ist gleich, dass die Gesamtreaktionsenthalpie, die anhand der dynamischen Versuche bestimmt wird, sehr gut reproduzierbar ist.

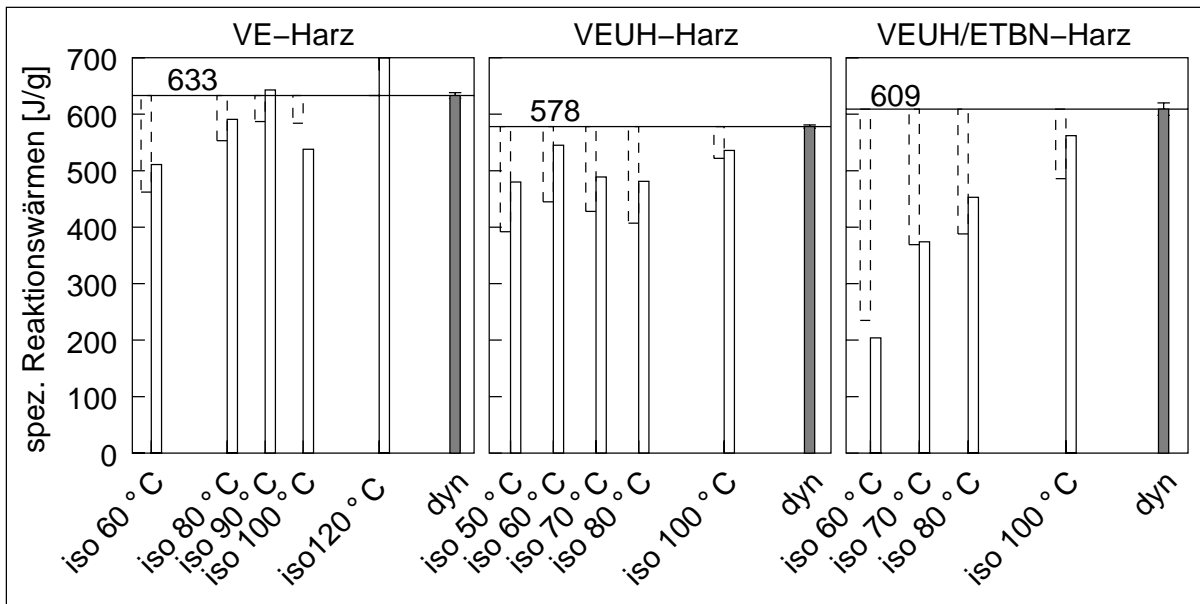


Bild 6.22: Reaktionswärmen bezogen auf die Probenmasse

dyn: Mittelwerte der Wärmen der dynamischen Versuche (q_{ges}) inkl. der Fehlerbalken für den 80 % Vertrauensbereich, iso: (—) Wärmen der isothermen Versuche (q_{iso}) und (- -) Restwärme (q_{res})

Nur das VEUH/ETBN-Harz (Bild 6.22) zeigt das typische Verhalten in Bezug auf die Reaktionsenthalpien, die bei isothermen Versuchsführungen bestimmt werden. Sowohl die Restreaktionsenthalpie der Nachvernetzung wie auch die primär gemessene isotherme Reaktionsenthalpie zeigen den gleichen Trend: je höher die isotherme Reaktionstemperatur ist, desto größer wird die dazugehörige Reaktionsenthalpie und desto kleiner wird die Restreaktionsenthalpie. Die isothermen Messungen des VE-Harzes zeigen diesbezüglich kein einheitliches Bild. Während die Restreaktionsent-

halpieren dem erwarteten Trend folgen, streuen die isotherm gemessenen Reaktionsenthalpien. Das VEUH-Harz zeigt zwar bezüglich der isothermen Messung und der Restreaktionsenthalpiemessung über fünf Versuche den gleichen Trend, jedoch ist dieser Trend nicht erwartungsgemäß.

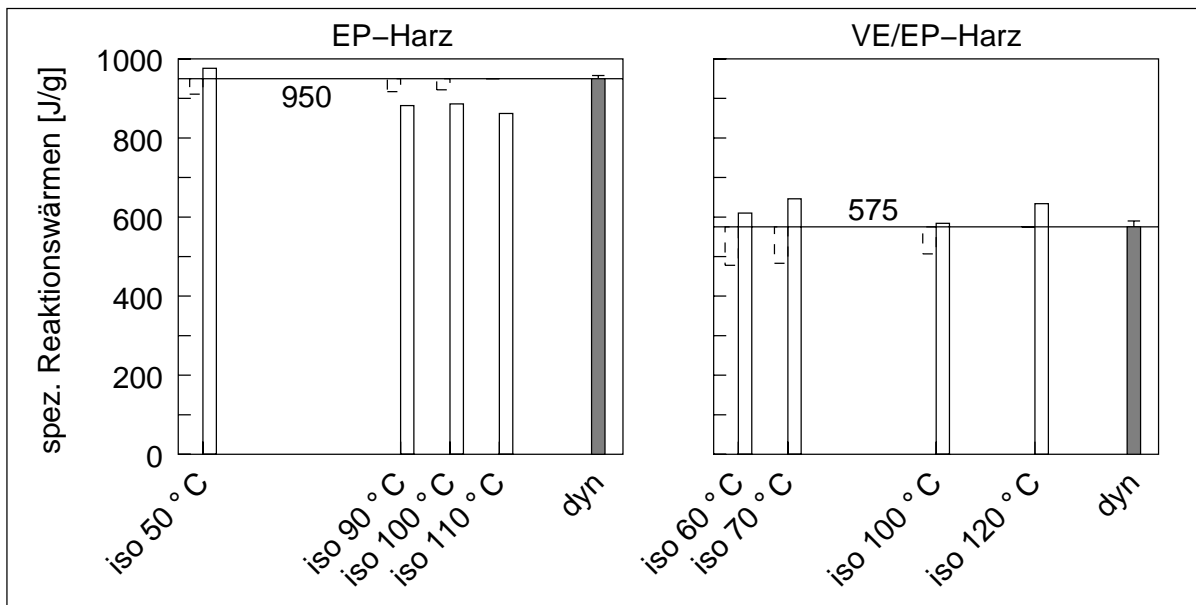


Bild 6.23: Reaktionswärmern bezogen auf die Probenmasse

dyn: Mittelwerte der Wärmern der dynamischen Versuche (q_{ges}) inkl. der Fehlerbalken für den 80 % Vertrauensbereich, iso: (—) Wärmern der isothermen Versuche (q_{iso}) und (- -) Restwärmern (q_{res})

Die isothermen Messungen des EP- und des VE/EP-Harzes zeigen keinen Trend. Vielmehr scheinen sowohl die Werte der Restreaktionsenthalpie wie auch die isotherm bestimmten Enthalpien um den Wert der mit den dynamischen Versuchen gemessenen Gesamtreaktionsenthalpie zu streuen. Bei der Bewertung dieser Experimente ist zu beachten, dass die Freisetzung der Restreaktionsenthalpie mit der beginnenden thermischen Zersetzung der Probe zusammenfällt (vergl. Bild 6.20). Dies erschwert die exakte quantitative Erfassung der Reaktionswärmern in diesem Bereich.

6.2.3.4 Glasübergangstemperaturen

In Bild 6.24 sind die Glasübergangstemperaturen der Harze dargestellt. Wie weiter oben beschrieben, ist die Bestimmung der Glasübergangstemperatur mit der DSC im Falle des ausgehärteten VEUH- und teilweise des VEUH/ETBN-Harzes nicht eindeutig. Da die Werte mit denen der DMTA-Messung übereinstimmen, werden sie hier aufgeführt. Außerdem wird weiter oben dargelegt, dass die Glasübergangstemperatur des VE-Harzes während der Bestimmung der Restreaktionsenthalpie nicht durch eine Stufe erkennbar ist. Die Glasübergangstemperatur stellt keine Materialkonstante dar,

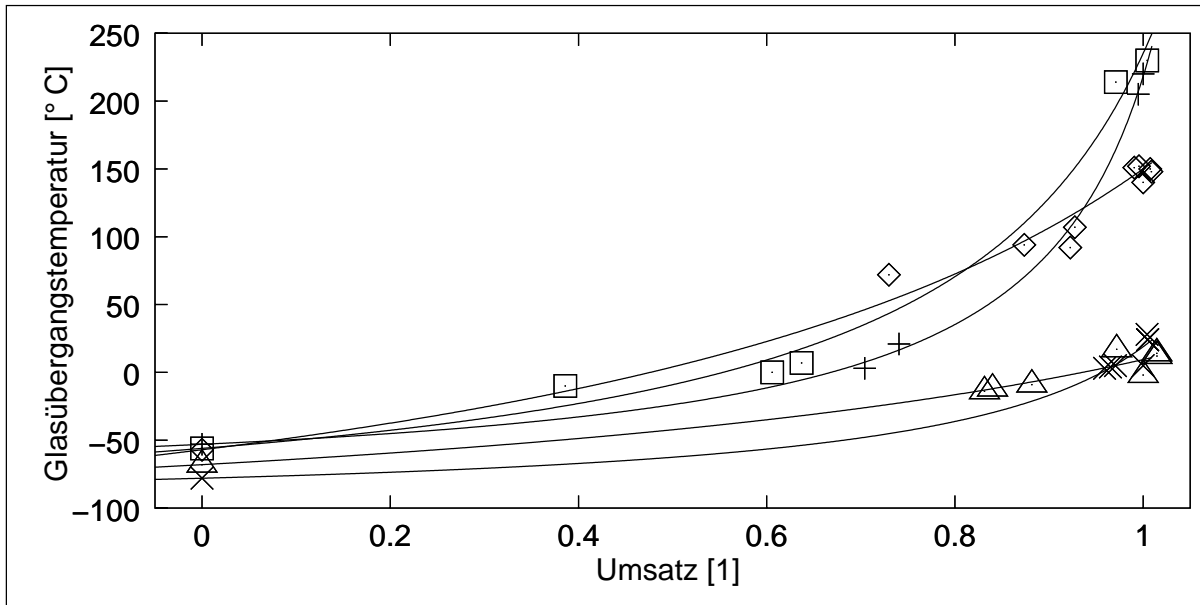


Bild 6.24: Glasübergangstemperaturen vs Umsatz von VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), EP (×) und VE/EP (△). Ausgleichskurven nach der DiBenedetto-Gleichung 3.49 auf Seite 27 bestimmt.

sie ist auch von der Vorgeschichte der Probe abhängig. Weiterhin unterscheiden sich die mit verschiedenen Methoden gemessenen Werte voneinander. Daher wird hier die Glasübergangstemperatur des nicht vollständig vernetzten VE-Harzes als der Beginn der Nachvernetzung definiert. Dieser Punkt kann in der Kurve des VE-Harzes in Bild 6.21 als Minimum abgelesen werden.

6.2.4 Rheometrie

In den Bildern 6.25, 6.26, 6.27 und 6.28 werden die komplexen Viskositäten und Phasendrehungen des VE- und des EP-Harzes unter dynamischen und isothermen Temperaturbedingungen gezeigt.

Wie im Abschnitt 3.1 auf Seite 9 bereits beschrieben sind die Umsätze, bei denen die Gelierung stattfindet und damit auch der Verlauf der Viskosität während der Gelierung für Harze, die nach dem Ketten- und nach dem Stufenmechanismus vernetzen, stark unterschiedlich. Die Harze mit Hybrid- oder IPN-Struktur, bei denen beide Vernetzungsmechanismen auftreten, nehmen bezüglich des Viskositätsverlaufs eine Zwischenposition ein. Daher werden an dieser Stelle die rheometrischen Ergebnisse des VE- und des EP-Harzes exemplarisch dargestellt. Die Versuchsergebnisse der anderen Harze (VEUH, VEUH/ETBN und VE/EP) sind im Anhang A.3.3 auf Seite 121 ff. in den Bildern A.22 bis A.27 dokumentiert. Für sie gelten die Ergebnisse in Analogie.

In Bild 6.25 ist der Verlauf des Betrags der komplexen Viskosität und der Phasendrehung des VE-Harzes bei verschiedenen Temperaturgradienten dargestellt. Zu Beginn

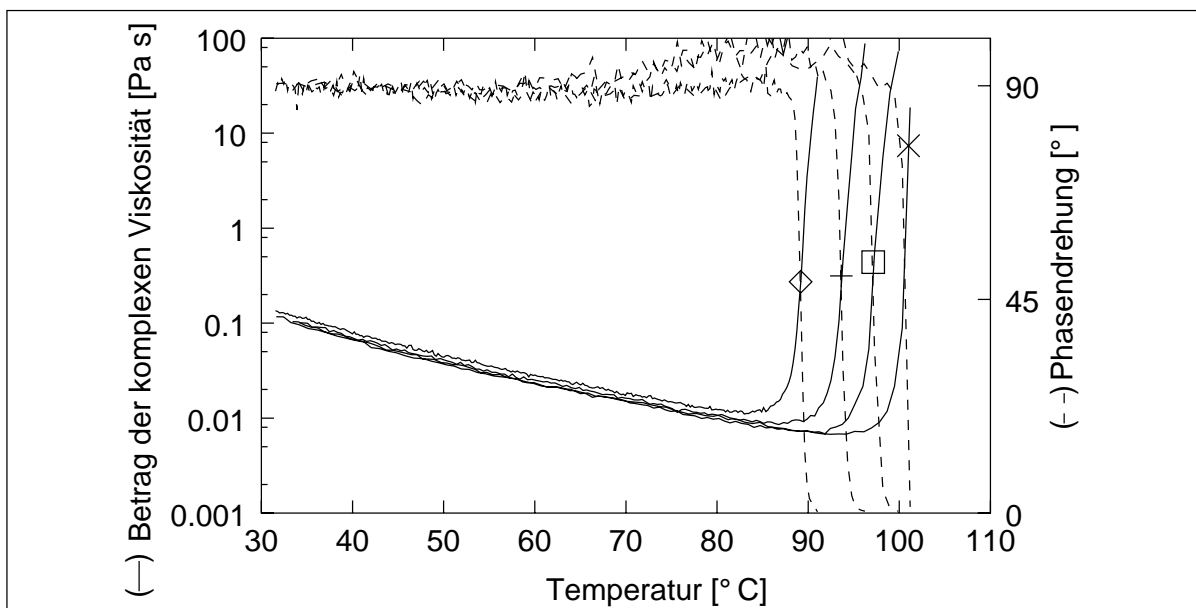


Bild 6.25: komplexe Viskosität des VE-Harzes vs. Temperatur bei (\diamond) 2.5 , (+) 5, (\square) 7.5 und (\times) 10 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

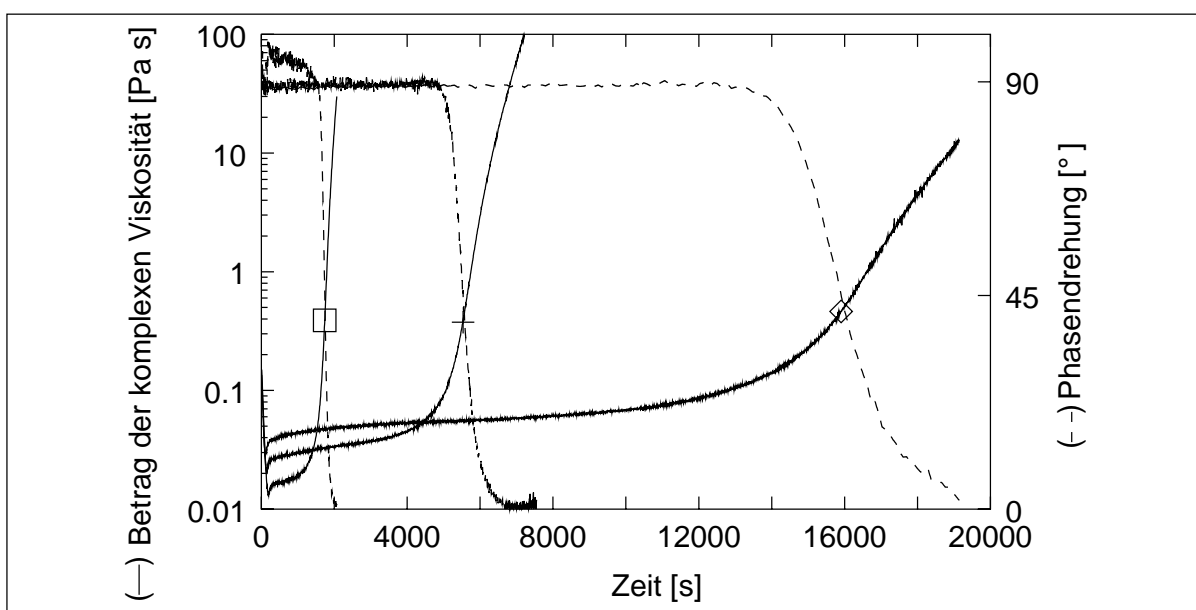


Bild 6.26: komplexe Viskosität des VE-Harzes vs. Zeit bei (\diamond) 50, (+) 60 und (\square) 70 °C, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

des Versuchs nimmt die Viskosität des Harzes ab. Da die Versuche bei allen Temperaturgradienten den gleichen Viskositätsverlauf zu Beginn zeigen, findet hier keine Vernetzung des Harzes statt. Die Viskositätsabnahme ist allein durch die Temperaturerhöhung verursacht ohne eine mögliche Überlagerung mit einer reaktionsbedingten Viskositätserhöhung. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtung bei dem bei 50 °C

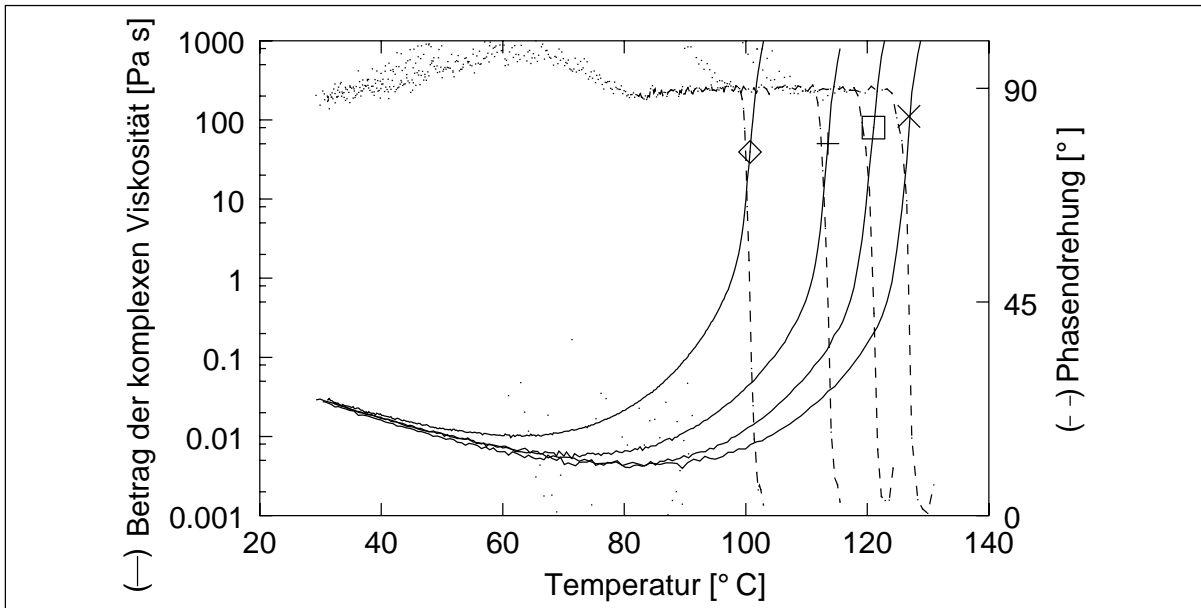


Bild 6.27: komplexe Viskosität des EP-Harzes vs. Temperatur bei (\diamond) 2.5, (+) 5, (\square) 7.5 und (\times) 10 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

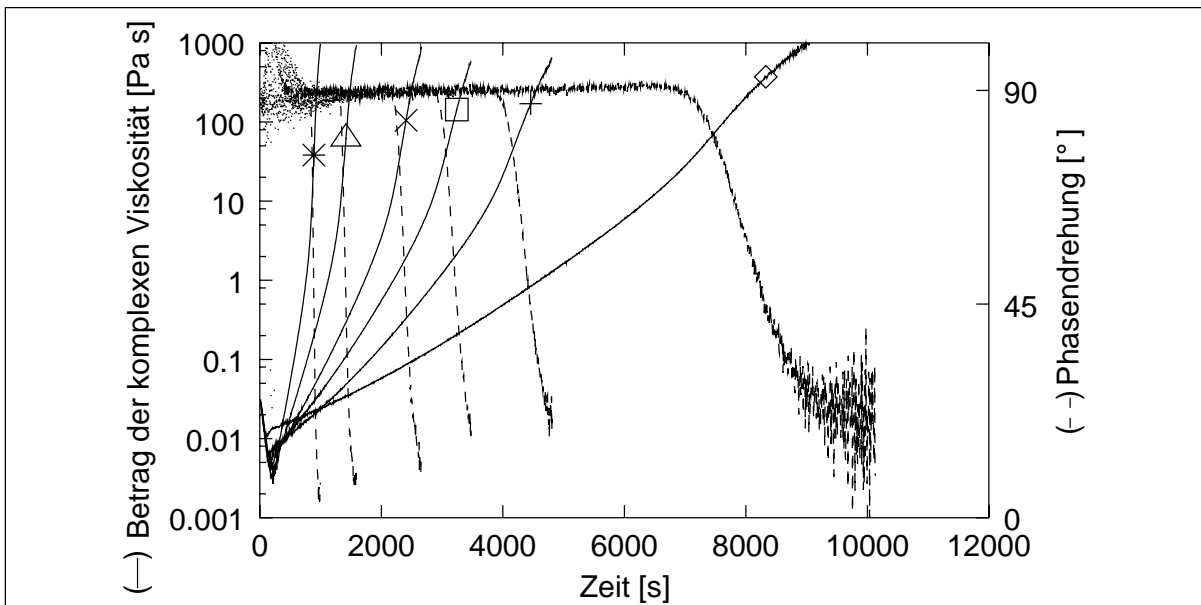


Bild 6.28: komplexe Viskosität des EP-Harzes vs. Zeit bei (\diamond) 50, (+) 60, (\square) 65, (\times) 70, (\triangle) 80 und (\ast) 90 °C, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

durchgeführten isothermen Versuch (Bild 6.26) gestützt, da hier nach Erreichen der isothermen Solltemperatur bei ca. 200 s bis zum Beginn der Reaktion bei ca. 10^4 s die Viskosität praktisch konstant ist. Nachdem die Viskosität bei der dynamischen Versuchsführung (Bild 6.25) einen Minimalwert erreicht hat, steigt sie sprunghaft an. Dies

zeigt eine sehr schnelle und plötzlich einsetzende Vernetzungsreaktion verbunden mit dem für die Kettenreaktion typischen schnellen Anstieg der Molmasse des Polymers. Bei dem Versuch mit einem Temperaturgradienten von $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ beträgt der Viskositätsanstieg 2 Größenordnungen in 8 Sekunden. Die minimale Viskosität des Harzes liegt an der unteren Messgrenze des Rheometers. Dies ist an dem deutlich zunehmenden Messwertauschen der Kurven der Phasendrehung zu sehen.

Die isothermen Versuche mit dem VE-Harz, die in Bild 6.26 dargestellt sind, zeigen zu Beginn der Messung ein Minimum in der Viskositätskurve. Dies liegt an der Temperaturführung. Die Messung wird mit einer Temperaturrampe von Raumtemperatur bis zur isothermen Versuchstemperatur begonnen; anschließend wird die Temperatur konstant gehalten. Aufgrund der Dynamik der Temperierung kommt es zu einem Überschwingen der Temperatur über den Sollwert und damit zu dem Minimum.

Der Viskositätsverlauf des EP-Harzes unter dynamischen Temperaturbedingungen in Bild 6.27 zeigt über nahezu den gesamten Messbereich den Einfluss von Temperatur und Vernetzung. Auch hier verringert sich die Viskosität temperaturbedingt, ihr vernetzungsbedingter Anstieg setzt aber früher ein als bei dem VE-Harz und ist auch nicht dermaßen sprunghaft. Die isothermen Versuche (Bild 6.28) zeigen verglichen mit denen des VE-Harzes nach dem Minimum bedingt durch die Temperaturführung einen sofortigen steilen Viskositätsanstieg. Das relativ starke Rauschen der Phasendrehung zu Beginn der isothermen Messungen ist wiederum darauf zurückzuführen, dass die Viskosität an die untere Messbereichsgrenze stößt. Das Rauschen der Phasendrehung zum Ende der Messung bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist auf die Scherung in diesem Bereich zurückzuführen. Um die Probe mechanisch nicht zu beschädigen wird die Scherung mit steigender Viskosität verringert. Da das Rheometer keine unendlich kleinen Scherungen realisieren kann, stoßen die eingestellten Werte für die Scherung in diesem Bereich an die untere Grenze des Rheometers und verursachen das beobachtete Rauschen.

6.2.5 Dielektrometrie

In Bild 6.29 sind die Leitfähigkeitsmessungen der Harze im dynamischen Modus mit einem Temperaturgradienten von $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und in Bild 6.30 mit $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt zunächst die Leitfähigkeit der Harze zu. Sobald die Vernetzung einsetzt, sinkt die Leitfähigkeit bis sie nach abgeschlossener Härtungsreaktion mit der temperaturbedingten Erweichung der Harze wiederum ansteigt. Dieser prinzipielle Verlauf ist bei allen Harzen gleich und unabhängig von dem Temperaturgradienten.

