

Analyse der Eigenspannungen während der Aushärtung von Epoxidharzmassen

**Von der Fakultät Verfahrenstechnik und Technische Kybernetik der Universität
Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung**

Vorgelegt von

Tobias Blumenstock

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. P. Eyerer
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. G.W. Ehrenstein

Tag der mündlichen Prüfung: 22. November 2002

Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde
der Universität Stuttgart

Stuttgart 2003

Zusammenfassung

Bei der Verarbeitung von gefüllten duroplastischen Reaktionsharzen entstehen aufgrund der Polymerisationsschwindung und aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Eigenspannungen. Die Matrix zeigt ein temperatur- und reaktionsumsatzabhängiges viskoelastisches Materialverhalten. Als Füllstoffe werden überwiegend Fasern und Pulver mit nahezu elastischen Eigenschaften eingesetzt. Das Zusammenwirken der elastischen Füllstoffe mit dem viskoelastischen Verhalten der Matrix führt zu zeit- und temperaturabhängigen Eigenspannungen. In Rahmen dieser Arbeit werden der thermische Längenausdehnungskoeffizient, die Polymerisationsschwindung, und die mechanischen Eigenschaften der Matrix in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsumsatz bestimmt. Die ermittelten Daten werden mathematisch modelliert und in einem für die Finite Elemente Methode (FEM) entwickelten Materialmodell implementiert. Das entwickelte Materialmodell erlaubt mit den ermittelten Werkstoffdaten die Simulation der zeit- und temperaturabhängigen Eigenspannungen in einem Verbundwerkstoff.

Zur Bestätigung des Werkstoffmodells und der Kennwertermittlung werden die berechneten Spannungen mit spannungsoptisch ermittelten Spannungen verglichen. Zudem werden simulierte mechanische Eigenschaften mit den entsprechenden mechanischen Versuchen überprüft.

Die werkstoffliche Beschreibung gliedert sich in die folgenden vier Schwerpunkte:

- Beschreibung des temperatur- und zeitabhängigen Reaktionsumsatzes

Das betrachtete Harzsystem (DGEBA+Diamin) weist im unvernetzten Zustand eine Glasübergangstemperatur von ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Der vernetzte Werkstoff besitzt eine Glasübergangstemperatur von ca. $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Zusammenhang von Glasübergangstemperatur und Reaktionsumsatz kann anhand der DiBenedetto Gleichung beschrieben werden. Abhängig davon, ob die Raumtemperatur unterhalb oder oberhalb der aktuellen Glasübergangstemperatur liegt, herrschen verschiedene Reaktionsmechanismen. Die Messung und die mathematische Beschreibung erfolgen daher getrennt für Temperaturen oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur. Diese beiden funktionalen Zusammenhänge werden zu einer Formel zusammengeführt, welche durch numerische Integration die Berechnung des zeit- und temperaturabhängigen Reaktionsumsatzes ermöglicht.

- Beschreibung des linear viskoelastischen Scherverhaltens

Das Scherverhalten des Werkstoffes wird abhängig von Temperatur und Reaktionsumsatz bei verschiedenen Frequenzen mittels der Dynamisch-Mechanischen-Analyse (DMA) bestimmt. Durch eine Temperatur- Frequenzverschiebung wird das Frequenzfenster für einen Bereich von 10^0 Hz bis 10^{-7} Hz erweitert. Dieses Frequenzfenster ermöglicht die Beschreibung im kurzzeitigen Bereich ebenso wie für langzeiti-

ge Betrachtungen. Die ermittelten und modellierten Kennwerte sind anhand eines allgemeinen Maxwell Modells mit variablen Parametern in der FEM implementiert.

- Beschreibung des elastischen Kompressionsverhaltens

Das Kompressionsverhalten kann als elastisch angenähert werden. Der Kompressionsmodul wird abhängig vom Reaktionsumsatz und der Temperatur ermittelt und entsprechend in der FEM hinterlegt. Durch die elastische Annäherung des Kompressionsmoduls existiert keine Zeitabhängigkeit und damit kein Volumenkriechen.

- Beschreibung der Schwindung und des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten

Die Schwindung und der thermische Längenausdehnungskoeffizient ist über die Theorie des freien Volumens verknüpft. Beide Phänomene sind in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Reaktionsumsatz untersucht, mathematisch modelliert und in der FEM umgesetzt.

Die durchgeführten Untersuchungen, mathematischen Modellierungen und deren Umsetzung in der FEM, ermöglichen die Berechnung von mechanischen Fragestellungen für den ungefüllten Matrixwerkstoff bzw. die Berechnung von Eigenspannungen an gefüllten Harzsystemen bei der Aushärtung für beliebige Temperaturgeschichten.

Abstract

The curing of filled resin leads to internal stress in the compound. The stress occurs because of shrinkage of the matrix during polymerisation and because of the different thermal expansions of the matrix and the fillers. The fillers are fibres or powders with no shrinkage. The combination of the elastic fillers and the viscoelastic properties of the matrix leads to time and temperature dependent stress. In this work the shrinkage, the thermal expansion coefficient, and the mechanical properties of the matrix are measured in dependence on conversion and temperature. These measured data are mathematically modelled and implemented in a Finite Element Analysis (FEA) Software. The developed model of the material allows the calculation of the internal stress in the compound, dependent on temperature and conversion. The calculated stress is being compared to stress from optical investigations and the calculated mechanical properties are being compared to results from mechanical testing.

- Description of the time and temperature dependent conversion

For the investigated uncured resin the glass transition temperature T_g at about $-40\text{ }^\circ\text{C}$ is below ambient temperature. The fully cured resin shows a T_g of about $170\text{ }^\circ\text{C}$. The relation of the conversion and the glass transition temperature can be described by the DiBenedetto equation. If the actual T_g is below the temperature of the thermoset the material is liquid or gelled and the reaction is governed kinetically. If T_g is above the material temperature the material is in a glassy state and the reaction is governed by diffusion. As these two regions have different kinetic mechanisms they are modelled and measured separately and finally combined in one overall equation, which allows calculation of the conversion for any thermal history.

- Description of the linear viscoelastic shear behaviour

The shear behaviour of the resin is investigated for different frequencies, different temperatures and different conversions by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). With a temperature- frequency shift the frequency range is expanded so that a description for different conversions and different temperatures in a frequency range from 10^0 Hz to 10^{-7} Hz is possible. The measured data is implemented in the FEA by a generalised Maxwell model.

- Description of the elastic compression behaviour

The compression behaviour can be modelled as elastic. The modulus is measured and implemented for different conversions and different temperatures. As the compression is elastic, there is no time dependence and no volume creep.

- Description of shrinkage and thermal expansion

The shrinkage and the thermal expansion are linked by the free volume. Both phenomena are investigated, modelled and implemented in dependence of temperature and conversion.

The shown investigations and the modelling of the shown properties allow FE-Analysis of the modelled thermoset during the cure process. This tool allows simulation of the unfilled material, or in combination with different fillers, to calculate the internal stress of filled resin, dependent on thermal history.

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	7
2	WERKSTOFF UND MESSMETHODEN	10
3	BETRACHTUNG DER REAKTIONSKINETIK.....	12
3.1	GRUNDLAGEN	12
3.1.1	<i>Übergänge während der Aushärtung</i>	<i>12</i>
3.1.2	<i>Reaktionsmechanismen von Epoxid mit Polyaminen.....</i>	<i>15</i>
3.1.3	<i>Autokatalytisches Reaktionsmodell [57].....</i>	<i>17</i>
3.2	MATHEMATISCHES MODELL UND KENNWERTERMITTLUNG ZUR BESCHREIBUNG DER REAKTIONSKINETIK	18
3.2.1	<i>Durchführung der Messungen im kinetisch bestimmten Bereich ($T > T_g$)</i>	<i>19</i>
3.2.2	<i>Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik im kinetisch bestimmten Bereich ($T > T_g$).....</i>	<i>21</i>
3.2.3	<i>Identifikation der Parameter E, B, und k_0</i>	<i>22</i>
3.2.4	<i>Durchführung der Messungen im diffusionsbestimmten Bereich ($T < T_g$)</i>	<i>24</i>
3.2.5	<i>Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik im diffusions- bestimmten Bereich ($T < T_g$)</i>	<i>25</i>
3.2.6	<i>Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik über den gesamten Reaktionsumsatz.....</i>	<i>29</i>
4	MESSUNG DER MECHANISCHEN KENNWERTE.....	31
4.1	MESSUNG DER KENNWERTE DER SCHERBELASTUNG	31
4.2	MESSUNG DER KENNWERTE DER KOMPRESSION	39
5	DAS VERWENDETE WERKSTOFFMODELL.....	41
5.1	MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG DER KENNWERTE DER SCHERBELASTUNG	46
5.1.1	<i>Zeit-Temperatur Superposition der Kennwerte der Scherbelastung</i>	<i>50</i>
5.1.2	<i>Interpolationsstrategie der Kennwerte der Scherbelastung</i>	<i>53</i>
5.2	MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG DER KENNWERTE DER KOMPRESSION	56

6	SCHWINDUNG UND THERMISCHE LÄNGENAUSDEHNUNG	59
6.1	DIE POLYMERISATIONSSCHWINDUNG.....	60
6.1.1	<i>Messung der Polymerisationsschwindung im gummielastischen Zustand.....</i>	<i>60</i>
6.1.2	<i>Messung der Polymerisationsschwindung bei Raumtemperatur.....</i>	<i>61</i>
6.2	DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG.....	63
6.2.1	<i>Kontinuierliche Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten</i>	<i>63</i>
6.2.2	<i>Vergleich des experimentell ermittelten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten mit der Theorie von Simha und Boyer.....</i>	<i>66</i>
6.2.3	<i>Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten für unvernetztes Reaktionsharz</i>	<i>68</i>
6.2.4	<i>Vergleich der ermittelten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten.....</i>	<i>69</i>
6.3	ZUSAMMENHANG VON SCHWINDUNG UND THERMISCHEM LÄNGENAUSDEHNUNGSKOEFFIZIENT	70
7	UMSETZUNG IN DER FEM	72
8	VALIDIERUNG DES WERKSTOFFMODELLS	76
8.1	SPANNUNGSOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	76
8.2	MECHANISCHE UNTERSUCHUNGEN	80
9	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	83
10	LITERATUR.....	84

1 Einleitung und Zielsetzung

Epoxid (EP-) Harze haben ein weites Anwendungsfeld bei der Herstellung überwiegend hochwertiger Bauteile. Das EP-Harz dient als Matrixwerkstoff in Verbindung mit Füll- oder Verstärkungsstoffen. Diese Stoffe unterscheiden sich je nach Anwendungsfeld in Form und Material. Verwendet werden faserförmige Materialien wie C-Fasern oder Aramidfasern als Kurz-, Lang- oder Endlosfaser, Matten oder Gewebe. Bei den Füllstoffen gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Pulvern. Werkstofflich handelt es sich im Wesentlichen um Metalle wie Aluminium und Stähle oder um anorganische Stoffe. Bedingt durch die Eigenschaften der Werkstoffe und die technischen Möglichkeiten entstehen Pulver mit verschiedenen Kornformen, je nach dem ob das Pulver durch Wasserverdüsen, Gasverdüsen oder Mahlen hergestellt wird.

Durch die Vielzahl der möglichen Verbundwerkstoffe mit EP-Matrix ist eine mechanische Beschreibung, welche auf Messwerten eines bestimmten gefüllten Systems beruht, ausschließlich für den betrachteten Verbund gültig.

Das Zusammenwirken von verschiedenen Werkstoffen mit thermomechanisch abweichendem Verhalten in einem Verbundwerkstoff führt zu Eigenspannungen. Der Füll- oder Verstärkungsstoff ist i.A. weitgehend elastisch, steifer und besitzt eine geringere thermische Ausdehnung als die EP-Matrix. Neben den verschiedenen thermomechanischen Eigenschaften führt die Schwindung während der Polymerisation zu Eigenspannungen im Verbundwerkstoff. Diese Eigenspannungen hängen von der Temperatur- und der Belastungsgeschichte des Werkstoffes ab.

Die Aushärtung des Harzes erfolgt bei einer Härtetemperatur T_H welche deutlich über der Raumtemperatur RT liegt. Nach Beendigung des Temperzyklusses und Abkühlung auf RT herrschen Zugeigenspannungen in der Matrix, welche durch Schwindung während der Polymerisation bedingt sind. Diese Zugeigenspannungen führen zu einer Schwächung der Matrix. Durch Erwärmen, werden diese Eigenspannungen reduziert, da die Matrix einen höheren thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten besitzt als der Füllstoff. Entspricht der Betrag der thermischen Volumenausdehnung dem Betrag der Schwindung während der Polymerisation, weist der Verbundwerkstoff minimale Eigenspannungen auf, was sich in Abbildung 1 durch das Festigkeitsmaximum bei ca. 100 °C zeigt.

Aufgrund des höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Matrix steigen durch weiteres Erhitzen die Eigenspannungen in der Matrix, welche eine Schwächung des Verbundwerkstoffes bewirken. Diese Schwächung führt zusammen mit der temperaturbedingten Schwächung der Matrix zu dem Abfall der Zugfestigkeit für hohe Temperaturen wie in Abbildung 1 zu sehen ist.

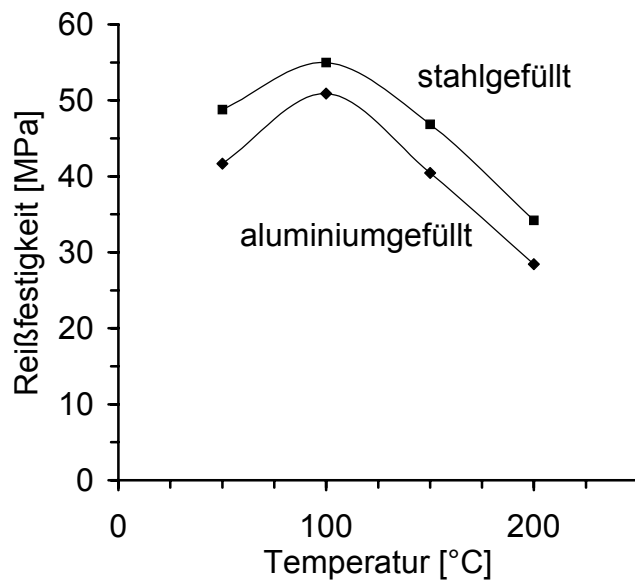


Abbildung 1: Reißfestigkeit verschieden gefüllter Harze in Abhängigkeit von der Temperatur

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Eigenspannungen an EP-Harzen und deren Berechnung unter Zuhilfenahme der Finiten Elemente Methode (FEM). Die Ermittlung der zeit- und temperaturabhängigen Werkstoffeigenschaften der Matrix und ihrer werkstofflichen Modellierung für die FEM ermöglicht Betrachtungen von Eigenspannungen an Elementarvolumen für beliebige Füll- oder Verstärkungsstoffe. Im Gegensatz zu Betrachtungen an ausgehärteten Harzen, wird der gesamte Polymerisationsprozess einschließlich des Temperprozesses berücksichtigt.

Die thermomechanischen Eigenschaften von EP-Harzen sind nur eingeschränkt verfügbar. Für eine umfassende Beschreibung werden Methoden zur Ermittlung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, der Polymerisationsschwindung und der mechanischen Eigenschaften als Funktion von Temperatur und Reaktionsumsatz vorgestellt bzw. entwickelt. Für ein ausgewähltes EP-Harz (DGEBA¹+Isophorondiamin) werden die Kennwerte bestimmt und der werkstofflichen Modellierung in der FEM zugeführt.

Die geringen Dehnungen des Matrixwerkstoffes rechtfertigen die Annahme linear viskoelastischen Materialverhaltens.

Die Mechanischen Eigenschaften der Füll- bzw. Verstärkungsstoffe werden für die eingesetzten Materialien als ideal elastisch betrachtet und der Literatur entnommen.

¹ Diglycidylether von Bisphenol-A

Abbildung 2 veranschaulicht die notwendigen Daten für eine werkstoffliche Beschreibung der Harzmatrix.

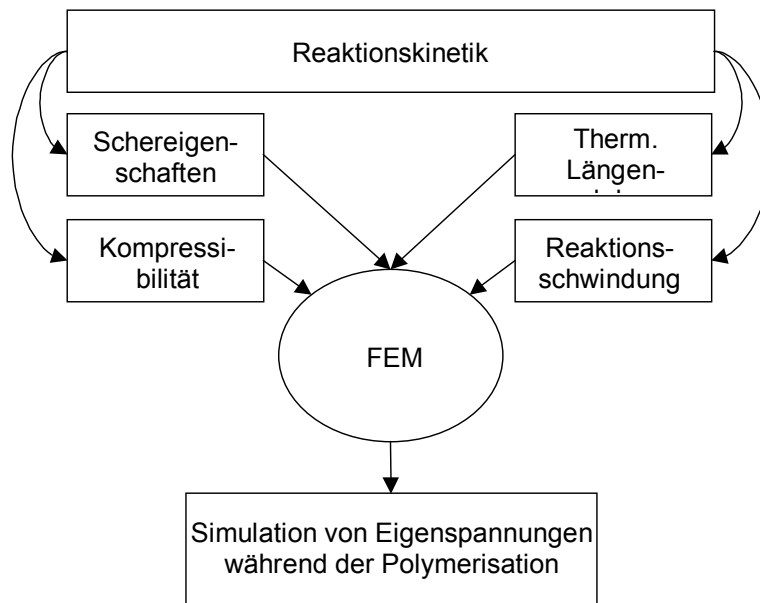


Abbildung 2: Darstellung der untersuchten Einflussgrößen für die FEM

Ziele sind:

- Ein Werkstoffgesetz zu entwickeln, das erlaubt, die Verarbeitungs- und Temperatureinflüsse auf den Verbundwerkstoff zu quantifizieren, sowie das Entstehen und Relaxieren von Eigenspannungen im mikroskopischen Maßstab zu untersuchen.
- Mit dem entwickelten Werkstoffmodell soll es möglich sein, ein grundlegendes Verständnis über die Entstehung von Eigenspannungen zu gewinnen, bzw. die Bedingungen zu bestimmen, unter denen nennenswerte Eigenspannungen auftreten und zu klären wie stark sie durch Verarbeitungsparameter beeinflusst werden können.
- Zur Bestätigung des aus den Untersuchungen abgeleiteten Modells werden die anhand der ermittelten Kennwerte simulierten Eigenspannungen den Ergebnissen von spannungsoptischen Untersuchungen gegenübergestellt.

Das Werkstoffgesetz muss für makroskopische Betrachtungen ungefüllter Materialproben ebenfalls Gültigkeit besitzen. Daher werden Ergebnisse von Zugversuchen, Schnellzerreißversuchen und Kriechversuchen mit den entsprechenden FEM Simulationen verglichen.

2 Werkstoff und Messmethoden

Allen in dieser Arbeit vorgestellten Versuche sind am in Tabelle 1 aufgeführten Werkstoff durchgeführt.

Werkstoffinformation	Harz	Härter
Handelsname	Rütapox0162	RütadurSG
Hersteller	Bakelite AG	Bakelite AG
Bezeichnung	Diglycidylether des Bisphenol-A	Isophorondiamin
Äquivalent	Epoxidäquivalent: 172±2 g/Äquiv.	H-Äquivalent: 43 g/Äquiv.
Mischungsanteile	100	25

Tabelle 1: Herstellerinformationen zum verwendeten Werkstoff

Kristallisiertes Harz wird im Wasserbad bei 50 °C unter Rühren aufgeschmolzen. Die Komponenten werden bei Raumtemperatur gemischt. Die Mischung erfolgt mit 100 Teilen Harz und 25 Teilen Härter, was einer stöchiometrischen Mischung entspricht.

Um eine reproduzierbare Mischung zu gewährleisten, werden Ansätze mit mindestens 5 g hergestellt.

Bei der Herstellung von Proben, welche mechanisch belastet werden, erfolgt nach dem Mischen ein Entgasen bei einem Absolutdruck von <5 mbar. Aufgrund der geringen Menge an flüchtigen Anteilen dient das Entgasen im Wesentlichen dazu, die eingerührte Luft aus der Mischung zu entfernen.

Die verwendeten Messmethoden werden in den entsprechenden Kapiteln detailliert vorgestellt. In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die verwendeten Anlagen gegeben (Tabelle 2) und auf die entsprechenden Kapitel verwiesen.

Soweit nichts anderes vermerkt ist, erfolgt die Herstellung von vollständig vernetzten Proben durch Gießen der Proben in Silikonformen, mit anschließendem Tempern (Tabelle 3). Ist eine mechanische Bearbeitung der Proben notwendig, werden die Proben nach der isothermen Phase bei 100 °C auf Raumtemperatur abgekühlt, bearbeitet und unmittelbar nach der Bearbeitung mit 1 K/min auf 200 °C aufgeheizt. Die Abkühlung erfolgt im geschlossenen Ofen.

Maschinenbezeichnung:	Anwendung	Möglicher Temperaturbereich	Angewendet in Kapitel
Zwick 1476	Zugprüfung; Relaxationsversuch; Messung des Kompressionsmoduls	-35 °C < T < 200 °C	8.2 4.2
Zwick REL 1856	Schnellzerreiversuch	-60 °C < T < 250 °C	8.2
Zwick 4211	Kriechversuch	RT < T < 250 °C	8.2
RMS-800/RDSII	Scherrheometermessungen	-150 °C < T < 520 °C	4.1
Zeiss LSM 410 mit Axiovert 100	Spannungsoptik	RT	8.1
Differenzkalorimeter: Mettler DSC 821e Mettler DSC 30	DDK Messung	-150 °C < T < 500 °C	3.1.1 3.2.1 0
Feinwaage Kern 822	Dichtemessung		6.1.1

Tabelle 2: Übersicht über im Rahmen der Untersuchungen verwendete Messeinrichtungen

T _{Start}	T _{Ende}	Ḑ / Haltedauer
RT	50 °C	1 K/min
50 °C	50 °C	4h
50 °C	100 °C	1 K/min
100 °C	100 °C	4h
100 °C	200 °C	1 K/min
200 °C	200 °C	15 min

Tabelle 3: Angewendeter Temperaturverlauf zur Herstellung getemperter Proben

3 Betrachtung der Reaktionskinetik

3.1 Grundlagen

Heißhärtende Reaktionsharzmassen werden im Anschluss an die Verarbeitung einem Temperzyklus unterzogen. Ziel der Temperung ist es, einen definierten, möglichst hohen Reaktionsumsatz zu erreichen. Die Glasübergangstemperatur des erstellten Bauteiles muss bei den meisten Anwendungsfällen höher sein als die Einsatztemperatur. Bei heißhärtenden Reaktionsharzmassen werden Temperzyklen mit Temperaturen von 150 °C – 200 °C und darüber verwendet.

Die mechanischen Eigenschaften einer Reaktionsharzmasse hängen von Reaktionsumsatz und Temperatur des Werkstoffes ab. Für eine mechanische Beschreibung während der Aushärtung muss der Reaktionsumsatz für eine beliebige Temperaturgeschichte bekannt sein. In der FEM (Kapitel 7) werden das viskoelastische Verhalten, der thermische Längenausdehnungskoeffizient und die Schwindung auf die aktuelle Temperatur und den zugehörigen Reaktionsumsatz bezogen. Bei der Ermittlung dieser Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen ist es häufig unmöglich, neben der zu messenden Größe, noch den Reaktionsumsatz zu ermitteln. Aus dem Temperaturverlauf lassen sich bei bekannter Reaktionskinetik die zugehörigen Reaktionsumsätze mit der im Folgenden dargestellten Modellierung berechnen.

Die dargestellten Betrachtungen gelten für das untersuchte Reaktionssystem. Liegen komplexe Reaktionen mit konkurrierenden Reaktionen vor, sind die dargestellten Beziehungen nur eingeschränkt gültig [33].

3.1.1 Übergänge während der Aushärtung

Bei der Vernetzung von Reaktionsharzmassen zu einem Formstoff, sind der Gelpunkt und die Glasübergangstemperatur von besonderer Bedeutung. Mit dem Erreichen des Gelpunktes ändern sich die rheologischen Eigenschaften der Reaktionsharzmasse [49]. Das Erreichen der Glasübergangstemperatur bewirkt neben der Änderung der rheologischen Eigenschaften grundlegende Veränderungen in der Reaktionskinetik.