Es ist erkennbar, dass sich die Leitfähigkeiten des EP und des VE/EP von denen des VE, VEUH und VEUH/ETBN im unvernetzten Zustand um eine Größenordnung unterscheiden. Aber auch die Leitfähigkeiten des EP und des VE/EP unterscheiden sich

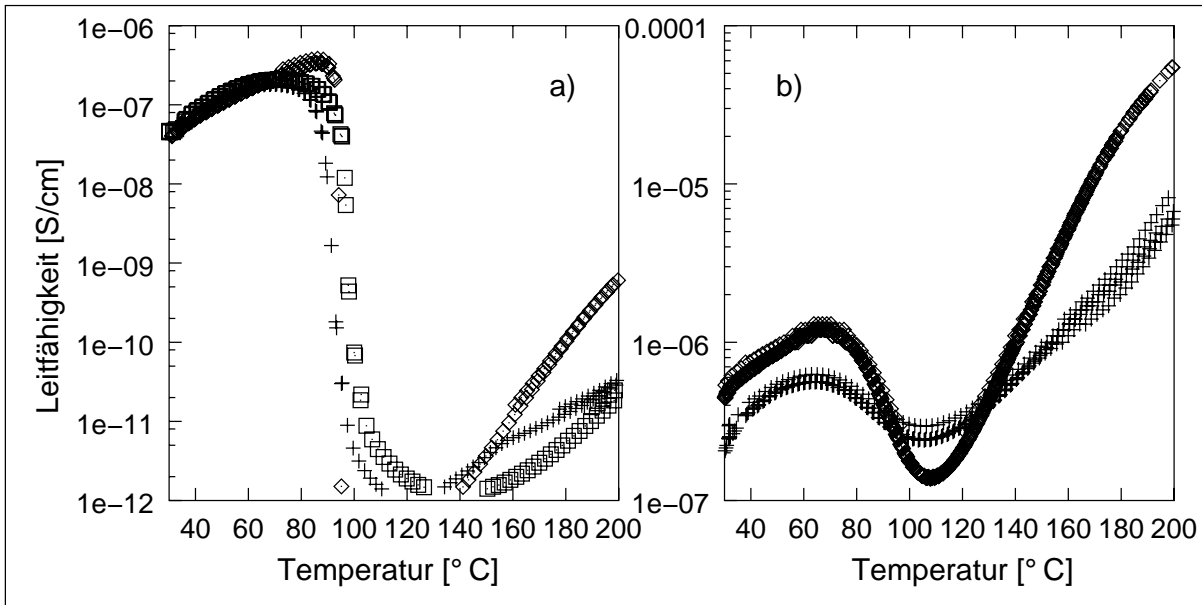


Bild 6.29: Leitfähigkeit vs. Temperatur bei 2.5 °C/min, a) VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), b) EP (◇), VE/EP (+)

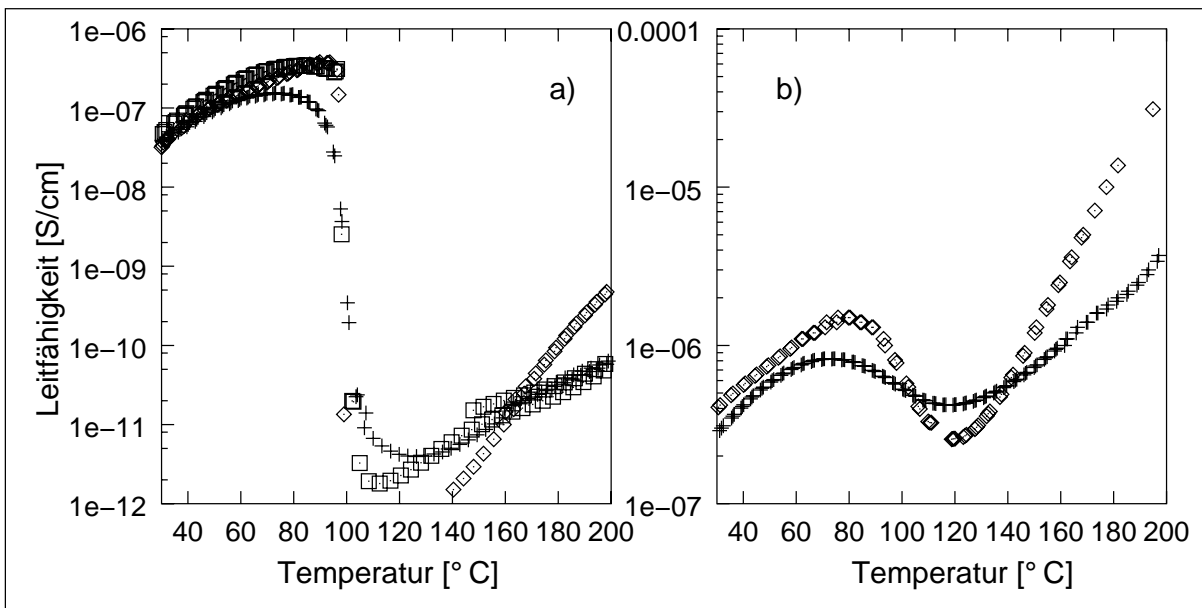


Bild 6.30: Leitfähigkeit vs. Temperatur bei 5 °C/min, a) VE (◇), VEUH (+), VEUH/ETBN (□), b) EP (◇), VE/EP (+)

stark: die des unvernetzten EP ist doppelt so hoch wie die des VE/EP. Die anfänglichen Leitfähigkeiten des VE, VEUH und des VEUH/ETBN sind hingegen fast identisch. Während die Leitfähigkeiten des VE, VEUH und VEUH/ETBN nach einsetzender Vernetzung sehr schnell um fünf Größenordnungen fallen und sogar die Messbereichsgrenze bei 10^{-12} S/cm überschreiten, fällt die Leitfähigkeit des EP um eine Größen-

ordnung und die des VE/EP um die Hälfte ab. Nach Durchschreiten des Minimums der Leitfähigkeit zeigen lediglich das VEUH und das VEUH/ETBN eine Ähnlichkeit in ihrem Verhalten: Ihre Erweichung ist relativ schwach, was durch die vergleichsweise geringe Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu erkennen ist. Das VE zeigt eine relativ starke Temperaturabhängigkeit bezüglich der Leitfähigkeit. Die Änderung der Leitfähigkeit erstreckt sich zwar verglichen mit den Messschrieben des EP über die gleiche Anzahl von Größenordnungen, aber auf einem deutlich geringeren Niveau. Auch steigt die Leitfähigkeit sowohl des EP als auch die des VE/EP nach der Vernetzung über das Niveau der unvernetzten Probe.

Der höhere Temperaturgradient hat, wie Bild 6.30 im Vergleich zu Bild 6.29 zeigt, keinen Einfluss auf den prinzipiellen Verlauf der Leitfähigkeit der Harze. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, dass das VE, das VEUH und das VEUH/ETBN bei ca. 100 °C gleichzeitig den reaktionsbedingten Abfall der Leitfähigkeit zeigen.

6.2.6 Dilatometrie

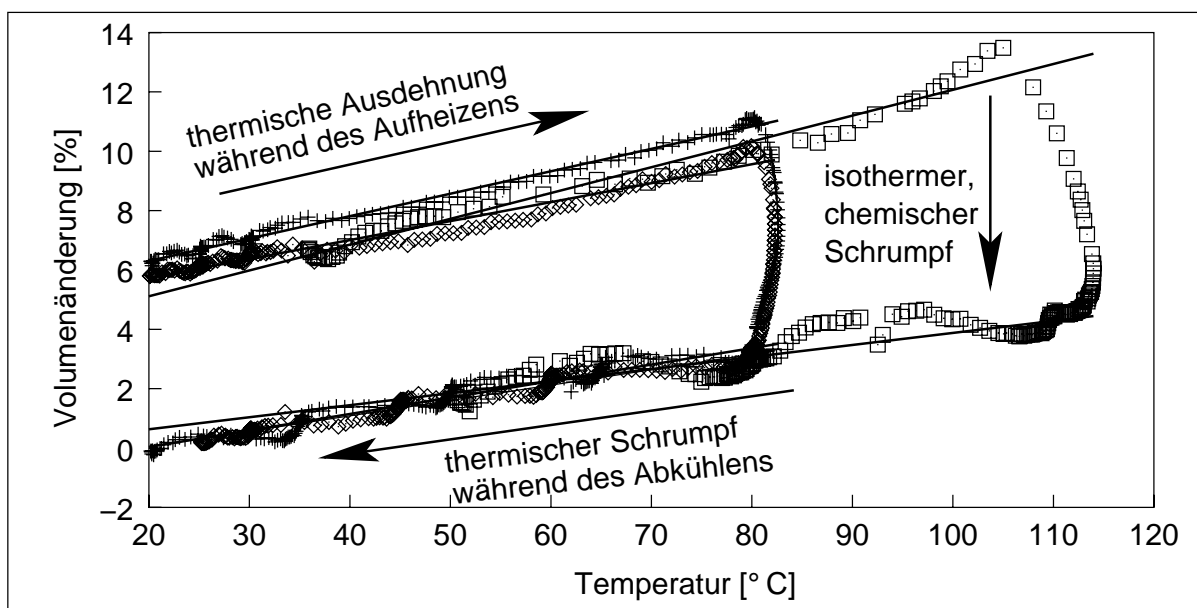


Bild 6.31: Änderung Volumen von EP vs Temperatur, Volumen des vernetzten EP bei 20 °C als Nullpunkt, (\diamond) nominell 80 °C, (+) nominell 80 °C, (\square) nominell 110 °C

In Bild 6.31 ist der Schrumpfung des EP-Harzes gegen die mittlere Temperatur in der Messzelle des Dilatometers aufgetragen. Das Volumen der Proben ist mit dem jeweiligen Volumen der ausgehärteten Probe normiert. Die drei Messungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit, obwohl die Zeit-Temperatur-Verläufe aller drei Messungen stark voneinander abweichen. Der lineare Bereich vor und nach der Härtung zeigt die thermische Ausdehnung der Proben. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ist der jeweilige

thermische Ausdehnungskoeffizient. Weder die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der unvernetzten und vernetzten Proben noch der chemische Schrumpf zeigen eine Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Auch ist der Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten vor und nach der Härtung gering bzw. nicht nachweisbar. Anhand der in Bild 6.31 dargestellten Messung einer Probe, die bei nominell 110 °C gehärtet wird, ist zu sehen, dass der chemische Schrumpf bereits vor Erreichen der nominellen Reaktionstemperatur einsetzt, und der chemische Schrumpf gut von den temperaturbedingten Volumenänderungen getrennt dargestellt wird.

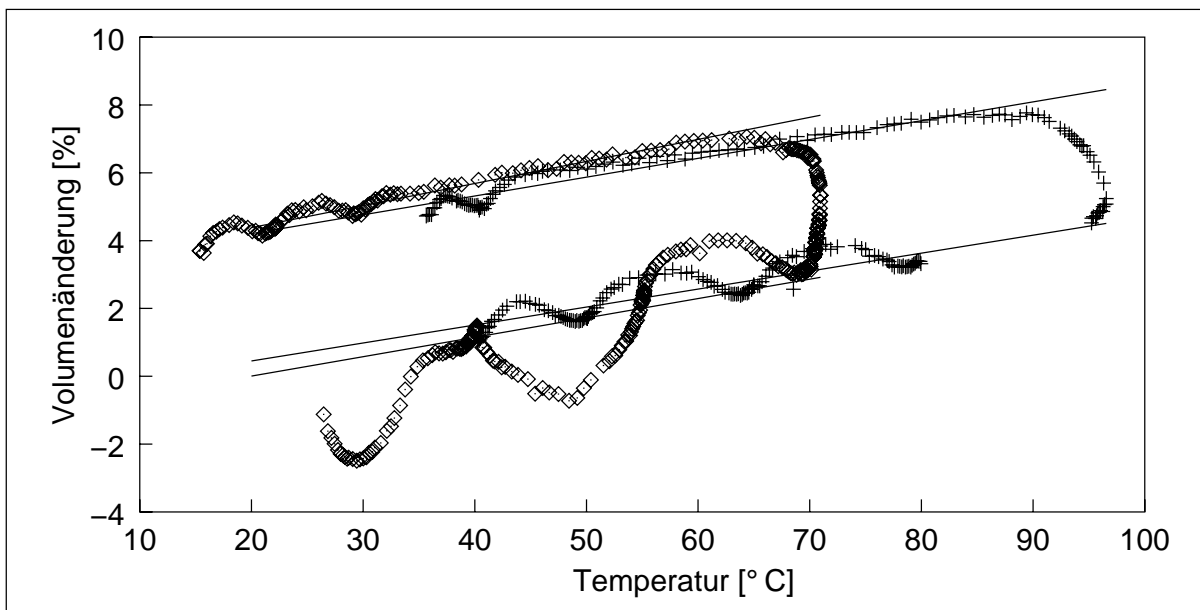


Bild 6.32: Änderung Volumen von VE/EP vs Temperatur, Volumen des vernetzten VE/EP bei 20 °C als Nullpunkt, (\diamond) nominell 70 °C, (+) nominell 95 °C

Die Schrumpfmessungen des VE/EP-Harzes, die in Bild 6.32 dargestellt sind, zeigen den gleichen Trend wie die des EP-Harzes: Ein Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten vor und nach der Reaktion ist nicht erkennbar und weder der chemische Schrumpf noch die temperaturbedingte Volumenänderung sind abhängig von der Reaktionstemperatur. An dem Versuch bei nominell 70 °C ist zu erkennen, dass die weiter oben dargestellte Simulationsrechnung der Messzelle im Falle der Aufheizung der bereits vernetzten Probe nicht vollständig geglückt ist. Dies hat aber auf die Messung des Schrumpfes der unvernetzten Probe dieses Versuchs keinen Einfluss und ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

In Bild 6.32 ist die Schrumpfmessung des VE-Harzes dargestellt. Im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Stoffsystemen ist hier ein deutlicher Unterschied zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten vor und nach der Härtung zu sehen. Während die unvernetzte Probe in einem ähnlichen Maßstab wie die beiden vorhergehenden temperaturbedingt ihr Volumen vergrößert, ist der thermische Ausdehnungskoeffi-

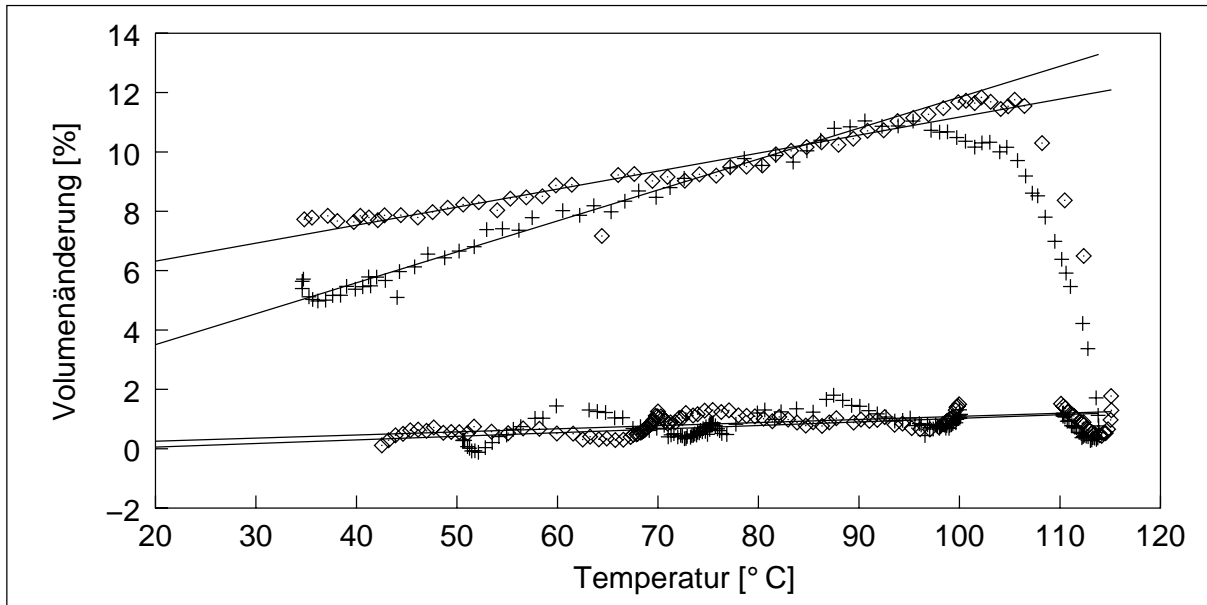


Bild 6.33: Änderung Volumen von VE vs Temperatur, Volumen des vernetzten VE bei 20 °C als Nullpunkt, (◇) nominell 110 °C, (+) nominell 110 °C

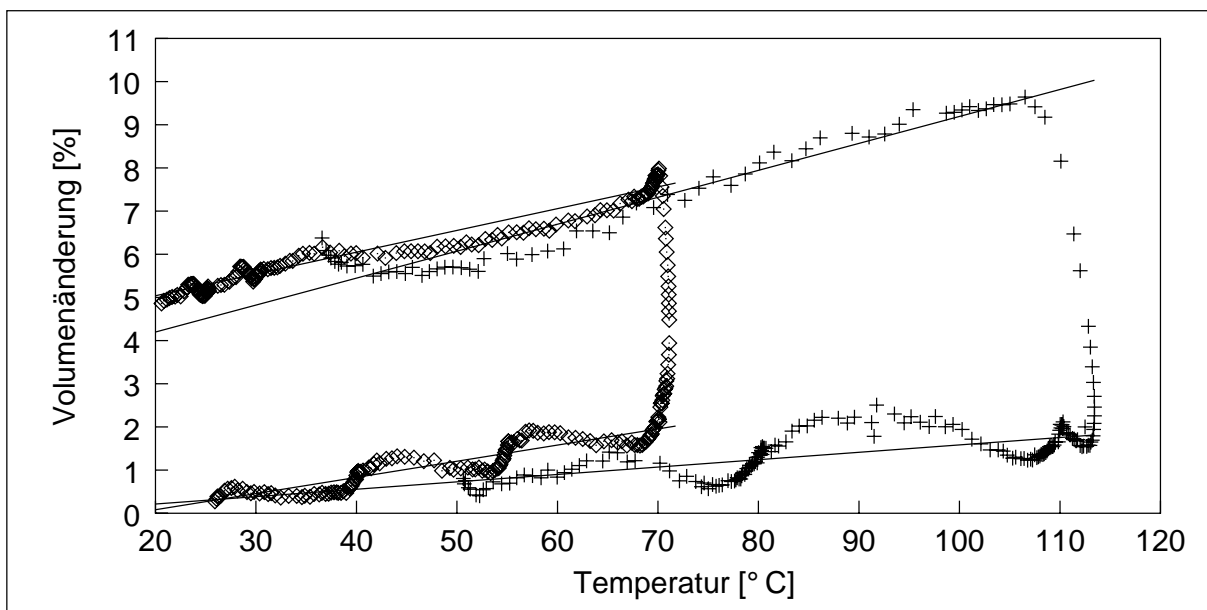


Bild 6.34: Änderung Volumen von VEUH vs Temperatur, Volumen des vernetzten VEUH bei 20 °C als Nullpunkt, (◇) nominell 70 °C, (+) nominell 110 °C

zient des vernetzten VE-Harzes relativ klein.

In den Bildern 6.34 und 6.35 werden die Schrumpfmessungen des VEUH und des VEUH/ETBN gezeigt. Beide Stoffsysteme unterscheiden sich bezüglich dieser Messung wenig. In beiden Fällen ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des unvernnetzten Harzes größer als der des vernetzten. Die thermische Ausdehnung der gehär-

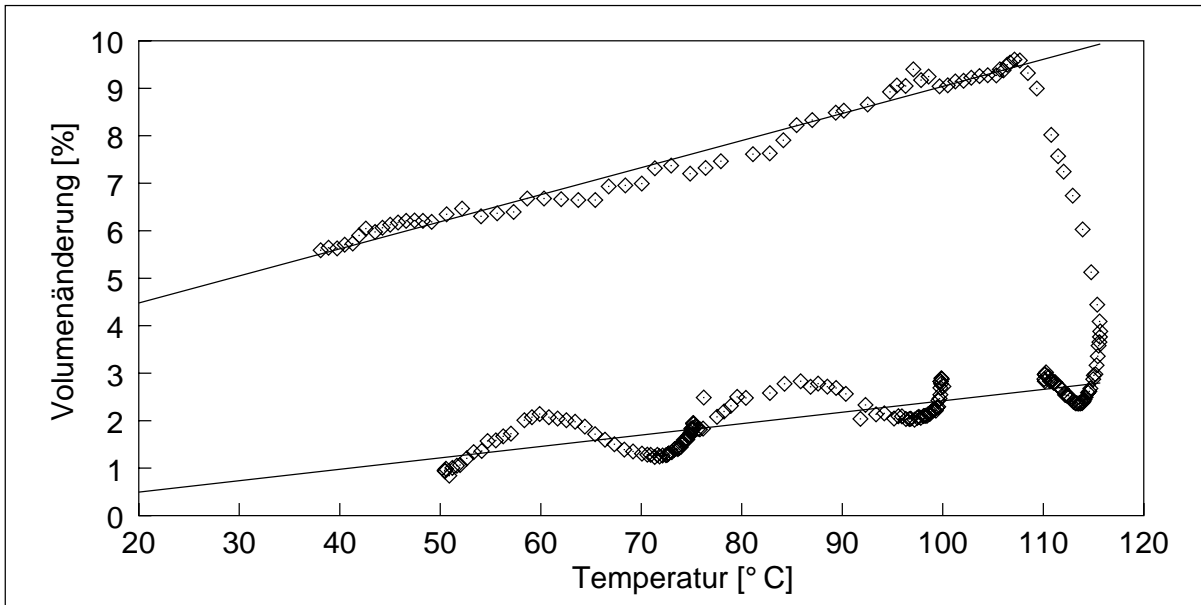


Bild 6.35: Änderung Volumen von VEUH/ETBN vs Temperatur, Volumen des vernetzten VEUH/ETBN bei 20 °C als Nullpunkt, nominell 110 °C

teten Proben ist verglichen mit dem VE-Harz größer.

7 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Alle Messungen zusammengenommen ergeben bezüglich der Charakterisierung der Netzwerke der gehärteten Harze ein einheitliches Bild. So weisen die Wasseraufnahme, die DMTA-Messungen und die Dichtemessungen darauf hin, dass das EP- und VE/EP-Harz im Vergleich zum VE-, VEUH- und VEUH/ETBN- ein weitmaschiges Netzwerk haben.

7.1 Vernetzungsreaktionen

7.1.1 VE-Harz

Die Vernetzungsreaktionen des VE-Harzes sind eindeutig und entsprechen wie erwartet einer radikalischen Polymerisation, was z.B. an dem für diese Reaktion typischen Verlauf der DSC-Messkurve in Form eines exothermen Peaks abgelesen werden kann. Das kommerzielle Harz ist mit einem Stabilisator versetzt, der die Aufgabe hat, die sich bildenden Radikale zu binden und so die Tropfzeiten des Harzes zu verlängern. Dies wird durch die hohe Inkubationszeit von 5000 s bei 60 °C, die an den isothermen DSC-Messungen in Bild 6.19 auf Seite 72 abgelesen werden kann, deutlich. Erst nachdem der Stabilisator aufgebraucht wird, setzt die Vernetzungsreaktion ein. Da der Verbrauch des Stabilisators temperaturabhängig ist, verschiebt sich der Beginn der radikalischen Polymerisation bei höheren Temperaturen zu niedrigeren Zeiten; dies ist gleichbedeutend mit einer Verkürzung der Inkubationszeit der Reaktion. Die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion unterhalb ca. 80 °C ist relativ gering, oberhalb ist sie hingegen sehr hoch, da das BPO erst ab ca. 80 °C eine hohe Radikalkonzentration bildet. Auch die FTIR-, DSC-, Rheometrie- und Dielektrometrie-Experimente zeigen übereinstimmend den Verlauf einer radikalischen Polymerisationsreaktion mit einem Stabilisatorsystem.

7.1.2 VEUH-Harz

Das VEUH-Harz zeigt eindeutig eine Kombination aus zwei Vernetzungsreaktionen. Zum einen ist dies die Polyaddition des Isocyanats an die Hydroxyl-Gruppen des VE, zum anderen die radikalische Polymerisation der Vinylester-Komponente. Die radikalische Vernetzung entspricht der des reinen VE-Harzes, wird aber durch die Polyaddition überlagert. Wie bereits erwähnt zeigen die Kurven der dynamischen DSC-Messungen in Bild 6.15 auf Seite 69, dass die Vernetzung des VEUH-Harzes bei ungefähr 25 °C beginnt. Die FTIR-Ergebnisse zeigen, dass sich die radikalische Vernetzung des VEUH-Harzes über den gesamten Temperaturbereich erstreckt (vgl. Bild 6.10).

Dies bedeutet, dass der Peak der radikalischen Polymerisation also nicht wie man aus den isothermen Versuchen (vgl. 6.19 auf Seite 72) bei 60 °C vermuten könnte erst bei 2500 s beginnt, sondern schon bei kleineren Zeiten vorhanden ist, aber aufgrund der Überlagerung der Polyaddition in dieser Messung nicht aufgelöst werden kann. Auch die isothermen Rheometrie-Experimente, deren Messkurven in Bild A.23 auf Seite 121 gegen die Zeit dargestellt sind, verdeutlichen durch die steigende Viskosität, dass das Stoffsystem ohne jede Zeitverzögerung zu vernetzen beginnt. Während der Startpunkt der Polyaddition deutlich zu messen ist, ist ihr Endpunkt nur durch die FTIR-Experimente nachweisbar. Anhand der Isocyanat-Bande ist zu erkennen, dass der Umsatz des Isocyanats nach einer Stunde bei 80 °C ca. 80 % beträgt, die Reaktion aber dennoch langsam fortschreitet. Das zweite Maximum, das in den dynamischen DSC-Messungen zu sehen ist, wird auf die Vitrifikation zurückgeführt. Die FTIR-Messungen geben keinen Beleg für eine weitere, bisher unbeachtete Reaktion.

7.1.3 VEUH/ETBN-Harz

Die Vernetzungsreaktion des VEUH/ETBN unterscheidet sich hinsichtlich der Reaktionsmechanismen nicht von dem VEUH-Harz. Der zusätzlich epoxy-terminierte Kautschuk nimmt nicht nachweislich an der Vernetzungsreaktion teil. Dies wird durch die FTIR-Messungen deutlich. Auf die Kinetik der Vernetzung hat die Modifizierung aber einen Einfluss. Sowohl Rheometrie- als auch DSC-Experimente zeigen eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit.

7.1.4 EP-Harz

Die Vernetzung des EP-Harzes erfolgt wie erwartet. Die isothermen DSC-Messungen in Bild 6.19 stellen eindeutig den Verlauf einer klassischen Polyaddition mit einer autokatalytischen Komponente zu Beginn der Reaktion dar. Auf die Ursache des zweiten Maximums, das in den Messkurven der dynamischen DSC-Messungen in Bild 6.17 auf Seite 70 auftritt, geben die hier durchgeführten Versuche keinen eindeutigen Hinweis. Gegen eine Vitrifikation, wie dies bei dem VEUH und VEUH/ETBN festgestellt wurde, sprechen die relativ niedrige Glasübergangstemperatur und die dielektrometrische Messung. Eine Vitrifikation würde bedeuten, dass der Stofftransport im vernetzenden System behindert wäre. Da das zweite Maximum bei ungefähr 200 °C aber ca. 180 °C über der Glasübergangstemperatur T_g von 20 °C liegt, ist dies unwahrscheinlich. Die Dielektrometrie-Messungen zeigen eine hohe Leitfähigkeit, wie den Bildern im Kapitel Dielektrometrie auf Seite 80 zu entnehmen ist. Diese deute auf eine hohe Beweglichkeit von Dipolen in dem Stoffsystem hin und spricht gegen eine Vitrifikation. Eine mögliche Erklärung, ohne einen experimentellen Nachweis, wäre die Reaktion von sekundären zu tertiären Aminen. Diese Reaktion ist sterisch gehindert, was zudem die

hohe Aktivierungstemperatur erklären kann. Die FTIR-Experimente geben für diese Erklärung aber keinen Beleg und die Ursache für das zweite Maximum bleibt ungeklärt.

7.1.5 VE/EP-Harz

Das VE/EP-Harz ist in ein neues Stoffsystem. Seine Vernetzung zu analysieren ist daher eine der Hauptaufgaben. Die FTIR-Messungen in Bild 6.13 auf Seite 67 zeigen deutlich die Reaktion des EP-Harzes, d.h. die Reaktion der Amin- mit der Epoxid-Gruppe. Die radikalische Reaktion des Vinylesters mit dem Styrol wird mit diesen Messungen ebenfalls nachgewiesen, jedoch ist der Umsatz sowohl des Styrols als auch des Vinylesters nicht vollständig. Diese Beobachtung wird durch die Messung der spezifischen Reaktionswärme des VE/EP-Harzes gestützt, die geringer ist als die des VE-Harzes oder des EP-Harzes für sich genommen (Bilder 6.22 und 6.23).

Während die isothermen DSC-Versuche mit dem VEUH- und dem VEUH/ETBN-Harz deutlich die Polyadditions- und die Polymerisationsreaktion separiert zeigen, ist keine Trennung der beiden Vernetzungsreaktionen im Falle des VE/EP-Harzes zu erkennen (Bild 6.19). Lediglich die dynamischen DSC-Versuche zeigen die zwei Vernetzungsreaktionen schwach separiert (Bild 6.18). Da jedoch die spezifische Reaktionswärme der isothermen und der dynamischen Versuche gleich ist, folgt, dass sowohl die Polyaddition als auch die radikalische Polymerisation während der isothermen Versuche stattgefunden haben muss. Während der isothermen wie der dynamischen Versuchsführung verlaufen beide Reaktionen gleichzeitig. Diese Gleichzeitigkeit ist für die Bildung der IPN-Struktur, deren Vorhandensein in [13–15] nachgewiesen wurde, wesentlich.