Der Gelpunkt ist als der Reaktionsumsatz definiert, bei dem die Molmasse unendlich wird [32, 4, 7, 23]. Unter der Voraussetzung von gleicher Reaktivität von primärem und sekundärem Amin ergibt die Theorie von Flory [32] hierfür einen Wert von $x=58\%$. Experimentelle Untersuchungen durch Barral et al. [2, 3] ergaben für den Gelpunkt Werte zwischen 51 % und 61 %.

Mit unendlicher Molmasse steigt die Viskosität stark an [24]. Die Formgebung des Harzes bei der Verarbeitung muss vor Erreichen des Gelpunktes abgeschlossen sein. Verschiedene Auto-

ren [16, 26, 45] bezeichnen den Schnittpunkt zwischen Speicher und Verlustmodul bei DMA² Messungen als Gelpunkt. DMA Messungen für Frequenzen von 1 Hz und 5 Hz bei Temperaturen von 50 °C bzw. 60 °C ergaben Werte von $x=57\%$ bis $x=59\%$ für den Schnittpunkt von Speicher und Verlustmodul. Diese Werte würden sich mit den durch Flory theoretisch ermittelten Werten decken. Bistrup und Macosko [26] berichten von einer schwachen Frequenzabhängigkeit der Messungen.

Der Gelpunkt beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht [26]. Die Bedeutung des Gelpunktes ist damit auf mechanische Problemstellungen beschränkt.

Die Glasübergangstemperatur legt den Bereich des Überganges vom flüssigen oder gelartigen Zustand zum glasartigen Zustand fest. Ursache hierfür ist eine starke Abnahme der molekularen Beweglichkeit bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur. Diese Veränderung der Mobilität wirkt sich grundlegend auf mechanische Eigenschaften und auf die Reaktionskinetik aus.

Für die Beschreibung der Reaktionskinetik bei Duroplasten ist es notwendig, die aktuelle Glasübergangstemperatur des Werkstoffes zu kennen. Zu Beginn der Reaktion liegt die Glasübergangstemperatur bei vielen Harzsystemen unterhalb der Raumtemperatur, was eine Verarbeitung ohne Erwärmung der Komponenten ermöglicht. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt steigt die Glasübergangstemperatur an. Die maximal erreichbare Glasübergangstemperatur des Systems stellt i.A. die Grenze der Einsatztemperatur dar. Wächst die Glasübergangstemperatur bei der Aushärtung über die Materialtemperatur an, ändern sich sowohl die mechanischen Eigenschaften des Harzes als auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Fox und Loshaek [1] entwickelten aufgrund von theoretischen Überlegungen eine Beziehung zwischen Glasübergangstemperatur und Molmasse bzw. zwischen Glasübergangstemperatur und Vernetzungsgrad. Der lineare Zusammenhang von T_g und Vernetzungsgrad liefert jedoch lediglich für geringe Umsätze eine gute Beschreibung.

Nielsen [35] leitet aus unveröffentlichten Ergebnissen von DiBenedetto [31] die ‚DiBenedetto Gleichung‘ ab:

$$\frac{(T_g - T_{g0})}{T_{g0}} = \frac{(E' - \lambda) \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \quad \text{Gleichung 1}$$

T_g momentane Glasübergangstemperatur des Harzsystems

T_{g0} Glasübergangstemperatur des unvernetzten Harzsystems

² *Dynamisch mechanische Analyse*

- x momentaner Vernetzungsgrad des Harzsystems
- E' Verhältnis der Gitterenergien von vernetztem zu unvernetztem Zustand
- λ Verhältnis der Segmentbeweglichkeit von vernetztem zu unvernetztem Zustand

Die Konstanten E' und λ basieren auf theoretischen Überlegungen. Verschiedene Autoren [28, 35, 31] berichten über abweichende Werte, was den Vorschlag von Enns und Gillham [30] begründet, den Parameter E' zu eliminieren und λ als variablen Parameter zu betrachten. Für einen Reaktionsumsatz von 100 % folgt aus Gleichung 1:

$$\frac{E'}{\lambda} = \frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} \quad \text{Gleichung 2}$$

mit

$T_{g\infty}$: Glasübergangstemperatur bei maximaler Vernetzung

Auflösen von Gleichung 2 nach E' und Einsetzen in Gleichung 1 ergibt:

$$T_g = \frac{\lambda \cdot x}{1 - (1 - \lambda) \cdot x} \cdot \Delta T_g + T_{g0} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit

$$\Delta T_g = T_{g\infty} - T_{g0}$$

Durch Variation des Parameters λ kann die Beziehung zwischen Glasübergangstemperatur und Reaktionsumsatz für viele Epoxidsysteme angepasst werden. Vorausgesetzt wird hierbei, dass es sich lediglich um eine Reaktion ohne Nebenreaktionen handelt. Für diese Reaktionen wird der eindeutige Zusammenhang von Reaktionsumsatz und Glasübergangstemperatur durch verschiedene Autoren bestätigt [6, 8, 10, 14, 17]. Die durchgeführten Messungen bestätigen diesen Sachverhalt.

Couchman [9] formulierte den Zusammenhang von Reaktionsumsatz und Temperatur über thermodynamische Betrachtungen. Unter der Annahme, dass die spezifische Wärmekapazität nicht von der Temperatur abhängt, geht die Lösung des entwickelten Integrals in die Form von Gleichung 3 über. Bei dem Ansatz von Couchman wird λ aus dem Quotienten der Änderung der spezifischen isobaren Wärmekapazitäten Δc_{p0} und $\Delta c_{p\infty}$ gebildet.

$$\lambda = \frac{\Delta c_{p0}}{\Delta c_{p\infty}} \quad \text{Gleichung 4}$$

Δc_{p0} Änderung der spezifischen isobaren Wärmekapazität der unvernetzten Reaktionsharzmasse bei Durchgang durch die Glasübergangstemperatur

$\Delta c_{p\infty}$ Änderung der spezifischen isobaren Wärmekapazität des vernetzten Formstoffes bei Durchgang durch die Glasübergangstemperatur

Gleichung 4 ermöglicht zusammen mit Gleichung 3 die Bestimmung der Glasübergangstemperatur über den Reaktionsumsatz anhand einer DDK³ Messung mit zwei Heizzyklen. Alle für die Beschreibung notwendigen Größen können somit gewonnen werden, was eine Reduzierung des Messaufwandes bedeutet. Die in Abbildung 3 mit ‚DiBenedetto‘ bezeichnete Kurve ist unter Zuhilfenahme von Gleichung 4 entstanden. Der Wert für λ beträgt 0,53. Die Punkte mit der Bezeichnung ‚Messwerte‘ stellen gemessene Glasübergangstemperaturen mit einer Heizrate von 10 K/min dar. Die Kurve ‚Anpassung‘ entstand durch Anpassung des Parameters λ in der DiBenedetto Beziehung. Der angepasste Wert für λ beträgt 0,42.

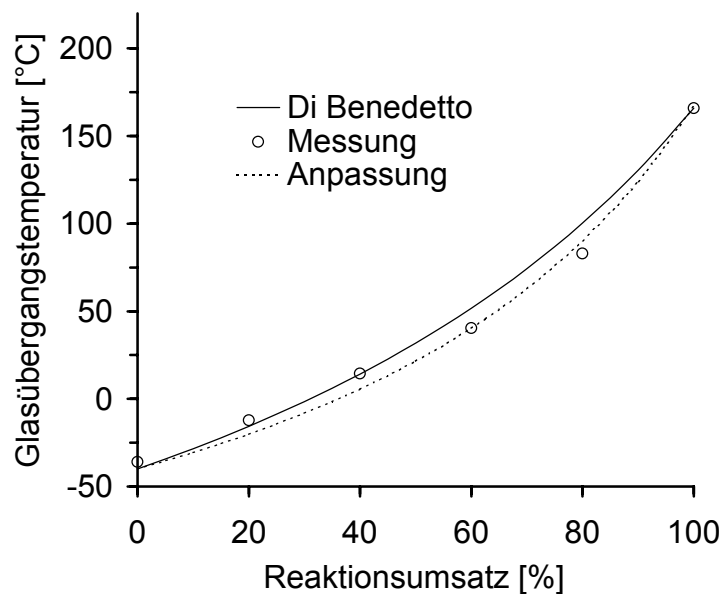


Abbildung 3: Vergleich der gemessenen und der modellierten Entwicklung der Glasübergangstemperatur

3.1.2 Reaktionsmechanismen von Epoxid mit Polyaminen

Bei der Reaktion von Epoxidgruppen mit Amingruppen laufen die in Abbildung 4 dargestellten Hauptreaktionen ab. Unter Beteiligung eines Katalysators entsteht aus einem primären Amin, durch Reaktion mit einer Epoxidgruppe, ein sekundäres Amin. Als Katalysator dienen vor allem Hydroxylgruppen. Diese Hydroxylgruppen sind z.T. bereits bei Reaktionsbeginn an der Hauptkette des Epoxidharzes vorhanden. Während der Reaktion entstehen mit jeder Bindung zwischen EP und Amin eine weitere OH-Gruppe. Damit nimmt der Katalysator mit zunehmender Reaktion zu. Das entstandene sekundäre Amin reagiert mit einer weiteren Epoxidgruppe zu tertiärem Amin.

³ *Dynamische Differenz Kalorimetrie*

Eine Vielzahl gebräuchlicher EP-Harze beinhaltet Molekülketten mit zwei funktionalen EP-Gruppen und als Härter wird ein Diamin eingesetzt. Mit diesen vier funktionalen Molekülen wird ein räumliches Netzwerk gebildet.

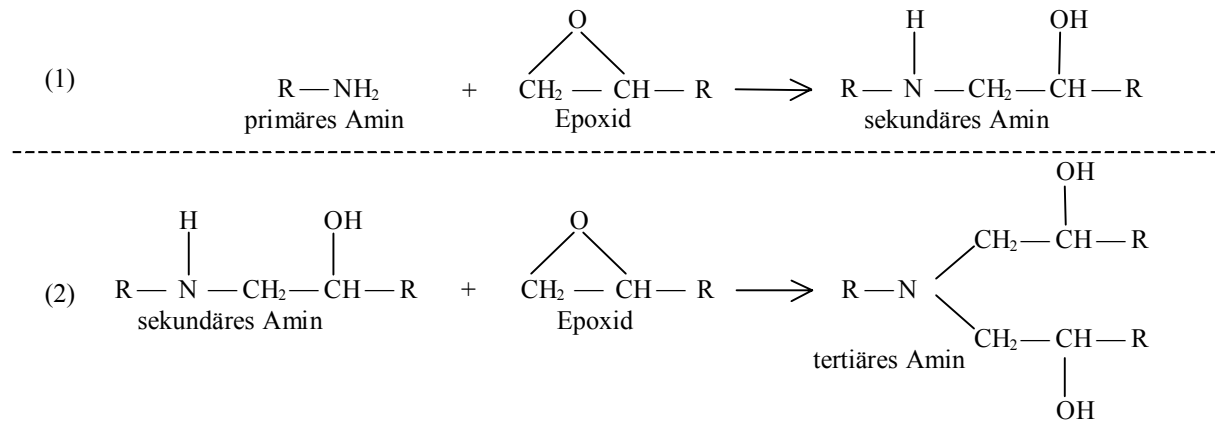


Abbildung 4: Hauptreaktionen zwischen Epoxid- und Amin- Gruppen

Neben der Hauptreaktion zwischen Epoxidgruppe und Amingruppe, treten Reaktionen zwischen EP-Gruppe und OH-Gruppe auf [13, 19]. Für diese Reaktionen werden sowohl die anfänglich vorhandenen OH-Gruppen am Molekül genutzt, wie auch die durch die EP-Reaktion entstandenen. Diese Reaktion verläuft nach Abbildung 5.

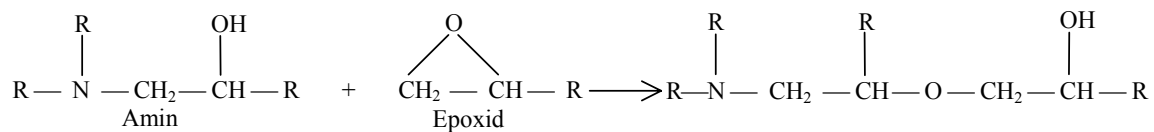


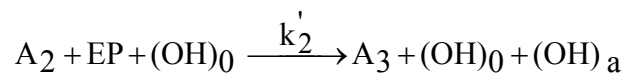
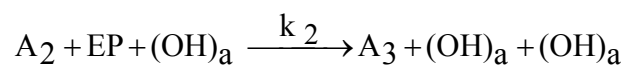
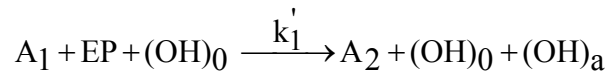
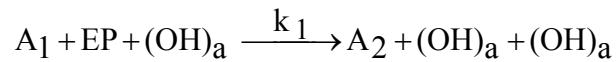
Abbildung 5: Etherbildung zwischen OH und EP Gruppen

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Etherbildung mit EP und OH Gruppen ist ungefähr um einen Faktor 10 geringer, als die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen EP und Amingruppe [5]. Der Einfluss wird stärker, wenn entweder ein EP Überschuss vorliegt, oder hohe Härtungstemperaturen (> ca. 140 °C) [5, 38] eingesetzt werden.

Werden ausschließlich die Bindungen zwischen EP- und Amingruppen betrachtet, ist es nicht möglich einen Reaktionsumsatz von 100 % zu erreichen. Ursache ist die mit zunehmendem Reaktionsumsatz abnehmende Mobilität der Molekülketten. Stochastische Simulationen [5] ergaben maximale Umsätze von 95 % bis 96 %. Hierbei wurde von vierfunktionellen Diaminen ausgegangen, welche fest auf einem räumlichen Gitter fixiert sind. Die zweifunktionellen Epoxide sind frei beweglich. Mit zunehmender Reaktion existieren sowohl freie EP-Gruppen, als auch freie Amingruppen, die keinen Reaktionspartner in Reichweite besitzen und damit nicht in der Lage sind weiter zu reagieren. Die Reaktion kann trotz hohen Temperaturen oder langen Zeiten nicht stattfinden.

3.1.3 Autokatalytisches Reaktionsmodell [57]

Bei der autokatalytischen Reaktion wird die Reaktion zwischen Amingruppe und Epoxidgruppe durch Hydroxylgruppen katalysiert. Folgende Reaktionsschritte sind wesentlich:



A₁ : primäres Amin

A₂ : sekundäres Amin

A₃ : tertiäres Amin

EP : Epoxid Gruppe

k : Übergangswahrscheinlichkeiten

(OH)₀ : zu Reaktionsbeginn vorhandene OH-Gruppe bzw. katalytisch wirkende Stoffe

(OH)_a : während der Reaktion entstandene OH-Gruppe

Unter der Annahme, dass die Reaktionswahrscheinlichkeit eines primären und eines sekundärenamins mit einer Epoxidgruppe gleich groß ist [19, 22, 18, 57, 29], ist die Übergangswahrscheinlichkeit eines primären in ein sekundäres Amin doppelt so groß, wie die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von einem sekundären in ein tertiäres Amin. Durch reaktionskinetische Überlegungen kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten werden [51]:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (1-x)^2 \cdot (x+B) \quad \text{Gleichung 5}$$

$$B = \frac{(k_1' [(OH)_0])}{(k_1 [EP_0])}$$

$$k = \frac{(k_1 [EP_0]^2)}{2}$$

[(OH)₀] : Anfangskonzentration der Hydroxylgruppen

[EP₀] : Anfangskonzentration der Epoxidgruppen

Die Konstante B berücksichtigt den Einfluss der anfänglich vorhandenen Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Faktor k wird als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bezeichnet. Er stellt allgemein keine Konstante dar, sondern hängt von den Werten für k_1 bzw. k_2 ab, welche Funktionen der Temperatur sind.

3.2 Mathematisches Modell und Kennwertermittlung zur Beschreibung der Reaktionskinetik

Zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik werden folgende Annahmen getroffen:

1. Der maximale Reaktionsumsatz wird für stöchiometrische Mischungen nach der Temperung auf 100 % festgelegt. Die Temperung erfolgt deutlich über der maximalen Glasübergangstemperatur (ca. $T_g + 30$ K).
2. Bedingt durch die hohe Tempertemperatur bei den untersuchten Systemen, muss damit von einer Etherbildung ausgegangen werden. Diese Etherbildung wird in den Reaktionsmodellen nicht berücksichtigt, da der Einfluss gering ist.
3. Die Reaktion kann durch eine autokatalytische Reaktion beschrieben werden. Die Reaktivität von primärer und sekundärer Amingruppe ist gleich.

Um eine allgemeine mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik zu erstellen, ist zu beachten, dass zwei Bereiche mit grundlegend verschiedenen Reaktionsmechanismen vorliegen (Abbildung 6).

Im kinetisch bestimmten Bereich liegt die Glasübergangstemperatur des Systems unterhalb der Werkstofftemperatur ($T_g < T$). Das System ist im flüssigen bzw. gummielastischen [15] Zustand. Die Moleküle können sich zueinander bewegen und je nach Vernetzungsgrad aneinander abgleiten. Für ein autokatalytisches Epoxid System ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeit, die von Temperatur und Reaktionsumsatz abhängt (Abschnitt 3.1.2). Die aktuelle Glasübergangstemperatur hat keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik. Die Reaktion in diesem Bereich wird als kinetisch bestimmt bezeichnet.

Im diffusionsbestimmten Bereich ist die Glasübergangstemperatur wesentlich oberhalb der Werkstofftemperatur. In Abbildung 6 beträgt die Differenz ca. 20 K. In der logarithmischen Darstellung lässt sich dieser Bereich durch eine Gerade annähern. Die Moleküle sind in diesem Bereich ‚eingefroren‘ und ihre Beweglichkeit extrem eingeschränkt. Entsprechend der eingeschränkten Beweglichkeit nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich wird als diffusionsbestimmt bezeichnet. Für $t \rightarrow \infty$ erreicht die Glasübergangstemperatur einen Grenzwert $T_{g\infty}$. Damit ist die Annäherung durch eine Logarithmusfunktion für große Zeiten nicht möglich. Die Annäherung erfolgt damit nur in dem Bereich der sich als Gerade darstellt.

Der Übergangsbereich stellt den Übergang zwischen kinetisch bestimmtem und diffusionsbestimmtem Bereich dar. Der Übergangsbereich beginnt mit dem Abknicken der Kurve bei Erreichen der Werkstofftemperatur durch die Glasübergangstemperatur. In diesem Übergangsbereich ist die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl diffusions- als auch kinetisch bestimmt.

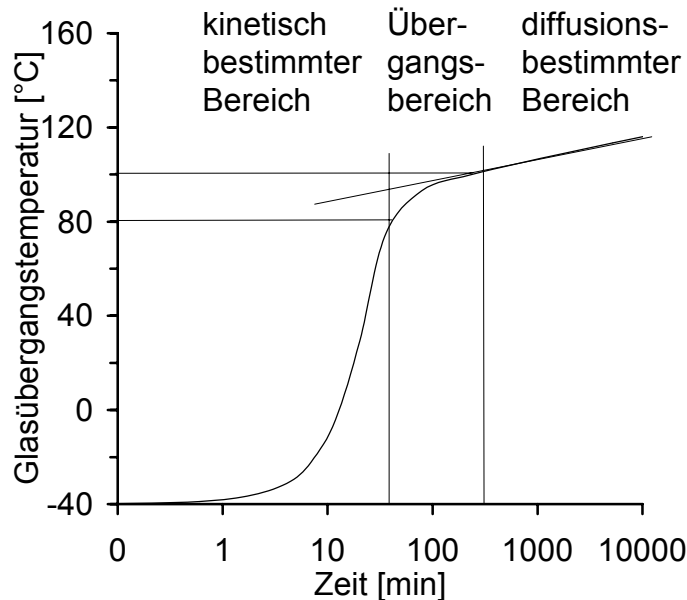


Abbildung 6: Entwicklung der Glasübergangstemperatur mit der Zeit bei 80 °C

3.2.1 Durchführung der Messungen im kinetisch bestimmten Bereich ($T > T_g$)

Als Datengrundlage für die Beschreibung der Reaktionskinetik im kinetisch bestimmten Bereich werden isotherme DDK Messungen durchgeführt. Hierfür wird die benötigte Harzmenge (ca. 10 bis 15 mg) in einem Tiegel in der vorgeheizten Messzelle platziert. Durch die vorgeheizte Messzelle wird die Aufheizphase für die Probe minimiert und damit die nicht erfasste Reaktionsenthalpie reduziert. Insbesondere bei hohen Temperaturen und damit verbundenen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist diese Vorgehensweise notwendig. Abbildung 7 zeigt eine typische DDK Messkurve für ein autokatalytisches System.

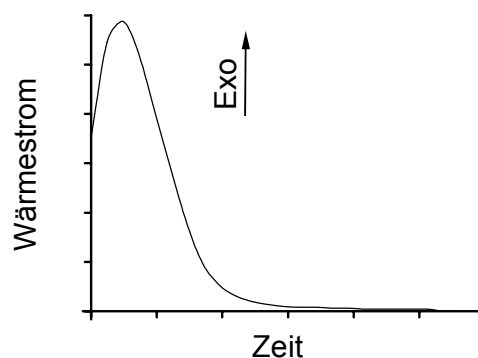


Abbildung 7: Darstellung eines prinzipiellen Wärmestroms über der Zeit für eine isotherme DDK Messung eines autokatalytischen Systems

Bereits zu Messbeginn herrscht eine nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch den gebildeten Katalysator noch zunimmt. Mit fortschreitender Reaktion nimmt trotz zunehmendem Katalysatoranteil die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Abnahme der reaktiven Gruppen ab. Es wird deutlich, dass zu Beginn der Reaktion bereits eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit herrscht. Ein Teil der Reaktionswärme wird messtechnisch nicht erfasst.

Durch einen anschließenden dynamischen DDK Lauf, wird die isotherm erzielte Glasübergangstemperatur und die verbleibende Reaktionsexothermie bestimmt. Die Summe der isotherm erfassten Exothermie und der dynamisch erfassten müssen für alle isothermen Versuchstemperaturen konstant sein. Insbesondere bei hohen Versuchstemperaturen zeigt sich eine geringere erfasste Exothermie. Die Ursache hierfür ist eine Aufheizzeit der Probe von ca. 1 Minute innerhalb derer keine verlässlichen Messwerte erhalten werden.

Anhand der Glasübergangstemperatur bzw. anhand der Restexothermie kann der Reaktionsumsatz am Ende der isothermen Messung bestimmt werden. Damit ist es möglich, die zu Beginn der Messung nicht erfasste Enthalpie zu bestimmen.

Wird vorausgesetzt, dass lediglich Reaktionen zwischen Epoxidgruppen und Amingruppen stattfinden, liegt eine Proportionalität zwischen gemessener Exothermie und Reaktionsumsatz vor. Damit können die mit der DDK bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Enthalpien als Reaktionsumsatz über der Zeit dargestellt werden (Abbildung 8). Es ist ersichtlich, dass für Temperaturen größer als 100 °C ein erheblicher Anteil der Reaktion innerhalb der ersten Minute abläuft.

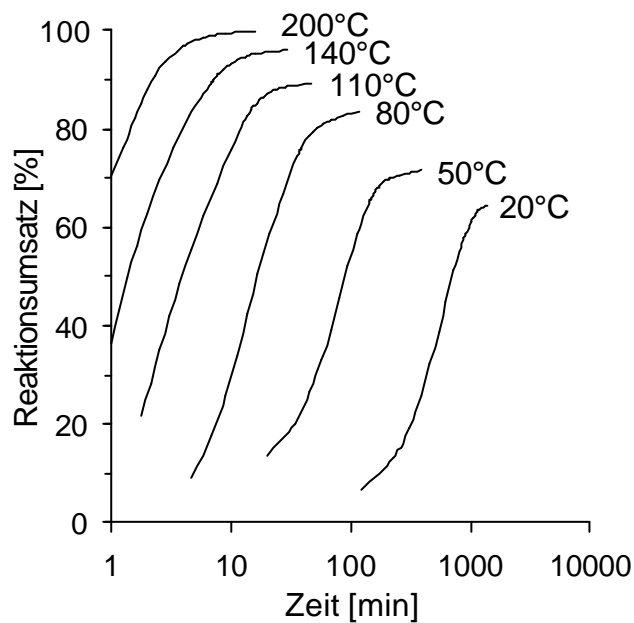


Abbildung 8: Durch isotherme DDK Messungen ermittelte Reaktionsumsätze in Abhängigkeit von der Messzeit

3.2.2 Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik im kinetisch bestimmten Bereich ($T > T_g$)

Die Reaktionskinetik eines autokatalytischen Reaktionssystems kann allgemein durch Gleichung 5 beschrieben werden. Im kinetisch bestimmten Bereich stellt der Faktor k die Arrheniuszahl k_T dar. Die Arrheniuszahl gibt den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wieder:

$$k = k_T(T) = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad \text{Gleichung 6}$$

Sowohl die Aktivierungsenergie E als auch die theoretisch maximale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 müssen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.