7.1.6 Probenpräparation

Mit den thermogravimetrischen Messungen wird nachgewiesen, dass während der Vernetzungsreaktion der VE-haltigen Harze Styrol verdampft, wenn dazu die Gelegenheit durch eine zur Atmosphäre freien Oberfläche gegeben wird. Es wird in Bild 6.8 auf Seite 62 gezeigt, dass dieser Massenverlust unabhängig von der Konzentration des Styrols in der Ausgangsprobe ist. Dieses Ergebnis führt dazu, dass während allen Experimenten auf den möglichen Massenverlust besonders geachtet wird. Die DSC Experimente werden daher in Mitteldrucktiegel durchgeföhrt. Ein möglicher Styrolverlust während der FTIR Experimente könnte mit dem Experiment selbst nachgewiesen werden, bleibt aber aus. Nur während der rheometrischen und dielektrischen Experimente bleibt ein möglicher Styrolverlust undetektiert. Die Probengeometrie der rheometrischen Messungen schließt eine Styrolverdampfung im quantitativen Maßstab aus. Lediglich während der dielektrischen Messungen kann aufgrund der relativ großen freien Oberfläche eine Styrolverdampfung im nennenswerten Rahmen nicht ausgeschlossen werden.

7.2 Schrumpfmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine bestehende Apparatur zur Messung des chemischen Schrumpfes von Harzen aufgenommen, verfeinert und die komplexe Versuchsauswertung erarbeitet. Dabei besteht das Ziel, den Schrumpf während der Härtung bei beliebigen Temperaturprofilen zu messen. In Bild 7.1 a) ist die Schrumpfmessung einer EP-Harzprobe als Funktion der Zeit zu sehen. Die Volumenänderung der Probe ist temperaturbereinigt, d.h., die thermische Ausdehnung der Probe ist abgezogen. In Bild 7.1 b) ist dieselbe Messung gegen die mittlere Temperatur in der Messzelle aufgetragen. In diesem Messschrieb ist die thermische Ausdehnung enthalten.

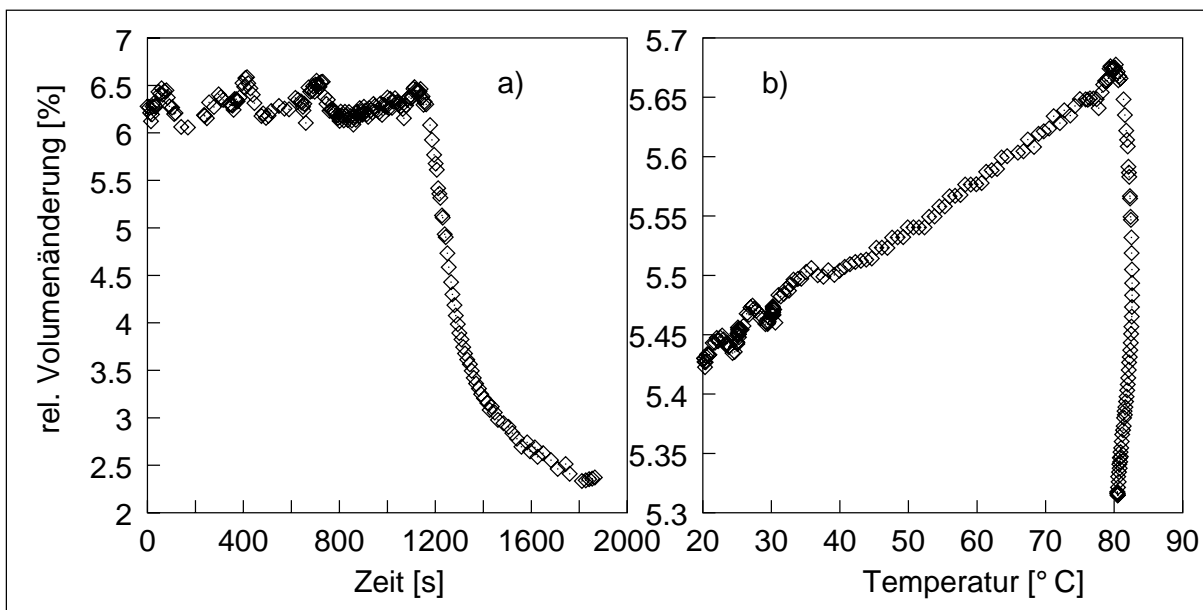


Bild 7.1: rel. Volumenänderung von EP a) rel. Volumenänderung vs Zeit, thermische Ausdehnung abgezogen b) rel. Volumenänderung vs Temperatur inkl. thermischer Ausdehnung
die Versuchsführung ist in Bildern 5.3 und 5.4 gezeigt

Anhand des Beispiels in Bild 7.1 wird deutlich, dass der zeitliche Verlauf der relativen Volumenänderungen einer Probe messbar ist. Das absolute Volumen der Probe und dessen Änderungen ist aber nur mit einem Fehler messbar, der in der Größenordnung des chemischen Schrumpfes selbst liegt. Dies ist im direkten Vergleich der spezifischen Volumina, die mit dem Dichtemessgerät im Abschnitt Dichtemessung gemessen wurden und in Tabelle 7.1 aufgeführt sind, sichtbar. Der Grund für diese Ungenauigkeit scheint in der nicht ausreichend genauen Messung der thermischen Ausdehnung einer Probe mit der Apparatur zu liegen. Diese Messung hat einen großen Einfluss auf die Massenbilanz des Silikonöls in dem Dilatometer und damit auf das gemessene, absolute Volumen.

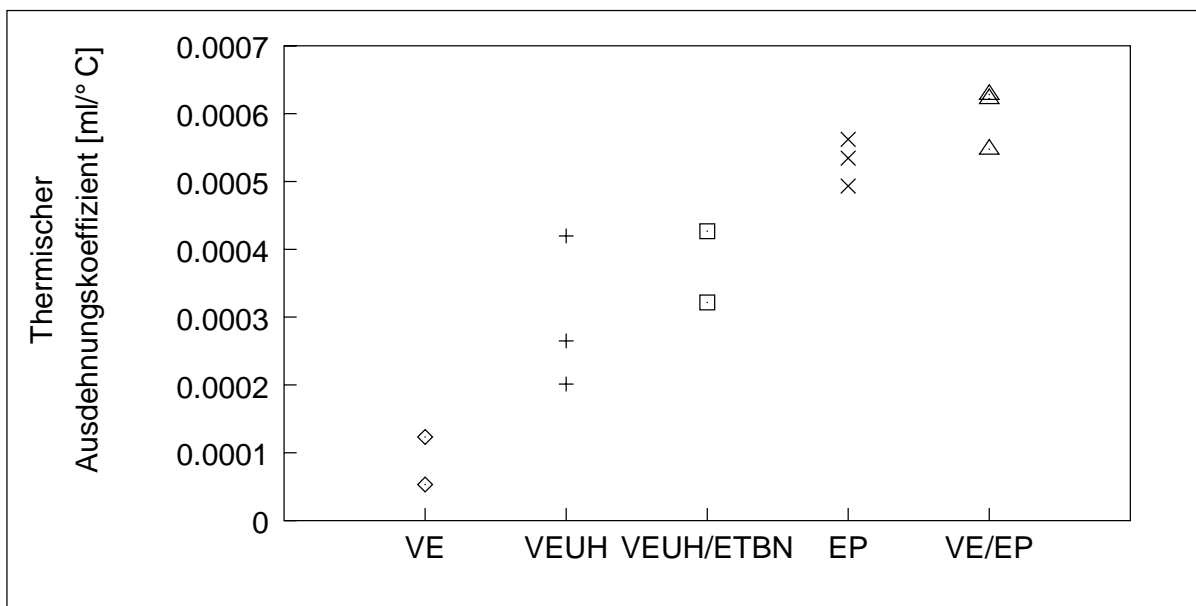


Bild 7.2: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der ausgehärteten Harze

Tabelle 7.1: Änderung der spez. Volumen bei 20 °C, gemessen mit dem Dichtemessgerät (Index 1) und dem Dilatometer (Index 2), nominelle Temperatur im Dilatometer

	$\Delta\bar{v}_1$ [%]	Δv_2 [%]	Temperatur [°C]
VE-Harz	8.1	5.7	110
		5.9	110
VEUH-Harz	6.6	5.0	70
		4.0	110
VEUH/ETBN-Harz	6.3	4.0	110
EP-Harz	7.2	5.7	80
		5.9	80
		4.5	110
VE/EP-Harz	9.1	4.4	70
		3.7	95

7.3 Konsistenz der Messungen

In der Darstellung der experimentellen Ergebnisse wird detailliert auf die einzelnen Analysemethoden eingegangen und in diesem Abschnitt weiter oben werden auch die qualitativen Ergebnisse der Methoden miteinander diskutiert. Nun soll im Hinblick auf die folgende mathematische Modellierung die quantitative Vergleichbarkeit der Ergebnisse der verschiedenen Methoden diskutiert werden.

7.3.1 Glasübergangstemperaturen

Die Glasübergangstemperaturen, die jeweils mit der DMTA oder DSC gemessen werden, können, wie bekannt, voneinander abweichen. Vor diesem Hintergrund ist insgesamt die Übereinstimmung der Messergebnisse ausreichend. Lediglich die Glasübergangstemperatur des gehärteten VE/EP-Harzes ist mit 87 °C, gemessen mit DMTA und 20 °C, gemessen mit DSC, stark abweichend. Eine Vergleichsmessung der Glasübergangstemperatur an einer Probe, die für DMTA Messungen bestimmt ist, ergibt ein T_g von 37 °C. Dies zeigt, dass die Härtung im Falle des VE/EP-Harzes in der DSC nicht identisch zu der Härtung der Proben für die DMTA verläuft. Dies ist aufgrund der verschiedenen Temperaturprofile nicht anders zu erwarten. Besonders die Haltezeit von 2 Stunden bei 200 °C, die Bestandteil des Temperaturprofils zur Härtung der DMTA-Proben ist, beeinflusst vermutlich die Glasübergangstemperatur (vergl. [15]). Da an dieser Stelle schwerpunktmäßig die Chemorheologie und nicht die Festkörpereigenschaften behandelt werden, sind diese Abweichungen akzeptabel und schränken die Ergebnisse nicht ein.

7.3.2 Kinetik der Reaktionen

Die Kinetik der Vernetzungsreaktionen ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Während die Probengrößen für DSC-Messungen an die Größe des zu erwartenden Wärmestroms während eines Experiments angepasst werden können, ist dies bei den dilatometrischen, rheologischen und dielektrischen Messungen nicht möglich. Hier kommt es, wie im Falle der Schrumpfmessungen anhand der Temperaturüberhöhung klar zu sehen ist, zu einem Wärmestau. Das bedeutet, dass die Temperaturen und damit die Kinetik der Reaktion teilweise undefiniert sind. Dynamische Messungen mit einem Temperaturgradienten von 5 °C/min mit dem Rheometer an VEUH/ETBN ergeben in der Probe eine Überhöhung bis 10 °C. Prinzipiell handelt es sich also bei allen Versuchen, bei denen die Probentemperatur nicht direkt gemessen werden kann, um Soll-Temperaturen.

Werden nur Ergebnisse einer Messmethode untereinander verglichen, stellt diese Temperaturüberhöhung keine Beschränkung der Allgemeingültigkeit der Aussagen, die aus diesen Experimenten abgeleitet werden, dar. Werden aber die quantitativen Ergebnisse, die mit verschiedenen Messmethoden ermittelt wurden, z.B. mit dem Ziel der Errichtung von Kinetikmodellen zusammengeführt, kann dies zu unüberbrückbaren Hindernissen führen. Beispielsweise wird eine VE-Probe, deren Viskosität mit dem Rheometer gemessen wird, bereits zu einem Zeitpunkt gelieren, an dem eine identische VE-Probe, deren Umsatz mit der DSC unter nominell identischen Bedingungen gemessen wird, noch nicht die Inkubationszeit überschritten hat. Wenn in diesem Falle in einem Viskositäts-Modell der Umsatz, gemessen in der DSC, Verwendung findet, ist

die Aussagekraft des Modells gering.

Diese Problematik ist bei verschiedenen Materialien unterschiedlich ausgeprägt. Harze, die relativ schnell vernetzen, wie das VE-Harz, sind naturgemäß stärker betroffen als langsam vernetzende Stoffsysteme.

In Verbindung mit der Zielsetzung dieser Arbeit führt dies zu der Aufgabe, mögliche chemorheologische Modelle so einfach zu gestalten, dass sie leicht auf verschiedene Messsysteme kalibrierbar sind.

8 Modellierung der Vernetzung

Die Modellierung der Chemorheologie, wie sie in den Abschnitten in den Grundlagen beschrieben ist, hat zumeist zum Ziel, Messungen durch die Modelle vorhersagen zu können. Damit kann nachgewiesen werden, dass das betrachtete System ausreichend verstanden ist und alle wesentlichen Eigenschaften des Systems analysiert sind. Diese Modelle können, wie bereits ausführlich dargelegt, komplex und damit z.B. für die Auslegung von RTM-Prozessen und deren Regelung unhandlich werden.

Hier ist die Zielsetzung eine andere. Mit Hilfe von möglichst wenigen Experimenten und mit einem möglichst kleinen mathematischen Überbau sollen die interessierenden Größen vorhergesagt werden. Dies sind der Umsatz der Vernetzungsreaktion und die Viskosität des Harzes in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

8.1 Mathematischer Ansatz

Die Chemorheologie in den Bereichen, in denen die Harze fließfähig sind, kann als ideal angenommen werden, da die polymeren Moleküle zu dieser Zeit relativ klein sind und nur geringe Wechselwirkungen haben. D.h. theoretische Ableitungen, wie die Abhängigkeit der Viskosität von dem mittleren Molekulargewicht sind gültig. Auch müssen noch keine kinetischen Hemmnisse, wie Diffusion oder Vitrifikation, betrachtet werden. Von dieser Annahme ausgehend ist es möglich, einen theoretischen Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und Umsatz der Reaktion aufzubauen. Im Falle von linearen Polymeren ist dies einfach. So ist nach 50 % Umsatz die Anzahl der Wiederholungseinheiten in einem mittleren linearen Molekül, das nach einem Stufenmechanismus reagiert, 2. Bei bekannter Molmasse der Monomere kann dann mit dem Zusammenhang 3.31 auf Seite 22

$$\eta_0 \sim \bar{M}_W^a \quad \text{mit} \quad a = \begin{cases} 1 & \text{für } \bar{M}_W < \bar{M}_c \\ 3.4 & \text{für } \bar{M}_W > \bar{M}_c \end{cases}$$

alleine aus der Viskosität auf den Umsatz geschlossen werden.

Es müssen also folgende Informationen vorliegen:

1. Der Reaktionsmechanismus bzw. der während der Chemorheologie dominierende Reaktionsmechanismus muss bekannt sein.
2. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität muss bekannt sein.
3. Der Viskositätsverlauf bei verschiedenen Temperaturen muss bekannt sein.

Im ersten Schritt wird aus der Viskosität ein Umsatz berechnet. Dann wird dieser Umsatz mit bekannten Kinetik-Gleichungen modelliert, und schließlich wird mit diesem

Umsatzmodell die Viskosität vorhergesagt. Der Viskositätsverlauf kann mit verschiedenen Verfahren gemessen werden. Hier wird das dynamische Rheometer verwendet. Der Einsatz von Dielektrometriesensoren ist aber auch möglich.

Die Grundgleichung des Modells ist:

$$\eta = \eta_0 h(T) g(u) \quad (8.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird durch den Arrhenius-Ansatz

$$h(T) = \exp\left(\frac{a_V}{T}\right) \quad (8.2)$$

mit der Konstanten a_V beschrieben. η_0 ist die Grenzviskosität des unvernetzten Harzes bei hohen Temperaturen und u ist der Umsatz. Eine Änderung der Temperaturabhängigkeit während der Vernetzung wird vernachlässigt. Das mittlere Molgewicht \overline{M}_W der sich bildenden Polymere geht mit

$$g(u) = \left(\frac{\overline{M}_W(u)}{\overline{M}_W(0)}\right)^{3.4} \quad (8.3)$$

in das Modell ein.

Durch eine systematische Wahrscheinlichkeitsbetrachtung und mit den Angaben über die Molmassen der Monomere, deren Funktionalität und deren Molanteil an der jeweiligen reaktiven Mischung, leiten Macosko und Miller [126, 127, und deren Zitate] einen theoretischen Zusammenhang zwischen Umsatz und mittlerem Molekulargewicht her. Sie tun dies für Polyadditionen, Polykondensationen, Polymersiationen und auch Vulkanisationen vor und nach dem Gelpunkt. Der Gelpunkt selbst stellt eine Unstetigkeitsstelle dar. Die Gleichung für diesen Zusammenhang im einfachsten Falle, nämlich der Homopolymerisation nach dem Stufenmechanismus, lautet:

$$\overline{M}_W = M_{A_f} \frac{1+u}{1-u(f-1)} \quad (8.4)$$

M_{A_f} ist die Molmasse der Monomerspezies A und der Funktionalität f und dem Umsatz u . Die Betrachtung einer Polyaddition zwischen den Spezies A und B , wobei B die Funktionalität 2 hat und A die Funktionalität f führt zu dem Ausdruck

$$\overline{M}_W = \frac{(2r/f)(1+ru^2)M_{A_f}^2 + (1+(f-1)ru^2)M_{B_2}^2 + 4ruM_{A_f}M_{B_2}}{(2rM_{A_f}/f + M_{B_2})(1-r(f-1)u^2)} \quad (8.5)$$

mit $u = u_A$, $r = \frac{fA_{f0}}{2B_{20}}$ und $u_B = ru_A$,

wobei A_{f0} und B_{20} die Stoffmengen des jeweiligen Monomers zu Beginn der Reaktion sind. Die radikalische Polymerisation der Monomere A_f und A_2 kann nach Macosko

und Miller mit der Gleichung

$$\begin{aligned} \bar{M}_W &= w_{A_f^*} M_{A_f} + (1 - w_{A_f^*}) M_{A_2} + [2 + w_{A_f^*} u (f - 2)] E(W_{A^*out}) \\ \text{mit } E(W_{A^*out}) &= \frac{q' [(1 - a_f) M_{A_2} + a_f M_{A_f}]}{1 - q' [1 + (f - 2) a_f u]} \\ \text{und } w_{A_f^*} &= \frac{(1 - (1 - u)^{f/2}) M_{A_f} A_f}{(1 - (1 - u)^{f/2}) M_{A_f} A_f + u M_{A_2} A_2} \end{aligned} \quad (8.6)$$

beschrieben werden. Mit dieser Gleichung wird der Parameter q' eingeführt. Er ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein einmal aktiviertes Molekül auch schließlich ein weiteres Monomer anbindet. Er kann durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Kettenabbruchreaktionen und der Geschwindigkeitskonstanten der mit ihnen um aktivierte Moleküle konkurrierenden Kettenverlängerungsreaktion berechnet werden oder wird, wie Macosko und Miller vorschlagen, zu 0.99 bis 0.999 gesetzt. In Bild 8.1 sind die mit den Gleichungen 8.5 und 8.6 berechneten mittleren Molmassen für die Fälle EP-Harz und VE-Harz dargestellt. Der Pol ist der Gelpunkt. An ihm werden die Molmassen unendlich groß. Der rechnerische Gelpunkt des EP-Harzes ist bei einem Umsatz von 0.51 und der des VE-Harzes bei 0.19.

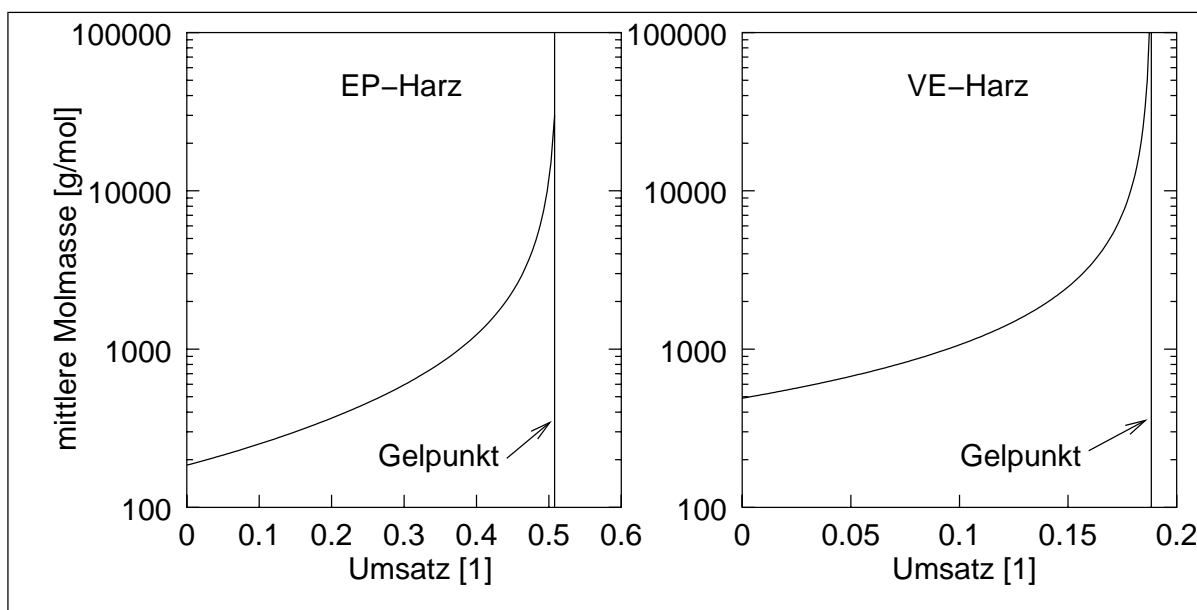


Bild 8.1: \bar{M}_W vs Umsatz berechnet mit den Gleichungen 8.5 und 8.6

Im Anhang A.2.2 ist die autokatalytische Polyaddition von Epoxiden mit Aminen dargestellt. Hier erfolgt die Berechnung des Umsatzes der Polyaddition aber mit der einfachsten Modellgleichung, einer Kinetik 2. Ordnung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_P(T) (1 - u)^2 \quad \text{mit} \quad k_P(T) = \exp\left(\frac{a_P}{T} + b_P\right) \quad . \quad (8.7)$$

k_P ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius mit den Konstanten a_P und b_P . Die radikalische Polymerisation wird entsprechend den im Anhang genannten Gleichungen simuliert. Da hier nur der Beginn der Vernetzung von Interesse ist, können die verschiedenen Abbruchreaktionen vernachlässigt werden. Es wird lediglich der Zerfall des Initiators I in zwei Radikale, das Auffangen von Radikalen durch einen Inhibitor Z und die Kettenfortpflanzung berücksichtigt. Damit gilt:

$$\frac{\partial u_I}{\partial t} = k_I(T) (1 - u_I) \quad (8.8)$$

$$\frac{\partial u_Z}{\partial t} = k_Z(T) (1 - u_Z) (2I_0 u_I - Z_0 u_Z) \quad (8.9)$$

$$\frac{\partial u_P}{\partial t} = k_P(T) (1 - u_P) (2I_0 u_I - Z_0 u_Z) \quad (8.10)$$

I_0 und Z_0 sind die Stoffmengen des Initiators und des Inhibitors zu Beginn der Vernetzung. Die Terme k_x stellen die Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius dar, deren Temperaturabhängigkeit von jeweils zwei Konstanten (a_x und b_x) bestimmt wird. Insgesamt beinhaltet diese Beschreibung also sechs Parameter ($x = I, Z, P$).

Die Strategie zur Bestimmung der Parameter der Differentialgleichung wird im Folgenden dargestellt.

8.2 Ergebnisse der Modellierung

8.2.1 EP-Harz

Als experimentelle Grundlage dienen die Isothermen und dynamischen Messungen der Viskosität, die in den Bildern 6.27 und 6.28 bereits gezeigt wurden. Zunächst wird anhand der dynamischen Messung die Temperaturabhängigkeit der Viskosität nach Gleichung 8.2 bestimmt. Es wird angenommen, dass zu Beginn des Versuchs die Viskosität nicht durch die Vernetzung, sondern ausschließlich durch den Temperaturanstieg bestimmt wird. Dies ist in Bild 8.2 a dargestellt.

Mit der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität sind die Modellparameter η_0 und a_V bekannt und mit Gleichung 8.1 kann M_W berechnet werden. Das Ergebnis ist in Bild 8.3 a gezeigt. Da die Vernetzung des EP eine Polyaddition ist, kann mit Gleichung 8.5 jedem M_W -Wert ein Umsatz zugeordnet werden (vergl. Bild 8.3 b). Die Differentialgleichung 8.7 kann bei konstanten Temperaturen analytisch nach $u(t)$ aufgelöst werden:

$$\frac{1}{1 - u} = k_P(T)t + 1 \quad (8.11)$$

In Bild 8.4 a ist die Auftragung entsprechend dieser Gleichung gewählt. Die Wertepaare $(T, k_P(T))$ können direkt abgelesen werden. T ist die isotherme Versuchstempera-

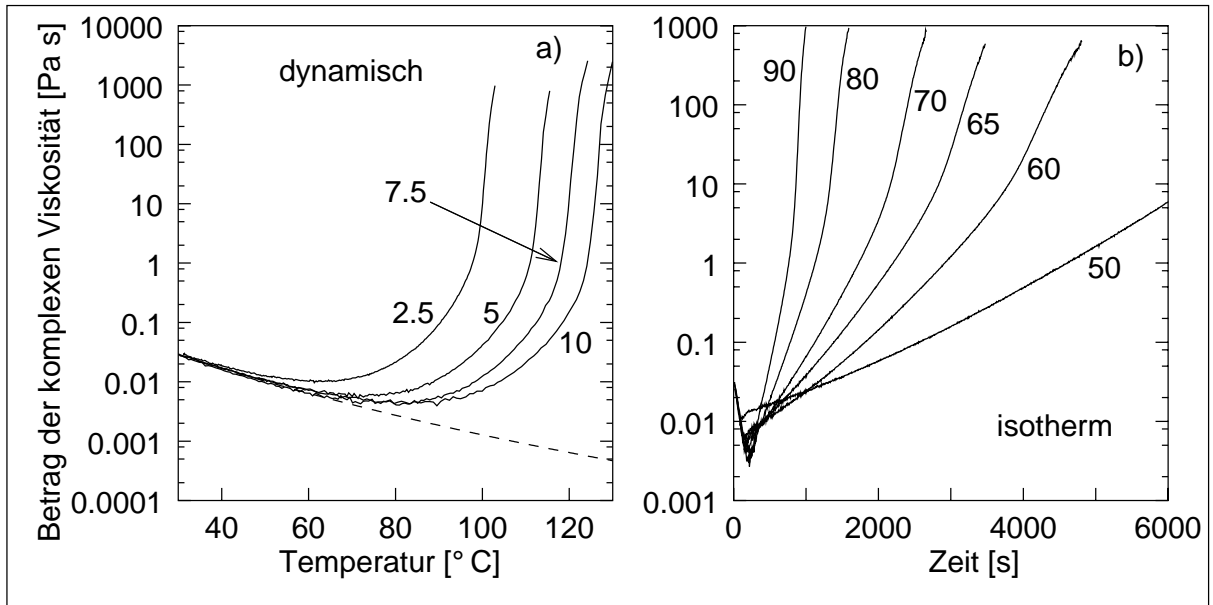


Bild 8.2: Viskositäten von EP a) Viskosität vs Temperatur, Temperaturgradienten in $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (–) Temperaturabhängigkeit der Viskosität b) Viskosität vs Zeit, Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$

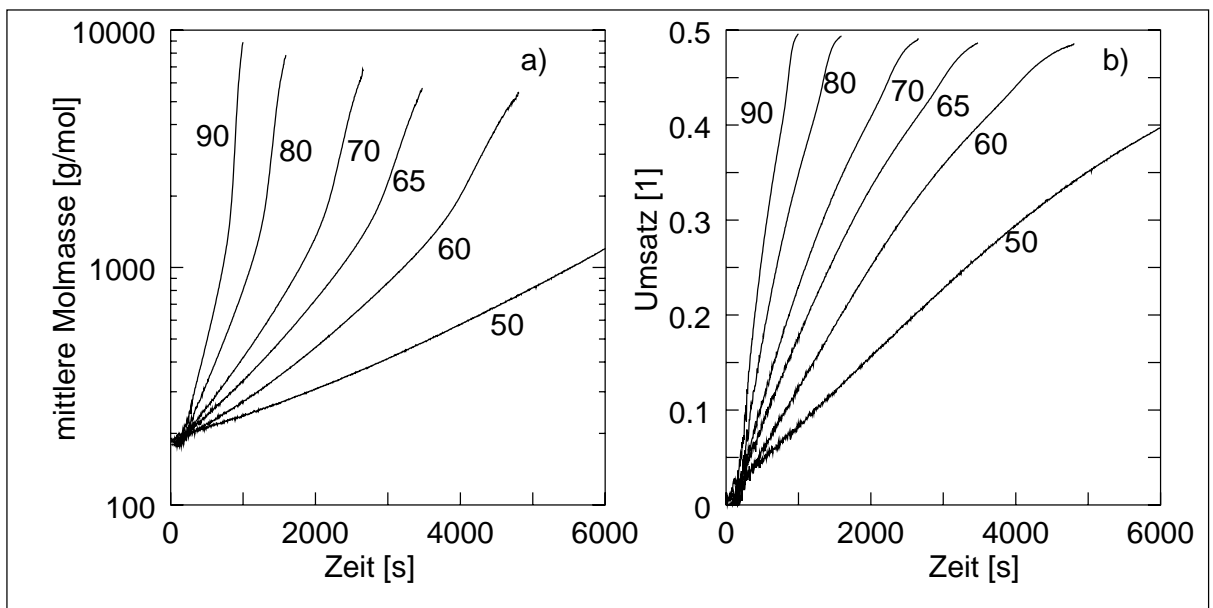


Bild 8.3: aus isothermen Viskositätsmessungen des EP berechnete Größen, Temperaturen in $^{\circ}\text{C}$, a) mittlere Molmasse vs Zeit, b) Umsatz vs Zeit

tur und $k_P(T)$ die Steigung der dazugehörigen Ausgleichsgeraden in Bild 8.4 a. Diese Wertepaare werden in die Arrhenius-Darstellung (vergl. Bild 8.4 b) überführt und durch eine Regressionsrechnung die Konstanten a_V und b_V , mit denen die Temperaturabhängigkeit von $k_P(T)$ dargestellt wird, berechnet. Nun sind alle Parameter des Modells bekannt. Im Bild 8.5 ist der Vergleich von Experiment und Modell dargestellt. Die Über-

einstimmung ist hervorragend.

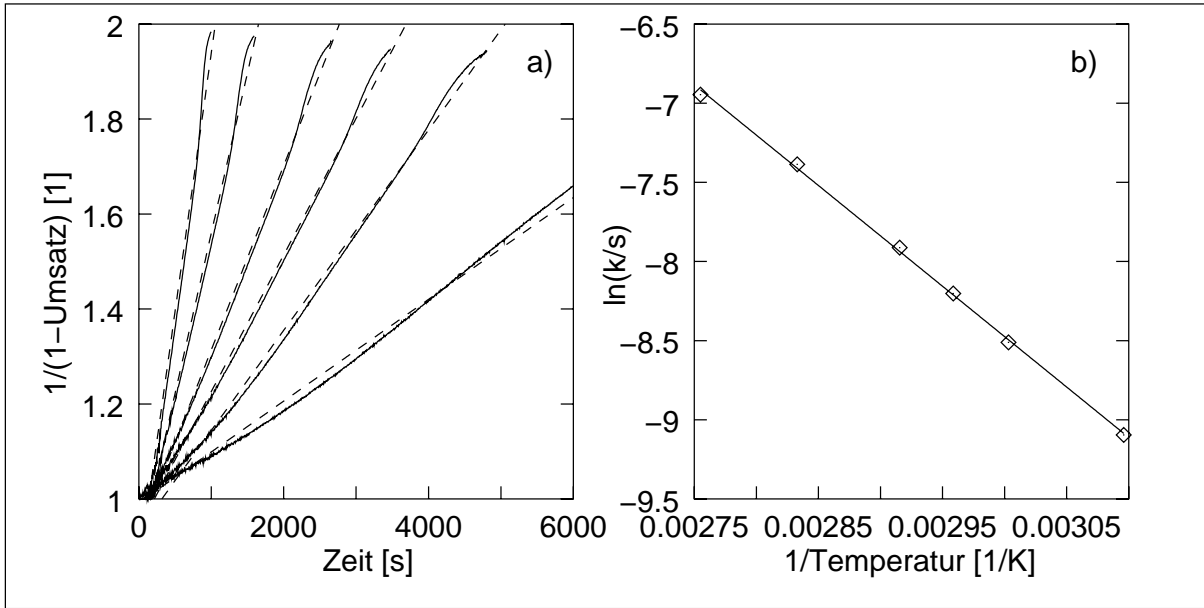


Bild 8.4: Bestimmung der Kinetikkonstanten aus isothermen Viskositätsmessungen des EP, a) Bestimmung der isothermen Kinetikkonstanten nach Gl. 8.11, (—) Ausgleichsgerade b) Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Konstanten nach Arrhenius, (—) Ausgleichsgerade

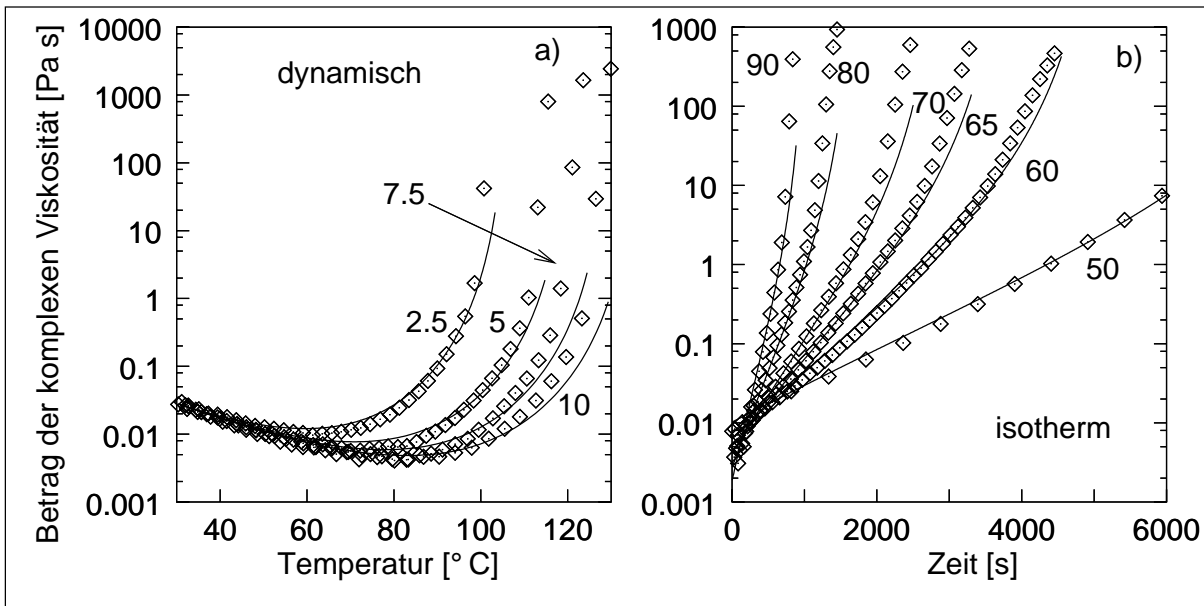


Bild 8.5: Viskositäten von EP: Vergleich von Modell (—) und Experiment (◇)
 a) Viskosität vs Temperatur, Temperaturgradienten in °C/min, b) Viskosität vs Zeit, Temperaturen in °C

In Bild 8.6 ist ein Vergleich zwischen den mit der DSC gemessenen Umsätzen und denen hier simulierten aufgeführt. Erwartungsgemäß ist die Übereinstimmung nicht sehr

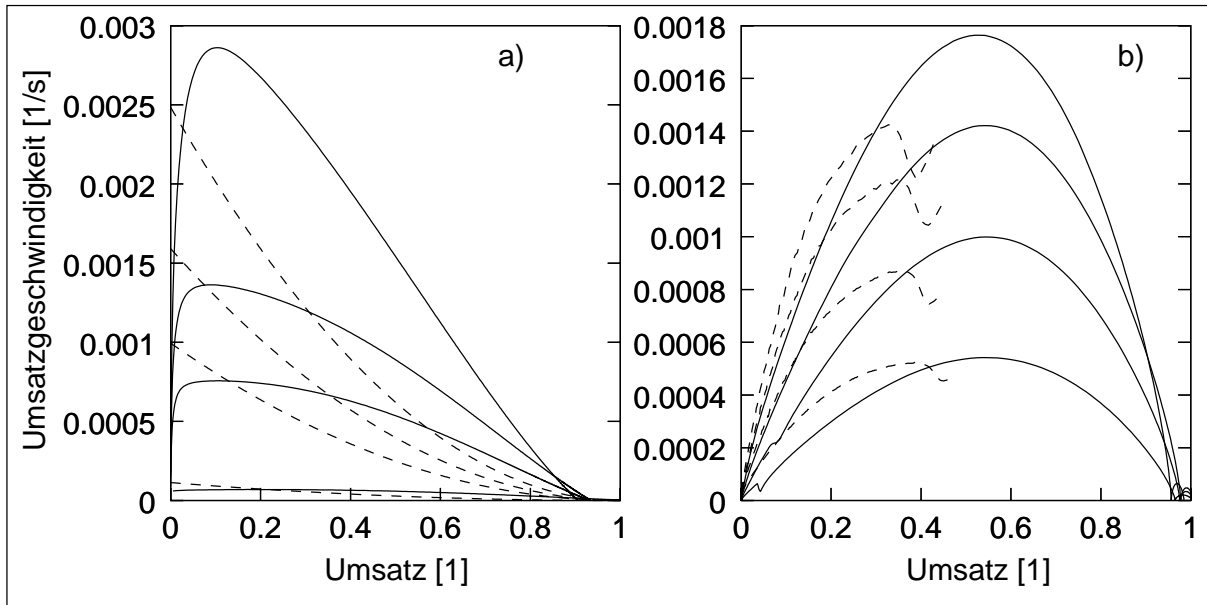


Bild 8.6: Vergleich des gerechneten Umsatzes mit dem aus DSC-Messungen von EP-Harz, (- -) Modell und (—) DSC-Experiment a) isotherm b) dynamisch

gut. Dies schränkt die Gültigkeit des Modells zur Berechnung der Chemorheologie nicht ein.

8.2.2 VE/EP-Harz

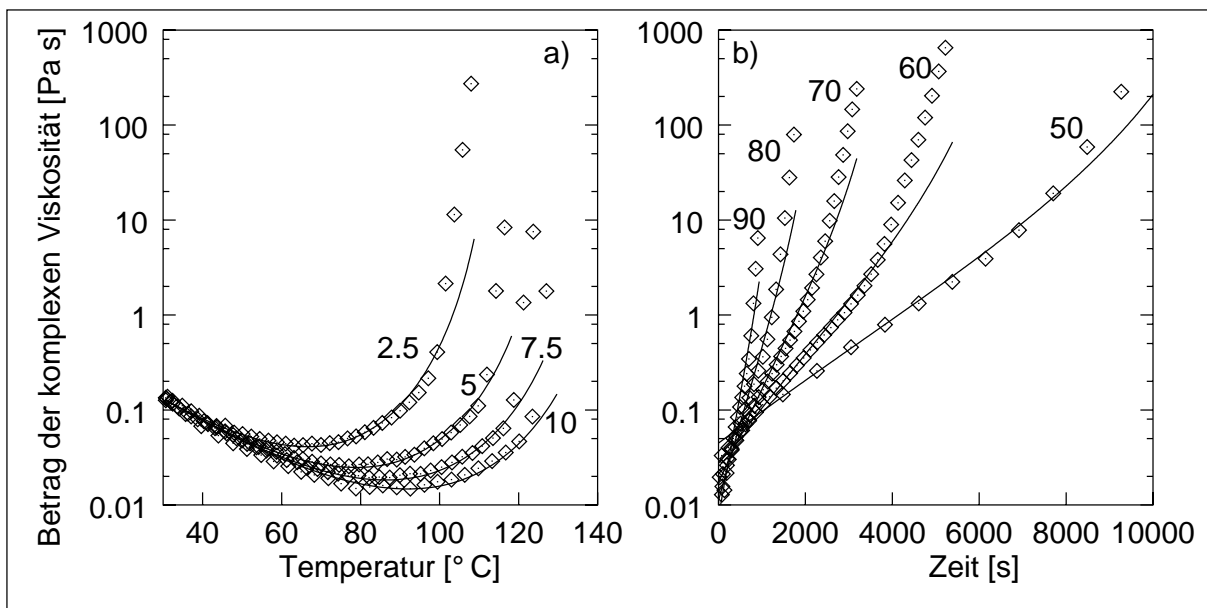


Bild 8.7: Viskositäten von VE/EP: Vergleich von Modell (—) und Experiment (◇)
 a) Viskosität vs Temperatur, Temperaturgradienten in °C/min, b) Viskosität vs Zeit, Temperaturen in °C

Die Vorgehensweise im Falle des VE/EP-Harzes ist identisch mit der des EP-Harzes, da zumindest zu Beginn der Reaktion der Einfluss der radikalischen Polymerisation auf die Vernetzung vernachlässigt werden kann und sie von der Polyaddition des Harzes dominiert wird. Daher erfolgt die chemorheologische Modellierung dem Weg der Polyaddition. In Bild 8.7 ist der Vergleich zwischen Modell und Experiment dargestellt. Hier ist die Übereinstimmung, verglichen mit der Modellierung des EP-Harzes, nicht auf demselben hohen Niveau. Dennoch ist die Übereinstimmung von Modell und Experiment sowohl im isothermen als auch im dynamisch Fall so hoch, dass die Aussage, dass zu Beginn der Reaktion der Einfluss der radikalischen Polymerisation gering ist, bekräftigt wird.

8.2.3 VE-Harz

Die isothermen und dynamischen Viskositätsmessungen, die in den Bildern 6.25 und 6.26 bereits gezeigt wurden, stellen die experimentelle Datengrundlage für die Modellierung dar. Wie im Falle der Modellierung der Chemorheologie des EP-Harzes, wird zunächst die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des unvernetzten Harzes berechnet. Auch hier wird angenommen, dass zu Beginn der dynamischen Messung die Viskosität noch nicht durch eine Vernetzung beeinflusst ist. Dies ist in Bild 8.8 a dargestellt.

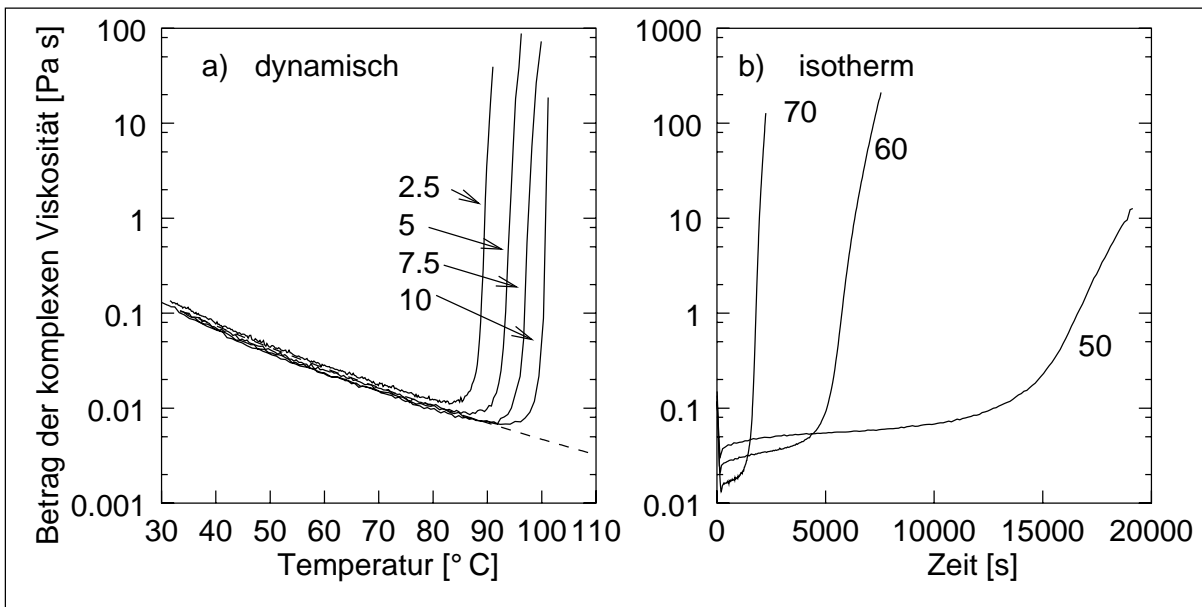


Bild 8.8: Viskositäten von VE a) Viskosität vs Temperatur, Temperaturgradienten in °C/min, (---) Temperaturabhängigkeit der Viskosität b) Viskosität vs Zeit, Temperaturen in °C

Mit den nun bekannten Modellparametern η_0 und a_V kann mit Gleichung 8.1 M_W berechnet werden. Das Ergebnis ist in Bild 8.9 a gezeigt. Mit der Gleichung 8.6, die für

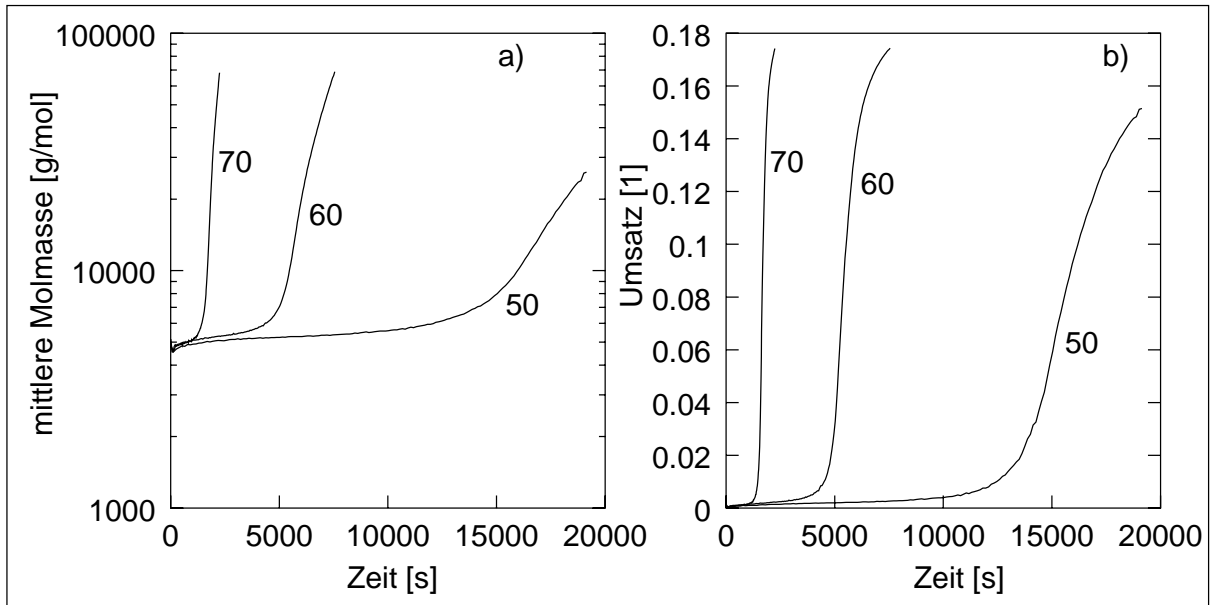


Bild 8.9: aus isothermen Viskositätsmessungen des VE berechnete Größen, Temperaturen in °C, a) mittlere Molmasse vs Zeit, b) Umsatz vs Zeit

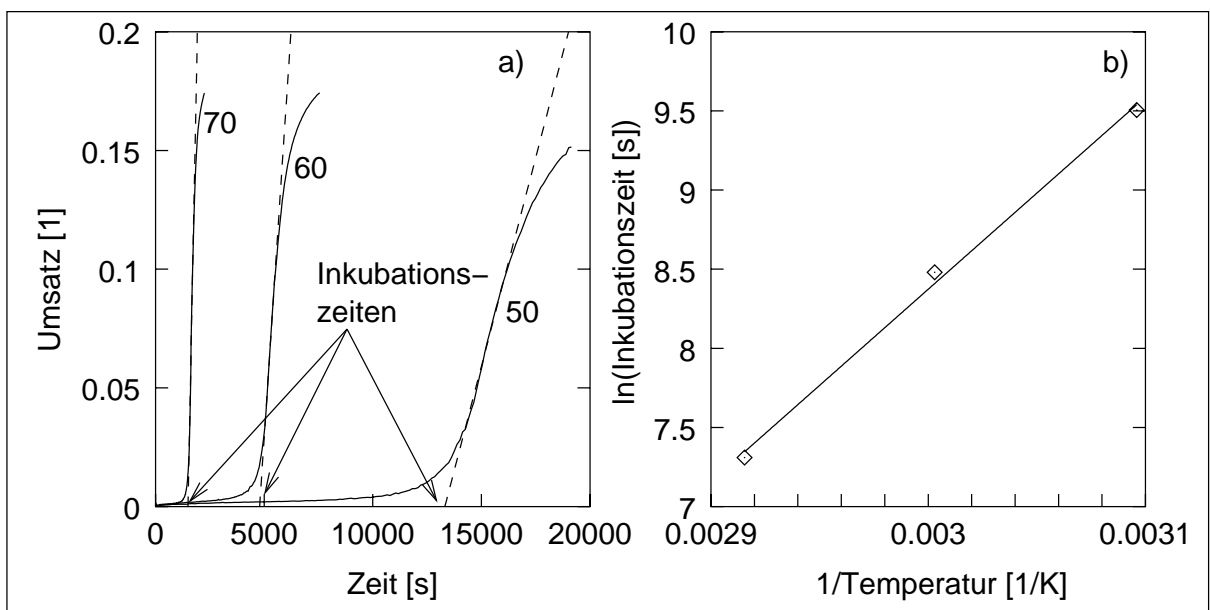


Bild 8.10: Bestimmung der Inkubationszeiten des VE, Temperaturen in °C, a) Umsatz vs Zeit, b) Arrheniusauftragung der Inkubationszeiten

Kettenreaktionen gültig ist, kann nun jedem M_W -Wert ein Umsatz zugeordnet werden. Der Verlauf der Umsatzkurve in Bild 8.9 b zeigt zwei charakteristische Bereiche: Bis zur Erreichung der jeweiligen Inkubationszeit t_{ink} steigt der Umsatz langsam. Ab der Inkubationszeit jedoch relativ schnell.

Die Bestimmung der sechs Modellkonstanten des Differentialgleichungssystems 8.8 bis 8.10 ist aufwendig. Zunächst kann mit Hilfe der Inkubationszeit t_{ink} die temperatur-

abhängige Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls

$$k_P(T) = \exp\left(\frac{a_I}{T} + b_I\right) \quad (8.12)$$

bestimmt werden (vergl. z.B. [108, 141]). Es wird angenommen, dass zur Inkubationszeit keine Radikale vorhanden sind, da alle Radikale durch den Inhibitor verbraucht werden. Da Gleichung 8.8 analytisch gelöst werden kann, gilt zur Inkubationszeit

$$Z_0 = I(t_{ink}) = I_0 \exp(-k_I t_{ink}) \quad . \quad (8.13)$$

Diese Gleichung kann umgestellt werden:

$$\ln(t_{ink}) = \ln\left(-\ln\left(1 - \frac{Z_0}{2I_0}\right)\right) - b_I - \frac{a_I}{T} \quad . \quad (8.14)$$

Sind die Stoffmengen I_0 und Z_0 bekannt, können die Parameter a_I und b_I , wie in Bild 8.10 gezeigt, durch eine Arrhenius-Auftragung berechnet werden. Während I_0 bekannt ist, liegen keine Informationen zum Inhibitor vor. Es wird daher willkürlich $Z_0 = 0.001 I_0$ gesetzt. Damit sind sowohl die Konstante b_I wie auch die restlichen, im Folgenden bestimmten Parameter von dieser Festlegung abhängig, was jedoch keine Einschränkung mit sich bringt.

Die zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_I getroffene Annahme, dass die Anzahl der Radikale bis zur Inkubationszeit 0 ist, trifft in dieser Schärfe nicht zu, wie an dem stetig-differenzierbaren Übergang des Umsatzes von dem Bereich vor der Inkubationszeit in den nach der Inkubationszeit zeigt. Wäre die Anzahl der Radikale vor der Inkubationszeit exakt 0, wäre der Übergang an der Stelle t_{ink} nicht stetig-differenzierbar.

Die verbleibenden Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_Z werden wie folgt berechnet. Der charakteristische Bereich der isothermen Umsatzkurven, nämlich der um die Inkubationszeit, wird ausgewählt und für jede isotherme Messung wird ein Wertepaar (k_P, k_Z) berechnet, das bei der jeweiligen isothermen Temperatur das Differentialgleichungssystem 8.8 bis 8.10 mit einer möglichst guten Übereinstimmung mit dem Experiment löst. Dies geschieht durch eine lineare Regressionsrechnung mit Hilfe der Minimierung der Gauß'schen Fehlerquadrate.

In Bild 8.11 a ist das Ergebnis dieser Ausgleichsrechnung im Vergleich zu den Experimenten zu sehen. Die mit diesem Verfahren für jede Temperatur bestimmten Konstanten werden in eine Arrhenius-Auftragung überführt (Bild 8.11 b) und damit ihre Temperaturabhängigkeit bestimmt.