Bei isothermen Versuchen im kinetisch bestimmten Bereich ist k_T konstant. Durch Einsetzen von $k = k_T$ und Integration von Gleichung 5 nach der Zeit und dem Reaktionsumsatz erhält man den Zusammenhang von Reaktionszeit und Reaktionsumsatz:

$$t(x) = \frac{1}{k_T} \cdot \left[\frac{1}{(1+B)} \cdot \left[\frac{1}{(1-x)} + \frac{1}{(1+B)} \cdot \ln\left(\frac{(x+B)}{(1-x)}\right) \right] - \frac{1}{(1+B)} \cdot \left[1 + \frac{1}{(1+B)} \cdot \ln(B) \right] \right] \quad \text{Gleichung 7}$$

Für Proben, welche bei verschiedenen Temperaturen den gleichen Reaktionsumsatz aufweisen, gilt:

$$t_i \cdot k_T(T_i) = t_{ref} \cdot k_T(T_{ref}) \quad \text{Gleichung 8}$$

Einsetzen von Gleichung 6 und Umformung führt auf:

$$a_{T_i} = \frac{t_i}{t_{ref}} = e^{\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad \text{Gleichung 9}$$

Der Faktor a_{T_i} wird als Verschiebefaktor bezeichnet.

Gleichung 9 gibt das Verhältnis der Zeiten wieder, welche bei verschiedenen Temperaturen den identischen Reaktionsumsatz bewirken. Durch Division der Zeiten t_i durch a_{T_i} können die ermittelten Reaktionsumsatzkurven auf eine gemeinsame Kurve, die sogenannte Masterkurve verschoben werden.

3.2.3 Identifikation der Parameter E, B, und k_0

Ist der Arrhenius Ansatz nach Gleichung 6 für dieses Harzsystem im betrachteten Temperaturbereich gültig, ist es möglich durch Verschiebung entlang der Zeitachse die Kurven aus Abbildung 8 zu überlagern (Abbildung 9). Hierzu werden die Kurven um den Verschiebungsfaktor a_{Ti} (Abbildung 10) verschoben.

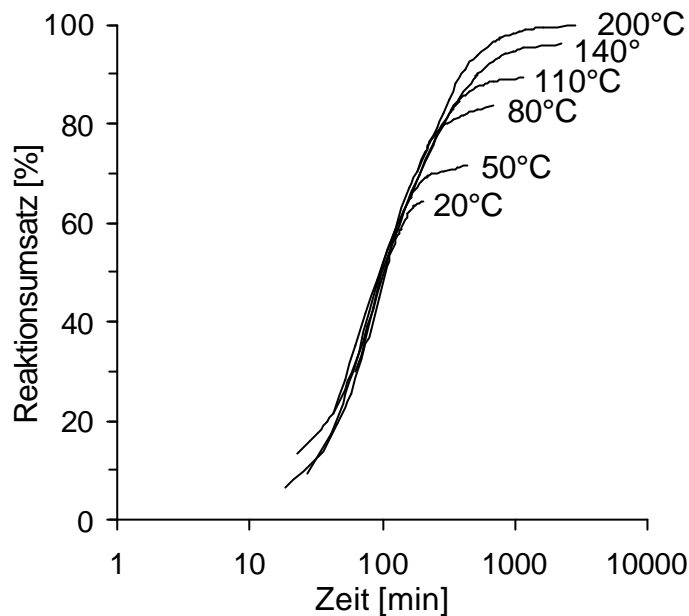


Abbildung 9: Überlagerung der Messkurven durch Zeitverschiebung

Das Abweichen der Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen wird durch das Erreichen der jeweiligen Glasübergangstemperatur verursacht (Abbildung 9). Sobald die Glasübergangstemperatur sich der Proben temperatur annähert, liegen andere kinetische Mechanismen vor. Zur Bildung einer Masterkurve werden daher nur die Werte bis ca. $T_g - 10$ K betrachtet. Durch Einsetzen von Gleichung 6 in Gleichung 7 erhält man die Formel für die gesuchte Masterkurve. Als Parameter sind die Aktivierungsenergie E, die Konstante für die theoretisch maximale Reaktionsgeschwindigkeit k_0 und die Konstante B zu ermitteln.

Die Verschiebefaktoren a_{Ti} werden aus den zur Überlagerung der Kurven mit der Referenzkurve notwendigen Verschiebungen bestimmt (Abbildung 10). Sie ergeben mit Gleichung 9 die Aktivierungsenergien, berechnet zwischen Temperatur T_i und Referenztemperatur.

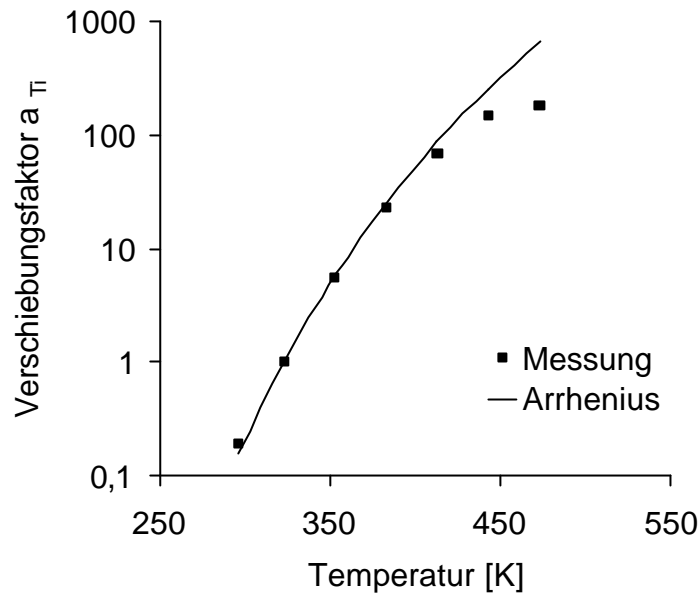


Abbildung 10: Gemessene Verschiebungsfaktoren und nach Arrheniusansatz berechnete Verschiebungsfaktoren

Bei Temperaturen oberhalb ca. 400 K existiert eine deutliche Differenz zwischen den gemessenen Verschiebungsfaktoren („Messung“ in Abbildung 10) und den nach Gleichung 9 berechneten Werten („Arrhenius“ in Abbildung 10). Es ergibt sich eine temperaturabhängige Aktivierungsenergie.

Damit ist der Arrhenius Ansatz nach Gleichung 6 nicht geeignet, um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über das gesamte betrachtete Temperaturfenster zu beschreiben.

Zur Modellierung einer korrekten Geschwindigkeitskonstante müssen damit entweder Temperaturabhängigkeiten von E und k_0 berücksichtigt werden, was die Berechnung unter Verwendung von Gleichung 9 ausschließt, oder es wird eine fiktive Temperatur T_{fikt} eingeführt. Diese fiktive Temperatur ermöglicht es, die für $T \leq 110$ °C konstanten Werte von E und k_0 über den gesamten Temperaturbereich zu verwenden.

mit

$$T_{fikt} = T - a \cdot e^{b \cdot T} \quad a, b: \text{Anpaßparameter} \quad \text{Gleichung 10}$$

wird Gleichung 6 zu

$$k = k_T = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT_{fikt}} \right)} \quad \text{Gleichung 11}$$

Für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich ein Verlauf nach Abbildung 11. Die Kurve mit der Bezeichnung ‚k Arrhenius‘ zeigt den Verlauf der Arrheniuskonstanten mit den im Bereich für $T \leq 110$ °C konstanten Werten für E und k_0 , berechnet nach Gleichung 6. Die Punkte

‚k Messung‘ geben die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten an. Die Kurve ‚k Anpassung‘ wird durch Gleichung 11 beschrieben. Bei Verwendung von Gleichung 11 wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und mathematischer Modellierung erreicht.

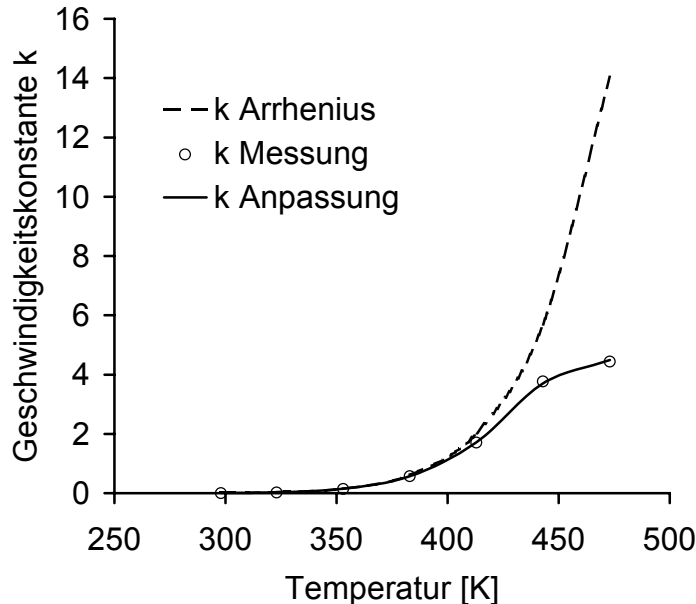


Abbildung 11: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k für gemessene und modellierte Werte

Die Konstanten B und k_0 können durch Anpassung von Kurven nach Gleichung 5 an die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nach Abbildung 7 ermittelt werden. Alternativ können die Parameter in der integrierten Form (Gleichung 7) durch Anpassung an den Reaktionsumsatz nach Abbildung 8 bestimmt werden.

Durch die erhaltene Masterkurve und den modifizierten Arrheniusansatz lässt sich die Reaktionskinetik des Harzsystems bis zum Erreichen der jeweiligen Glasübergangstemperatur beschreiben. Oberhalb der Glasübergangstemperatur gelten die dargestellten Beziehungen nicht.

3.2.4 Durchführung der Messungen im diffusionsbestimmten Bereich ($T < T_g$)

Liegt die Temperatur des Harzsystems unterhalb seiner Glasübergangstemperatur verläuft die Vernetzungsreaktion im glasigen Zustand. Bedingt durch die stark beschränkte Mobilität der Molekülsegmente wird die Reaktionskinetik im Wesentlichen durch Diffusionseffekte bestimmt. Die daraus resultierenden geringen Reaktionsgeschwindigkeiten verhindern eine direkte Messung der Reaktionsexothermie in diesem Bereich. Der Reaktionsumsatz an langzeitig isotherm gehärteten Proben wird anhand der Glasübergangstemperatur ermittelt (Gleichung 3). Werden die in Abbildung 8 dargestellten Reaktionsumsätze in Glasübergangstemperaturen umgerechnet, kann die Entwicklung der Glasübergangstemperatur über die gesamte Reaktion bei verschiedenen Temperaturen angegeben werden. (Abbildung 12).

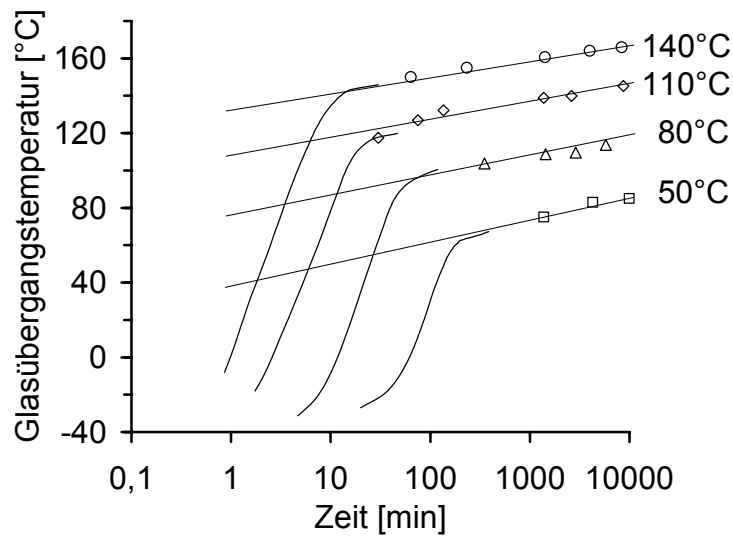


Abbildung 12: Temperaturabhängige Entwicklung der Glasübergangstemperatur mit der Zeit bei isothermer Aushärtung

Die durchgezogenen Kurven basieren auf kontinuierlichen, isothermen DDK Messungen, mit anschließender Umrechnung des Reaktionsumsatzes in Glasübergangstemperaturen. Die einzelnen Messpunkte für höhere Zeiten entstanden durch DDK Messungen der Glasübergangstemperaturen an langfristig, isotherm gelagerten Proben. Die dargestellten Geraden sind Annäherungen an den zeitlichen Verlauf der Glasübergangstemperatur für große Zeiten.

3.2.5 Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik im diffusionsbestimmten Bereich ($T < T_g$)

Die in 3.2.1 durchgeführte Integration von Gleichung 6 zu Gleichung 7 ist lediglich zulässig für $k \neq k(x)$. Liegt die Glasübergangstemperatur über der Werkstofftemperatur, ist diese Bedingung nicht gegeben und damit Gleichung 7 nicht gültig. Bedingt durch die Reaktionsumsatzabhängigkeit von k , ist die Bildung einer Masterkurve nicht möglich.

Ist die Reaktion diffusionskontrolliert, können die Verläufe der Glasübergangstemperaturen im betrachteten Bereich bei halblogarithmischer Darstellung als Geraden mit

$$T_g = a \cdot \ln(t) + b \quad \text{Gleichung 12}$$

angenähert werden [10].

Gleichung 5 gilt allgemein bei konstanter Temperatur. Aufgelöst nach k ergibt sich:

$$k_d = k = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{(1-x)^2 \cdot (x+B)} \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ kann durch

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dT_g}{dt} \cdot \frac{dx}{dT_g} \quad \text{Gleichung 14}$$

ersetzt werden [10].

Die zeitliche Änderung der Glasübergangstemperatur im diffusionskontrollierten Bereich wird durch die zeitliche Ableitung von Gleichung 12 bestimmt. Durch Auflösen der DiBenedetto Beziehung (Gleichung 3) nach dem Reaktionsumsatz und Ableitung nach T_g , erhält man nach Einsetzen in Gleichung 14:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{a}{t} \cdot \frac{\lambda \cdot \Delta T_g}{\left(\lambda \cdot (T_{g\infty} - T_g) + T_g - T_{g0}\right)^2} \quad \text{Gleichung 15}$$

mit:

a: Steigung der Anpassungsgeraden $T_g = a \cdot \ln(t) + b$

λ : Verhältnis der Änderungen der spezifischen Wärmekapazitäten des unvernetzten und des vollständig vernetzten Materials, bzw. Anpassparameter (3.1.1)

T_{g0} : Glasübergangstemperatur der unvernetzten Reaktionsharzmasse

ΔT_g : Differenz aus T_{g0} und der Glasübergangstemperatur des vollständig vernetzten Materials $T_{g\infty}$

T_g : Aktuelle Glasübergangstemperatur $T_g = a \cdot \ln(t) + b$

Gleichung 15 gibt die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit im diffusionskontrollierten Bereich, bei konstanter Temperatur an. Durch Umformen und Einsetzen von Gleichung 15 und Gleichung 12 in Gleichung 13 und durch Anwendung der DiBenedetto Beziehung (Gleichung 3) erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k_d im diffusionsbestimmten Bereich, bei konstanter Temperatur:

$$k_d = a \cdot \frac{\lambda \cdot \Delta T_g}{\left(\lambda \cdot (T_{\infty} - T_g) + T_g - T_{g0}\right)^2} \cdot \frac{1}{(1-x)^2 \cdot (x+B)} \cdot e^{-\frac{T_g - b}{a}} \quad \text{Gleichung 16}$$

mit

$$x = \frac{T_g - T_{g0}}{\lambda \cdot \Delta T_g + (1-\lambda) \cdot (T_g - T_{g0})} \quad \text{Gleichung 17}$$

Gleichung 16 gibt den Zusammenhang der Diffusionskonstanten k_d von der Glasübergangstemperatur bei konstanter Temperatur an. Für die Modellierung der Reaktionskinetik ist eine temperaturabhängige Beschreibung notwendig.

Wird die Diffusionskonstante k_d für diskrete Temperaturen nach Gleichung 16 über der Differenz aus Glasübergangstemperatur und Werkstofftemperatur aufgetragen, zeigt sich, dass die Kurvenverläufe durch Exponentialfunktionen der Form

$$k_d(T, T_g) = f_1 \cdot e^{f_2 \cdot (T_g - T)} \quad \text{Gleichung 18}$$

angenähert werden können. In Abbildung 13 sind die Graphen nach Gleichung 16 mit den angenäherten Funktionen dargestellt. Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung sind die Graphen nach Gleichung 16 nicht von den Näherungsfunktionen zu unterscheiden. Es ist ersichtlich, dass k_d nicht ausschließlich von $T_g - T$ abhängt, sondern eine Funktion von $T_g - T$ und T ist. Die Abhängigkeit von T führt dazu, dass die Faktoren f_1 und f_2 Funktionen von T sind.

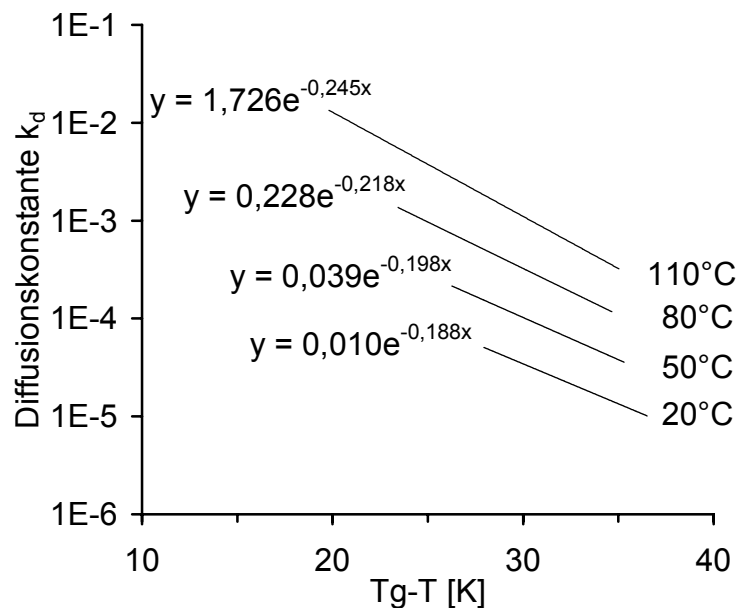


Abbildung 13: Verlauf der Diffusionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen

Durch Auftragen der Faktoren $f_1(T)$ und $f_2(T)$ der Näherungsfunktionen aus Abbildung 13 über der Temperatur, kann ein funktioneller Zusammenhang gewonnen werden (Abbildung 14).

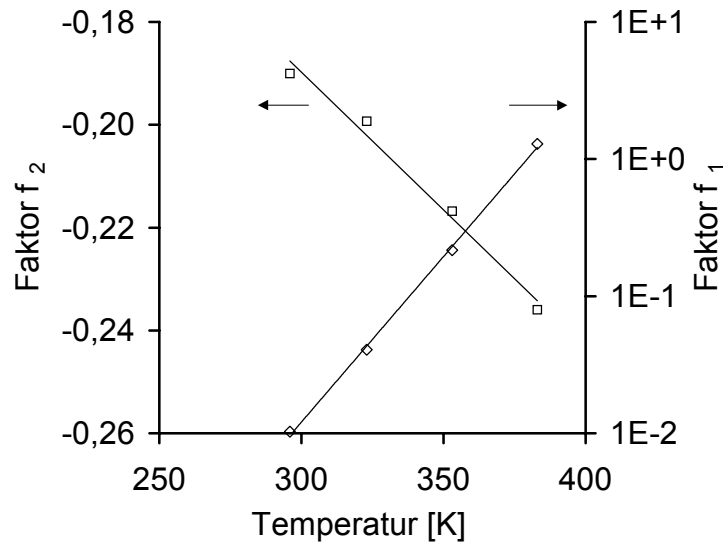


Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten f₁ und f₂

mit

$$f_1 = c_1 \cdot e^{c_2 \cdot T}$$

Gleichung 19

und

$$f_2 = d_1 \cdot T + d_2$$

Gleichung 20

ergibt sich:

$$k_d = c_1 \cdot e^{(c_2 \cdot T + (d_1 \cdot T + d_2) \cdot \Delta T)}$$

Gleichung 21

mit

$$\Delta T = T_g - T$$

Gleichung 21 stellt die Geschwindigkeitskonstante k_d im diffusionsbestimmten Bereich als Funktion von Temperatur und Glasübergangstemperatur dar. Durch den funktionalen Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Reaktionsumsatz (Gleichung 3), kann die Diffusionskonstante bei gegebener Temperatur und gegebenem Reaktionsumsatz im diffusionsbestimmten Bereich ermittelt werden.

3.2.6 Mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik über den gesamten Reaktionsumsatz

In den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.5 erfolgte die mathematische Beschreibung der Reaktion im kinetisch bestimmten und im diffusionsbestimmten Bereich. Eine einfache Handhabung der Modellierung erfordert eine Beschreibung des gesamten Reaktionsumsatzes

Nach Rabinowitch [12, 11] gilt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k:

$$k = \frac{k_T \cdot k_d}{k_T + k_d} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante setzt sich aus der Arrheniuskonstanten k_T nach Gleichung 11 und der Geschwindigkeitskonstanten k_d nach Gleichung 21 zusammen. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die jeweils kleinere Geschwindigkeitskonstante dominiert.

Mit den Beschreibungen der Geschwindigkeitskonstanten k_d (Gleichung 21) und der Arrheniuskonstanten k_T (Gleichung 11) kann nach Gleichung 22 eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k angegeben werden, die über den gesamten Reaktionsablauf gültig ist. Diese Geschwindigkeitskonstante k ist eine Funktion von Temperatur und Glasübergangstemperatur [$k=k(T, T_g)$], bzw. von Temperatur und Reaktionsumsatz [$k=k(T, x)$]. Damit ist zum Erreichen eines Zusammenhanges zwischen Zeit und Reaktionsumsatz bei konstanter Temperatur, die Integration von Gleichung 5 nach 3.2.1 nicht zulässig. Gleichung 5 nimmt folgende Form an:

$$\frac{dx}{dt} = k(T, x) \cdot (1-x)^2 \cdot (x+B) \quad \text{Gleichung 23}$$

mit

$$k(T, x) = \frac{k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT_{fikt}}\right)} \cdot c_1 \cdot e^{\left[c_2 \cdot T + (d_1 \cdot T + d_2) \cdot \left(\frac{\lambda \cdot x}{1 - (1-\lambda) \cdot x} \cdot \Delta T_g + T_{g0} - T \right) \right]}}{k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT_{fikt}}\right)} + c_1 \cdot e^{\left[c_2 \cdot T + (d_1 \cdot T + d_2) \cdot \left(\frac{\lambda \cdot x}{1 - (1-\lambda) \cdot x} \cdot \Delta T_g + T_{g0} - T \right) \right]}}$$

Gleichung 23 kann numerisch integriert werden und liefert damit den gesuchten Zusammenhang zwischen Reaktionsumsatz und Reaktionsdauer bei konstanten Temperaturen. Abbildung 15 zeigt den Vergleich der gemessenen und der berechneten Werte.

Die Daten für die durchgezogenen Linien stammen von isothermen DDK Messungen (3.2.1), welche mit der DiBenedetto Gleichung in Glasübergangstemperaturen umgerechnet werden. Die Kreuze bezeichnen Messpunkte von direkt gemessenen Glasübergangstemperaturen

(3.2.4). Die gestrichelten Kurven sind durch numerische Integration von Gleichung 23 ermittelt.

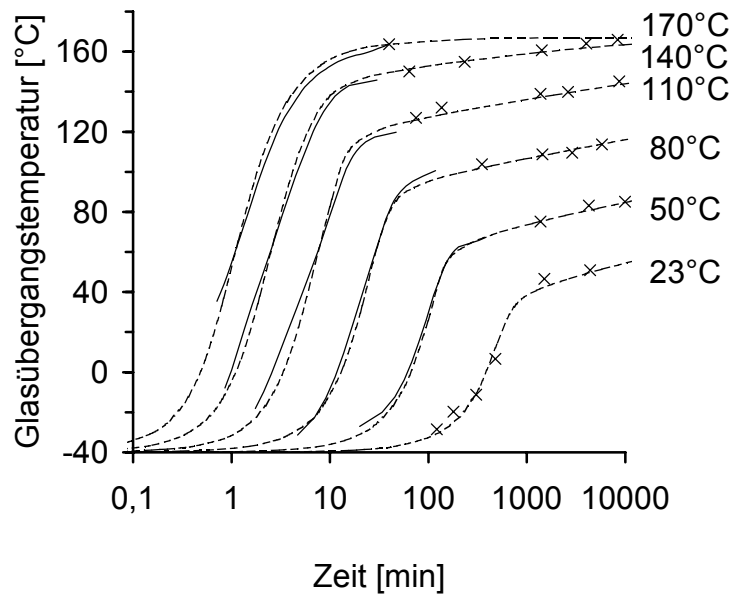


Abbildung 15: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten.

4 Messung der mechanischen Kennwerte

Während der Aushärtung des Reaktionsharzes zum Formstoff durchläuft der Werkstoff ein weites Spektrum an mechanischen Eigenschaften. Bei unvernetzten Reaktionsharzen dominieren die viskosen Eigenschaften mit einer Viskosität um 1000 mPa·s. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nehmen die elastischen Anteile zu und es entsteht ein Formstoff mit einem E-Modul von einigen 1000 MPa. Für eine genauere Betrachtung des Materialverhaltens muss über den gesamten Härtungsprozess von viskoelastischem Materialverhalten ausgegangen werden. Neben der Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz, liegt eine starke Temperaturabhängigkeit vor.

Die rheologische Beschreibung von Epoxidharzen während der Aushärtung erfordert ein Materialmodell, das den Reaktionsfortschritt, die Temperatur und die Belastungsgeschwindigkeit berücksichtigt. Dazu ist ein Materialmodell zu entwickeln, das auf die zu ermittelnden Kennwerte abgestimmt ist. Die Parameter müssen ebenfalls als Funktion von Reaktionsumsatz, aktueller Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit vorliegen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten der Ermittlung von mechanischen Kennwerten während des Aushärteprozesses.

1. Die Chemie des Werkstoffes wird dahingehend verändert, dass die Reaktion lediglich bis zu einem gewissen Reaktionsumsatz abläuft [15]. Dies kann z.B. durch einen Anteil von monofunktionalem Epoxid anstelle von reinem bifunktionalem Epoxid erfolgen. Mit diesen Werkstoffproben kann nach erfolgter Temperung von einem konstanten Reaktionsumsatz ausgegangen werden. Nachteilig ist, dass die Veränderung der Harzkomponenten das System beeinflusst und die Übertragbarkeit einschränkt.
2. Die Messungen finden innerhalb kurzer Zeit statt, so dass ein konstanter Reaktionsumsatz angenommen werden kann. Anhand der bekannten Reaktionskinetik (Kapitel 2) kann der Reaktionsumsatz zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist es nicht möglich, Materialproben mit geringem Reaktionsumsatz bei hohen Temperaturen zu untersuchen.

4.1 Messung der Kennwerte der Scherbelastung

Mit dem Schwingungsrheometer lassen sich innerhalb kurzer Zeit Messwerte ermitteln. Je nach gewählter Prüffrequenz, liegen diese Zeiten im Bereich von einigen Sekunden bis zu einigen Minuten je Messung. Je nach Polymerisationsgrad und Temperatur, liegt der gemessene Betrag des komplexen Schubmoduls G^* zwischen ca. 1 Pa und 10^9 Pa. Aufgrund des begrenzten Messbereiches des verwendeten Schwingungsrheometers werden verschiedene Probengeometrien eingesetzt.

Wird die Rheometermessung mit einer Platte-Kegel Anordnung durchgeführt, erfährt das untersuchte Probenmaterial eine konstante Scherung. Durch diese Konstanz, ist es möglich Materialien mit scherungsabhängigen Materialeigenschaften zu untersuchen. Durch den kleinen Öffnungswinkel des Kegels sind hierbei keine stabförmigen Proben möglich. Wird eine Platte-Platte Anordnung, oder werden stabförmige Proben untersucht, muss ein lineares Materialverhalten gewährleistet sein. Durch einen sog. Amplitudensweep, bei maximaler und bei minimaler Messfrequenz, kann der linear-viskoelastische Bereich des Materialverhaltens bestimmt werden. Innerhalb diesem Bereich, ist es möglich mit zylindrischen bzw. stabförmigen Proben zu arbeiten.

Mit

$$\varphi(t) = \hat{\varphi} \cdot \sin(\omega \cdot t) \Big|_{\omega = \text{konst.}} \quad \text{Gleichung 24}$$

beträgt der komplexe Modul:

$$G^* = \frac{M_t(t) \cdot l}{\varphi(t) \cdot I_t} \quad \text{Gleichung 25}$$

mit:

$M_t(t)$: Drehmoment

l : Probenlänge

$\varphi(t)$: Verdrehwinkel

I_t : Torsionsflächenträgheitsmoment

Damit muss bei konstanter Probengeometrie und konstantem Verdrehwinkel, das Drehmoment über 9 Dekaden variiert werden. Da dieser Bereich messtechnisch nicht erfasst werden kann, wird das Torsionsflächenträgheitsmoment und die Probenlänge angepasst.

Für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur und Reaktionsumsätze unterhalb des Gelpunktes, kann der Werkstoff mit einer Platte-Platte Anordnung untersucht werden. Bei der gewählten Geometrie mit einem Durchmesser von \varnothing 25 mm und einer Spaltbreite von 1 mm ergibt sich für G^* :

$$G^* = 26076 m^{-3} \cdot \frac{M_t(t)}{\varphi(t)} \quad \text{Gleichung 26}$$

Im Bereich oberhalb des Gelpunktes bis zu maximalem Reaktionsumsatz, werden zylindrische Stäbchen mit einem Durchmesser von \varnothing 6 mm und einer Länge von 10 mm verwendet. Für diese Geometrie ergibt sich für G^* :

$$G^* = 7,8595 \cdot 10^7 m^{-3} \cdot \frac{M_t(t)}{\varphi(t)} \quad \text{Gleichung 27}$$

Damit liegen die Torsionsflächenträgheitsmomente um einen Faktor von ca. 3000 auseinander.

Die stabförmigen Proben sind formstabil, wenn entweder der Reaktionsumsatz bereits hinreichend hoch ist und das räumliche Netzwerk die Probe in Form hält, oder die Glasübergangstemperatur der Probe oberhalb der Umgebungstemperatur liegt. Liegt die Glasübergangstemperatur der Probe nur gering über der Raumtemperatur, ist der untersuchte Werkstoff extrem spröde, was es nahezu unmöglich macht, die Proben in die Probenhalterung einzuspannen. In Abbildung 16 ist die Einspannung der Proben verdeutlicht. Die Proben werden mit einem Metallring an einem Ende gegossen. Dieser Ring kann problemlos in die Halterung eingespannt werden, ohne dass hierbei Spannungen im Probekörper entstehen. Die Gegenseite besteht ebenfalls aus einem eingespannten harzgefüllten Metallring. Diese beiden Teile des Probestäbchens werden im Rheometer coaxial und spannungsfrei verklebt. Auf diese Weise ist es möglich, extrem spröde Proben zu untersuchen.

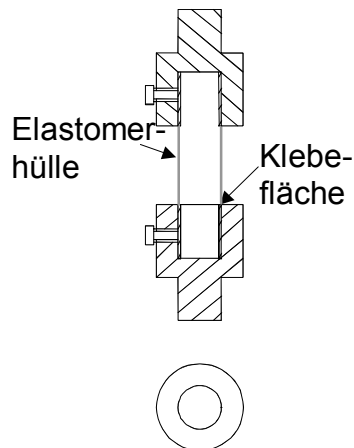


Abbildung 16: Darstellung der zylindrischen Proben und der Probenaufnahme

Durch Temperaturerhöhungen während der Messung steigt bei verschiedenen Messverfahren die Umgebungstemperatur schneller, als die Glasübergangstemperatur des Werkstoffes, was ein Erweichen der Probe zur Folge hat. Um die Formstabilität zu gewährleisten wird die Probe mit einer dünnen (0,2 mm) Elastomerhülle versehen. Der Einfluss auf die Messung kann vernachlässigt werden [50].

Bei Umsätzen von über 80 % werden z.T. die Standardproben (40x10x4 mm³) verwendet. Bei nicht-runden Proben können Verwölbungen an den Flächen auftreten. Bei der Berechnung des Torsionsflächenträgheitsmomentes geht man davon aus, dass diese Verwölbungen ungehindert sind und die Theorie von Saint –Venant [56] angewendet werden kann.

Für die verwendete Probengeometrie von 4 mm x 10 mm mit einer Einspannlänge von 40 mm ergibt sich:

$$G^* = 2,4747 \cdot 10^8 \text{ m}^{-3} \cdot \frac{M_t(t)}{\varphi(t)} \quad \text{Gleichung 28}$$

Zur Ermittlung des komplexen Schubmoduls werden Messungen bei verschiedenen Reaktionsumsätzen und Temperaturen durchgeführt. Jeder Kombination aus Reaktionsumsatz und Temperatur, ist eine eindeutige Reaktionsgeschwindigkeit zuzuordnen. Abbildung 17 zeigt die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz für vier isotherme Aushärtetemperaturen nach Gleichung 23.

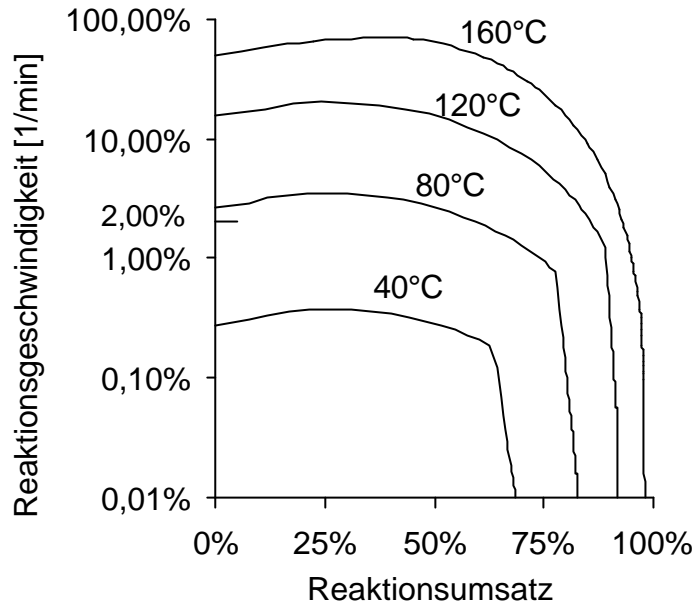


Abbildung 17: Berechnete Reaktionsgeschwindigkeiten für isotherme Härtung über dem Reaktionsumsatz

Zu Beginn der Reaktion nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Reaktionsumsatz aufgrund der autokatalytischen Reaktion zu. Ist die Glasübergangstemperatur des Systems auf die Umgebungstemperatur angestiegen, fällt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab.

Für die Messungen mit dem Schwingungsrheometer bedeutet die Reaktionsgeschwindigkeit: wird eine maximale Änderung des Reaktionsumsatzes während einer Messung definiert, ist die Messzeit begrenzt. Hier ist die Grenze auf eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit von 2 %/min festgelegt. Damit müsste die Messfrequenz, je nach Reaktionsgeschwindigkeit, höher gewählt werden, als die Messgrenzen des Rheometers liegen. Die Forderung nach gleichmäßiger Durchwärmung der Probe reduziert das Messfenster weiter.

Für die Untersuchungen werden drei verschiedene Temperaturführungen eingesetzt. Diese sind notwendig, da die Reaktionsgeschwindigkeit je nach momentaner Kombination von Temperatur und Reaktionsumsatz variiert und sich damit 4 Reaktionsbereiche ergeben. Diese Bereiche sind in Abbildung 18 dargestellt.

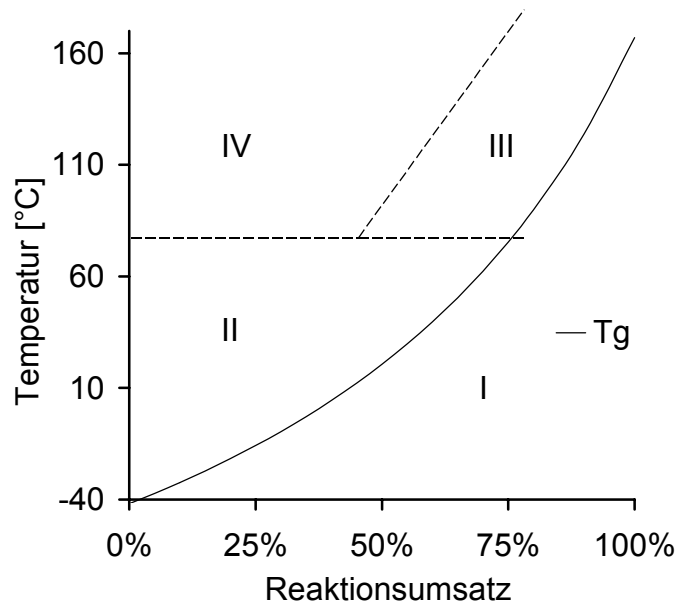


Abbildung 18: Darstellung der vier Messbereiche in Abhängigkeit von Reaktionsumsatz und Temperatur

- I: Bereich mit Werkstofftemperaturen unterhalb T_g . Sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit
- II: Bereich der durch isotherme Messungen zugänglich ist.
- III: Bereich hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Zugänglich durch schnelles Heizen von Proben mit 50 % Reaktionsumsatz und anschließender isothermer Phase
- IV: Bereich extrem hoher Reaktionsgeschwindigkeit, der messtechnisch praktisch nicht zu erfassen ist.

Der Reaktionsbereich I ist dadurch charakterisiert, dass die Werkstofftemperatur unterhalb der Glasumwandlungstemperatur liegt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich sehr klein. Abbildung 19 stellt die Beziehung zwischen Reaktionsumsatz und Temperatur bei einer konstanten Heizrate von 5 K/min dar. Abbildung 20 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Heizrate für Proben mit verschiedenen Startumsätzen. Es ist ersichtlich, dass erst bei Erreichen der Glasübergangstemperatur die Reaktion fortschreitet.

Für diese Messungen ist der zylindrische Stab als Probengeometrie am geeignetsten, da die spröden Materialien sonst nicht einzuspannen sind. Für eine Platte-Platte Anordnung ist der Schubmodul in diesem Bereich zu hoch.

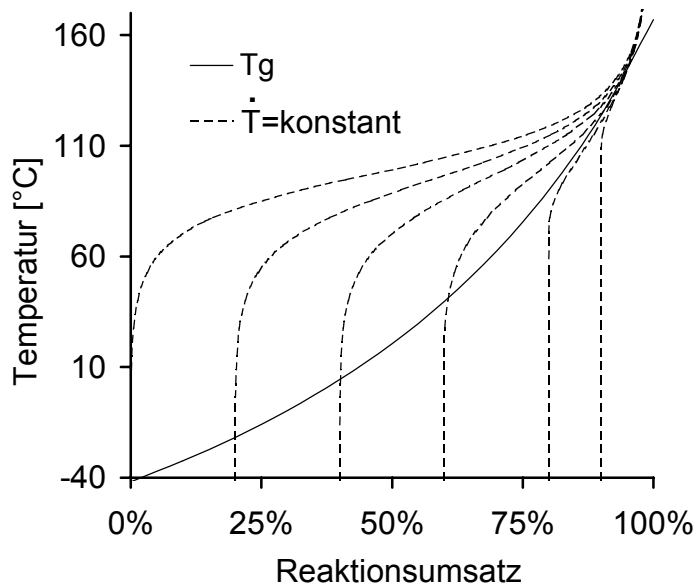


Abbildung 19: Zusammenhang von Reaktionsumsatz und Temperatur bei konstanter Heizrate (Bereich I)

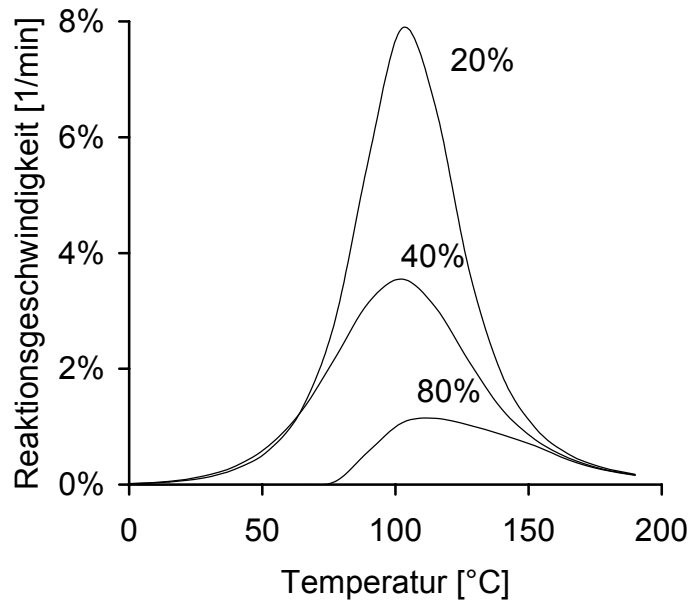


Abbildung 20: Reaktionsgeschwindigkeit bei konstanter Heizrate von 5 K/min bei verschiedenen Startumsätzen

Im Reaktionsbereich II liegt die Werkstofftemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur. Damit findet eine zu berücksichtigende Weitervernetzung des Werkstoffes statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit über der Messdauer ist in Abbildung 22 dargestellt. Als Obergrenze für die Messung wird die Änderung des Reaktionsumsatzes auf 2 %/min festgelegt (Abbildung 17). Damit ergibt sich eine maximale Temperatur von ca. 70 °C. In Abbildung 21 sind diese isothermen Messungen dargestellt. Als Versuchsanordnung wird ein Platte-Platte Aufbau

verwendet, der den geringen Schubmoduln für Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur bei Vernetzungsgraden unterhalb des Gelpunktes gerecht wird.

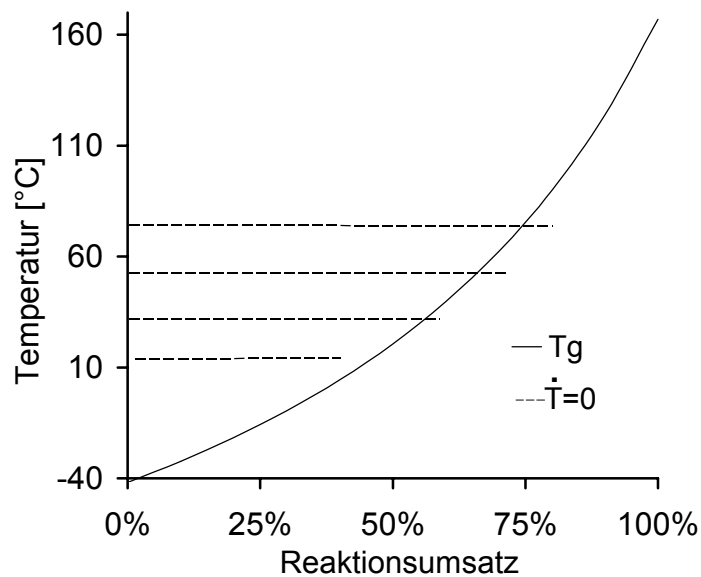


Abbildung 21: Darstellung von Bereich II

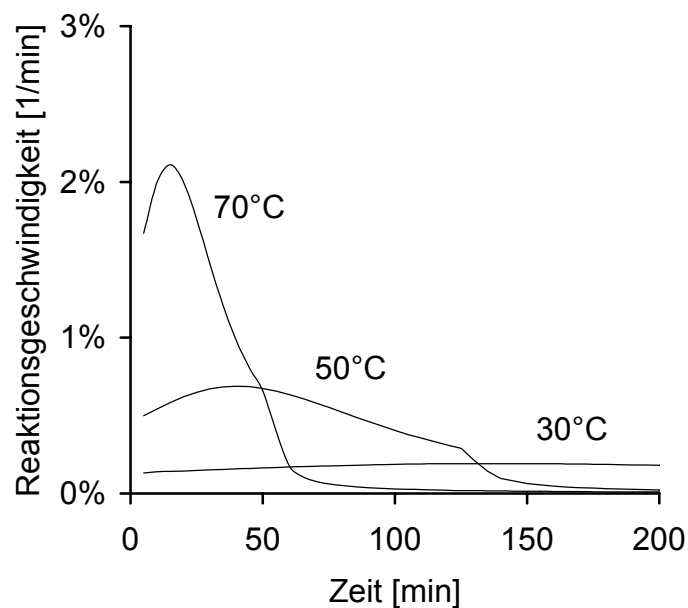


Abbildung 22: Reaktionsgeschwindigkeit bei isothermer Aushärtung ausgehend vom unvernetzten Werkstoff

Der Reaktionsbereich III ist messtechnisch am schwersten zu erfassen. Der Grund ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Umsätzen und bei Temperaturen über 70 °C. Die Messungen im Bereich III erfolgen durch schnelles Aufheizen auf die Messtemperatur innerhalb von 5 Min. mit einer anschließenden isothermen Phase. Abbildung 24 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit während der Heizphase und der anschließenden isothermen Phase bei

verschiedenen Temperaturen. Diese Messungen sind in Abbildung 23 dargestellt. Die gewählte Probengeometrie ist die zylindrische, stabförmige Probe, die durch die Elastomerhülle oberhalb der Glasübergangstemperatur formstabil ist.

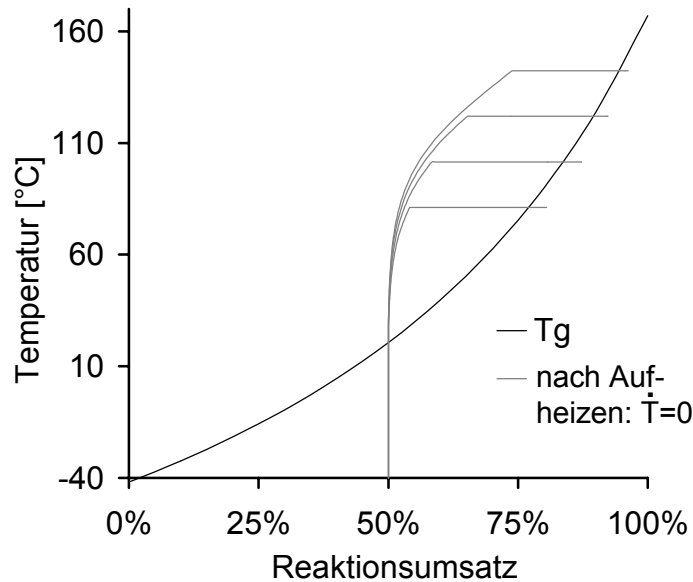


Abbildung 23: Darstellung von Bereich III

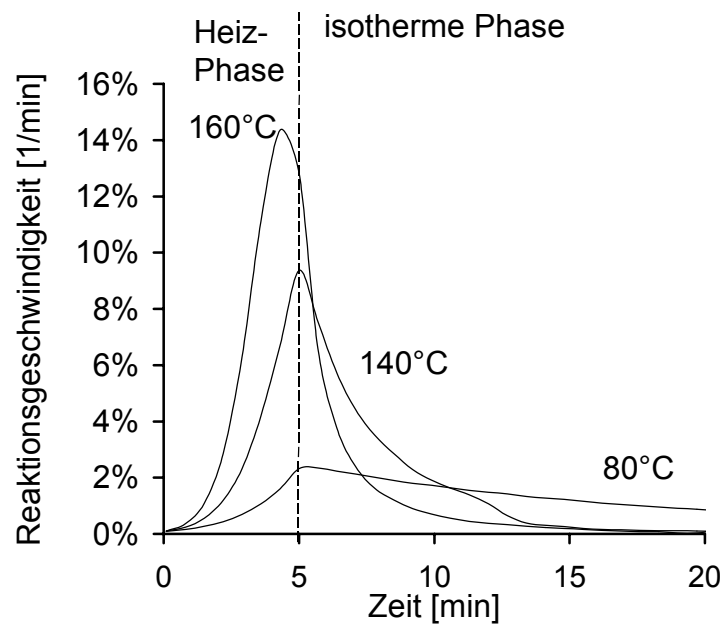


Abbildung 24: Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend von 50 % vernetzten Proben

Der Reaktionsbereich IV ist messtechnisch mit den verwendeten Mitteln nicht zu erfassen. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit kann über den Probenquerschnitt kein homogener Zustand für Temperatur und Reaktionsumsatz erzielt werden. Durch den schnellen Reaktionsfortschritt kann zudem innerhalb einer Messung nicht von konstantem Reaktionsumsatz ausgegangen werden.