Somit sind alle Modellparameter berechnet. In Bild 8.12 ist der Vergleich zwischen dem Experiment und dem Modell gezeigt. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. Während im isothermen Fall die Experimente gut wiedergegeben werden, liegt im dy-

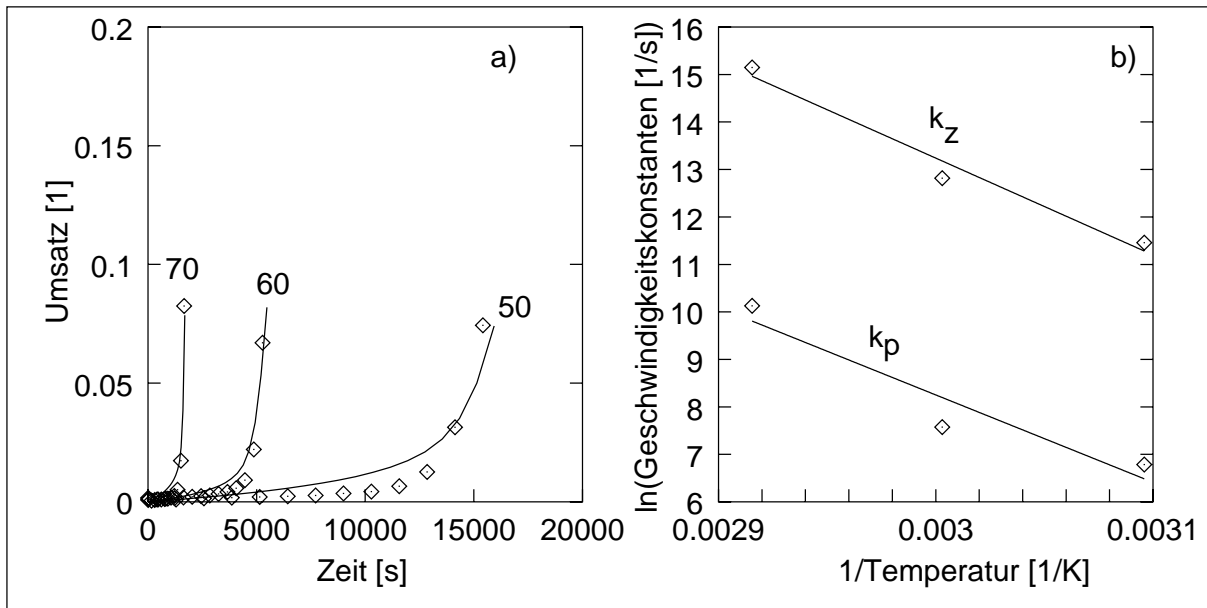


Bild 8.11: Bestimmung der Kinetikkonstanten k_Z und k_P , a) Ergebnis der Regressionsrechnung (\diamond) Experiment, (—) Regression b) Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Konstanten nach Arrhenius

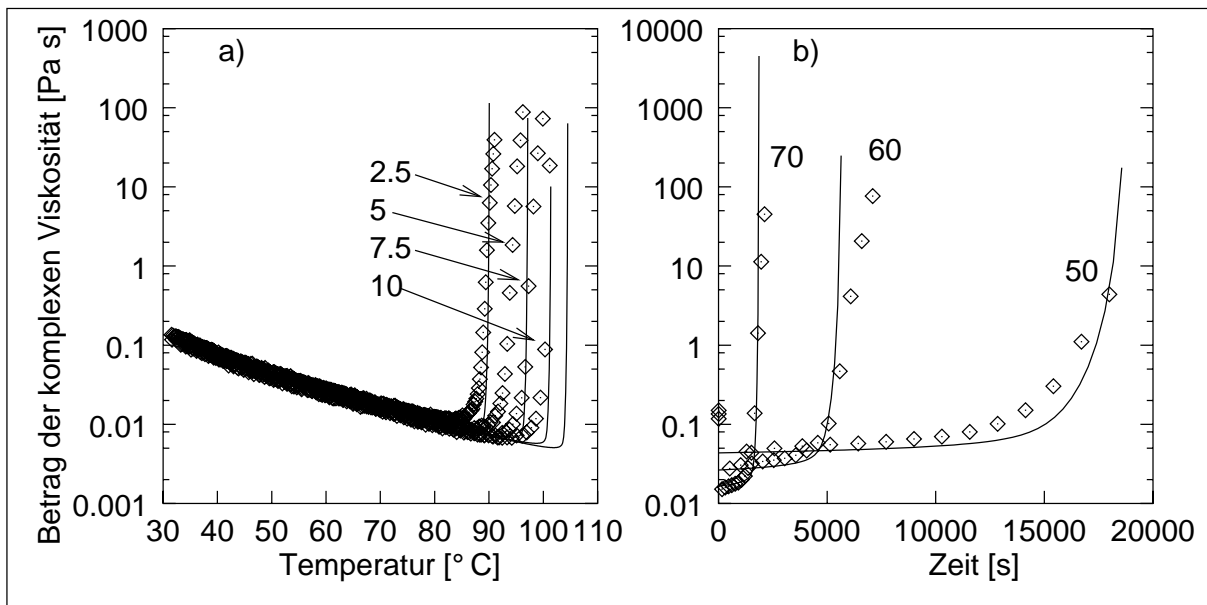


Bild 8.12: Viskositäten von VE: Vergleich von Modell (—) und Experiment (\diamond)
a) Viskosität vs Temperatur, Temperaturgradienten in °C/min, b) Viskosität vs Zeit, Temperaturen in °C

namischen Fall eine Diskrepanz vor. Es muss aber berücksichtigt werden, dass vermutlich ein Wärmestau in der Probe (vergl. Abschnitt 7.3.2 auf Seite 90) vorliegt, der hier nicht modelliert wird: Die Modellierung beruht auf den isothermen Messungen, die bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden und bei denen dieser Wärmestau

vermutlich nicht vorliegt. Es ist weiter zu beachten, dass diese Diskrepanz zwischen den dynamischen Messungen und dem Modell nur in einer Verschiebung des schnellen Viskositätsanstiegs um ca. 4 °C liegt.

Unter der Berücksichtigung des sehr einfachen Modellansatzes, der für dynamische und isotherme Temperaturprofile gültig ist, kann die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment als insgesamt gut betrachtet werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist die Chemorheologie von Duromeren mit hybrider und interpenetrierender Struktur. Die Aufgabe besteht darin, neue Harzsysteme zu charakterisieren und anhand einer mathematischen Simulation die Chemorheologie vorherzusagen.

Als Duromere werden fünf verschiedene Harze untersucht: ein Vinylester-Harz (VE-Harz), ein Vinylester-Urethan-Hybridharz (VEUH-Harz), ein schlagzähmodifiziertes VEUH-Harz (VEUH/ETBN-Harz), ein Vinyl-ester-Epoxid-Harz (VE/EP-Harz) und das reine aminhärtende Epoxid (EP-Harz), das kommerziell als Reinstoff nicht eingesetzt wird, sondern als Verdünnungsmittel dient. Einige der untersuchten Harze sind bekannt, aber ihre Kombination, besonders in der Form des VE/EP-Harzes, sind völlig neu, so dass die Harze im Rahmen dieser Arbeit zunächst untersucht und charakterisiert werden. Im experimentellen Teil der Arbeit werden zur in situ Messung der Vernetzung die Thermogravimetrie, die Differenz-Kalorimetrie, die Infrarot-Spektroskopie, die Rheometrie und die Dielektrometrie angewendet. Es wird nachgewiesen, dass das VE-Harz radikalisch polymerisiert, das VEUH-Harz und auch das schlagzähmodifizierte VEUH/ETBN-Harz in einer Kombination aus Polyaddition und radikalischer Polymerisation vernetzen, das VE/EP-Harz in einer Polyaddition mit überlagerten geringen Anteilen der radikalischen Polymerisation und das EP-Harz in einer Polyaddition mit einer autokatalytischen Komponente zu Beginn der Reaktion vernetzt.

Außerdem ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, aufbauend auf früheren Arbeiten ein Gerät zur Schrumpfmessung zu entwickeln, mit dem es möglich ist, den Schrumpf von Duromeren während der Vernetzung zu messen.

Weiterhin bietet diese Arbeit einen Überblick über die bereits in der Literatur bekannten Modelle zur Vorhersage der Chemorheologie. Es wird dargelegt, dass es eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle gibt, die nur in bestimmten Grenzen zur Vorhersage der gewünschten chemorheologischen Eigenschaften eingesetzt werden können. Da in der industriellen Praxis die Bedeutung der Faser-Kunststoff-Verbundwerkstoffe weiter zunehmen wird und ständig neue Materialien entwickelt werden, ist man bestrebt, Eigenschaften durch geeignete mathematische Simulationen vorhersagen zu können, um den experimentellen Aufwand gerade für neue Harze und Kombinationen aus verschiedenen Typen zu reduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Modell entwickelt, mit dem auf Grundlage des Vernetzungstypes Vorhersagen über die chemorheologischen Eigenschaften treffen kann. Es wird gezeigt, dass dieses Modell in der Lage ist, für Reaktionen, bei denen ein Reaktionstyp dominiert, gute Aussagen über die Chemorheologie zu simulieren. Dies wird anhand der experimentellen Untersuchungen verifiziert. So wird nachgewiesen, dass für das EP-Harz, für das experimentell eine Polyaddition als Vernetzungsreaktion

nachgewiesen wird, das entwickelte mathematische Modell angewendet werden kann. Auch für das neue VE/EP-Harz, bei dem die Polyaddition als Vernetzungsreaktion dominiert, liefert das Modell gute Vorhersagen. Es kann nachgewiesen werden, dass die geringen Anteile der radikalischen Polymerisation, die experimentell nachgewiesen werden können, die Aussagefähigkeit des mathematischen Modells nicht nennenswert beeinflussen. Auch die chemorheologischen Eigenschaften des reinen VE-Harzes, das nach dem radikalischen Polymerisationsmechanismus vernetzt, können mit dem vorgestellten Modell gut simuliert werden. Lediglich bei den Harzsystemen, bei denen experimentell rheologisch gleichwertige Anteile der radikalischen Polymerisation und der Polyaddition gemessen werden, kann das Modell keine zuverlässigen Vorhersagen treffen. Weiterhin wird die in den bekannten Modellen zur Chemorheologie bestehende Trennung von dynamischen und isothermen Experimenten aufgehoben, was bis dato Gegenstand der Forschung ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es mit dieser Arbeit gelungen ist, ein Modell zu entwickeln, das zuverlässige Aussagen über die Chemorheologie von Duromeren unter isothermen und dynamischen Temperaturbedingungen liefert, wenn ein Reaktionstyp bei der Vernetzungsreaktion dominiert. In zukünftigen Arbeiten sollte dieses Modell erweitert werden, um so auch befriedigende Aussagen für Harzsysteme, bei denen während der Vernetzung Polyaddition und radikalische Polymerisation überlagern, in einem geschlossenen Ansatz darstellen zu können. Die dazu notwendigen experimentellen Ergebnisse liegen in dieser Arbeit bereits vor.

A Anhang

A.1 Berechnung von DSC-Basislinien nach Bandara

Vor der Vernetzung hat ein Harz eine DSC-Messkurve P_1 und nach der Vernetzung die DSC-Messkurve P_2 . Beide Kurven sind proportional zur jeweiligen Wärmekapazität vor und nach der Vernetzung. Unter der Annahme, dass sich die Wärmekapazität linear mit dem Umsatz α ändert, gilt für die Basislinie F während der Vernetzung:

$$F(t) = \alpha(t) \{P_2(t) - P_1(t)\} + P_1(t) \quad . \quad (A.1)$$

Mit dem unkorrigierten DSC-Signal G , das während der Vernetzung gemessen wird, ist dann der Umsatz α als

$$\alpha(t) = \frac{\int_0^t \{G(t') - F(t')\} dt'}{\int_0^\infty \{G(t') - F(t')\} dt'} \quad (A.2)$$

definiert.

Durch Einsetzen der Gleichung A.2 in A.1 ergibt sich die transiente Gleichung

$$F(t) = \frac{\int_0^t \{G(t') - F(t')\} dt'}{\int_0^\infty \{G(t') - F(t')\} dt'} \{P_2(t) - P_1(t)\} + P_1(t) \quad (A.3)$$

mit der Basislinie F als Fixpunkt. Sie kann somit durch Iteration numerisch bestimmt werden.

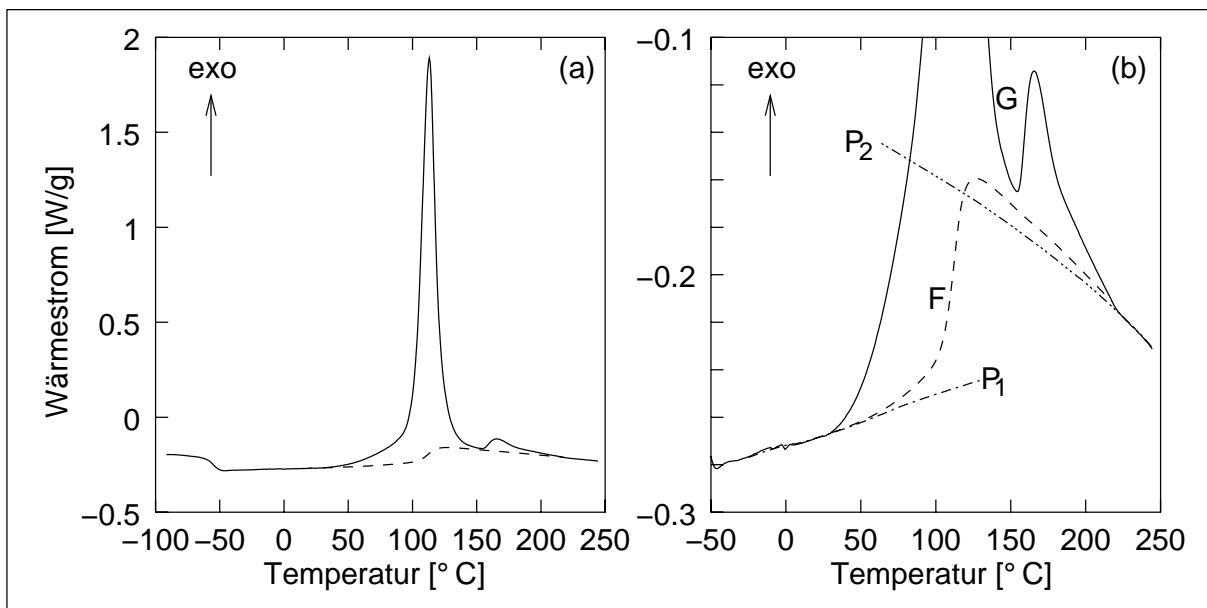


Bild A.1: Basislinie nach Bandara [70] am Beispiel eines VEUH-Harzes, dass mit $7.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ gehärtet wird. (a) gesamte Messung, (b) Ausschnittsvergrößerung

A.2 Vernetzungsreaktionen der Harze

Wie in den Grundlagen bereits erwähnt, vernetzen Harze je nach Stoffsystem in radikalischen Polymerisations-, in Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen. Im Folgenden werden die Grundlagen dieser Reaktionstypen kurz erläutert.

A.2.1 Radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation gehört zu den Kettenreaktionen. Grundlage dieses Reaktionstyps ist der Kettenstart durch Radikale. Radikale zeichnen sich durch ungepaarte Elektronen aus; sie sind sehr reaktiv und können sich daher leicht an Monomere mit aktivierbaren Doppelbindungen anlagern. Die angelagerte Monomereinheit wird hierdurch selbst zum Radikal und reagiert mit anderen Mono- oder Oligomeren. Man verwendet in der Regel Radikale, die beim homolytischen Zerfall geeigneter niedermolekularer Verbindungen, den Inhibitoren, entstehen. Da bei jedem dieser Wachstumsschritte ein wachstumsfähiges Radikal entsteht, liegt eine Kettenreaktion vor. Dieser Prozess kann so gesteuert werden, dass nach Erreichen der gewünschten Kettenlänge die radikalischen Kettenenden in einem Abbruchsritt in wachstumsinaktive Polymere überführt werden. [141]

Der Initiator I zerfällt nach



in die zwei Primärradikale R^* , die wiederum mit einer ersten Monomereinheit gemäß



reagieren. $R - M^*$ ist ein Polymerradikal und wird daher auch als P_1^* bezeichnet. In Abhängigkeit des Radikalangriffsortes können unterschiedliche Strukturen P_1^* entstehen. Außerdem geht ein Teil der gebildeten Primärradikale R^* durch Nebenreaktionen verloren. Wie schon beschrieben werden bei jedem Wachstumsschritt Monomermoleküle an die wachsende Kette angelagert. Dies wird beschrieben durch



Der Kettenabbruch erfolgt entweder durch Kombination



oder durch Disproportionierung

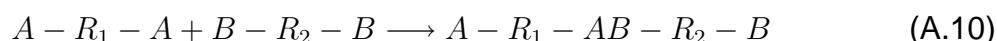


Zusätzlich ist eine Inhibierung möglich. Inhibitoren werden kommerziellen UP- oder VE-Systemen zugegeben, um ihre Lagerstabilität zu erhöhen. Der Inhibitor Z reagiert im Allgemeinen sehr schnell mit Radikalen und verzögert so die Polymerisation:



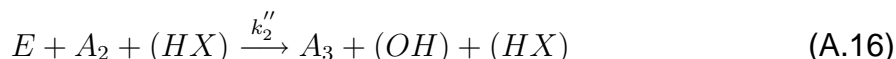
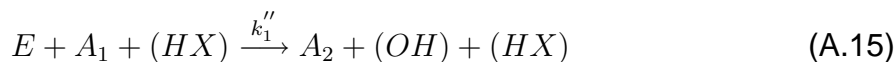
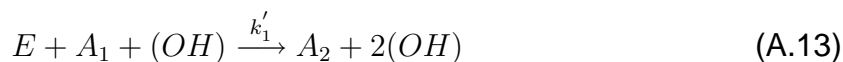
A.2.2 Polyadditionsreaktion

Die gewöhnliche Polyaddition verläuft nach dem Schema (z.B [26])



und ist im Allgemeinen mit einer Reaktionskinetik 2. Ordnung zu beschreiben.

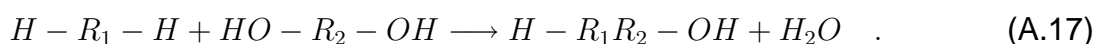
Die Vernetzung der EP-Harze erfolgt in autokatalytischen Polyadditionsreaktionen nach dem Schema [53]



mit k_i , k'_i und k''_i als Geschwindigkeitskonstanten. Es handelt sich um nicht-katalysierte Reaktionen, also autokatalytische oder um durch Verunreinigungen von Protonendonatoren katalysierte Reaktionen. Hierbei steht E für Epoxy-, A_1 , A_2 bzw. A_3 für primäre, sekundäre bzw. tertiäre Amino-, (OH) für Hydroxy- und (HX) für Protonendonatoren-Gruppen.

A.2.3 Polykondensation

Bei der Polykondensation verläuft die Polymerisation in vielen Einzelschritten und es werden dabei kleine Moleküle wie Wasser freigesetzt. Die Reaktion verläuft nach dem Mechanismus [26]



A.3 Messungen

A.3.1 Differenz-Kalorimetrie

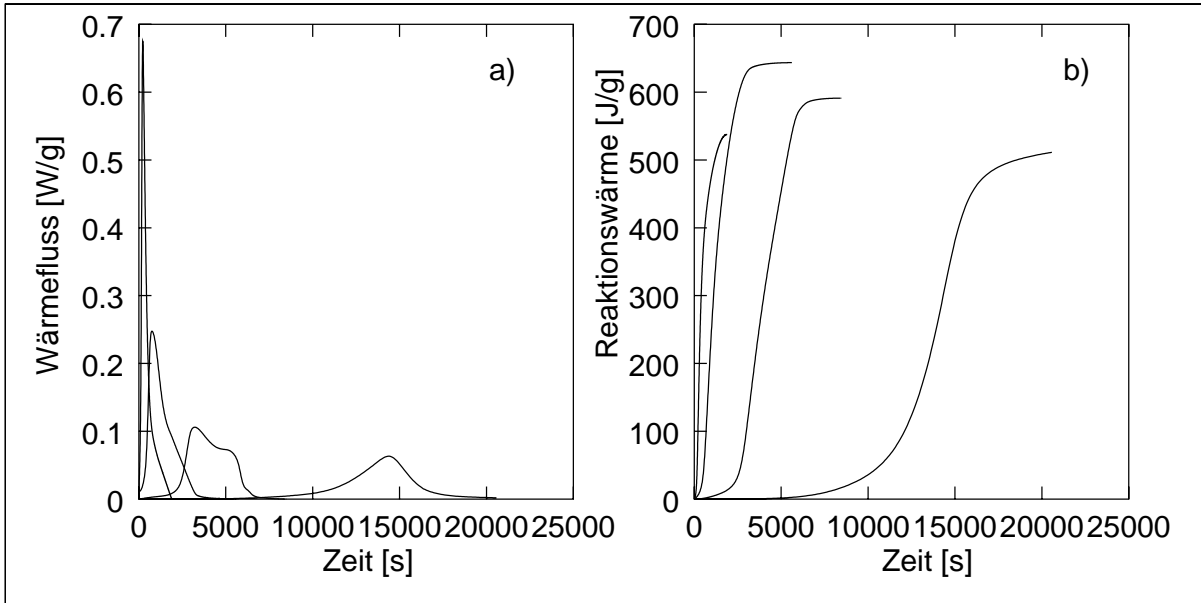


Bild A.2: VE-Harzprobe bei 50, 90, 100 und 110 °C isotherm gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Zeit b) spezifische Wärme vs Zeit

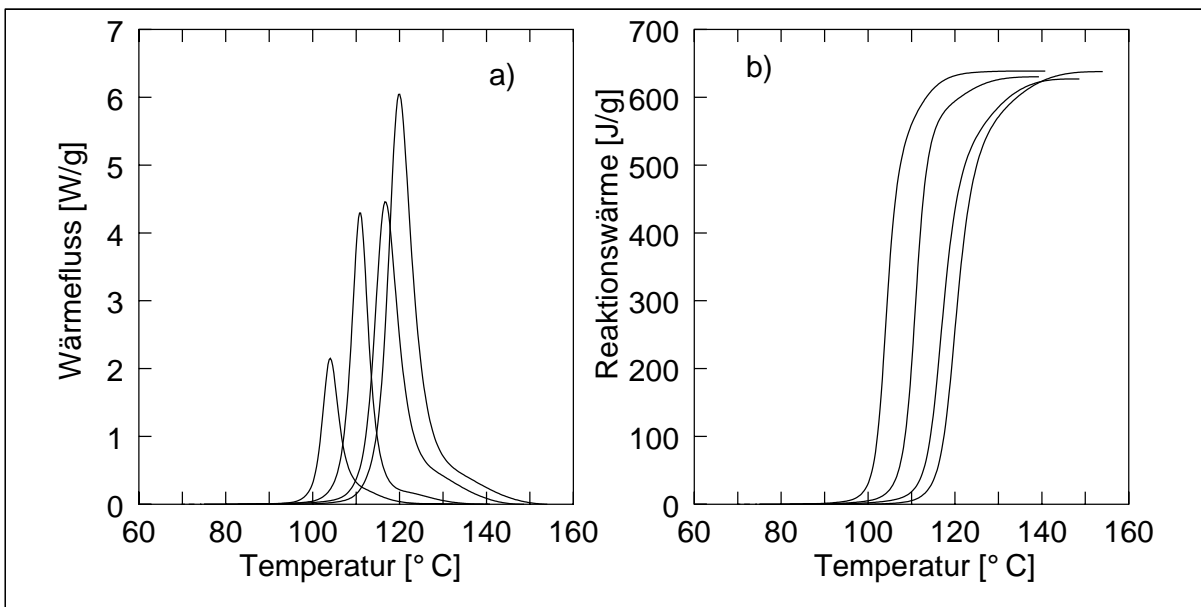


Bild A.3: VE-Harzprobe bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Temperatur b) spezifische Wärme vs Temperatur

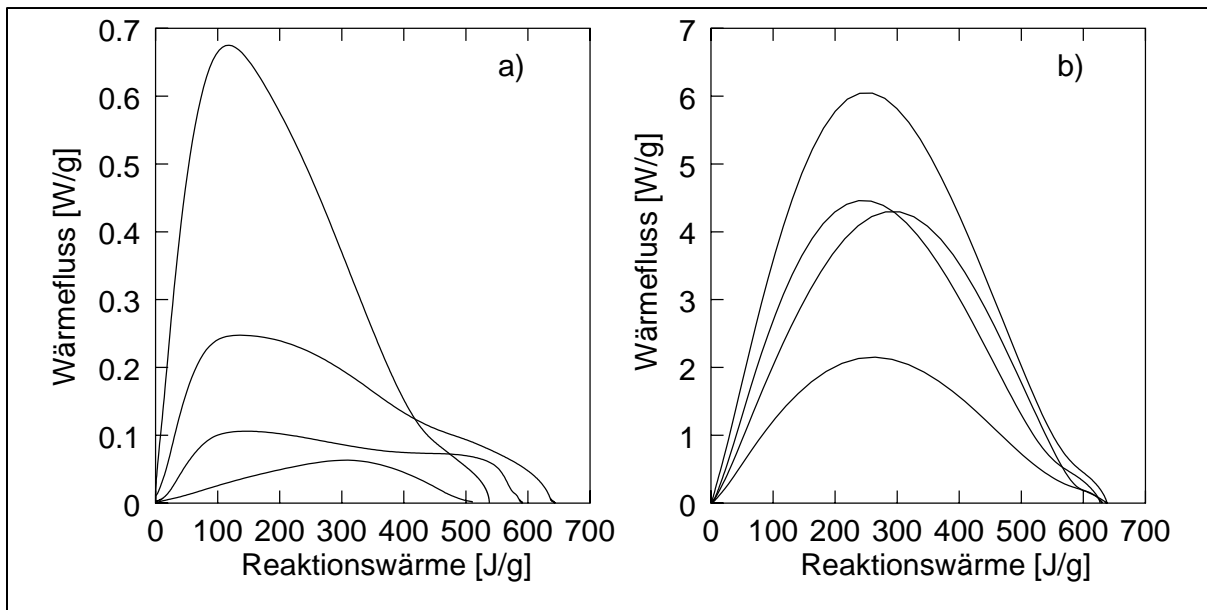


Bild A.4: VE-Harzprobe spez. Wärmestrom vs spez. Wärme a) bei 50, 90, 100 und 110 °C isotherm gemessen b) bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen

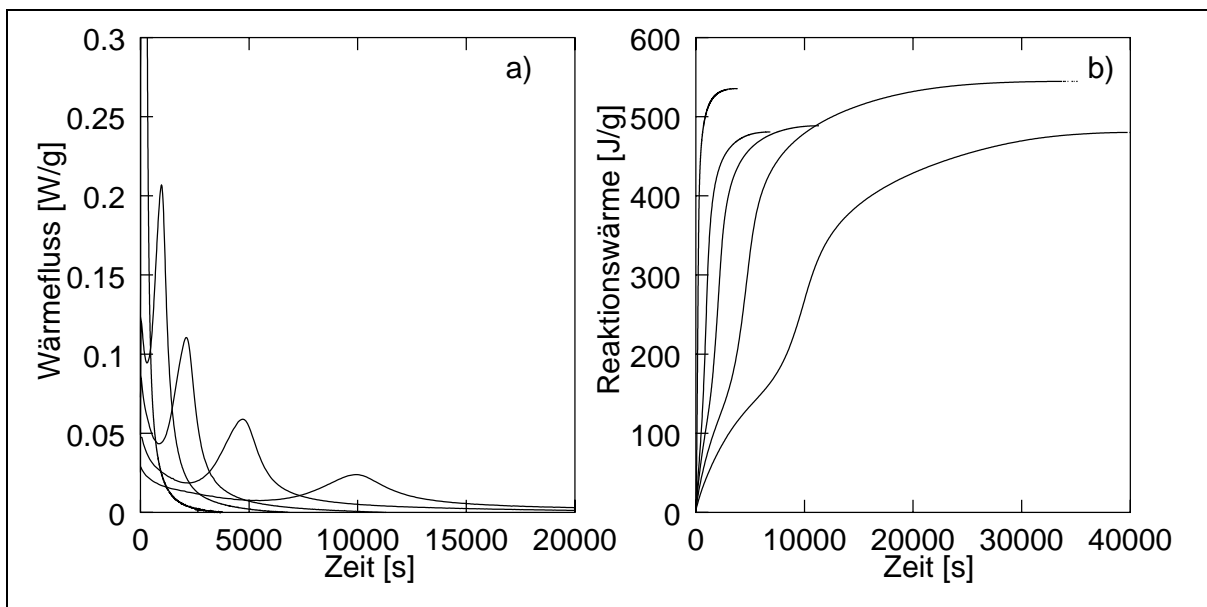


Bild A.5: VEUH-Harzprobe bei 50, 60, 70, 80 und 100 °C isotherm gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Zeit b) spezifische Wärme vs Zeit

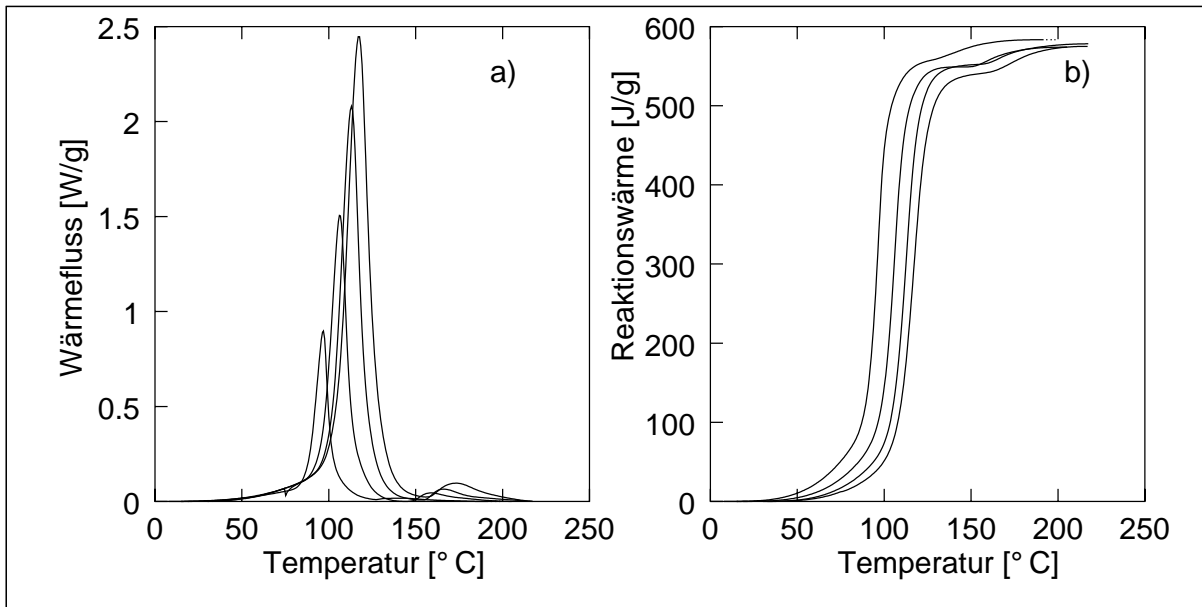


Bild A.6: VEUH-Harzprobe bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Temperatur b) spezifische Wärme vs Temperatur