4.2 Messung der Kennwerte der Kompression

Der Kompressionsmodul wird, wie die Kennwerte für die Scherbelastung in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsumsatz, ermittelt. Im Gegensatz zu den Kennwerten der Scherbelastung, wird das Materialverhalten unter hydrostatischem Druck als elastisch angenommen [54, 40]. Die Messung erfolgt unter Zuhilfenahme eines Druckzylinders:

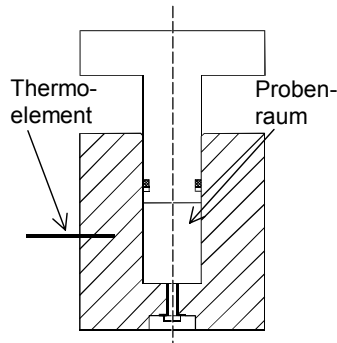


Abbildung 25: Der für die Kompressionsmessungen verwendete Druckzylinder

Der Probenraum wird bei festen Proben mit einer mechanisch auf Maß gefertigten Probe bestückt und anschließend im Vakuum der verbleibende Freiraum mit Silikonöl aufgefüllt. Das Abdichten des Zylinders erfolgt über eine Schraube mit Dichtung im Boden. Durch diese Vorgehensweise ist sichergestellt, dass keine Lufteinschlüsse im Probenraum sind, welche das Messergebnis wesentlich beeinflussen. Die Kompressibilität des Silikonöls liegt in der selben Größenordnung, wie das zu untersuchende Polymer, der Volumenanteil liegt jedoch $\ll 1\%$. Damit kann nach Berücksichtigung der Verformung der Versuchsanordnung, direkt die Kompressibilität der Probe bestimmt werden.

Bei flüssigen Proben erfolgt die Beschickung des Probenraums durch die Verschlusschraube im Boden des Zylinders. Durch das Befüllen im Vakuum wird die Probe entgast und sichergestellt, dass keine Lufteinschlüsse das Messergebnis beeinflussen.

Die gemessenen Kompressionsmoduln sind in Abbildung 26 dargestellt. Die mit ‚100 %‘ gekennzeichnete Kurve stellt ein vollständig vernetztes Harz dar. Der stufenartige Abfall ist im Überschreiten der Glasübergangstemperatur bei ca. 440 K begründet.

Die mit ‚0 %‘ gekennzeichnete Kurve besteht aus Messpunkten die an reinem Harz ohne Härter bestimmt wurden. Aufgrund der massiven Bauweise des Druckzylinders ist es nicht möglich, innerhalb kurzer Zeit Temperaturen anzufahren, was Messungen an einem reaktionsfähigen Gemisch bei erhöhter Temperatur ausschließt. Der Einfluss des fehlenden Härters ist, wie Messungen bei Raumtemperatur ergeben haben, gering.

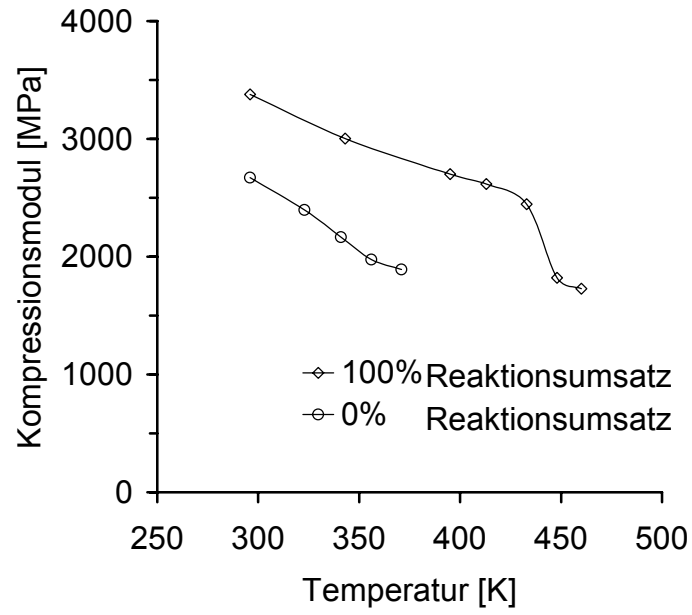


Abbildung 26: Kompansionsmodul in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenem Reaktionsumsatz

5 Das verwendete Werkstoffmodell

Das verwendete Werkstoffmodell nimmt geringe Deformationen und linear viskoelastisches Verhalten des Epoxidharzes an. Untersuchungen mit Schwingungsrheometern ergeben eine Unabhängigkeit der gemessenen Moduln von der Amplitude, was das linear viskoelastische Verhalten im betrachteten Bereich bestätigt.

Linear viskoelastisches Materialverhalten kann über Feder und Dämpferelemente modelliert werden. Für das verwendete Werkstoffmodell sind sämtliche Moduln R und Viskositäten η Funktionen von Reaktionsumsatz und Temperatur bzw. von Zeit und Temperatur. Es gilt damit:

$$R=R(t,T)$$

und

$$\eta=\eta(t,T).$$

Zur Vereinfachung der Schreibweise wird im Folgenden jedoch nur R und η geschrieben. Die Feder symbolisiert ein idealelastisches Deformationsverhalten, d.h. die aufgebrachte Energie wird in der Feder gespeichert. Eine Phasenverschiebung zwischen Belastung und Deformation tritt nicht auf. Der Zusammenhang von Dehnung und Spannung ist für die Feder:

$$\sigma(t) = R \cdot \varepsilon_e(t) \qquad \text{Gleichung 29}$$

Für den Dämpfer besteht ein linearer Zusammenhang von Dehnungsgeschwindigkeit und Spannung. Die aufgebrachte Energie wird vollständig in Wärme umgesetzt. Es entsteht eine Phasenverschiebung zwischen Belastung und Deformation von $\pi/2$. Der Zusammenhang von Dehnungsgeschwindigkeit und Spannung ist für den Dämpfer:

$$\sigma(t) = \eta \cdot \dot{\varepsilon}_e(t) \qquad \text{Gleichung 30}$$

Durch Verschaltung der beiden Grundelemente können komplexere Werkstoffmodelle aufgebaut werden. Für die Reihenschaltung eines Elementes 1 mit einem Element 2 gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \qquad \text{Gleichung 31}$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \qquad \text{Gleichung 32}$$

Für die Parallelschaltung gilt:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \qquad \text{Gleichung 33}$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Gleichung 34

Das einfache Maxwellmodell ist die Reihenschaltung aus Feder und Dämpfer. Durch Ableitung von Gleichung 29 und Gleichung 31 ergibt sich zusammen mit Gleichung 30 und Gleichung 32:

$$R \cdot \dot{\varepsilon}(t) = \left(-\frac{\dot{R}}{R} + \frac{R}{\eta} \right) \cdot \sigma(t) + \dot{\sigma}(t)$$

Gleichung 35

Diese Gleichung ist eine inhomogene lineare Differentialgleichung ersten Grades. Diese kann nach [50] mit der Methode der Variation der Konstanten explizit nach σ gelöst werden. Dabei wird σ zu einer Funktion von drei zeitabhängigen Veränderlichen und der Zeit selbst:

$$\sigma = \sigma(R, \eta, \varepsilon(t), t)$$

Gleichung 36

Das verallgemeinerte Maxwellmodell ist eine Parallelschaltung von n Maxwellelementen und enthält damit 2n Parameter. Zur Veranschaulichung von rheologischen Phänomenen wird häufig Burgermodell mit vier Parametern verwendet. Die Verwendung von 4 Parametern ist jedoch nicht hinreichend, wenn das Werkstoffmodell bei verschiedenen Belastungsgeschwindigkeiten gültig sein soll. Für eine quantitative Beschreibung des Werkstoffverhaltens muss die Anzahl der Parameter erhöht werden. Andererseits wird die Anzahl der Parameter durch die für die Finite Elemente (FE) - Simulation benötigte Rechenleistung und die zur Verfügung stehenden Messwerte begrenzt.

Die Erstellung von Werkstoffmodellen erfolgt zunächst im eindimensionalen Fall. Neben der Anschauung, wird bei der Messung der Kennwerte ebenfalls häufig auf den eindimensionalen Fall zurückgegriffen. Abbildung 27 zeigt ein n-parametrisches, eindimensionales Maxwellmodell.

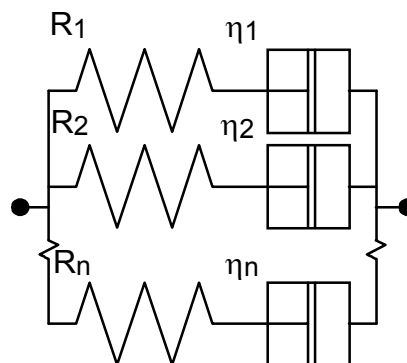


Abbildung 27: n-parametrisches Maxwellmodell

Nach Gleichung 34 werden die Spannungen der einzelnen Maxwellelemente zu einer Gesamtspannung addiert. Aus Gleichung 36 ergibt sich damit:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i(R_i, \eta_i, \varepsilon(t), t) \quad \text{Gleichung 37}$$

Im räumlichen Fall, sind Spannung und Dehnung Tensoren, welche über den Steifigkeits- bzw. Nachgiebigkeitstensor verknüpft sind.

Der Spannungstensor kann in zwei Anteile aufgeteilt werden:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_0 & 0 & 0 \\ 0 & s_0 & 0 \\ 0 & 0 & s_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} s_{xx} & s_{xy} & s_{xz} \\ s_{yx} & s_{yy} & s_{yz} \\ s_{zx} & s_{zy} & s_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Gleichung 38}$$

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \cdot s_0 + s_{ij}$$

mit

$$s_0 = \frac{1}{3} \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$$

δ_{ij} : Kronecker Symbol

Hierbei stellt s_0 die mittlere Normalspannung dar. Der Kugeltensor $\delta_{ij} \cdot s_0$ beschreibt den negativen hydrostatischen Druck. Die Spur des Tensors s_{ij} ist damit gleich null, womit s_{ij} ein Deviator ist. Diese Aufteilung von σ_{ij} hat eine anschauliche Bedeutung: Die aus dem Kugeltensor folgende Deformation ist eine Volumenänderung, während der Deviator eine isochore Formänderung hervorruft. Dies gilt sowohl für elastische wie auch für unelastische Deformation.

Der Deformationstensor gibt die relativen Veränderungen der Längen und Winkel an. Die Ableitung dieses Tensors nach der Zeit ergibt die Verformungsgeschwindigkeit.

In Analogie zur Spannung wird der Deformationstensor ebenfalls zerlegt:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_0 & 0 & 0 \\ 0 & e_0 & 0 \\ 0 & 0 & e_0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Gleichung 39}$$

$$e_{ij} = \delta_{ij} \cdot e_0 + e_{ij}$$

mit

$$e_0 = \frac{1}{3} \cdot (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

e_0 stellt die hydrostatische Dehnung und e_{ij} einen Deformationsdeviator dar.

Der Deformationstensor ist über den Nachgiebigkeitstensor S_{ijkl} mit dem Spannungstensor verknüpft. Für linear viskoelastische Werkstoffe gilt [21]:

$$\varepsilon_{ij}(t) = \int_0^t S_{ijkl}(t-\zeta) \cdot \frac{\partial s_{ij}(\zeta)}{\partial \zeta} d\zeta \quad \text{Gleichung 40}$$

S_{ijkl} ist ein Tensor 4. Stufe, womit jede Spannungskomponente Einfluss auf jede Dehnungskomponente haben kann. Da ein solcher Tensor in der bisherigen Schreibweise schwierig darstellbar ist, werden die Matrizen in Vektoren und S_{ijkl} in eine Matrix transformiert [50]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix}$$

$$S_{ijkl} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix}$$

Nach [55] sind s_0 und e_0 sowie s_{ij} und e_{ij} durch Faktoren verbunden. Im elastischen Fall gelten folgende Zusammenhänge:

$$s_0(t) = 3 \cdot K \cdot e_0(t) \quad \text{Gleichung 41}$$

$$s_{ij}(t) = 2 \cdot G \cdot e_{ij}(t) \quad \text{Gleichung 42}$$

mit

K: Kompressionsmodul

G: Schubmodul

Wird Gleichung 41 und Gleichung 42 in Gleichung 38 und Gleichung 39 eingesetzt folgt:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} = \frac{1}{3 \cdot K} \cdot \begin{bmatrix} s_0 & 0 & 0 \\ 0 & s_0 & 0 \\ 0 & 0 & s_0 \end{bmatrix} + \frac{1}{2 \cdot G} \cdot \begin{bmatrix} s_{xx} & s_{xy} & s_{xz} \\ s_{yx} & s_{yy} & s_{yz} \\ s_{zx} & s_{zy} & s_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Gleichung 43}$$

$$\begin{bmatrix} s_{xx} & s_{xy} & s_{xz} \\ s_{yx} & s_{yy} & s_{yz} \\ s_{zx} & s_{zy} & s_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} \cdot \sigma_{xx} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{yy} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{zz} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \frac{2}{3} \cdot \sigma_{yy} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{xx} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{zz} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \frac{2}{3} \cdot \sigma_{zz} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{yy} - \frac{1}{3} \cdot \sigma_{xx} \end{bmatrix}$$

Gleichung 44

$$\begin{bmatrix} s_0 & 0 & 0 \\ 0 & s_0 & 0 \\ 0 & 0 & s_0 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Gleichung 45

Durch Umformung und Vergleich mit Gleichung 40, erhält man den S_{ijkl} – Tensor:

$$S_{ijkl} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & \frac{1}{3 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & -\frac{1}{6 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & \frac{1}{3 \cdot G} + \frac{1}{9 \cdot K} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2 \cdot G} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2 \cdot G} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2 \cdot G} \end{bmatrix}$$

Gleichung 46

Im linear viskoelastischen Bereich können G und K zu Funktionen der Zeit werden:

$$G = G(t)$$

$$K = K(t)$$

Womit S_{ijkl} ebenfalls eine Funktion der Zeit wird.

Hier wird das Verhalten von G(t) durch das 2n-parametrische Maxwellmodell beschrieben.

K(t) kann nach [54, 40] als elastisch betrachtet werden und ist wie die Parameter des Schubmoduls eine Funktion von Reaktionsumsatz und Temperatur und damit eine Funktion der Zeit.

Die Umsetzung von Gleichung 40 mit dem Nachgiebigkeitstensor nach Gleichung 46 in der FEM ist bei Verwendung der hier eingesetzten Software nicht möglich. Die Realisierung integraler Werkstoffmodelle ist grundsätzlich aufwendiger als die Verwendung von Werkstoffmodellen die auf Differentialoperatoren beruhen. Durch die Zeitabhängigkeit des Nachgiebigkeitstensors erscheint hier die integrale Formulierung als zu aufwendig, daher erfolgt die Umsetzung anhand eines differentiellen Werkstoffgesetzes wie in Kapitel 7 dargestellt wird.

5.1 Mathematische Beschreibung der Kennwerte der Scherbelastung

Für das verwendete verallgemeinerte Maxwellmodell müssen 2n Parameter ermittelt werden. Aufgrund der fortschreitenden Reaktion sind Untersuchungsmethoden einzusetzen, die in kurzen Zeitintervallen Messwerte ermitteln, innerhalb derer von keinem nennenswerten Reaktionsfortschritt ausgegangen werden kann. Kriech- oder Relaxationsversuche sind für die benötigten Messwerte ungeeignet.

Bei der Schwingungsrheometrie wird die Materialprobe einer sinusförmigen Scherung unterworfen. Betrachtet man einen Hookeschen Körper, liegt die Scherung γ mit der Schubspannung τ in Phase. Bei einem Newtonschen Fluid eilt die resultierende Schubspannung um 90° der Scherung voraus. Bei beiden Modellen gilt, dass die charakteristische Kenngröße R bzw. η keine Funktion der Belastungsfrequenz ist. Werden Feder und Dämpfer zu komplexeren Modellen verschaltet, erhält man frequenzabhängige Werkstoffmodelle. Für ein Epoxidharz muss das Werkstoffverhalten bei verschiedenen Frequenzen untersucht werden.

Für die einzelnen Messpunkte von G^* wird von einem konstanten Reaktionsumsatz, einer konstanten Temperatur und damit von konstanten Werten für die Steifigkeit und die Viskosität ausgegangen. Für das einfache Maxwellmodell lautet die Differentialgleichung bei sinusförmiger Belastung [39]:

$$\frac{\dot{\tau}}{R} + \frac{\tau}{\eta} = \dot{\gamma} \quad \text{Gleichung 47}$$

mit

$$\gamma = \hat{\gamma} \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad \text{Gleichung 48}$$

$$\tau = \hat{\gamma} \cdot G^* \cdot e^{i \cdot \omega \cdot t} \quad \text{Gleichung 49}$$

$\hat{\gamma}$: Amplitude

γ : Scherung

τ : Schubspannung

Einsetzen von Gleichung 49 und der zeitlichen Ableitung von Gleichung 48 und Gleichung 49 in Gleichung 47 führt auf:

$$\frac{G^*}{\eta} + \frac{i \omega G^*}{R} = i \omega \quad \text{Gleichung 50}$$

Durch Auflösen nach dem komplexen Schubmodul G^* , und Einführen von $\lambda = \eta/R$ ergibt sich:

$$G^* = G' + i \cdot G'' = R \cdot \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2 + i \cdot \omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad \text{Gleichung 51}$$

Durch Trennung von Real und Imaginärteil erhält man:

$$G' = R \frac{\omega^2 \cdot \lambda^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad \text{Gleichung 52}$$

$$G'' = R \frac{\omega \cdot \lambda}{1 + \omega^2 \cdot \lambda^2} \quad \text{Gleichung 53}$$

Gleichung 52 und Gleichung 53 stellen einen Zusammenhang zwischen den frequenzunabhängigen Kennwerten eines einfachen Maxwellmodells und dem frequenzabhängigen Speicher und Verlustmodul dar.

Stellt man diese Abhängigkeit für ein einfaches Maxwellmodell doppellogarithmisch dar, erhält man einen Graphen nach Abbildung 28.

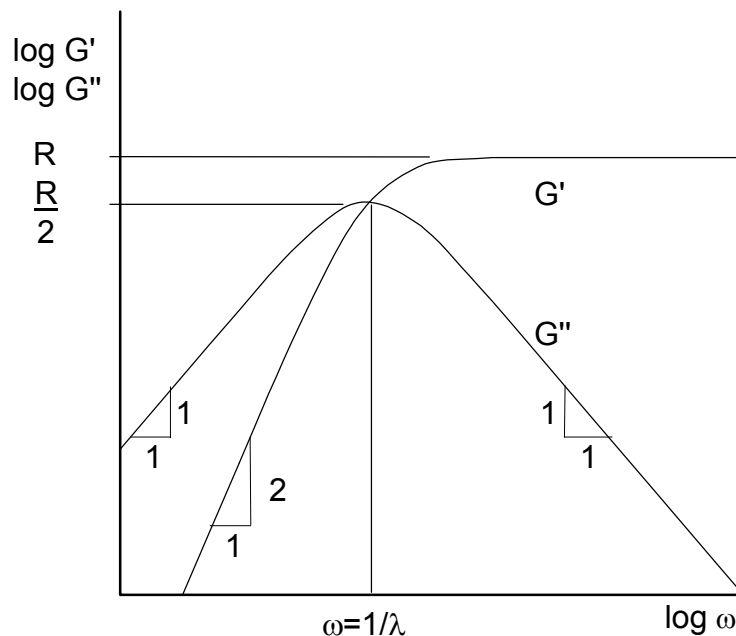


Abbildung 28: Frequenzabhängigkeit der Moduln eines einfachen Maxwellmodells

Im Bereich kleiner Frequenzen steigt der Speichermodul G' bei doppellogarithmischer Darstellung mit der Steigung 2. Für große Frequenzen nähert sich der Wert R . Der Verlustmodul steigt mit der Steigung 1 bis zu einem Maximum von $R/2$ bei einer Frequenz von $1/\lambda$. Bei höheren Frequenzen fällt der Verlustmodul mit der Steigung -1 . Dieser charakteristische Verlauf des einfachen Maxwellelementes zeigt zum einen die starke Frequenzabhängigkeit verschalteter Werkstoffmodelle. Zum anderen wird ersichtlich, dass das einfache Maxwellelement nicht in der Lage ist, das Verhalten eines Feststoffes ausreichend genau zu beschreiben.

Durch die Verwendung des $2n$ -parametrischen Maxwellmodells kann die Abhängigkeit der Moduln von der Frequenz für rheologisch wesentlich komplexere Werkstoffe abgebildet werden.

$$G' = \sum_{i=1}^n R_i \frac{\omega^2 \cdot \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda_i^2} \quad \text{Gleichung 54}$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n R_i \frac{\omega \cdot \lambda_i}{1 + \omega^2 \cdot \lambda_i^2} \quad \text{Gleichung 55}$$

Mit diesen Gleichungen, die eine Parallelschaltung n einfacher Maxwellelemente darstellen, lassen sich Messergebnisse, bei denen die Frequenzen über mehrere Dekaden verlaufen, abbilden [44, 46]. Graphisch ist eine prinzipielle Überlagerung zweier Maxwellelemente in Abbildung 29 dargestellt.

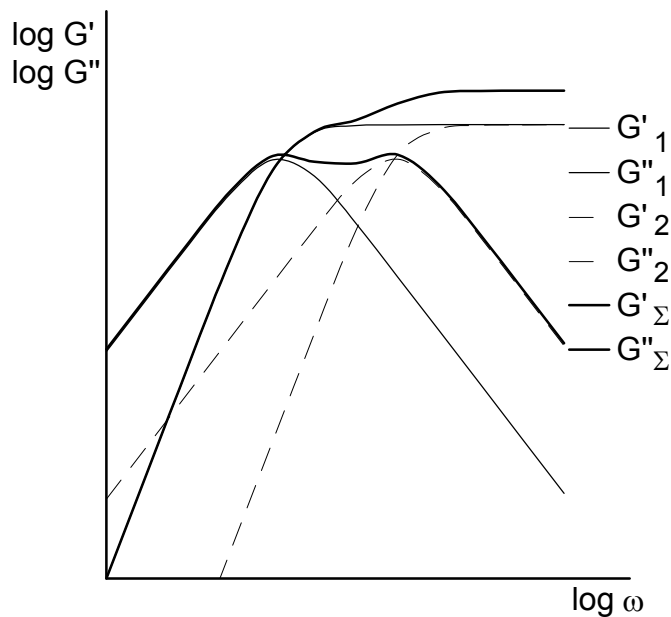


Abbildung 29: Frequenzabhängigkeit der Moduln bei Parallelschaltung zweier Maxwellelemente

Die dünnen Linien stellen die Speicher und Verlustmoduln der einzelnen Maxwellelemente dar. Die Schubmoduln sind bei beiden Modellen gleich. Die Viskositäten sind $\eta_2 = 0,1\eta_1$. Die dicken Linien stellen das durch die Parallelschaltung entstandene 4 parametrische Maxwellmodell dar. Mit Abbildung 29 wird deutlich, dass durch die Verwendung eines allgemeinen Maxwellmodells komplexeres Werkstoffverhalten modelliert werden kann. Zudem ist ersichtlich, dass der Verlustmodul eines verallgemeinerten Maxwellmodells mehrere Maxima aufweist.

Die von 130 °C. Abbildung 30 stellt die gemessenen und die durch ein Maxwellmodell angenäherten Werte für Speicher und Verlustmodul dar. Die Werte für λ_i sind mit dekadischem Abstand gewählt. Damit ergibt sich für ein 2n-parametrisches Maxwellmodell ein Frequenzbereich von n-1 Dekaden.

Die Annäherung an die gemessenen Werte ist mit solch einem Modell über einen weiten Frequenzbereich möglich. Die Modellierung ist lediglich im betrachteten Frequenzfenster gültig. Außerhalb dieses Frequenzbereiches können deutliche Abweichungen zum realen Werkstoffverhalten auftreten.