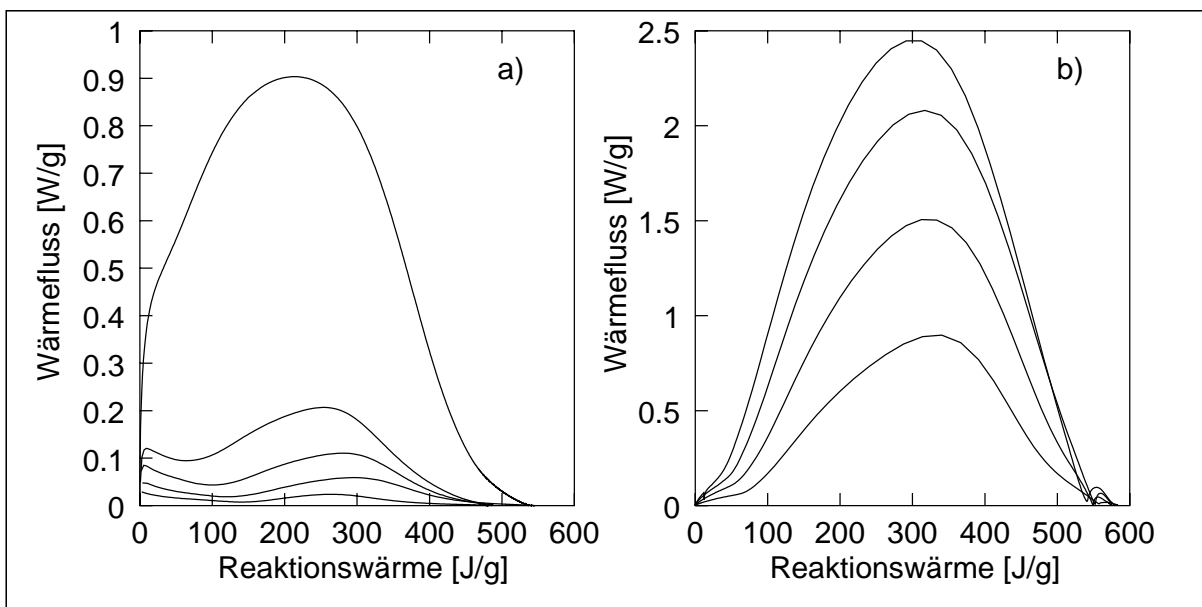


Bild A.7: VEUH-Harzprobe spez. Wärmestrom vs spez. Wärme a) bei 50, 60, 70, 80 und 100 °C isotherm gemessen b) bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen

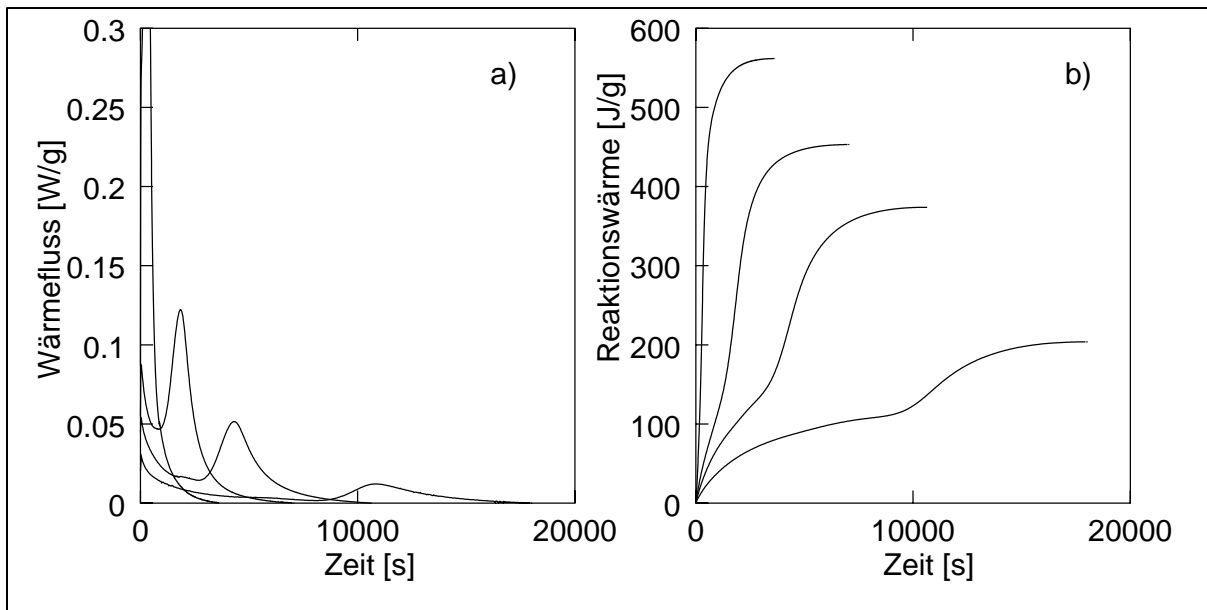


Bild A.8: VEUH/ETBN-Harzprobe bei 60, 70, 80 und 100 °C isotherm gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Zeit b) spezifische Wärme vs Zeit

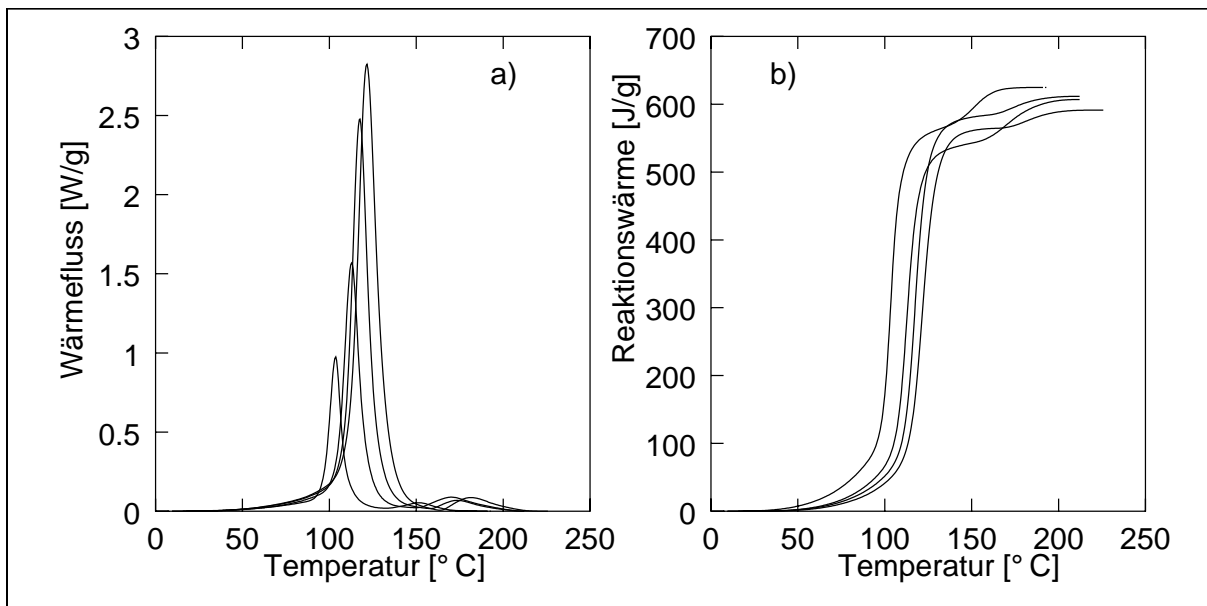


Bild A.9: VEUH/ETBN-Harzprobe bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Temperatur b) spezifische Wärme vs Temperatur

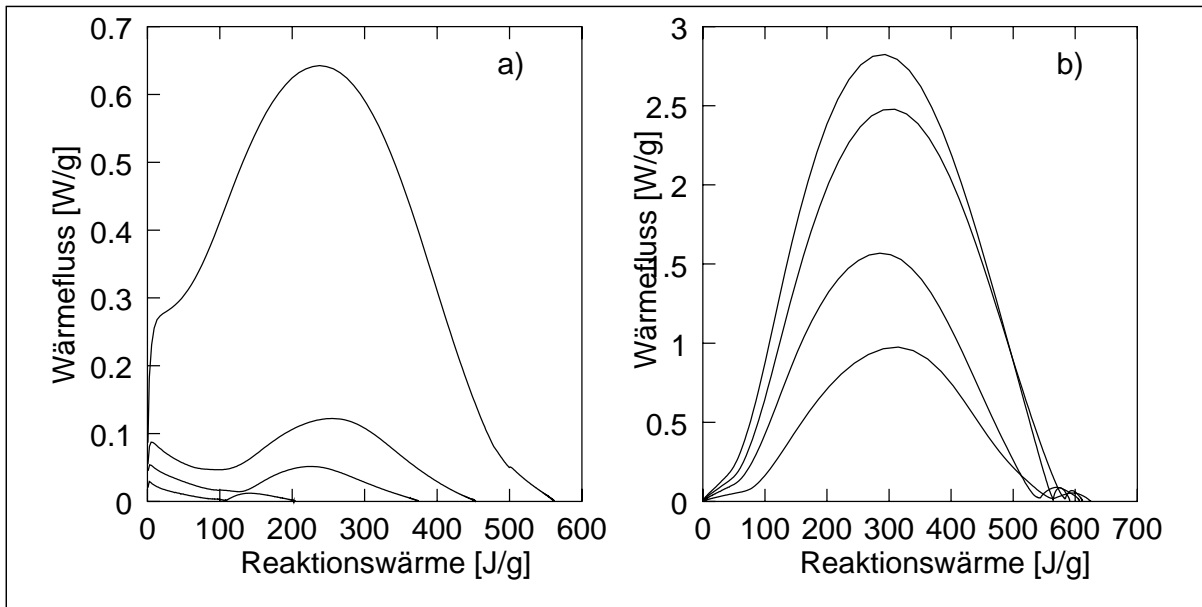


Bild A.10: VEUH/ETBN-Harzprobe spez. Wärmestrom vs spez. Wärme a) bei 60, 70, 80 und 100 °C isotherm gemessen b) bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen

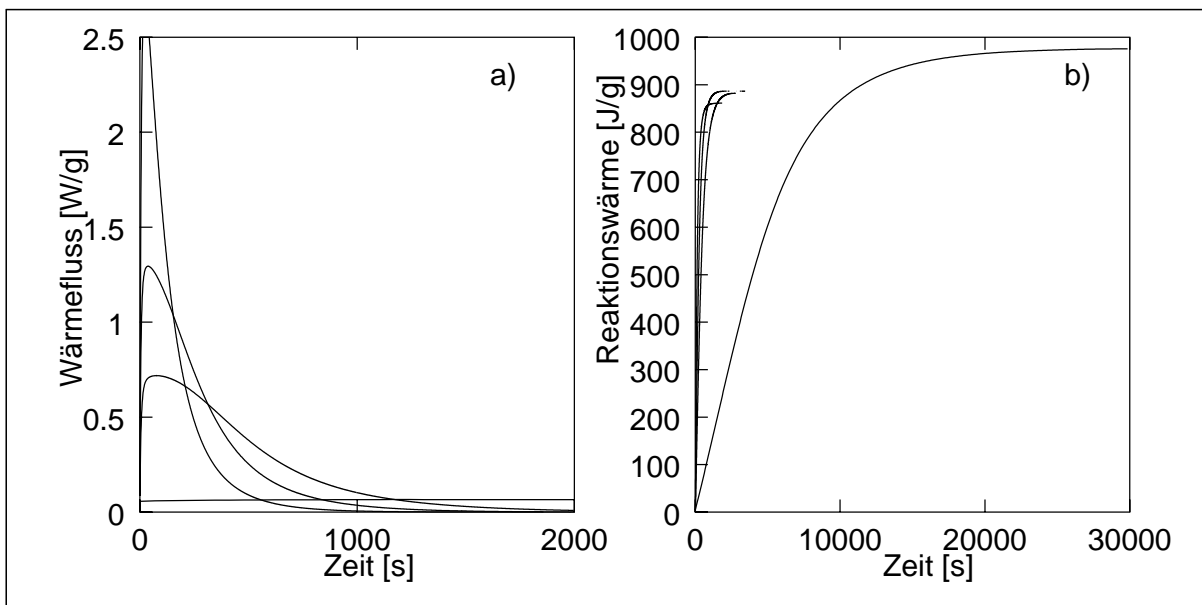


Bild A.11: EP-Harzprobe bei 50, 90, 100 und 110 °C isotherm gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Zeit b) spezifische Wärme vs Zeit

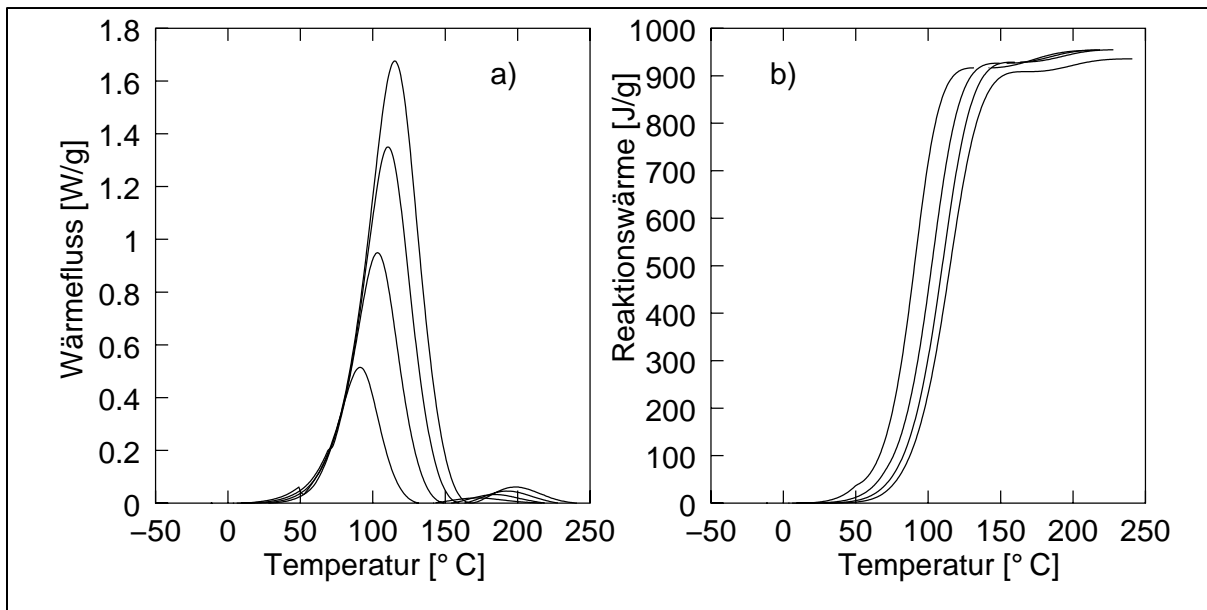


Bild A.12: EP-Harzprobe bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Temperatur b) spezifische Wärme vs Temperatur

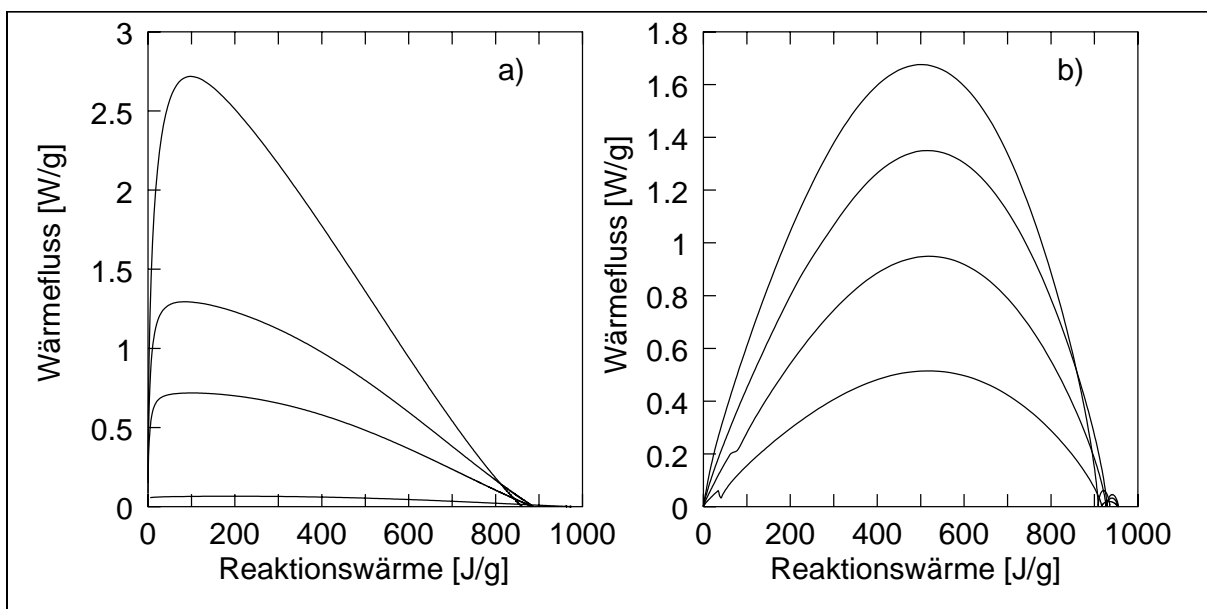


Bild A.13: EP-Harzprobe spez. Wärmestrom vs spez. Wärme a) bei 50, 90, 100 und 110 °C isotherm gemessen b) bei 2.5, 5, 7.5 und 10 °C/min dynamisch gemessen

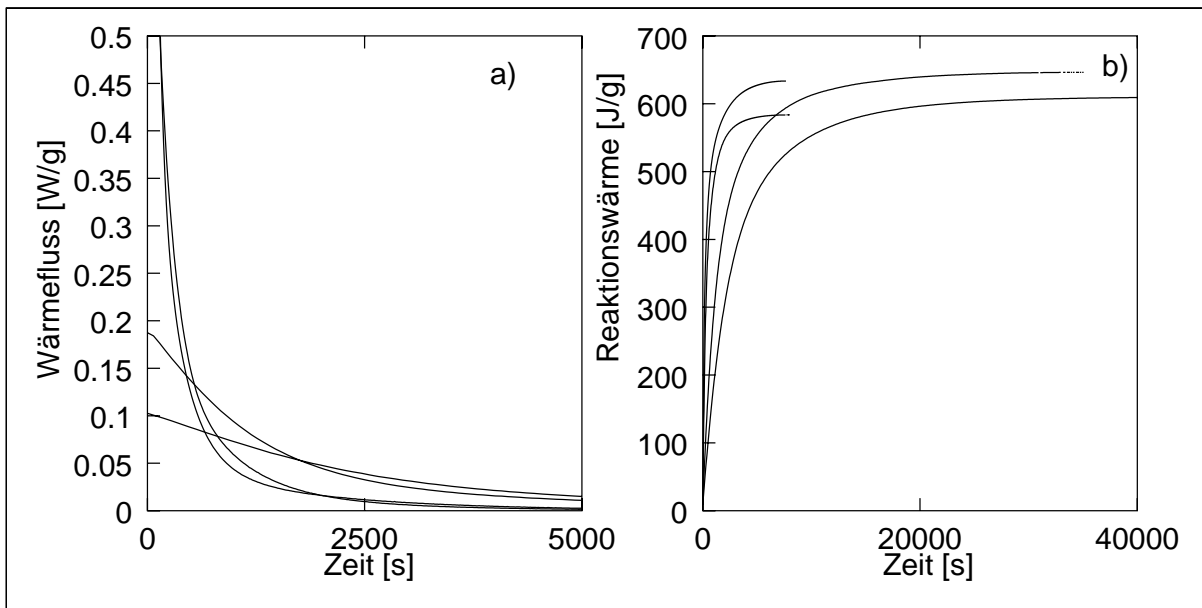


Bild A.14: VE/EP-Harzprobe bei 60, 70, 100 und 120 °C isotherm gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Zeit b) spezifische Wärme vs Zeit

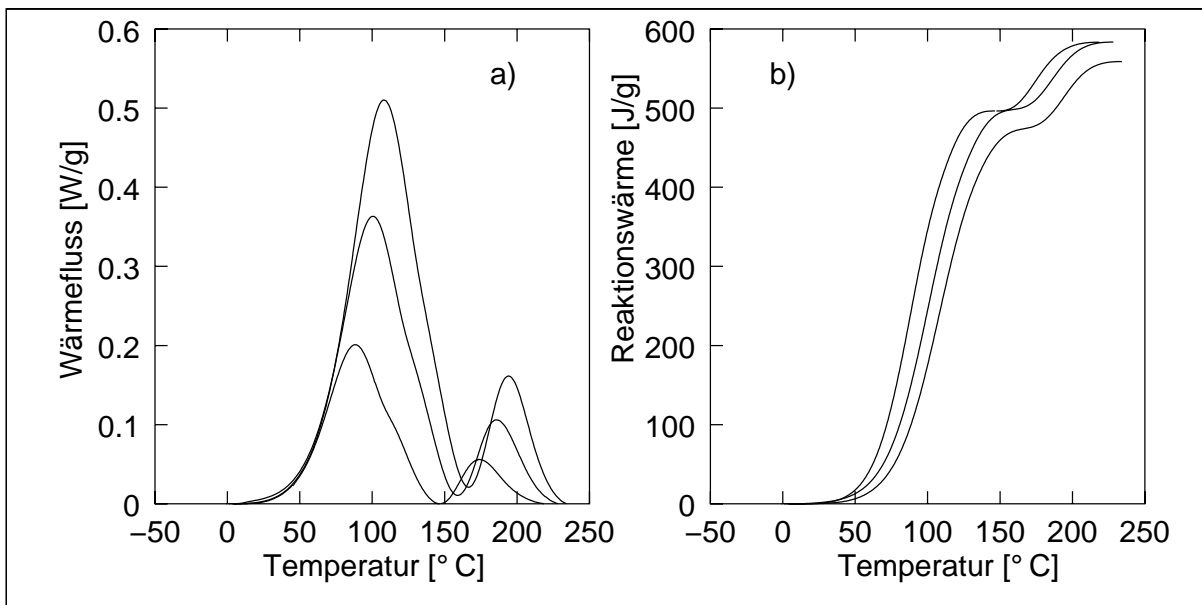


Bild A.15: VE/EP-Harzprobe bei 2.5, 5, 7.5 °C/min dynamisch gemessen a) spezifischer Wärmestrom vs Temperatur b) spezifische Wärme vs Temperatur

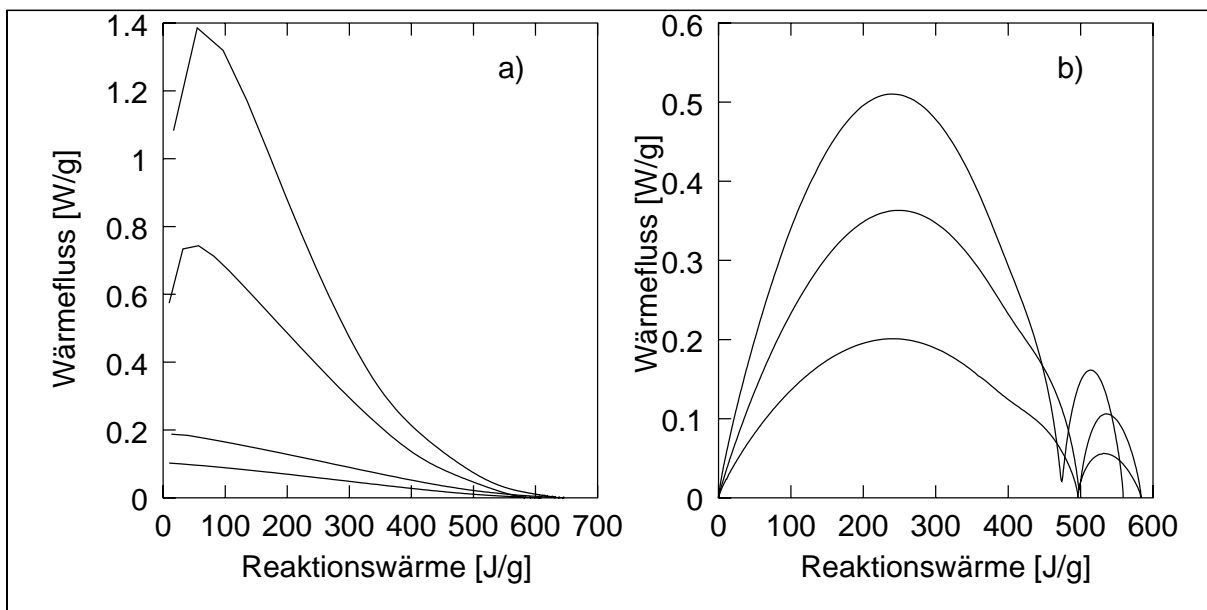


Bild A.16: VE/EP-Harzprobe spez. Wärmestrom vs spez. Wärme a) bei 60, 70, 100 und 120 °C isotherm gemessen b) bei 2.5, 5, 7.5 °C/min dynamisch gemessen

A.3.2 Ergebnisse der Infrarot-Spektroskopie

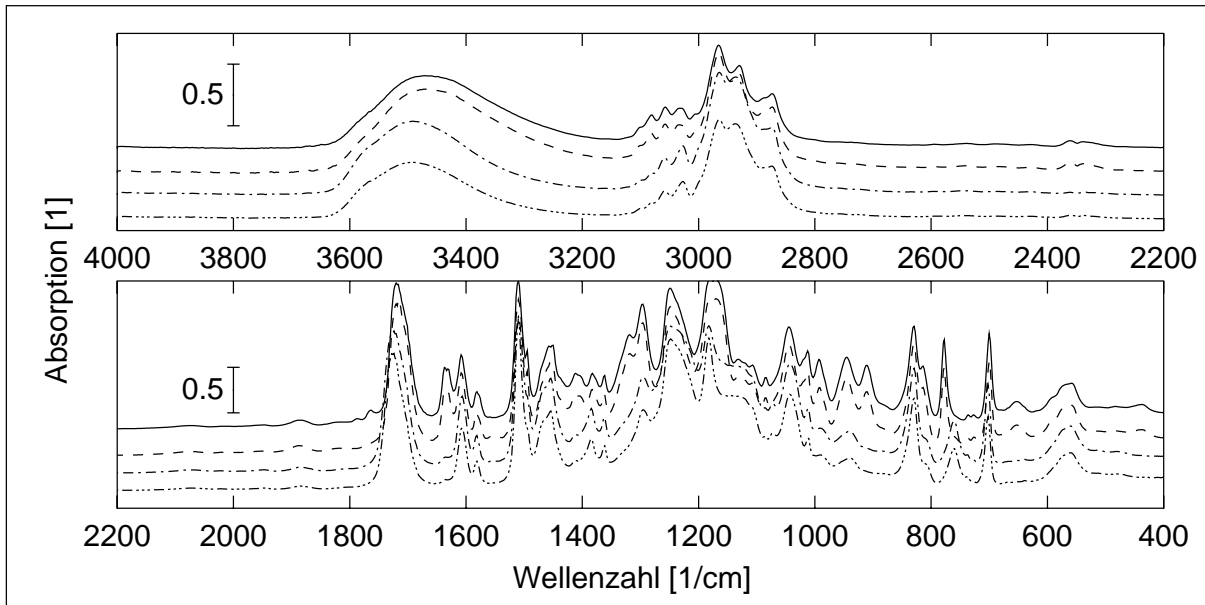


Bild A.17: VE-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (- -), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- · -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (- · · ·)