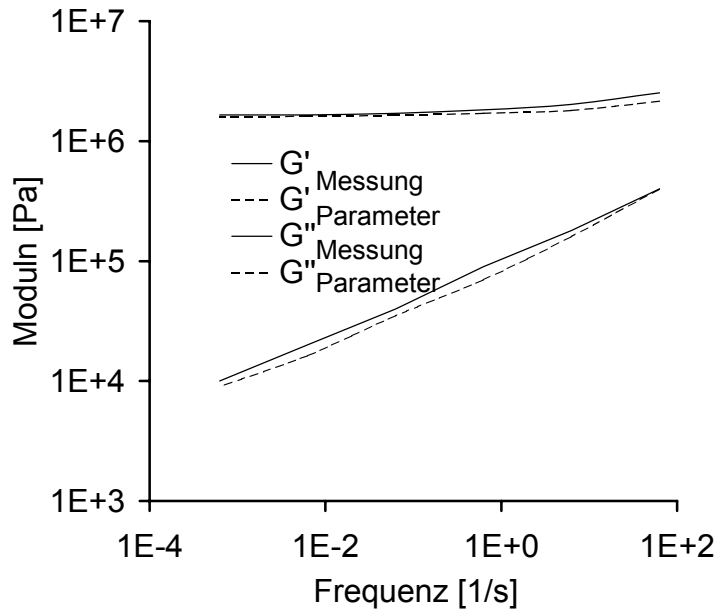


Abbildung 30: Vergleich von gemessenen und mit einem siebenfachen Maxwell modellierten Moduln bei 80 % Reaktionsumsatz und 130 °C.

Abbildung 31 zeigt den Verlauf des Speichermoduls G'_i der einzelnen Maxwellelemente, den Verlauf der daraus resultierenden Summe und die gemessenen Werte für das Speichermodul.

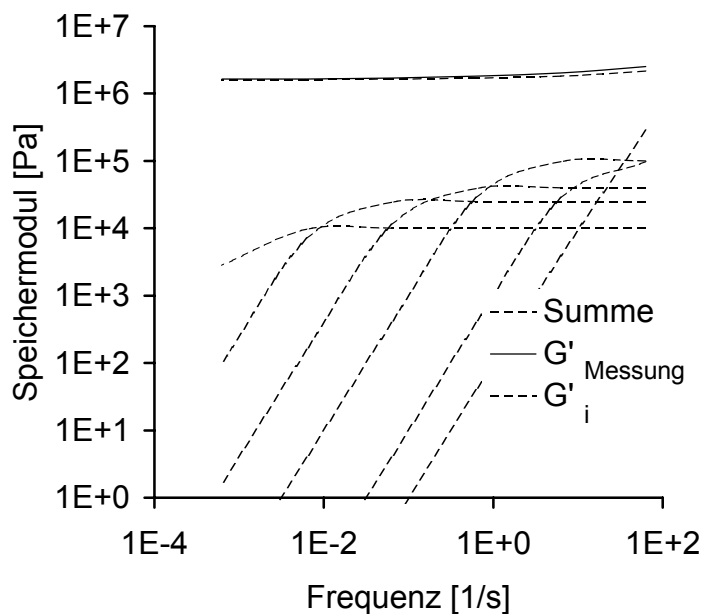


Abbildung 31: Verlauf des gemessenen und des modellierten Speichermoduls G' über der Frequenz

Abbildung 32 zeigt das Entsprechende für den Verlustmodul.

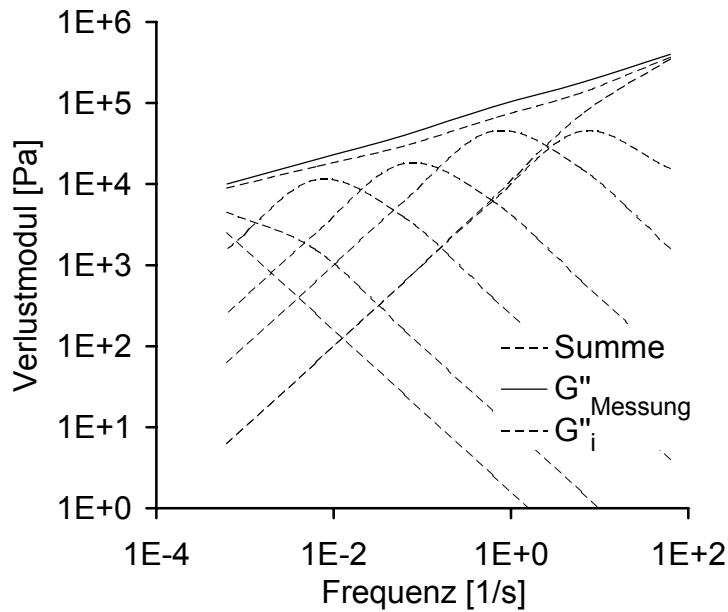


Abbildung 32: Verlauf des gemessenen und des modellierten Verlustmoduls G'' über der Frequenz

5.1.1 Zeit-Temperatur Superposition der Kennwerte der Scherbelastung

Bei den durchgeführten Rheometermessungen wird die Messfrequenz ω nach oben durch die anlagentechnisch bedingte maximale Frequenz begrenzt. Zu kleinen Frequenzen hin begrenzt der Reaktionsfortschritt. Mit der Voraussetzung, dass der Reaktionsfortschritt während einer Messung so klein ist, dass sich die mechanischen Eigenschaften nicht wesentlich ändern, existiert ein temperaturabhängiges Messfenster.

Liegt ein thermorheologisch einfaches Materialverhalten vor, kann die Änderung sämtlicher rheologischer Eigenschaften durch einen Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor a_T beschrieben werden [39, 20, 21].

Damit können Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen dazu verwandt werden, Rückschlüsse auf das Materialverhalten außerhalb des messtechnisch möglichen Frequenzbereichs zu ziehen.

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Resultate eines Frequenz- Temperatursweeps an einer vernetzten Probe. Mit steigender Frequenz sind die Moduln zu höheren Temperaturen verschoben.

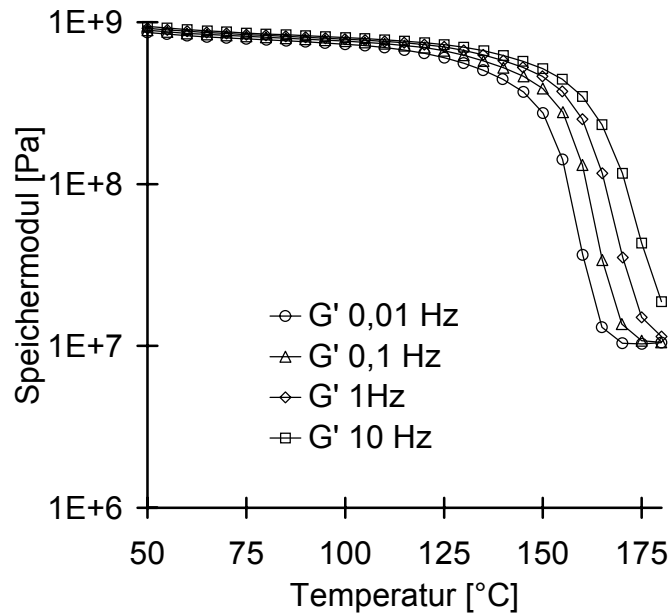


Abbildung 33: Speichermoduln einer vernetzen Probe über der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen

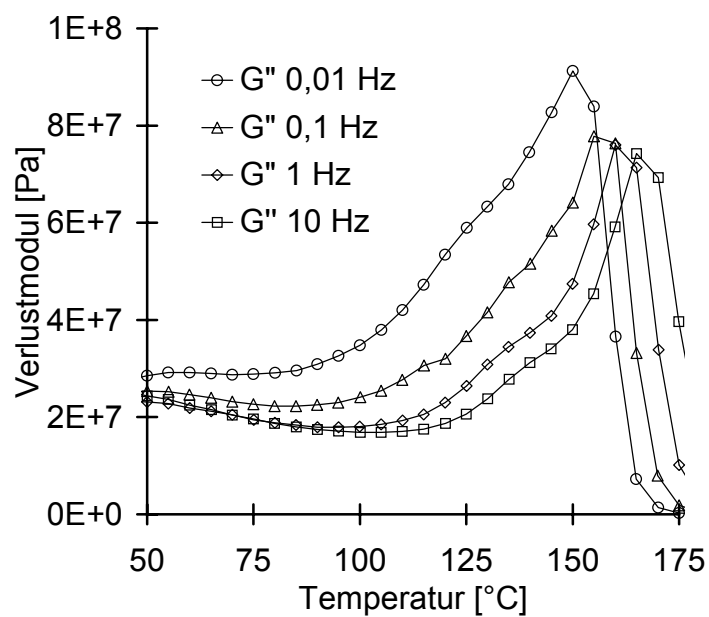


Abbildung 34: Verlustmodul einer vernetzen Probe über der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen

Für die Zeit-Temperatur Superposition erfolgt die Verschiebung längs der Frequenzachse. Abbildung 35 verdeutlicht solch eine Verschiebung für den Speichermodul. Die Messkurven wurden an Harzproben mit 100 % Reaktionsumsatz aufgenommen.

Durch Anwendung der Zeit-Temperatur-Superposition, wird das in Abbildung 35 gezeigte-Messfenster von 3 Dekaden auf ca. 11 Dekaden erweitert.

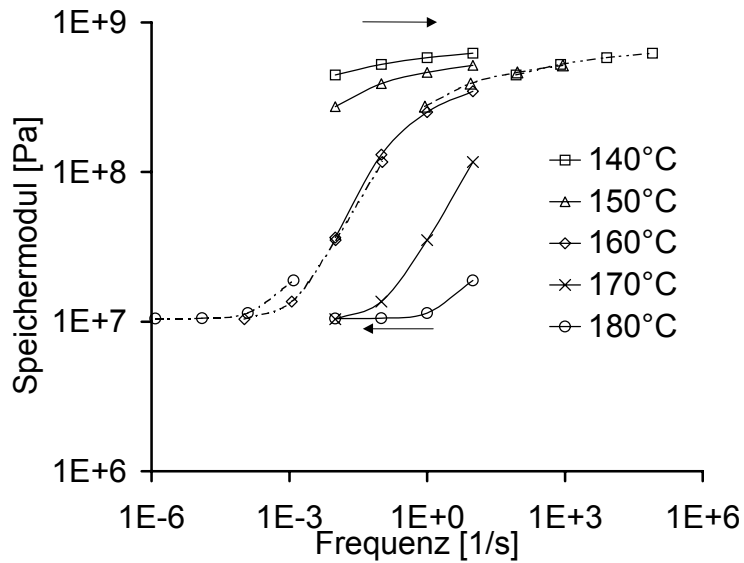


Abbildung 35: Anwendung der Zeit-Temperatur Superposition für den Speichermodul

Der Verschiebungsfaktor a_T ist der Quotient aus Frequenz und Bezugsfrequenz:

$$a_T = \frac{\omega}{\omega_0} \quad \text{Gleichung 56}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Verschiebungsfaktors kann durch einen Exponentialansatz angepasst werden [39]:

$$a_T = e^{-k(x) \cdot (T - T_0)} \quad \text{Gleichung 57}$$

Wobei T_0 und ω_0 die Temperatur und die Winkelfrequenz bei der Bezugsmessung sind. Der Faktor k berücksichtigt die Reaktionsumsatzabhängigkeit des Verschiebungsfaktors.

Für das verallgemeinerte Maxwellmodell gilt bei konstantem Reaktionsumsatz [39, 54]:

$$\lambda_i(T) = a_T \cdot \lambda_i(T_0) \quad \text{Gleichung 58}$$

$$R_i(T) \approx R_i(T_0) \quad \text{Gleichung 59}$$

Damit gilt für das Speicher- und das Verlustmodul:

$$G' = \sum_{i=1}^n R_i(T_0) \frac{\omega^2 \cdot (a_T \cdot \lambda_i(T_0))^2}{1 + \omega^2 \cdot (a_T \cdot \lambda_i(T_0))^2} \quad \text{Gleichung 60}$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n R_i(T_0) \frac{\omega \cdot (a_T \cdot \lambda_i(T_0))}{1 + \omega^2 \cdot (a_T \cdot \lambda_i(T_0))^2} \quad \text{Gleichung 61}$$

Mit Gleichung 60 und Gleichung 61 kann eine Masterkurve für das allgemeine Maxwellmodell bei konstantem Reaktionsumsatz für thermorheologisch einfache Materialien angegeben werden. Für den belastungsfrequenzabhängigen Speicher- und Verlustmodul bewirkt eine Temperaturänderung eine Verschiebung längs der Frequenzachse. Abbildung 36 zeigt die Verschiebung des Speichermoduls für ein vollständig ausgehärtetes Harz bei verschiedenen Temperaturen. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verschiebung der Kurve zu höheren Frequenzen. Der grau dargestellte Bereich stellt den für die Verarbeitung relevanten Bereich dar. Die Relaxationszeiten liegen hier zwischen einer Sekunde und mehreren Monaten (1s bis 10⁷s). Die Modellierung der Moduln (hier des Speichermoduls) erfolgt über einen größeren Frequenzbereich als die 7 Dekaden des markierten Bereiches. Er ist so gewählt, dass die Moduln sowohl bei 20 °C als auch bei 180 °C durch eine Kurve beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass eine starke Extrapolation der Kennwerte stattfindet. Diese Extrapolation ist notwendig, da das Messfenster begrenzt ist.

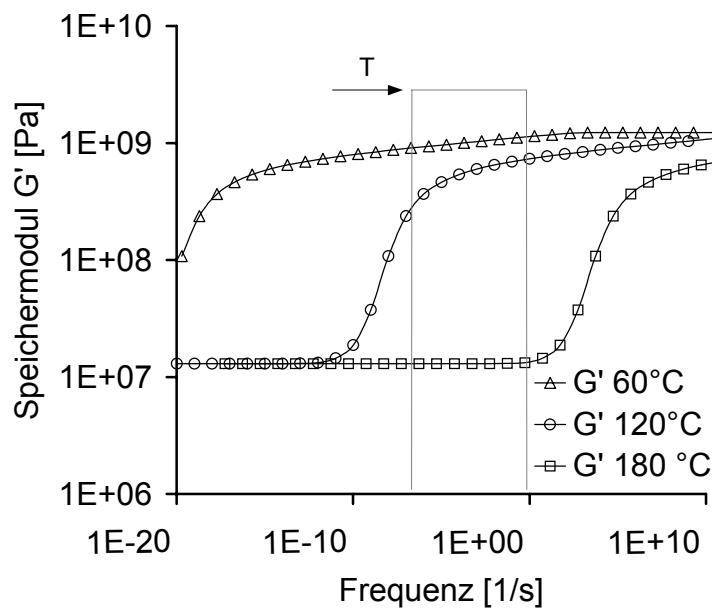


Abbildung 36: Temperaturabhängige Verschiebung der Masterkurve längs der Frequenzachse

5.1.2 Interpolationsstrategie der Kennwerte der Scherbelastung

Zur Beschreibung des Werkstoffverhaltens während der Aushärtung werden die Moduln für beliebigen Reaktionsumsatz und für beliebige Temperatur innerhalb des festgelegten Frequenzfensters benötigt. Die Messungen werden für diskrete Temperaturen und diskrete Umsätze durchgeführt. Im vorherigen Abschnitt wurde die Temperaturverschiebung der Kenn-

werte erläutert. Die Reaktionsumsatzabhängigkeit der Moduln kann nicht durch eine bloße Verschiebung erfolgen.

Die Messwerte der Schubmoduln liegen für diskrete Umsätze vor. Für eine kontinuierliche Beschreibung muss eine Interpolation zwischen den Moduln bei verschiedenen Reaktionsumsätzen erfolgen. Abbildung 37 zeigt den Verlauf von Speicher und Verlustmodul bei den Umsätzen 80 % und 100 % für eine Temperatur von 120 °C.

Der Interpolationsstrategie liegt die Annahme zugrunde, dass die Kurven der Moduln bei verschiedenen Umsätzen sich ähneln, jedoch aufgrund der verschiedenen Glasübergangstemperaturen entlang der Frequenzachse verschoben sind. Um zwischen zwei Umsätzen zu interpolieren, werden die Kurven aus Abbildung 37 auf ihre jeweiligen Glasübergangstemperaturen verschoben. Die Kurve mit 100 % Reaktionsumsatz wird bei der Glasübergangstemperatur für 100 % Reaktionsumsatz betrachtet, was eine Verschiebung zu höheren Frequenzen bewirkt. Die Kurve mit 80 % Reaktionsumsatz wird entsprechend bei ihrer Glasübergangstemperatur betrachtet, was eine Verschiebung zu geringeren Frequenzen bewirkt. Diese Glasübergangstemperaturen berechnen sich aus der DiBenedetto Gleichung (Gleichung 3). Abbildung 38 stellt die verschobenen Kurven dar.

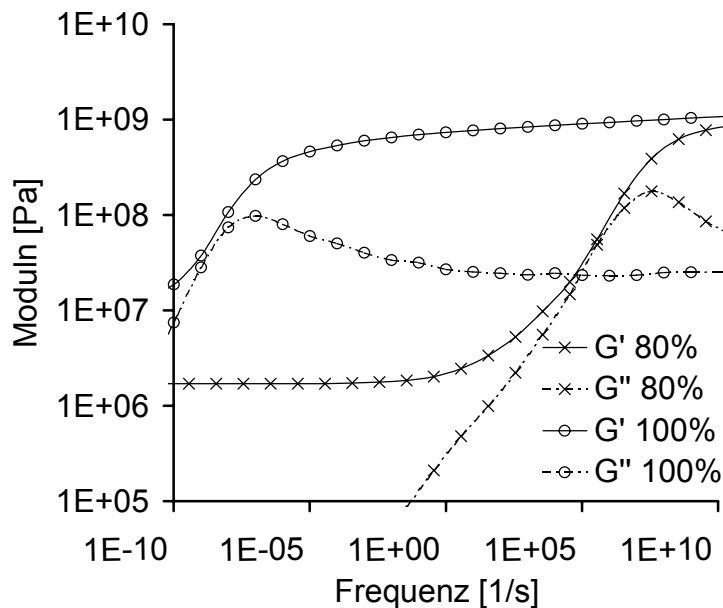


Abbildung 37: Moduln bei verschiedenen Aushärtegraden bei 120 °C als Funktion der Frequenz

Im dargestellten Beispiel stellen die mit ‚100 %‘ bezeichneten Kurven, die Moduln eines ausgehärteten Harzes bei einer Temperatur von 166 °C dar. Die mit ‚80 %‘ bezeichneten Kurven, stellen die Moduln eines zu 80 % vernetzten Harzes bei einer Temperatur von 96°C dar. Durch lineare Interpolation zwischen den Speicher- bzw. Verlustmoduln, werden die Moduln für ein Harz in einem Aushärtezustand zwischen 80 % und 100 % ermittelt.

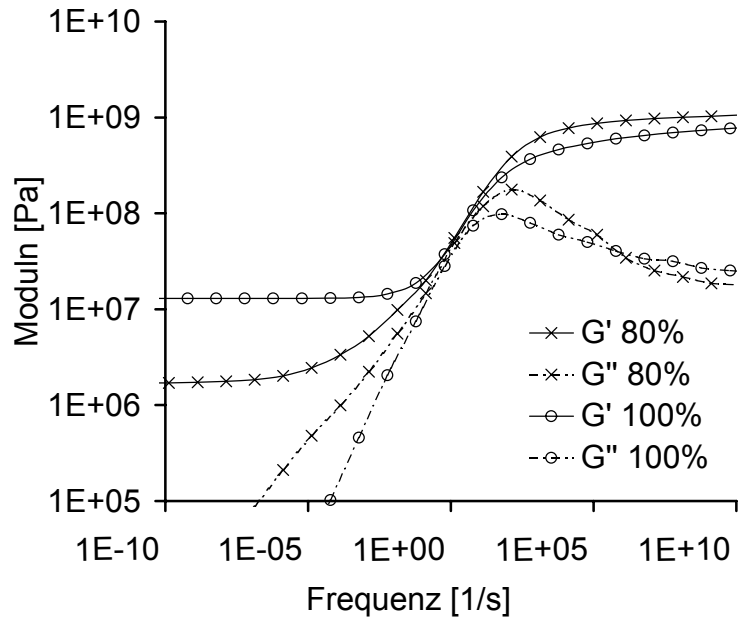


Abbildung 38: Auf die jeweilige Glasübergangstemperatur verschobene Kurven der Moduln

Die ermittelten Kurven beschreiben den Werkstoff bei seiner aktuellen Glasübergangstemperatur. Im gewählten Beispiel handelt es sich um eine zu 90 % vernetzten Probe mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 128 °C. Abbildung 39 stellt die Kurven nach einer Rückverschiebung auf 120 °C dar.

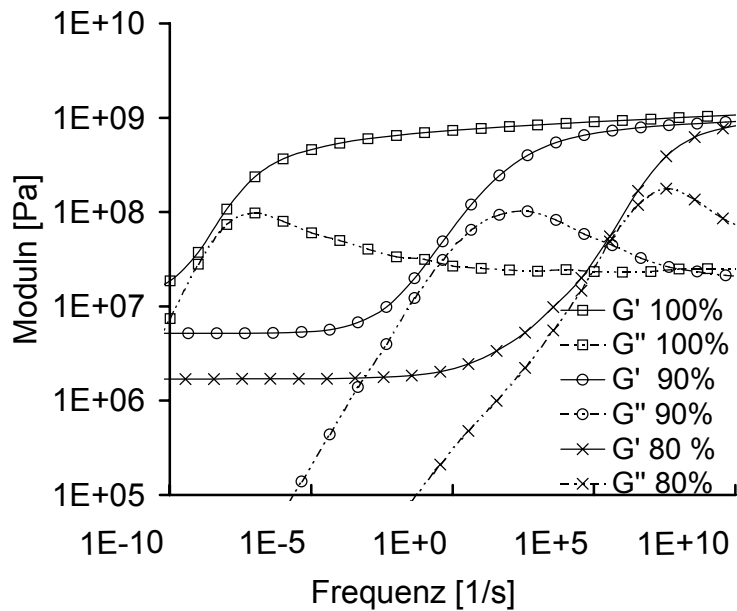


Abbildung 39: Darstellung der Moduln für verschiedene Reaktionsumsätze bei 120 °C

5.2 Mathematische Beschreibung der Kennwerte der Kompression

Im Gegensatz zum komplexen viskoelastischen Verhalten des Schermoduls wird der Kompressionsmodul als rein elastisch angenommen [54, 48]. Damit ist ein Volumenkriechen ausgeschlossen. Die mathematische Beschreibung von pvT-Daten erfolgt für Thermoplaste mit der Tait Gleichung [27, 40]. Sie modelliert das spezifische Volumen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Diese Beziehung gilt oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur aber nicht im Haupterweichungsbereich [40].

$$v(T,p) = v(T) \cdot \left(1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{b_1} \cdot e^{\frac{T}{b_2}} \right) \right) \quad \text{Gleichung 62}$$

Dabei ist p der hydrostatische Druck und C, b₁ und b₂ sind materialabhängige Konstanten. Die Kompressibilität berechnet sich durch [40]:

$$\frac{1}{K} = \kappa = -\frac{1}{v(T,p)} \cdot \left(\frac{\delta v(T,p)}{\delta p} \right)_T \quad \text{Gleichung 63}$$

Damit folgt:

$$\frac{1}{K(T,p)} = \kappa(T,p) = \frac{\frac{C}{b_1} \cdot e^{\frac{T}{b_2}}}{\left[1 + \frac{p}{b_1} \cdot e^{\frac{T}{b_2}} \right] \cdot \left[1 - C \cdot \ln \left(1 + \frac{p}{b_1} \cdot e^{\frac{T}{b_2}} \right) \right]} \quad \text{Gleichung 64}$$

Wird die Kompressibilität bei Atmosphärendruck betrachtet und führt man den Index g (glasartig) für T < T_g bzw. f (flüssig bzw. gelartig) für T > T_g ein, erhält man:

$$K_f(T) = \frac{b_{1f}}{C_f} \cdot e^{-\frac{T}{b_{2f}}} \quad \text{Gleichung 65}$$

$$K_g(T) = \frac{b_{1g}}{C_g} \cdot e^{-\frac{T}{b_{2g}}} \quad \text{Gleichung 66}$$

Die Tait Gleichung und damit die Gleichung 65 und die Gleichung 66 berücksichtigen keinen Reaktionsumsatz. Für T < T_g wird davon ausgegangen, dass keine Abhängigkeit zwischen Vernetzungsgrad und der Kompressibilität besteht. Begründet ist diese Annahme darin, dass das freie Volumen im glasigen Zustand unabhängig vom Reaktionsumsatz ist (Kapitel 6). Der

Parameter C_g in Gleichung 66 erhält den Wert 1. Durch Einführen von $C_f=C_f(x)$ in Gleichung 65 kann der Reaktionsumsatz im gummielastischen Zustand berücksichtigt werden.

Abbildung 40 zeigt die angepassten Tait Funktionen nach Gleichung 65 und Gleichung 66.

In Gleichung 65 wird für

$$C_f = 1 - 0,3 \cdot x \quad \text{Gleichung 67}$$

gefunden. Mit Gleichung 67 erfolgt eine lineare Interpolation zwischen den gemessenen Werten von $x = 0$ und $x = 1$.

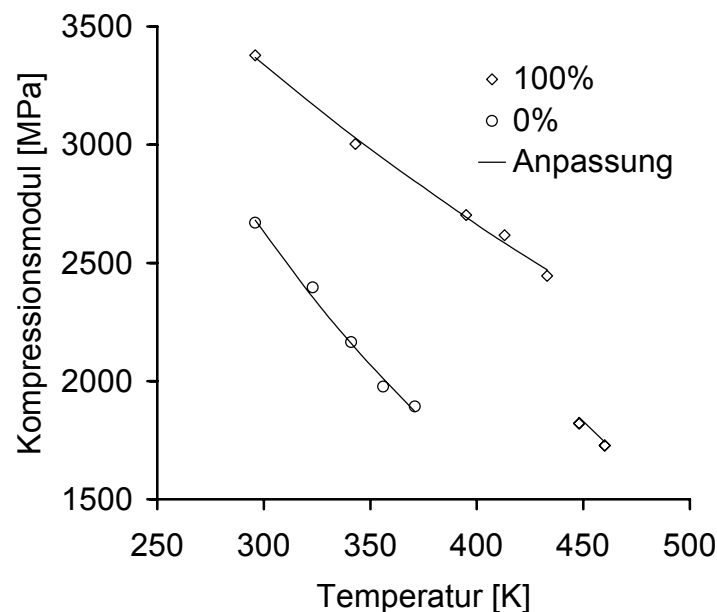


Abbildung 40: Anpassung der gemessenen Kompressionsmoduli über der Temperatur durch die Tait Funktion

Für eine mathematische Beschreibung, die unabhängig von Temperatur und Reaktionsumsatz gültig ist, wird eine Sprungfunktion benötigt. Um einem kontinuierlichen Übergang bei der Glasübergangstemperatur gerecht zu werden, ist die Heavyside-Funktion ungeeignet. Eine geeignete Funktion stellt hier der Tangenshyperbolikus dar. Der Kompressionsmodul stellt sich damit folgendermaßen dar:

$$K(x,T) = 0,5 \cdot \left[\frac{b_{1g}}{1} \cdot e^{-\frac{T}{b_{2g}}} \cdot (\tanh(T_g - T) + 1) + \frac{b_{1f}}{C_f} \cdot e^{-\frac{T}{b_{2f}}} \cdot (\tanh(T - T_g) + 1) \right]$$

Gleichung 68

Mit T_g nach Gleichung 3 und C_f nach Gleichung 67.

Die Terme in den runden Klammern dienen als Schalter, um den abhängig von Temperatur und Glasumwandlungstemperatur relevanten Teil der Gleichung zu aktivieren bzw. zu deaktivieren.

Abbildung 41 zeigt den nach Gleichung 68 berechneten Verlauf der Kompressionsmoduln für Material mit einem Reaktionsumsatz von 0 %, 80 % und 100 % gemeinsam mit den Messpunkten.

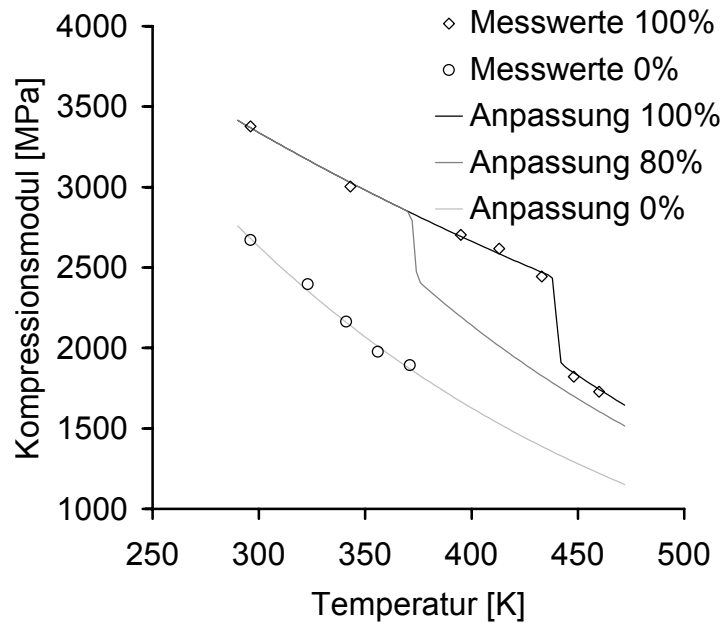


Abbildung 41: Berechnete Kompressionsmoduln über der Temperatur nach Gleichung 48 im Vergleich zu Messwerten

6 Schwindung und thermische Längenausdehnung

Sowohl der Polymerisationsschwindung als auch der thermische Längenausdehnungskoeffizient stehen in engem Zusammenhang zum freien Volumen. Bereits 1936 wurde durch Eyring das Modell des freien Volumens vorgestellt [25].

Das Volumen eines Polymers stellt nach diesem Modell eine Summe dar [6, 40]:

$$v = v_0 + v_s + v_{\text{frei}}$$

Gleichung 69

Wobei v_0 das Eigenvolumen der Moleküle bei 0 K, v_s das durch Wärmeschwingungen belegte Volumen und v_{frei} das freie Volumen darstellen. Abbildung 42 zeigt exemplarisch die Volumenausdehnung eines Polymers. Die mit Δv_{real} bezeichnete Kurve stellt einen idealisierten Verlauf der thermischen Volumenausdehnung dar.

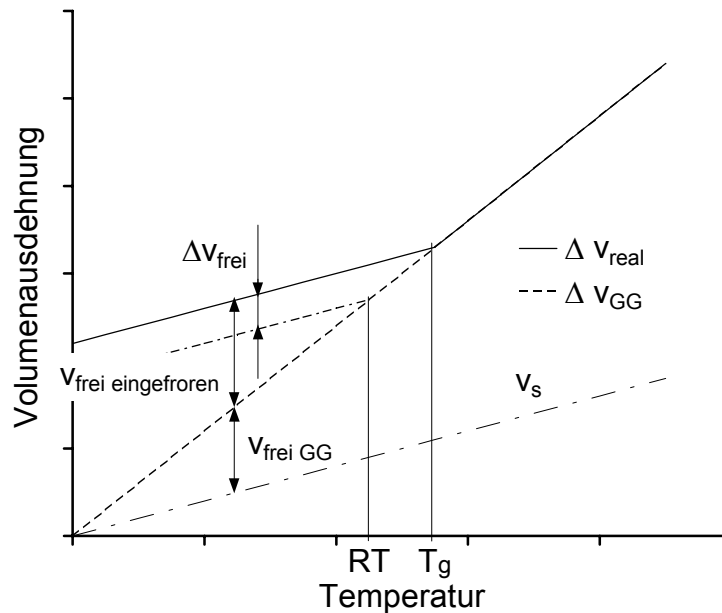


Abbildung 42: Zusammenhang von freiem Volumen und Volumenausdehnung durch Temperaturänderung

Bei einem Werkstoff im thermodynamischen Gleichgewicht ist das freie Volumen proportional zur absoluten Temperatur [43, 24, 41]. Bei einer Temperatur von 0 K existiert kein freies Volumen [41]. Die Kurve mit der Bezeichnung Δv_{GG} stellt den Verlauf eines hypothetischen polymeren Werkstoffes dar, der keine Glasübergangstemperatur aufweist. Ein solcher Werkstoff würde bei einer Abkühlung auf 0 K kein freies Volumen aufweisen. Ein realer polymerer Werkstoff weist eine Glasübergangstemperatur auf. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur frieren die Mikrobrown'schen Bewegungen und damit das freie Volumen ($v_{\text{frei eingefroren}}$) ein [40]. Der Zustand unterhalb der Glasübergangstemperatur ist kein thermodynamischer Gleichgewichtszustand [1, 6, 7, 36, 37]. Der Werkstoff ist bestrebt das freie Volumen zu reduzieren.

Der Wert für Δv_{frei} stellt den Anteil des eingefrorenen freien Volumens dar, der zwischen Glasübergangstemperatur des Werkstoffes und Raumtemperatur entsteht. Betrachtet man die Abkühlung eines Formstoffes mit $T_g > RT$, erfolgt mit Erreichen der Glasübergangstemperatur ein Abknicken der Kurve. Es wird freies Volumen eingefroren. Dieses Volumen ist um Δv_{frei} größer als das eingefrorene freie Volumen eines Formstoffes mit $T_g = RT$.

Das Modell des freien Volumens liefert eine anschauliche Erklärung für Phänomene wie die thermische Ausdehnung und die Polymerisationsschwindung. Für quantitative Betrachtungen ist es nur bedingt geeignet.

6.1 Die Polymerisationsschwindung

Die Polymerisationsschwindung ist die Überlagerung verschiedener Effekte. Es findet eine Volumenänderung aufgrund der Reaktion zwischen Epoxid und Amin statt. Hierbei wird zum einen durch das Öffnen des stark vorgespannten Epoxidrings Volumen erzeugt, zum anderen durch die Bindung zwischen Amin und Epoxid Volumen reduziert. Oleinik [5] gibt eine Volumenabnahme aufgrund der neu eingegangenen Bindungen von ca. 2 % an. Venditti und Gillham [6] geben für den gleichen Vorgang eine Volumenzunahme an. Die Autoren [5, 6, 59] stimmen in der Aussage überein, dass der Hauptanteil der Volumenschwindung während der Polymerisation nicht aufgrund eines geringeren Volumens der Moleküle v_0 verursacht wird, sondern durch dichtere Packung bzw. durch geringeres freies Volumen.

6.1.1 Messung der Polymerisationsschwindung im gummielastischen Zustand

Die Messung der Polymerisationsschwindung kann durch Dichtemessung während isothermer Aushärtung erfolgen. Hierfür wird das spezifische Gewicht der Harzprobe in temperiertem Silikonöl gemessen. Die Temperierung erfolgt in einem Wärmeschrank nach Abbildung 43. Solange die Glasübergangstemperatur des Werkstoffes unterhalb der Temperatur des Silikonöls liegt, erfolgen die Messungen im gummielastischen Zustand. Es liegt kein eingefrorenes freies Volumen vor.

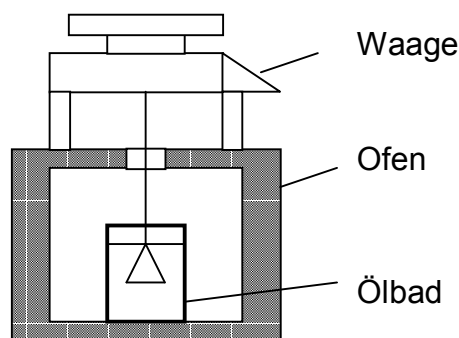


Abbildung 43: Versuchsanordnung zur Dichtebestimmung

Nach der Aufheizphase erfolgt die Schwindung linear mit dem Reaktionsumsatz, wie durch Fox und Loshaek [1] gezeigt wurde. Der Reaktionsumsatz wird aufgrund der in Kapitel 2 bestimmten Reaktionskinetik berechnet.

Abbildung 44 zeigt die Dichte während isothermer Aushärtung bei 70 °C. Die gemessene Zunahme der Dichte ist eine Überlagerung aus Polymerisationsschwindung und der Veränderung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten (Abschnitt 6.2). Die isothermen Messungen werden durchgeführt bis die Glasübergangstemperatur der Probe die Ofentemperatur erreicht. Damit finden die Messungen im Bereich des thermodynamischen Gleichgewichts der Probe statt.

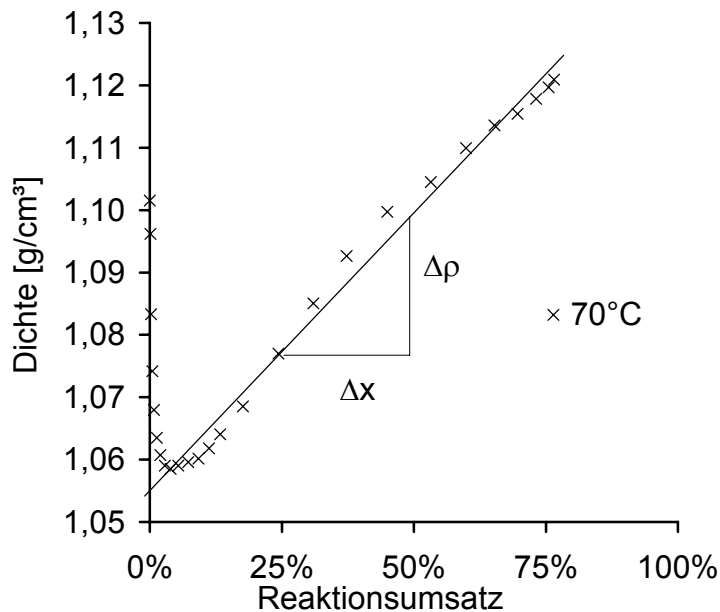


Abbildung 44: Dichteänderung über den Reaktionsumsatz nach schnellem Aufheizen und anschließender isothermer Aushärtung

Damit ergibt sich für die Dichte:

$$\rho(x) = \rho_0 + x \cdot \frac{\Delta\rho}{\Delta x} \qquad \text{Gleichung 70}$$

6.1.2 Messung der Polymerisationsschwindung bei Raumtemperatur

Zur Bestimmung der Polymerisationsschwindung bei Raumtemperatur wird die Dichte von Proben mit definierten Reaktionsumsätzen bestimmt. Für Umsätze unterhalb des Gelpunktes wird die Dichte aus Volumen (Abbildung 45) und Gewicht direkt bestimmt. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da aufgrund der niedrigen Viskosität keine wesentlichen Spannungen durch die Schwindung verursacht werden. Bei Proben ab ca. 30 % Reaktionsumsatz wird die Dichte zudem durch Auftriebsmessungen bestimmt. Oberhalb des Gelpunktes erfolgte die Dichtebestimmung ausschließlich über Auftriebsmessungen.

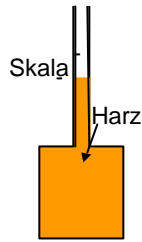


Abbildung 45: Vorrichtung zur Dichtebestimmung unterhalb des Gelpunktes

In Abbildung 46 ist das gemessene spezifische Volumen v abhängig vom Reaktionsumsatz durch Quadrate dargestellt.

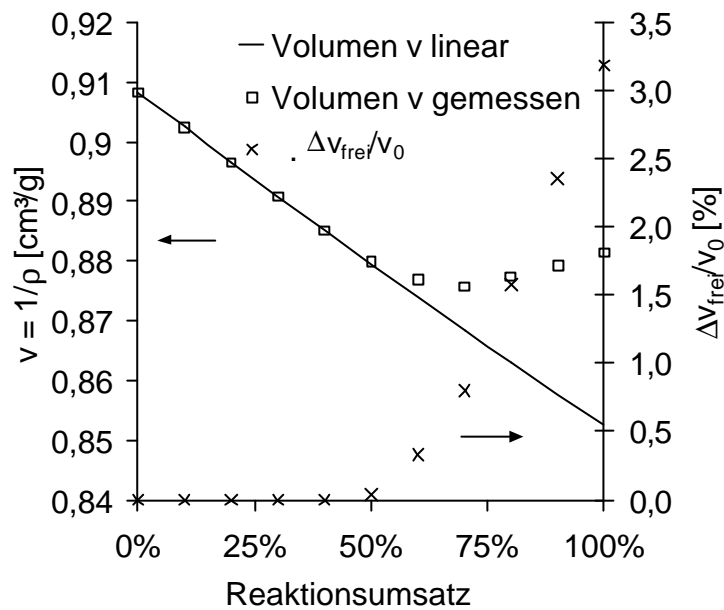


Abbildung 46: Entwicklung der Dichte und des eingeschlossenen freien Volumens als Funktion des Reaktionsumsatzes bei RT

Im Bereich zwischen 0 % und ca. 50 % Reaktionsumsatz besteht ein linearer Zusammenhang zwischen spezifischem Volumen und Reaktionsumsatz [1]. Für Reaktionsumsätze oberhalb ca. 50 % ergeben sich deutlich Abweichung von diesem linearen Schwindungsverhalten. Die auf v_0 bezogene Differenz zwischen dem linearen und dem tatsächlichen Schwindungsverhalten ist durch die mit Kreuzen markierte Linie dargestellt. Es gilt:

$$\Delta v_{\text{frei}} = v(x)_{\text{gemessen}} - v(x)_{\text{linear}} \quad \text{Gleichung 71}$$

Δv_{frei} stellt den Betrag des eingefrorenen freien Volumens dar, der durch die Differenz aus Glasübergangstemperatur und Raumtemperatur entsteht.

Durch Herstellung der Proben oberhalb RT und Messung der Dichte bei RT, durchlaufen Proben mit mehr als ca. 50 % Reaktionsumsatz beim Abkühlen die Glasübergangstemperatur und es friert freies Volumen ein. Dieses freie Volumen bewirkt bei höheren Umsätzen eine Dichteabnahme mit steigendem Reaktionsumsatz wie in Abbildung 46 dargestellt.

6.2 Die thermische Ausdehnung

Die Messung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten an Reaktionsharzen kann im vollständig ausgehärteten Zustand über eine TMA⁴ erfolgen. Werden die Ausdehnungskoeffizienten von teilpolymerisiertem Material benötigt, ist dies lediglich unterhalb der Glasumwandlungstemperatur möglich, da bei Erreichen von T_g die Reaktion fortschreitet und sich die Schwindung überlagert. Proben mit geringem Umsatz sind mechanisch nicht belastbar. Deformationen sind nicht auszuschließen. Es werden zwei Methoden aufgezeigt, welche die Messung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten bei einem Reaktionsumsatz von 0 %, bzw. bei zunehmender Reaktion ermöglichen.

6.2.1 Kontinuierliche Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten

Zur kontinuierlichen Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten werden Messungen nach Abschnitt 6.1.1 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Abbildung 47 sind die Verläufe für 56 °C und 70 °C dargestellt.

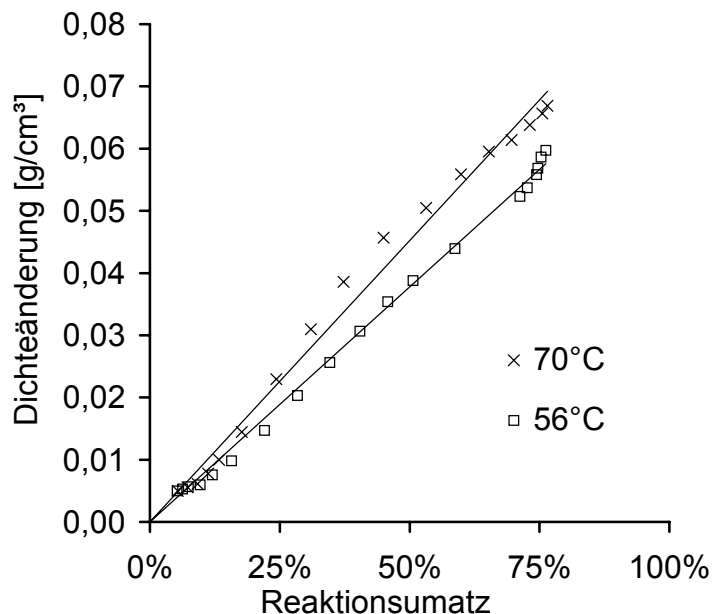


Abbildung 47: Reaktionsumsatzabhängige Dichteänderung bei verschiedenen Temperaturen

Die Entwicklung der Dichte über den Reaktionsumsatz ist abhängig von der Härtetemperatur. Eine Temperatur bei höherer Temperatur bewirkt für gleiche Reaktionsumsätze eine stärkere Dichtezunahme. Die Differenz zwischen den Messkurven stellt die Änderung der thermischen

⁴ Thermomechanische Analyse

Volumenausdehnung dar. Die Dichteänderung durch Aufheizen von RT auf die Prüftemperatur wird zunächst außer Acht gelassen. Damit werden lediglich die Steigungen der Geraden betrachtet. Um mit TMA Messungen vergleichbar zu sein, wird im Folgenden nicht mit der Dichte gearbeitet, sondern mit der linearen thermischen Ausdehnung (Abbildung 48). Es gilt:

$$\Delta l = \frac{\Delta v}{3}$$

Gleichung 72

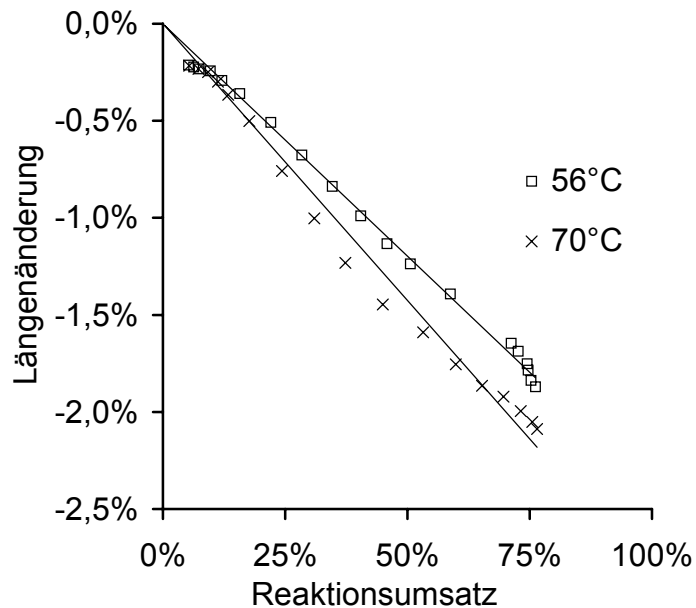


Abbildung 48: Reaktionsumsatzabhängige Längenänderung bei verschiedenen Temperaturen

In Abbildung 48 wird ebenfalls lediglich die Steigung betrachtet. Beide dargestellten Kurven sind so verschoben, dass sie bei 0 % Reaktionsumsatz keine Ausdehnung erfahren haben. Für die Steigung m der Geraden gilt:

$$m(T) = \frac{\Delta v}{3 \Delta x}$$

Gleichung 73

$$\frac{\Delta v_{therm}}{3} = m(T_2) \cdot \Delta x - m(T_1) \cdot \Delta x = \Delta m \cdot \Delta x$$

Gleichung 74

mit

Δv_{therm} : Volumenänderung durch Änderung des Volumenausdehnungskoeffizienten bei isothermer Aushärtung.

Anschaulich wird der Unterschied in den Steigungen in Abbildung 49.

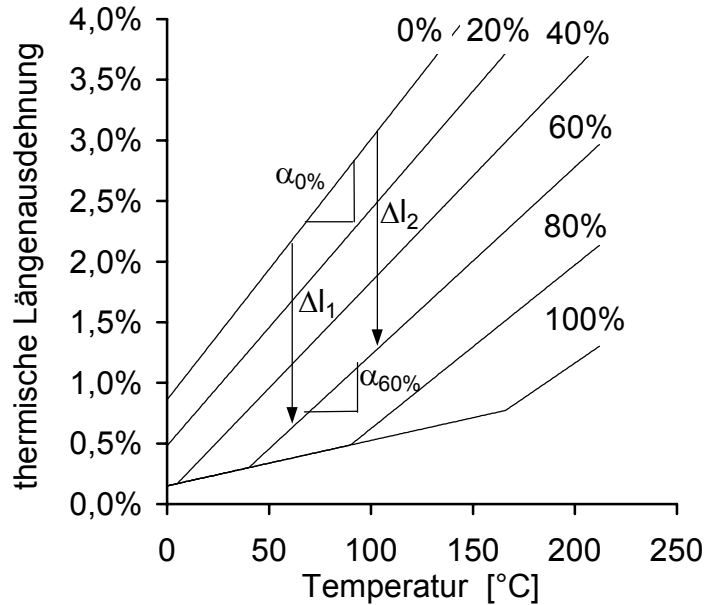


Abbildung 49: Thermische Längenausdehnung für verschiedene Reaktionsumsätze

Abbildung 49 zeigt die thermische Längenausdehnung bei verschiedenen Reaktionsumsätzen über der Temperatur. Der thermische Längenausdehnungskoeffizient unterhalb der Glasübergangstemperatur ist messtechnisch einfach zu erfassen und ist, wie Messungen ergaben, für alle Reaktionsumsätze gleich. Der Nullpunkt für die thermische Längenausdehnung wird willkürlich auf T_{g0} gelegt. Betrachtet man zwei Temperaturen T_1 und T_2 und führt Dichtemessungen nach Abschnitt 6.1.1 durch, ändert sich der thermische Längenausdehnungskoeffizient. Diese Änderung des thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, bezogen auf 0 % Reaktionsumsatz, zeigt sich in der Differenz der Strecken Δl_1 und Δl_2 . Es gilt:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta l_2 - \Delta l_1}{\Delta T} \quad \text{Gleichung 75}$$

mit $\Delta l_2 - \Delta l_1 = \frac{\Delta v_{therm}}{3}$ und Gleichung 74 und Gleichung 75 ergibt sich:

$$\Delta\alpha = \Delta x \cdot \frac{\Delta m}{\Delta T} \quad \text{Gleichung 76}$$

Der Quotient $\Delta m / \Delta T$ kann aus Abbildung 50 bestimmt werden.