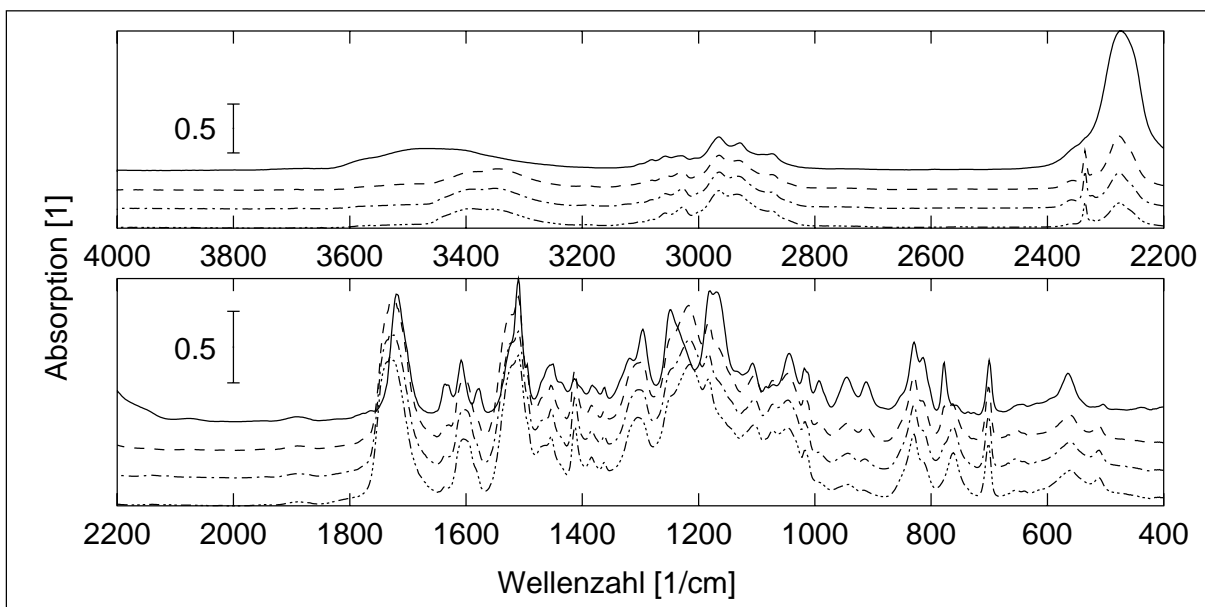


Bild A.18: VEUH-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (- -), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- · -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (- · · ·)

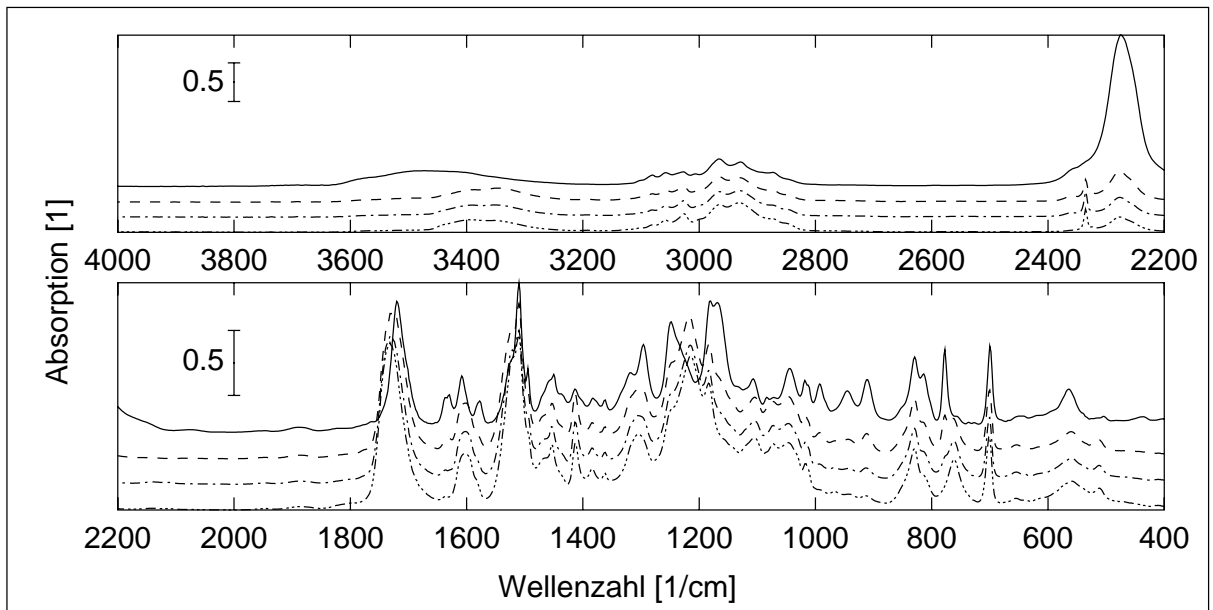


Bild A.19: VEUH/ETBN-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- - -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (- · - ·)

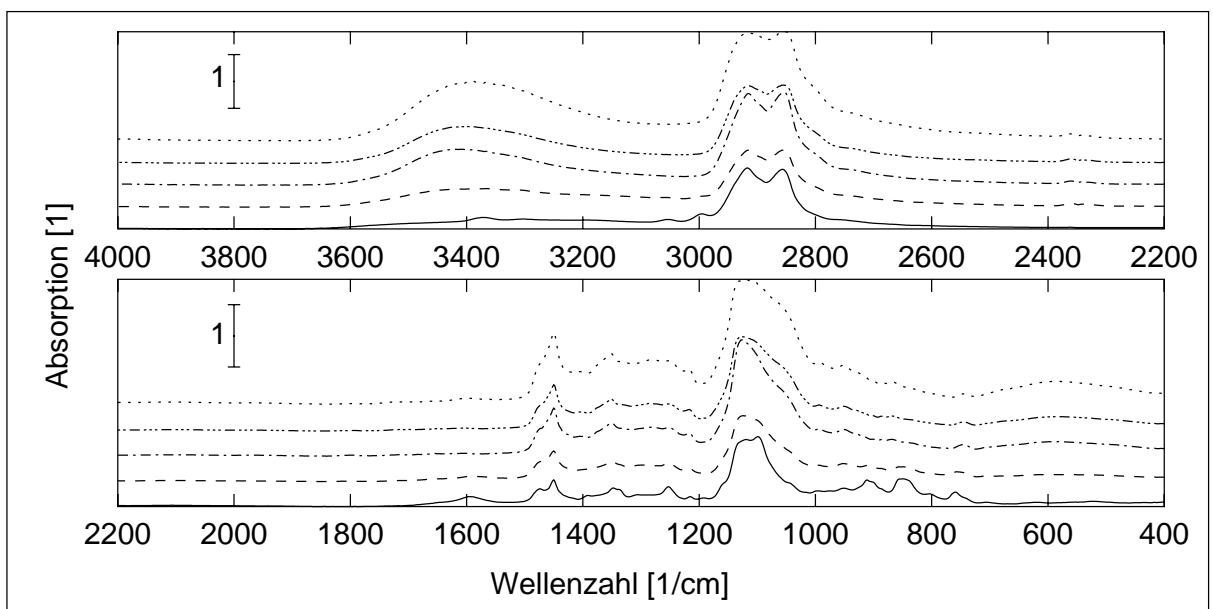


Bild A.20: EP-Harzproben mit 2.5 °C/min ausgehärtet: ungehärtet (—), nach Erreichen von 100 °C (---), von 150 °C (- - -), von 170 °C (- · - ·) und von 190 °C (· · · ·) Alle Messungen mit unterschiedlichen Proben, Spektren mit Peak bei 2858 cm^{-1} normiert

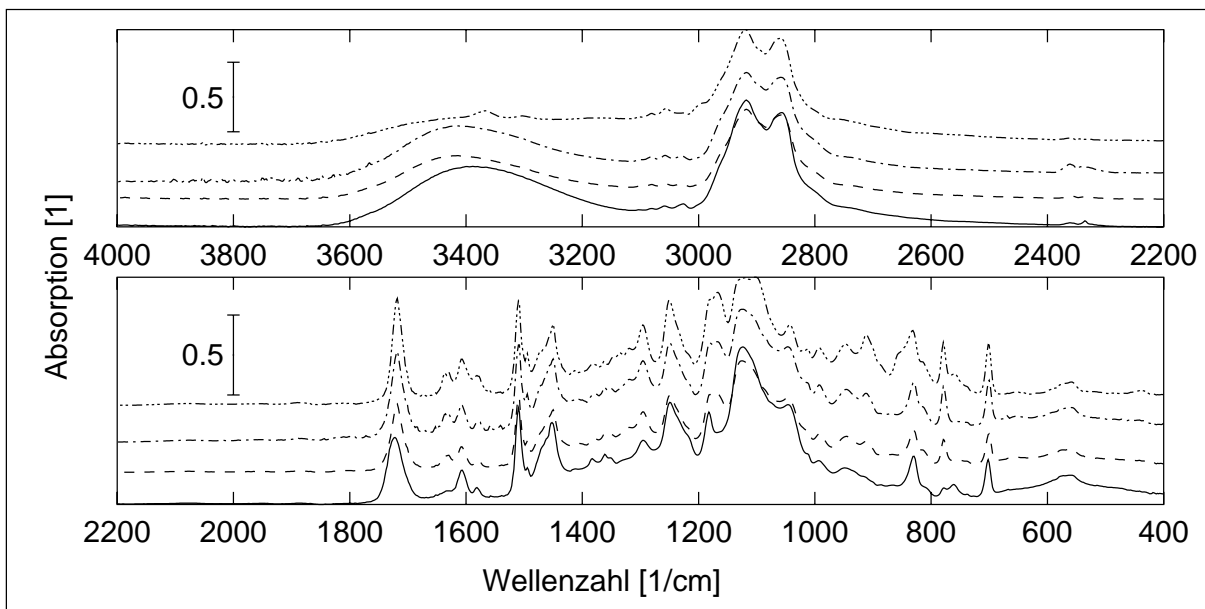


Bild A.21: VE/EP-Harzprobe: ungehärtet (—), nach 1 h bei 80 °C (---), nach zusätzlich 1 h bei 140 °C (- · -), nach zusätzlich 1 h bei 200 °C (- · · ·)

A.3.3 Ergebnisse der Rheometrie

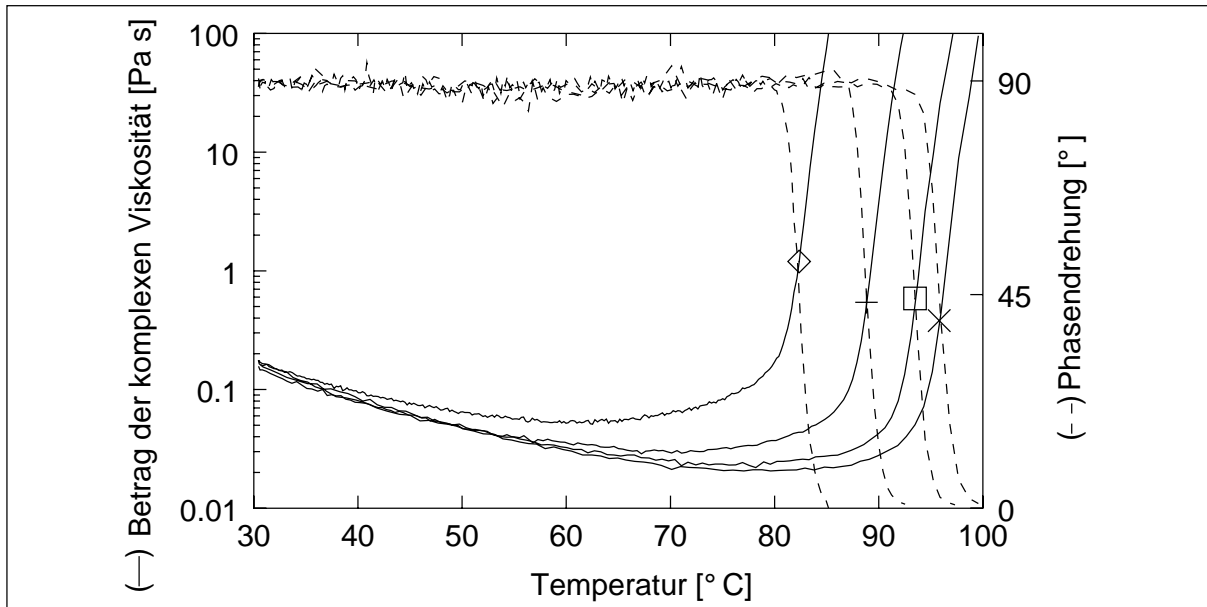


Bild A.22: komplexe Viskosität des VEUH-Harzes vs. Temperatur bei (\diamond) 2.5, (+) 5, (\square) 7.5 und (\times) 10 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

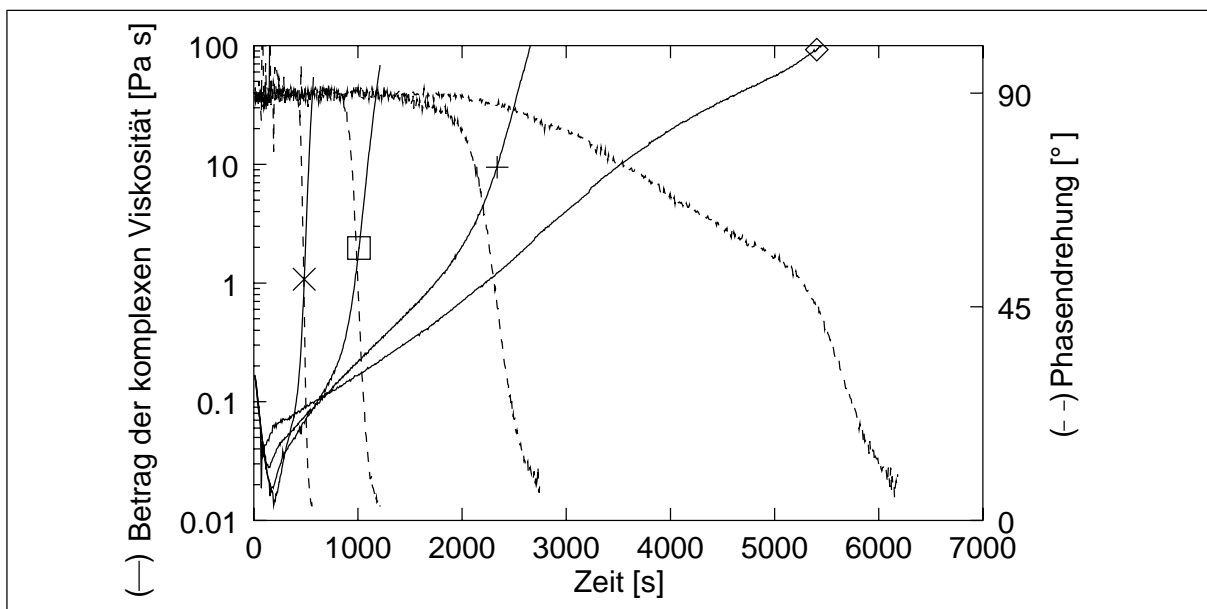


Bild A.23: komplexe Viskosität des VEUH-Harzes vs. Zeit bei (\diamond) 50, (+) 60, (\square) 70 und (\times) 80 °C, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

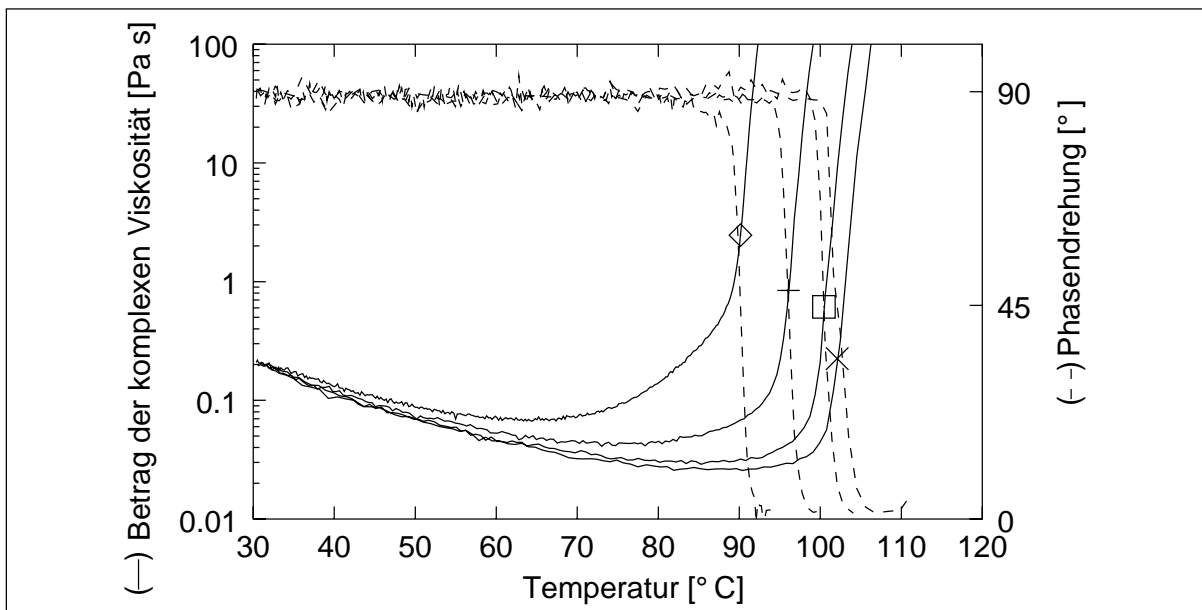


Bild A.24: komplexe Viskosität des VEUH/ETBN-Harzes vs. Temperatur bei (◇) 2.5, (+) 5, (□) 7.5 und (×) 10 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

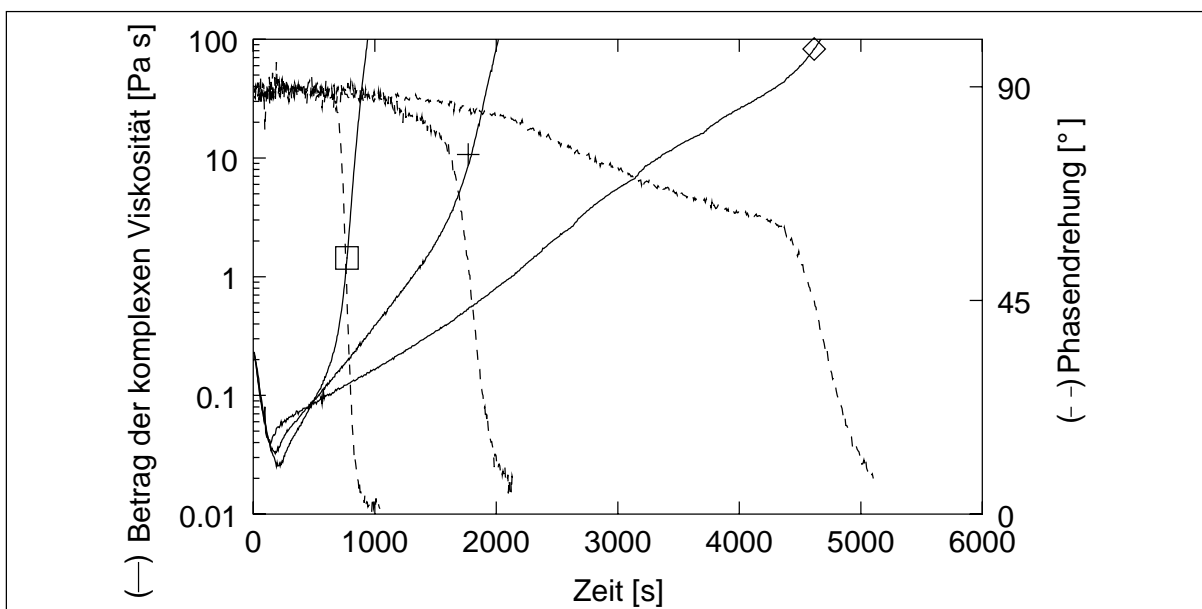


Bild A.25: komplexe Viskosität des VEUH/ETBN-Harzes vs. Zeit bei (◇) 60, (+) 70 und (□) 80 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

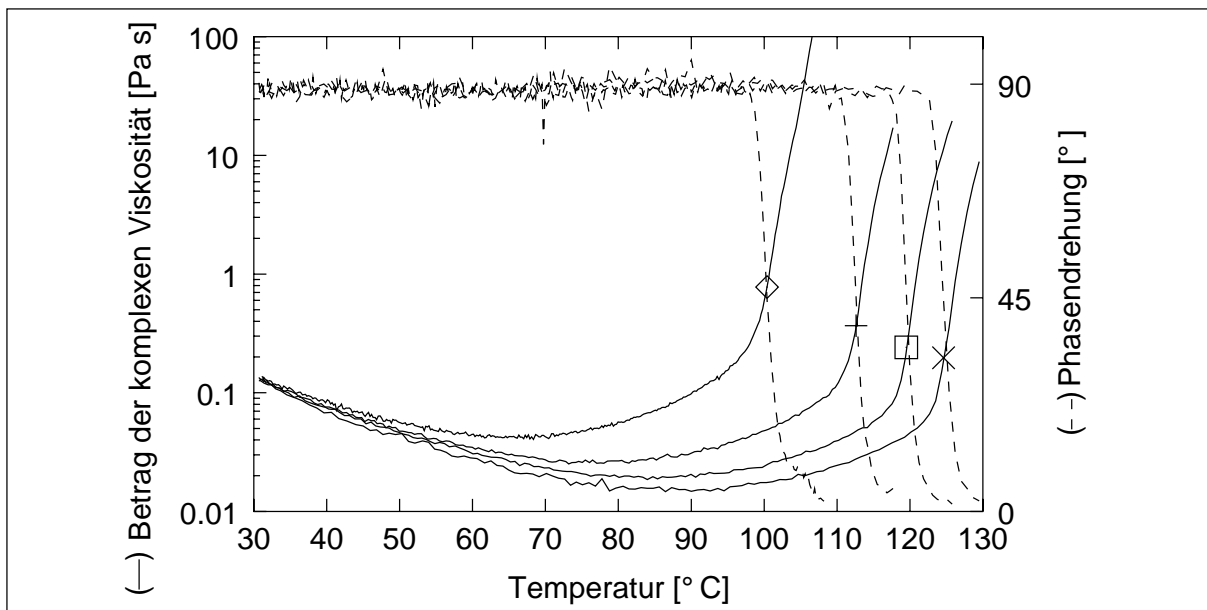


Bild A.26: komplexe Viskosität des VE/EP-Harzes vs. Temperatur bei (◇) 2.5, (+) 5, (□) 7.5 und (×) 10 °C/min, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

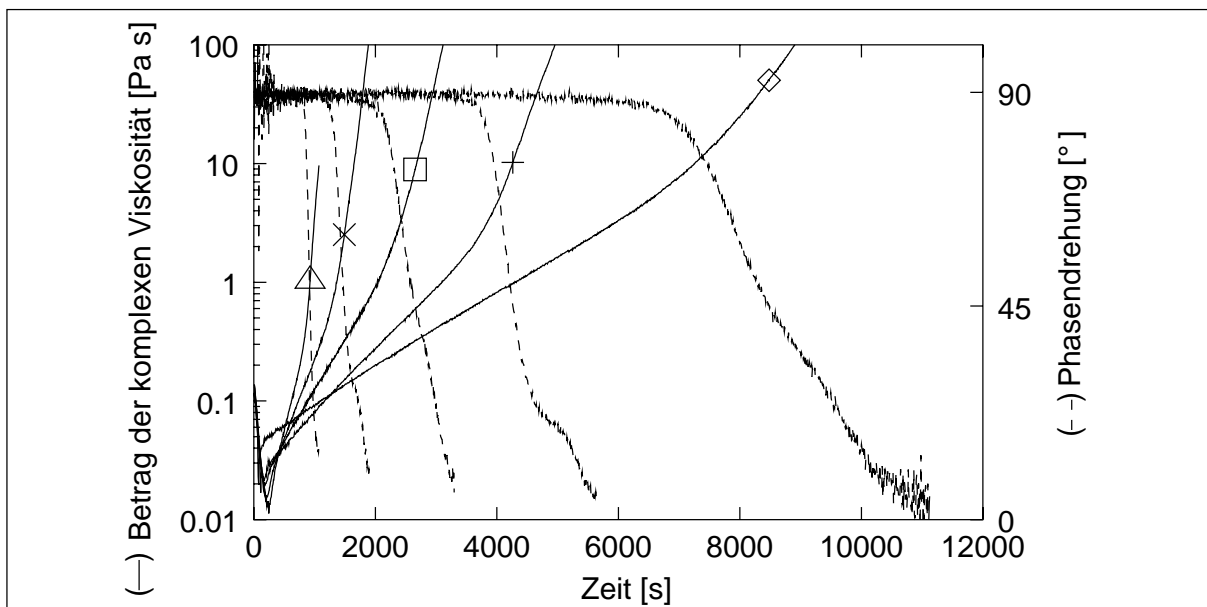


Bild A.27: komplexe Viskosität des VE/EP-Harzes vs. Zeit bei (◇) 50, (+) 60, (□) 70, (×) 80 und (△) 90 °C, die Marken entsprechen der jeweiligen Viskosität am Gelpunkt

Literatur

- [1] Rudd, C. D.; Long, A. C.; Kendall, K. N.; Mangin, C. G. E.: Liquid moulding technologies Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1997
- [2] Neitzel, M.; Breuer, U.: Die Verarbeitungstechnik der Faser-Kunststoff-Verbunde. München; Wien: Carl Hanser Verlag München Wien, 1997
- [3] CONSULTIC Marketing & Industrieberatung. Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2001. Verband Kunststoffherzeugender Industrie e.V. (VKE) und Beteiligungs- und Kunststoffverwertungsgesellschaft mbh (BKV). 2002
- [4] Bittmann, E.: Duroplaste. Kunststoffe 92 (2002), Nr. 10, S. 146–150
- [5] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik II. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1994
- [6] Stöven, T.; Weyrauch, F.; Mitschang, P.; Neitzel, M.: Bestimmung der 3-D Permeabilität und Steuerung des Harzinjektionsprozesses durch geeignete Prozesssimulation. In: Neitzel, M. (Hrsg.): IVW Status-Kolloquium. Kaiserslautern: Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 2001, S. 104–119
- [7] Stöven, T.; Weyrauch, F.; Mitschang, P.; Neitzel, M.: Continuous Monitoring of Three-Dimensional Resin Flow Through a Fibre Preform. In: Proceedings of the International Conference for Manufacturing of Advanced Composites (ICMAC). Belfast: ICMAC, September 2001, S. 4–13
- [8] Reuter, W.: Hochleistungs-Faser-Kunststoff-Verbunde mit Class-A-Oberflächenqualität für den Einsatz in der Fahrzeugaußenhaut. Kaiserslautern, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2001
- [9] Bergmann, W.: Werkstofftechnik Teil 1: Grundlagen. 2., durchges. Aufl. München; Wien: Carl Hanser Verlag München Wien, 1989
- [10] Hornbogen, E.: Werkstoffe Aufbau von Kermik, Metallen, Polymer- und Verbundwerkstoffen. 5. Auflage. München; Wien: Springer Verlag, 1991
- [11] Ehrenstein, G. W.: Polymer-Werkstoffe: Struktur, Eigenschaften, Anwendung. 2., völlig überarb. Aufl. München; Wien: Carl Hanser Verlag München Wien, 1999
- [12] Moser, K.: Faser-Kunststoff-Verbunde Entwurfs- und Berechnungsgrundlagen. Düsseldorf: VDI Verlag, 1992

- [13] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Schmitt, S.: Vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure: An atomic force microscopic study. *Journal of Materials Science* 38 (2003), S. 413–420
- [14] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Jost, N.: High toughness vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure. *SPE-ANTEC 60* (2002), S. 751–754
- [15] Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Jost, N.: Toughness Response of Vinylester/Epoxy-Based Thermosets of Interpenetrating Network Structure as a Function of the Epoxy Resin Formulation: Effects of the Cyclohexane Linkage. *Journal of Applied Polymer Science* 88 (2003), S. 2124–2131
- [16] Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Zähe Duroplaste bestehend aus Vinylester- und Epoxidharzen. *Offenlegungsschrift DE 101 55 453 A1* (2003)
- [17] Verleg, R. L.; de Koning, A. J.: Process and resin composition for the manufacture of cast, injection moulded or compression moulded pieces. *European Patent 0 448 167 B1* (1995)
- [18] Schatt, W.: *Einführung in die Werkstoffwissenschaft*. 6. Auflage. Heidelberg: Hüthig, 1987
- [19] Halley, P. J.; Mackay, M. E.: Chemorheology of Thermosets - An Overview. *Polymer Engineering and Science* 36 (1996), Nr. 5, S. 593–690
- [20] Ramis, X.; Salla, J. M.: Time-Temperature Transformation (TTT) Cure Diagram of an Unsaturated Polyester Resin. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 35 (1997), S. 371–388
- [21] Theriault, R. P.; Wolfrum, J.; Ehrenstein, G. W.: Härungsverlauf von Harzsystemen Charakterisierung mittels TTT-Diagramm. *Kunststoffe* 89 (1999), Nr. 11, S. 112–116
- [22] Enns, J. B.; Gillham, J. K.: Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behavior of Thermosets. *Journal of Applied Polymer Science* 28 (1983), S. 2567–2591
- [23] van Krevelen, D. W.: *Properties of Polymers - their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 3rd, completely revised edition. Amsterdam, Oxford [u.a.]: Elsevier, 1990
- [24] Schwarzl, F. R.: *Polymermechanik Struktur und mechanische Verhalten von Polymeren*. Berlin; Heidelberg [u.a.]: Springer-Verlag, 1990

- [25] Onken, U.; Behr, A.; Baerens, M. (Hrsg.); Falbe, J. (Hrsg.); Fetting, F. (Hrsg.); Hoffmann, H. (Hrsg.); Keim, W. (Hrsg.); Onken, U. (Hrsg.): Lehrbuch der Technischen Chemie. Bd. 3: Chemische Prozeßkunde. Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1996
- [26] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. 2., korr. Nachdr. d. 1. Aufl. Weinheim; Basel [u.a.]: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [27] Ehrenstein, G. W.; Bittmann, E.: Duroplaste: Aushärtung - Prüfung - Eigenschaften. München; Wien: Carl Hanser Verlag München Wien, 1997
- [28] Baerens, M.; Hoffmann, H.; Renken, A.; Baerens, M. (Hrsg.); Falbe, J. (Hrsg.); Fetting, F. (Hrsg.); Hoffmann, H. (Hrsg.); Keim, W. (Hrsg.); Onken, U. (Hrsg.): Lehrbuch der Technischen Chemie. Bd. 1: Chemische Reaktionstechnik. 3., durchges. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999
- [29] Ziaee, S.; Palmese, G. R.: Effects of Temperature on the Cure Kinetics and Mechanical Properties of Vinyl-Ester Resins. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 37 (1999), S. 725–744
- [30] Brill, R. P.; Palmese, G. R.: An Investigation of Vinyl-Ester-Styrene Bulk Copolymerisation Cure Kinetics Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 76 (2000), S. 1572–1582
- [31] Mortaigne, B.; Feltz, B.; Laurens, P.: Study of Unsaturated Polyester and Vinyl-ester Morphologies Using Excimer Laser Surface Treatment. *Journal of Applied Polymer Science* 66 (1997), S. 1703–1714
- [32] Rey, L.; Duchet, J.; Galy, J.; Sautereau, H.; Vouagner, D.; Carrion, L.: Structural heterogenities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation. *Polymer* 43 (2002), S. 4375–4384
- [33] Chou, Y. C.; Lee, L. J.: Reaction-Induced Phase Separation During the Formation of a Polyurethane-Unsaturated Polyester Interpenetrating Polymer Network. *Polymer Engineering and Science* 34 (1994), Nr. 16, S. 1239–1249
- [34] Lee, S. S.; Kim, S. C.: Analysis of Unsaturated Polyester-Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks II: Phase Separation Behavior. *Polymer Engineering and Science* 33 (1993), Nr. 10, S. 598–605
- [35] Jenninger, W.; Schawe, J. E. K.; Alig, I.: Calorimetric studies of isothermal curing of phase separating epoxy networks. *Polymer* 41 (2000), S. 1577–1588
- [36] Strehmel, V.: Bildung und Struktur vernetzter temperaturstabiler polymerer Materialien. Halle, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Habilitation, 2000

- [37] Mousa, A.; Karger-Kocsis, J.: Cure Characteristics of a Vinyl Ester Resin as Assessed by FTIR and DSC Techniques. *Polymer & Polymer Composites* 8 (2000), Nr. 7, S. 455–460
- [38] Musto, P.; 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* 74 (1999), S. 532–540
- [39] Ton-That, M. T.; Cole, K. C.; Jen, C.-K.; Franća, D. R.: Polyester Cure Monitoring by Means of Different Techniques. *Polymer Composites* 21 (2000), Nr. 4, S. 615–618
- [40] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6., überarb. Aufl. Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 2002
- [41] Fan, L. H.; Hu, C. P.; Ying, S. K.: Thermal analysis during the formation of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks. *Polymer* 37 (1996), Nr. 6, S. 975–981
- [42] Um, M.-K.; Daniel, I. M.; Hwang, B.-S.: A study of cure kinetics by the use of dynamic differential scanning calorimetry. *Composites Science and Technology* 62 (2002), S. 29–40
- [43] Vilas, J. L.; Laza, J. M.; Garay, M. T.; Rodríguez, M.; León, L. M.: Unsaturated Polyester Resin Cure: Kinetic, Rheologic, and Mechanical-Dynamical Analysis. I. Cure Kinetics by DSC and TSR. *Journal of Applied Polymer Science* 79 (2001), S. 447–457
- [44] Stone, M. A.; Fink, B. K.; Bogetti, T. A.; Gillespie Jr., J. W.: Thermo-Chemical Response of Vinyl-Ester Resin. *Polymer Engineering and Science* 40 (2000), Nr. 12, S. 2489–2497
- [45] Ferry, J. D.: *Viscoelastic Properties of Polymers*. Third Edition. New York; Chichester [u.a.]: John Wiley & Sons, 1980
- [46] Ward, I. M.: *Mechanical Properties of Solid Polymers*. 2nd Ed. reprinted July 1990. New York; Chichester [u.a.]: John Wiley & Sons, 1990
- [47] Barkoula, N.-M.: *Solid Particle Erosion Behaviour of Polymers and Polymeric Composites*. Kaiserslautern, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2002
- [48] Fuhrmann, I.: *Photochemische Modifizierung von Gummipartikeln - ein Beitrag zur stofflichen Wiederverwertung von Altgummi*. Kaiserslautern, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2002

- [49] Eom, Y.; Boogh, L.; Michaud, V.; Sunderland, P.; Månson, J.-A.: Time-Cure-Temperature Superposition for the Prediction of Instantaneous Viscoelastic Properties During Cure. *Polymer Engineering and Science* 40 (2000), Nr. 6, S. 1281–1292
- [50] Martin, J. S.; Laza, J. M.; Morrás, M. L.; Rodríguez, M.; León, L. M.: Study of the curing process of a vinyl ester resin by means of TSR and DMTA. *Polymer* 41 (2002), S. 4203–4211
- [51] Gentry, J. R.: Automotive/Aerospace Synergism in Computer-Aided Composite Processing. In: SAE Technical Paper Series SAE International, 1991
- [52] Stephan, F.; Duteurtre, X.; Fit, A.: In-Process Control of Epoxy Composite by Microdielectric Analysis. Part II: On-Line Real-Time Dielectric Measurements During a Compression Molding Process. *Polymer Engineering and Science* 38 (1998), Nr. 9, S. 1566–1571
- [53] 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* 48 (1999), S. 1205–1218
- [54] Ciriscioli, P. R.; Springer, G. S.: Dielectric cure monitoring - A critical review. *SAMPE Journal* 25 (1989), Nr. 3, S. 35–42
- [55] Kap. Dielectric Analysis of Thermoset Cure In: Senturia, S. D.; Sheppard Jr., N. F.: *Advances in Polymer Science* 80. Heidelberg: Springer Verlag, 1986
- [56] Casalini, R.; Corezzi, S.; Livi, A.; Levita, G.; Rolla, P. A.: Dielectric Parameters to Monitor the Crosslink of Epoxy Resins. *Journal of Applied Polymer Science* 65 (1997), S. 17–25
- [57] Maazouz, A.; Dupuy, J.; Seytre, G.: Polyurethane and Unsaturated Polyester Hybrid Networks: Chemorheological and Dielectric Study for the Resin Transfer Moulding (RTM). *Polymer Engineering and Science* 40 (2000), Nr. 3, S. 690–701
- [58] Montserrat, S.; Roman, F.; Colomer, P.: Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin. *Polymer* 44 (2003), S. 101–114
- [59] Booß, H. J.; Hauschildt, K. R.: Volumenänderung bei der Vernetzung von ungesättigten Polyesterharzen. *Kunststoffe* 63 (1973), Nr. 3, S. 181–184
- [60] Li, W.; Lee, L. J.: Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives I. Dilatometry and morphology study. *Polymer* 41 (2000), S. 685–696

- [61] Eom, Y.; Boogh, L.; Michaud, V.; Månson, J.-A.: Internal Stress Control in Epoxy Resins and Their Composites by Material and Process tailoring. *Polymer Composites* 23 (2002), Nr. 6, S. 1044–1056
- [62] 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* 41 (2001), Nr. 3, S. 492–503
- [63] Kinkelaar, M.; Muzumdar, S.; Lee, L. J.: Dilatometric Study of Low Profile Unsaturated Polyester Resins. *Polymer Engineering and Science* 35 (1995), Nr. 10, S. 823–836
- [64] Hill, R. R.; Muzumdar, S.; Lee, L. J.: Analysis of Volumetric Changes of Unsaturated Polyester Resins During Curing. *Polymer Engineering and Science* 35 (1995), Nr. 10, S. 852–859
- [65] Cao, X.; Lee, L. J.: Control of shrinkage and residual styrene of unsaturated polyester resins cured at low temperatures: I. Effect of curing agents. *Polymer* 44 (2003), S. 1893–1902
- [66] Zarelli, M.; Skordos, A. A.; Partridge, I. K.: Investigation of cure induced shrinkage in unreinforced epoxy resin. *Plastics, Rubber and Composites* 31 (2002), Nr. 9, S. 377–384
- [67] Godovsky, Y. K.: *Thermophysical Properties of Polymers*. Berlin; Heidelberg [u.a.]: Springer Verlag, 1992
- [68] Hunt, B. J.; James, M. I.: *Polymer Characterisation*. 1. Ed. London; Glasgow [u.a.]: Blackie Academic & Professional, 1993
- [69] Gebart, B. R.: Critical Parameters for Heat Transfer and Chemical Reactions in Thermosetting Materials. *Journal of Applied Polymer Science* 51 (1994), S. 153–168
- [70] Bandara, U.: A Systematic Solution to the Problem of Sample Background Correction in DSC Curves. *Journal of Thermal Analysis* 31 (1986), S. 1063–1071
- [71] Bilyeu, B.; Brostow, W.; Menard, K. P.: Separation of Gelation from Vitrification in Curing of a Fibre-Reinforced Epoxy Composite. *Polymer Composites* 23 (2002), Nr. 6, S. 1111–1119
- [72] 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* 41 (2000), S. 5949–5955

- [73] Li, S.; Vatanparast, R.; Lemmetyinen, H.: Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane. *Polymer* 41 (2000), S. 5571–5576
- [74] Dean, K.; Cook, W. D.; Zipper, M. D.; Burchill, P.: Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy. *Polymer* 42 (2001), S. 1345–1359
- [75] Fan, L. H.; Hu, C. P.; Pan, Z. Q.; Zhang, Z. P.; Ying, S. K.: Polymerization of polyurethane and vinyl ester resin interpenetrating polymer networks during reaction injection moulding process. *Polymer* 38 (1997), Nr. 9, S. 3606–3616
- [76] Czarnecki, M. A.; Ozaki, Y.: Determination of integrated intensities of overlapped IR bands by curve-fitting, Fourier self-deconvolution and a combination of both methods. *Spectrochimica Acta Part A* 52 (1996), S. 1593–1601
- [77] Yang, W.-J.; Griffiths, P. R.: Optimization of Parameters for Fourier Self-Deconvolution 1: Minimization of Noise and Side-lobes without Apodization. *Computer Enhanced Spectroscopy* 1 (1983), Nr. 3, S. 157–165
- [78] Yang, W.-J.; Griffiths, P. R.: Optimization of Parameters for Fourier Self-Deconvolution 1: Band Multiplets. *Computer Enhanced Spectroscopy* 2 (1984), Nr. 2, S. 69–74
- [79] de Weijer, A. P.; Buydens, L.; Kateman, G.; Heuvel, H. M.: Spectral curve fitting of infrared spectra obtained from semi-crystalline polyester yarns. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 28 (1995), S. 149–164
- [80] Buslov, D. K.; Nikonenko, N. A.; Zhbankov, R. G.: Influence of Low-Pass Filter Parameters on Deconvolution of Spectral Bands. *Journal of Applied Spectroscopy* 59 (1993), Nr. 5-6, S. 810–814
- [81] Jasse, B.: Use of Curve Analysis to Analyse Overlapping Bands in the Infrared Spectra of Polymers. In: Ishida, H. (Hrsg.): *Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*. New York; London: Plenum Press, 1987, S. 261–279
- [82] Roush, P. B.; Hannah, R. W.; Coates, J. P.; Bunn, A.; Willies, H. A.: Application of Curve Fit and Deconvolution to Polymer Analysis. In: Ishida, H. (Hrsg.): *Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*. New York; London: Plenum Press, 1987, S. 245–259
- [83] Griffiths, P. R.; Wang, S.-H.: Combination of Diffuse Reflectance FT-IR Spectroscopy, Fourier Self-Deconvolution and Curve-Fitting for the Investigation of Reacting Coals. In: Ishida, H. (Hrsg.): *Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers*. New York; London: Plenum Press, 1987, S. 231–244

- [84] Strauß, K.: Strömungsmechanik Eine Einführung für Verfahreningenieure. Weinheim; New York [u.a.]: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991
- [85] Macosko, C. W.: Rheology Principles, Measurements and Applications. New York; Weinheim; Cambridge: VCH Publishers, 1994
- [86] White, J. L.: Principles of Polymer Engineering Rheology. New York; Chichester [u.a.]: John Wiley & Sons, 1990
- [87] Holly, E. E.; Venkataraman, S. K.; Chambon, F.; Winter, H. H.: Fourier Transform Mechanical Spectroscopy of Viscoelastic Materials with Transient Structure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 27 (1988), S. 17–26
- [88] Cox, W. P.; Merz, E. H.: Correlation of dynamic and Steady Flow Viscosities. *Journal of Polymer Science* 28 (1958), S. 619–622
- [89] Wales, J. L. S.; den Otter, J. L.: Relations between steady flow and oscillatory shear measurements. *Rheologica Acta* 9 (1970), S. 115–119
- [90] Milner, S. T.: Relating the shear-thinning curve to the molecular weight distribution in linear polymer melts. *Journal of Rheology* 40 (1996), Nr. 2, S. 303–315
- [91] Kuchling, H.: Taschenbuch der Physik. 11., durchges. Aufl. Thun; Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch, 1988
- [92] Alperstein, D.; Narkis, M.: Modeling the Dielectric Responce of Unsaturated Polyester Resin During Cure. *Polymer Engineering and Science* 35 (1995), Nr. 3, S. 284–288
- [93] Lairez, D.; Emery, J. R.; Durand, D.; Pethrick, R. A.: Dielectric Study of Epoxy Vitrification: Does a Percolation Model Apply? *Macromolecules* 25 (1992), S. 7208–7210
- [94] Maistros, G. M.; Block, H.; Bucknall, C. B.; Partridge, I. K.: Dielectric monitoring of phase separation during cure of blends of epoxy resin with carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylnitril). *Polymer* 23 (1992), Nr. 21, S. 4470–4478
- [95] Hedvig, P.: Dielectric Spectroskopy of Polymers. Bristol: Adam Hilger Ltd., 1977
- [96] Ochi, M.; Yamashita, K.; Shimbo, M.: The Mechanism of Occurrence of Internal Stress during Curing Epoxide Resins. *Journal of Applied Polymer Science* 43 (1991), S. 2013–2019
- [97] de Gennes, P. G.: Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971), Nr. 2, S. 572–579

- [98] des Cloizeaux, J.: Double Reptation vs. Simple Reptation in Polymer Melts. *Europhysics Letters* 5 (1988), Nr. 5, S. 437–442
- [99] Struglinski, M. J.; Graessley, W. W.: Effects of Polydispersity on the Linear Viscoelastic Properties of Entangled Polymers. 1. Experimental Observations for Binary Mixtures of Linear Polybutadiene. *Macromolecules* 18 (1985), S. 2630–2643
- [100] des Cloizeaux, J.: Relaxation and Viscosity Anomaly of Melts Made of Long Entangled Polymers. Time-Dependent Reptation. *Macromolecules* 23 (1990), S. 4678–4687
- [101] Tuminello, W. H.; Cudré-Mauroux, N.: Determining Molecular Weight Distributions From Viscosity Versus Shear Rate Flow Curves. *Polymer Engineering and Science* 31 (1991), Nr. 20, S. 1496–1507
- [102] Dubois, C.; Aït-Kadi, A.; Tanguy, P. A.: Chemorheology of polyurethane systems as predicted from the Monte carlo simulation of their evolutive molecular weight distribution. *Journal of Rheology* 42 (1998), Nr. 3, S. 435–452
- [103] Gillespie, D. T.: Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions. *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977), Nr. 25, S. 2340–2361
- [104] Pandit, S. S.; Juvekar, V. A.; Trivedi, M. K.: Stochastic Simulation of Polymer Reactions. *Chemical Engineering Science* 48 (1993), Nr. 7, S. 1237–1250
- [105] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.: The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955), S. 3701–3707
- [106] Varma, I. K.; Gupta, V. B.: Thermosetting Resin - Properties. In: Kelley, A. (Hrsg.); Zweben, C. (Hrsg.); Talreja, R. (Hrsg.); Manson, J.-A. E. (Hrsg.): *Comprehensive Composite Materials Volume 2 Polymer Matrix Composites Bd. 2*. Amsterdam; Lausanne [u.a]: Elsevier, 2000
- [107] Zvetkov, V. L.: A Modified Kinetic Model of the Epoxy-Amine Reaction. *Macromolecular Chemistry and Physics* 3 (2002), S. 467–476
- [108] Ramis, X.; Salla, J. M.: Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin. *Polymer* 36 (1995), Nr. 18, S. 3511–3521
- [109] Dell'Erba, R.: Unsaturated Polyester Resins: Numerical Solution of a System of Equations Able to Describe Both Styrene and Unsaturation Consumption. *Journal of Applied Polymer Science* 78 (2000), S. 124–132

- [110] Yang, H.; Lee, L. J.: A Kinetic Model for Free-Radical Crosslinking Copolymerization of Styrene/Vinylester Resin. *Polymer Composites* 22 (2001), Nr. 5, S. 668–679
- [111] Cook, W. D.; Simon, G. P.; Burchill, P. J.; Lau, M.; Fitch, T. J.: Curing Kinetics and Thermal Properties of Vinyl Ester Resins. *Journal of Applied Polymer Science* 65 (1997), S. 769–781
- [112] Li, L.; Lee, L. J.: Effects of Inhibitors and Retarders on Low Temperature Free Radical Crosslinking Polymerization Between Styrene and Vinyl Ester Resin. *Polymer Engineering and Science* 41 (2001), Nr. 1, S. 53–65
- [113] Kamal, M. R.; Sourour, S.: Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure. *Polymer Engineering and Science* 13 (1973), Nr. 1, S. 59–64
- [114] Auad, M. L.; Aranguren, M. I.; Eliçabe, G.; Borrajo, J.: Curing Kinetics of Divinyl Ester Resins with Styrene. *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999), S. 1044–1053
- [115] Ivanković, M.; Džodan, M.; Mencer, H. J.: DSC Study on Simultaneous Interpenetrating Polymer Network Formation of Epoxy resin and Unsaturated Polyester. *Journal of Applied Polymer Science* 83 (2002), S. 2689–2698
- [116] Kenny, J. M.; Opalicki, M.: Influence of the Chemorheology of Toughened Epoxy Matrices on the Processing Behavior of High Performance Composites. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 68 (1993), S. 41–56
- [117] Choi, M. A.; Lee, M. H.; Chang, J.; Lee, S. J.: Three-Dimensional Simulations of the Curing Step in the Resin Transfer Molding Process. *Polymer Composites* 20 (1999), Nr. 4, S. 543–550
- [118] Yun, Y.-M.; Lee, S.-J.; Lee, K.-J.; Lee, Y.-K.; Nam, J.-D.: Composite Cure Kinetics Analysis of Unsaturated Polyester Free Radical Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 35 (1997), S. 2447–2456
- [119] Rogers, A. D.; Lee-Sullivan, P.: An Alternative Model for Predicting the Cure Kinetics of a High Temperature Cure Epoxy Adhesive. *Polymer Engineering and Science* 43 (2003), Nr. 1, S. 14–25
- [120] Tai, H.-J.; Chou, H.-L.: Chemical shrinkage and diffusion-controlled reaction of an epoxy molding compound. *European Polymer Journal* 36 (2000), S. 2213–2219
- [121] Cohen, M. H.; Turnbull, D.: Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics* 31 (1959), Nr. 5, S. 1164–1169

- [122] Atarisa, A.; Boukhili, R.: Relationship Between Isothermal and Dynamic Cure of Thermosets Via the Isoconversion Representation. *Polymer Engineering and Science* 40 (2000), Nr. 3, S. 607–620
- [123] Skordos, A. A.; Partridge, I. K.: Cure Kinetics Modeling of Epoxy Resins Using a Non-Parametric Numerical Procedure. *Polymer Engineering and Science* 41 (2001), Nr. 5, S. 793–805
- [124] Lee, S. S.; Kim, S. C.: Analysis of Unsaturated Polyester-Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. I: Reaction Kinetics and Viscosity Model. *Polymer Engineering and Science* 31 (1991), Nr. 7, S. 1182–1188
- [125] Ziegel, K. D.; Fogiel, A. W.; Pariser, R.: Prediction of Molecular Weights for Condensation Polymerisation of Polyfunctional Monomers. *Macromolecules* 5 (1972), Nr. 1, S. 95–98
- [126] Macosko, C. W.; Miller, D. R.: A New Derivation of Average Molecular Weights of Nonlinear Polymers. *Macromolecules* 9 (1976), Nr. 2, S. 199–206
- [127] Macosko, C. W.; Miller, D. R.: A New Derivation of Post Gel Properties of Network Polymers. *Macromolecules* 9 (1976), Nr. 2, S. 206–211
- [128] Pascault, J. P.; Williams, R. J. J.: Glass Transition Temperature Versus Conversion Relationships For Thermosetting Polymers. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 28 (1990), S. 85–95
- [129] DiBenedetto, A. T.: Prediction of the Glass Transition Temperatures of Polymers: A Model Based on the Principle of Corresponding States. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 25 (1987), S. 1949–1969
- [130] Nielsen, L. E.: Cross-Linking - Effect on Physical Properties of Polymers. *Journal of Macromolecular Science - Revs. Macromol. Chem.* C3 (1969), S. 69–103
- [131] Chiou, P.-L.; Letton, A.: Modelling the Chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behaviour. *Polymer* 33 (1992), Nr. 18, S. 3925–3931
- [132] Duh, R. J.; Mantell, S.; Vogel, J. H.; Maier, R. S.: Optimization of Cure Kinetics Parameter Estimating for Structural Reaction Injection Molding/Resin Transfer Molding. *Polymer Composites* 22 (2001), Nr. 6, S. 730–741
- [133] Flores, F.; Gillespie, J.R., J. W.; Bogetti, T. A.: Experimental Investigation of the Cure-Dependent Response of Vinyl Ester Resin. *Polymer Engineering and Science* 42 (2002), Nr. 3, S. 582–590

- [134] Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinyl ester-urethane hybrid resins by functional liquid nitrile rubbers and hyperbranched polymers. *Polymer* 43 (2002), S. 4763–4768
- [135] Lee, Y. M.; Yang, Y. S.; Lee, L. J.: Rheological Changes During the Polymerization of Polyurethane Based Interpenetrating Polymer Network (IPN). *Polymer Engineering and Science* 27 (1987), Nr. 10, S. 716–726
- [136] Chen, C.-H.; Chen, W.-J.; Chen, M.-H.; Li, Y.-M.: Simultaneous full-interpenetrating polymer networks of blocked polyurethane and vinyl ester Part I. Synthesis, swelling ratio, thermal properties and morphology. *Polymer* 41 (2000), S. 7961–7969
- [137] Lin, M.-S.; Chiu, C.-C.: Differences in Curing Behavior of Cocured and IPN Materials. *Journal of Applied Polymer Science* 80 (2001), S. 963–969
- [138] Föllinger, O.: *Regelungstechnik*. 7. Aufl. Heidelberg: Hüthig Buch Verlag, 1992
- [139] Unbehauen, H.: *Regelungstechnik I*. 5., durchges. Aufl. Braunschweig, Wiesbaden: Friedrich Vieweg & Sohn, 1989
- [140] Elias, H. G.: *Makromoleküle*. Bd. I. 5. Aufl. Weinheim: Hüthig & Wepf Verlag, 1990
- [141] Gausepohl, H.; Haberkorn, H.; Hungenberg, K. D.; Kick, R.; Knoll, K.; Wittmer, P.; Wunsch, J.: Herstellung von Polystyrol. In: Gausepohl, H. (Hrsg.); Gellert, R. (Hrsg.): *Kunststoff Handbuch* Bd. 4. München: Carl Hanser Verlag, 1996

Veröffentlichungen

1. Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Zähe Duroplaste bestehend aus Vinylester- und Epoxidharzen. Offenlegungsschrift, DE 101 55 453 A1
2. Gryshchuk, O.; Karger-Kocsis, J.; Jost, N.: Zähe Duroplaste aus aminhärtenden Epoxidharzen mit einer Kombination aus aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Strukturen. Offenlegungsschrift, DE 102 10 457 A1
3. Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Modelling of the cure kinetics and rheology of a vinylester-urethane hybrid resin. Flüssigimprägnierung mit Duro- und Thermoplasten (Ed.: M. Neitzel), IVW Schriftenreihe Band 25, Universität Kaiserslautern (2001), S. 53-68
4. Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethane hybrid resins by functional liquid nitrile rubbers and hyperbranched polymers. Flüssigimprägnierung mit Duro- und Thermoplasten (Ed.: M. Neitzel), IVW Schriftenreihe Band 25, Universität Kaiserslautern, 2001, S. 69-83
5. Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: On the curing of a vinylester-urethane hybrid resin, Polymer 43 (2002), S. 1383-1389
6. Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethane hybrid resins through functionalized polymers. Journal of Applied Polymer Science 84 (2002), S. 672-680
7. Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Jost, N.: High toughness vinylester/epoxy-based thermosets of interpenetrating network structure. SPE-ANTEC 60 (2002), Vol. I, S. 751-754
8. Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughening of vinylester-urethane hybrid resins by functional liquid nitrile rubbers and hyperbranched polymers. Polymer 43 (2002), S. 4763-4768
9. Gryshchuk, O.; Jost, N.; Karger-Kocsis, J.: Toughness Response of Vinylester/Epoxy Thermosets with Interpenetrating Network Structure. IVW Kolloquium 2002 (Ed. M. Neitzel), IVW Schriftenreihe Band 33, Universität Kaiserslautern, 2002, S. 25-41
10. Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Jost, N.: Toughness Response of Vinylester/Epoxy-Based Thermosets of Interpenetrating Network Structure as a Function of the Epoxy Resin Formulation: Effects of the Cyclohexane Linkage. Journal of Applied Polymer Science (2003), 88, S. 2124-2131