Das Diagramm nach Abbildung 50 wird erstellt, indem die Steigungen $m(T)$ nach Gleichung 73 die für verschiedene Härtetemperaturen bestimmt und über der Temperatur aufgetragen werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt den gesuchten Quotienten.

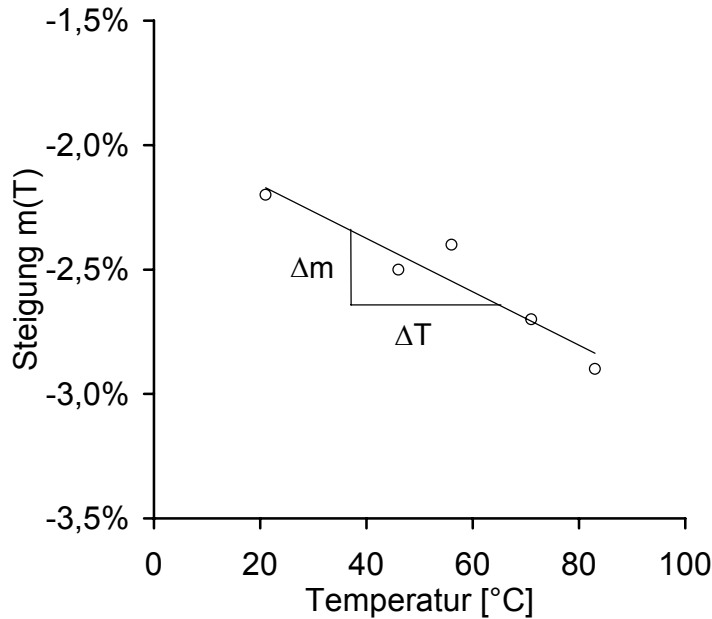


Abbildung 50: Bestimmung des Quotienten $\frac{\Delta m}{\Delta T}$ aus der Steigung $m(T)$ und der Temperatur

Damit ergibt sich für den reaktionsumsatzabhängigen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient:

$$\alpha(x) = \begin{cases} \alpha_g & \text{für } T < T_g \\ \alpha_f(x) = \alpha_f(100\%) - \frac{\Delta m}{\Delta T} \cdot (1-x) & \text{für } T \geq T_g \end{cases} \quad \text{Gleichung 77}$$

Ausgehend vom Längenausdehnungskoeffizienten bei 100 % Reaktionsumsatz, kann anhand Gleichung 77 für beliebigen Reaktionsumsatz der Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden. Abbildung 49 ist anhand dieser Daten berechnet.

6.2.2 Vergleich des experimentell ermittelten thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten mit der Theorie von Simha und Boyer

Durch Anwendung der Theorie von Simha und Boyer [41, 42, 5] kann mit geringem Messaufwand ein reaktionsumsatzabhängiger linearer Wärmeausdehnungskoeffizient bestimmt werden. Durch Vergleich der anhand dieser Theorie gefundenen Werte mit den Messwerten, wird die Anwendbarkeit für das betrachtete System untersucht. Im Folgenden wird für den Volumenausdehnungskoeffizienten das dreifache des linearen Ausdehnungskoeffizienten verwendet.

Die Theorie von Simha und Boyer beruht auf 3 Annahmen:

1. $3 \cdot (\alpha_f - \alpha_g) \cdot T_g = \text{konst.} = \text{SB}$ (Simha –Boyer Faktor) mit $\text{SB} = 0,113$
2. Bei T_g haben alle Polymere das gleiche freie Volumen

3. Bei 0 K existiert im thermodynamischen Gleichgewicht kein freies Volumen

Die durchgezogene Kurve in Abbildung 51 zeigt die Werte, wie sie nach $SB=3\cdot(\alpha_f-\alpha_g)\cdot T_g$ bestimmt sind. Die Werte für α_f sind anhand Gleichung 77 berechnet.

Wird Gleichung 77 in $SB=3\cdot(\alpha_f-\alpha_g)\cdot T_g$ eingesetzt, erhält man:

$$SB = 3 \cdot \left[\alpha_f(100\%) - \frac{\Delta m}{\Delta T} \cdot (1-x) - \alpha_g \right] \cdot T_g \quad \text{Gleichung 78}$$

Es ist ersichtlich, dass die experimentellen Ergebnisse um den Betrag

$$-3 \cdot \frac{\Delta m}{\Delta T} \cdot (1-x) \cdot T_g$$

von den nach $3\cdot(\alpha_f-\alpha_g)\cdot T_g = SB$ ermittelten abweichen.

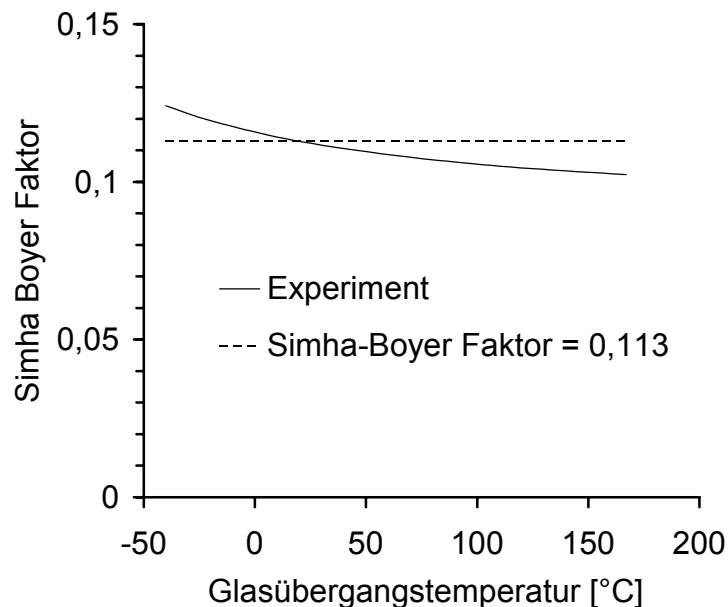


Abbildung 51: Vergleich des Simha Boyer Faktors für Theorie und Experiment

Diese Abweichung zeigt, dass die Differenz $\alpha_f-\alpha_g$ bei steigender Glasübergangstemperatur und damit steigendem Vernetzungsgrad stärker fällt als nach der Theorie von Simha und Boyer vorhergesagt.

Die Extrapolation der Geraden der thermischen Längenausdehnung aus Abbildung 49 zu tiefen Temperaturen zeigt, dass ihr Schnittpunkt nicht bei 0 K liegt (Abbildung 52), wie durch Simha und Boyer vorhergesagt. Hierbei ist zu beachten, dass der konstante thermische Längenausdehnungskoeffizient eine Annäherung darstellt und eine Extrapolation stark fehlerbehaftet sein kann.

Trotz Abweichungen der Theorie von den gemessenen Werten ermöglicht die Beziehung $SB=3\cdot(\alpha_f-\alpha_g)\cdot T_g$ eine sehr einfache Bestimmung des linearen thermischen Längenausdehnungskoeffizienten. Ist der Zusammenhang von Reaktionsumsatz und Glasübergangstempe-

ratur nach Gleichung 3 bekannt, ist lediglich die Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten einer ausgehärteten Probe notwendig, um auf das Ausdehnungsverhalten von teilvernetzten Proben zu schließen. Dies ist für viele Betrachtungen ausreichend.

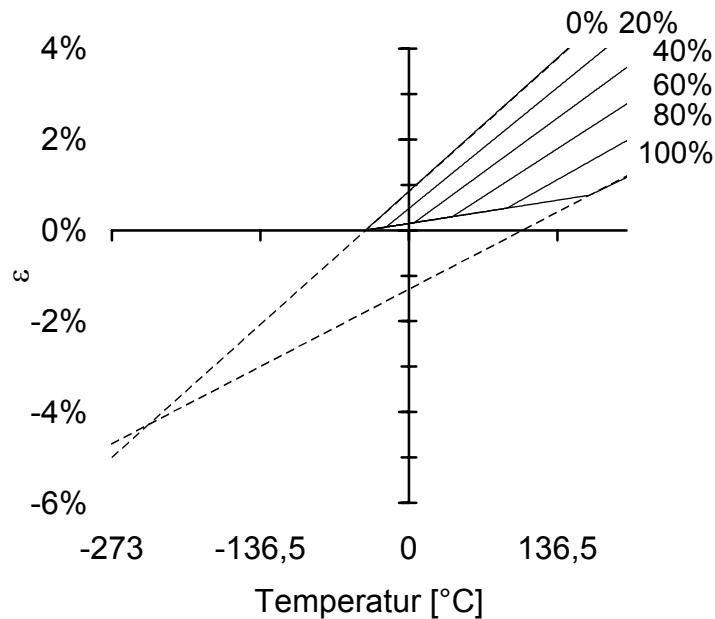


Abbildung 52: Extrapolation der thermischen Längenausdehnung für verschiedene Reaktionsumsätze auf 0 K

6.2.3 Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten für unvernetztes Reaktionsharz

Die kontinuierliche Messung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten nach Abschnitt 6.2.1 kann durch die direkte Bestimmung des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten bei 0 % Reaktionsumsatz bestätigt werden.

Die Messung bei einem Reaktionsumsatz von 0 % erfolgt über die in Abbildung 43 dargestellte Anordnung. Das Reaktionsharz wird mit einer Spritze direkt auf das Untergehänge der Waage gegeben und unmittelbar danach das Gewicht abgelesen. Mit der Annahme, dass sich die Probe innerhalb dieser Zeit nicht wesentlich erwärmt hat, ist damit die Dichte der Probe bei Raumtemperatur bestimmt. Die Dichte der Probe bei Prüftemperatur wird durch Extrapolation der Ausgleichsgeraden nach Gleichung 70 ermittelt. Durch diese Extrapolation erhält man die Dichte des Reaktionsharzes mit 0 % Reaktionsumsatz bei erhöhter Temperatur. Ein aus Temperatur- und Dichtedifferenz berechneter Werte für den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten ist in Abbildung 53 dargestellt (Messpunkt α_{isotherm}). Bei dieser Vorgehensweise werden tendenziell zu geringe Ausdehnungskoeffizienten ermittelt. Ursache hierfür ist eine Ungenauigkeit bei der Bestimmung des ersten Messwertes nach Einbringen des Harzes. Durch die mit Einbringen der Probe beginnenden Wärmeausdehnung ist kein exakter Messbeginn festzulegen.

6.2.4 Vergleich der ermittelten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten

Abbildung 53 zeigt einen Vergleich der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Werkstofftemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur.

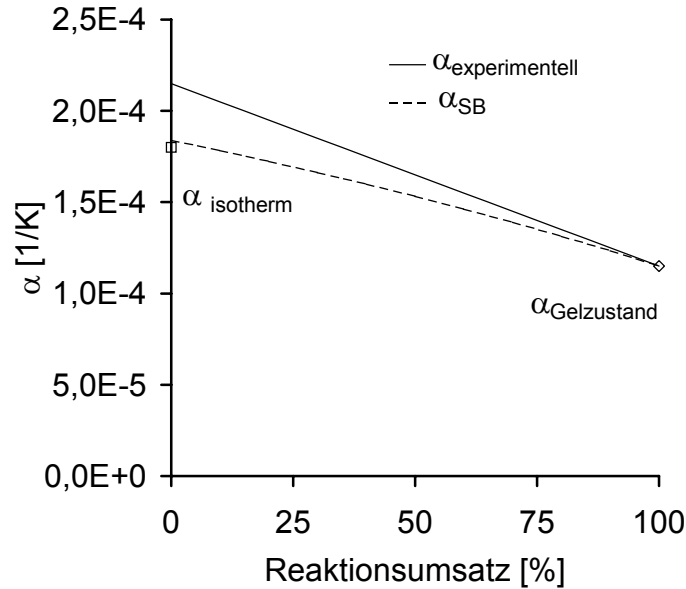


Abbildung 53: Thermische Längenausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz nach verschiedenen Methoden bestimmt

Das Quadrat stellt den Wert des Wärmeausdehnungskoeffizienten, wie er nach 6.2.3 an einer unvernetzten Probe bei 83 °C bestimmt ist.

Die durchgezogene Linie mit der Bezeichnung $\alpha_{\text{experimentell}}$ stellt den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten im thermodynamischen Gleichgewicht, also für Materialtemperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur dar. Die Ermittlung erfolgte nach 6.2.1

Die Raute stellt den anhand der TMA gemessenen Wert des Ausdehnungskoeffizienten einer vollständig vernetzten Probe oberhalb T_g dar.

Die gestrichelte Linie stellt die Werte, die aufgrund $3 \cdot (\alpha_f - \alpha_g) \cdot T_g = SB$ ermittelt sind dar.

Es zeigt sich, dass sowohl nach der Theorie von Simha und Boyer als auch durch die durchgeführten Messverfahren vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

6.3 Zusammenhang von Schwindung und thermischem Längenausdehnungskoeffizient

Durch Auftragen der Längenänderung anstelle der Volumenänderung wird aus Abbildung 46 Abbildung 54. Die mit $\Delta\epsilon_{\text{Mess}}$ bezeichnete Strecke stellt den Betrag der linearen Polymerisationsschwindung dar, der bei Raumtemperatur nach einer Heißhärtung erkennbar ist. $\Delta\epsilon_{\text{frei}}$ stellt den Betrag des freien Volumens dar, der bei Raumtemperatur eingefroren ist. Die Summe dieser beiden Werte, stellt die Polymerisationsschwindung $\Delta\epsilon_{\text{Polym}}$ bei einer Temperatur oberhalb der maximalen Glasübergangstemperatur dar.

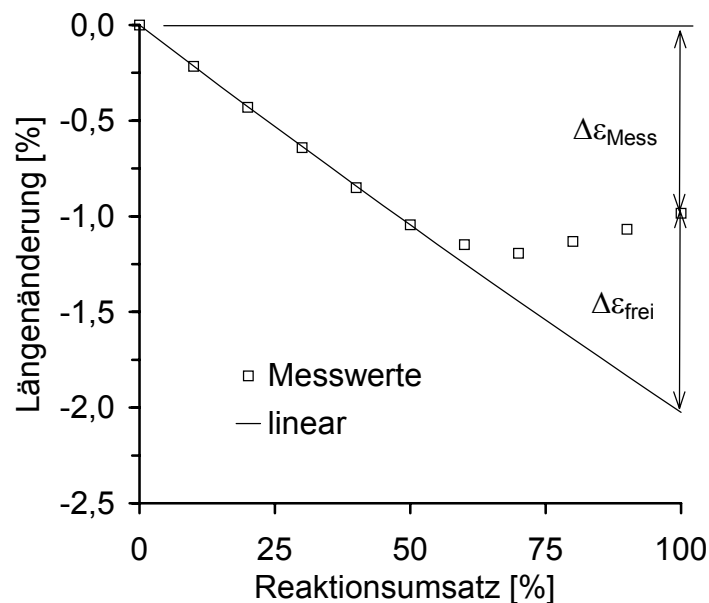


Abbildung 54: Bei Raumtemperatur bestimmte Dichteentwicklung als Funktion des Reaktionsumsatzes

Abbildung 55 [58] basiert auf Abbildung 49. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind lediglich die Geraden für unvernetzte Reaktionsharzmassen mit 0 % Reaktionsumsatz und für vollständig vernetzte Formstoffe mit 100 % Reaktionsumsatz dargestellt.

Die Gerade des vollständig vernetzten Harzes oberhalb der Glasübergangstemperatur ist als gestrichelte Linie bis zur Raumtemperatur extrapoliert. Eine zweite Gerade ist um den Betrag $\Delta\epsilon_{\text{Polym}}$ verschoben. Es ist ersichtlich, dass die in Abbildung 54 dargestellten Daten sehr gut mit den in Abbildung 55 dargestellten harmonisieren (Tabelle 4), obwohl die Messmethodik deutlich differiert.

	$\Delta\epsilon_{\text{Mess}}$	$\Delta\epsilon_{\text{frei}}$	$\Delta\epsilon_{\text{Polym}}$
Schwindungsmessung Abbildung 52	0,99	1,11	2,10
Therm. Längenausdehnungskoeffizient Abbildung 53	1,08	1,13	2,21

Tabelle 4: Vergleich der bestimmten Längenänderungen

Die mit $\Delta\epsilon_{\text{therm}}$ bezeichnete Strecke steht für den Anteil der thermischen Längenausdehnung, der durch die Änderung des Polymerisationsgrades bedingt ist. Anschaulich wird dieser Sachverhalt, wenn man in Abbildung 55 bei Raumtemperatur ein unvernetztes Harz betrachtet (Punkt 1). Durch schnelles Aufheizen wird Punkt 2 erreicht. Wird die erreichte Temperatur von hier 180 °C gehalten, vernetzt das Harz vollständig und man gelangt an Punkt 3 der Abbildung. Während der Vernetzung tritt eine Längenänderung $\Delta\epsilon_{\text{therm}}$ aufgrund des veränderten thermischen Längenausdehnungskoeffizienten und eine Längenänderung $\Delta\epsilon_{\text{Polym}}$ durch die Polymerisation auf. Durch Abkühlung auf die Glasübergangstemperatur wird Punkt 4 erreicht. Mit Erreichen der Glasübergangstemperatur nimmt das eingefrorene freie Volumen zu, bis es bei Raumtemperatur (Punkt 5) den Betrag $\Delta\epsilon_{\text{frei}}$ erreicht hat. Die nach Erreichen von Punkt 5 sichtbare Schwindung ist durch $\Delta\epsilon_{\text{Mess}}$ dargestellt.

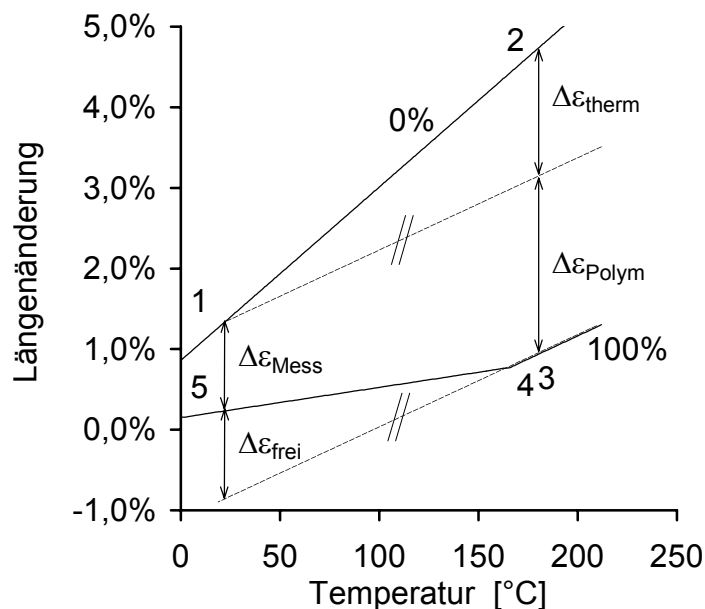


Abbildung 55: Thermische Längenausdehnung bei 0 % und bei 100 % Reaktionsumsatz und Längenänderung durch Schwindung

7 Umsetzung in der FEM

Bei einem elastischen Werkstoffgesetz gibt es für jedes Element eine eindeutige Beziehung zwischen Knotenverschiebung u_i und Knotenkräften f_i :

$$f_i = K_{ij} \cdot u_j \quad \text{Gleichung 79}$$

Dabei ist K_{ij} die Struktursteifigkeitsmatrix, die das Werkstoffverhalten beinhaltet. K_{ij} kann implizit vorgegeben werden und ändert sich im vorliegenden Fall mit Temperatur und Reaktionsumsatz. Sie ist damit eine Funktion der Zeit. Dadurch liegt kein wie für Gleichung 79 vorausgesetztes lineares Verhalten zwischen f_i und u_j vor. Daher ist eine inkrementelle Form dieser Gleichung zu wählen.

$$\Delta f_i = K_{ij}(x, T) \Delta u_j \quad \text{Gleichung 80}$$

Damit ist es möglich, auch bei viskoelastischem und viskosem Werkstoffverhalten die Beziehung zwischen Knotenkräften und Knotenverschiebung zu lösen. In jedem Inkrement muss K_{ij} neu bestimmt werden.

Die verwendete FEM-Software Marc7.3 ermöglicht die Erstellung von Werkstoffgesetzen in Unterprogrammen, sogenannten Subroutines. Zur Berücksichtigung des rheologischen Verhaltens kommt die Subroutine ‚Hypela‘ zum Einsatz. Die wichtigsten Daten, die vom Hauptprogramm an die Subroutine übergeben werden, sind:

- die Spannungen zu Beginn des Inkrements
- Dehnungen zu Beginn des Inkrements
- Temperatur zu Beginn des Inkrements
- Dehnungsänderung innerhalb des Inkrements
- Temperaturänderung während des Inkrements
- die zeitliche Dauer des Inkrements

Die durch die FEM Software geforderte Form des Werkstoffmodells ist:

$$\Delta \sigma_{ij} = D_{ijkl} \Delta \varepsilon_{kl} + G_{ij} \quad \text{Gleichung 81}$$

Durch Verwendung eines verallgemeinerten Maxwell Modells mit n parallelgeschalteten einfachen Maxwellelementen ergibt sich für Gleichung 81

$$\Delta \sigma_{ij} = \sum_{n=1}^m D_{ijkl}^n \Delta \varepsilon_{kl} + \sum_{n=1}^m G_{ij}^n \quad \text{Gleichung 82}$$

Anhand von Gleichung 35 erhält man für das n-te Maxwellelement:

$$\dot{s}_{ij}^n(t) = 2 \cdot R^n(t) \cdot \dot{e}_{ij}^n(t) + \left(\frac{\dot{R}^n(t)}{R^n(t)} - \frac{\dot{\eta}^n(t)}{\eta^n(t)} \right) \cdot s_{ij}^n(t) \quad \text{Gleichung 83}$$

$$\dot{s}_0^n(t) = 3 \cdot K^n(t) \cdot \dot{e}_0^n(t) + 3 \cdot \dot{K}^n(t) \cdot e_0^n(t) \quad \text{Gleichung 84}$$

Aus numerischen Gründen ist es notwendig, jedem Maxwellelement einen Kompressionsmodul zuzuordnen, obwohl messtechnisch lediglich der gesamte Kompressionsmodul erfaßt wird. Es wird angenommen, dass die Poissonsche Zahl ν für jedes Maxwellelement gleich der des gesamten Modells ist. Für das Gesamtmodell gilt:

$$\nu = \frac{3 \cdot K - 2 \cdot \sum R^n}{6 \cdot K + 2 \cdot \sum R^n} = \frac{3 - 2 \cdot \frac{\sum R^n}{K}}{6 + 2 \cdot \frac{\sum R^n}{K}} \quad \text{Gleichung 85}$$

Damit gilt für das Kompressionsmodul der einzelnen Maxwellelemente K^n :

$$K^n = K \cdot \frac{R^n}{\sum R^n} \quad \text{Gleichung 86}$$

Für die numerische Integration wird die Zentralfinderenzenmethode verwendet. Es gilt:

$$\dot{f}(t + 0,5 \cdot \Delta t) = \frac{\Delta f}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 87}$$

$$f(t + 0,5 \cdot \Delta t) = f(t) + 0,5 \cdot \Delta f \quad \text{Gleichung 88}$$

Durch einen numerischen Übergang nach Gleichung 87 und Gleichung 88 und Umformung wird aus Gleichung 83 und Gleichung 84:

$$\Delta s_{ij}^n = \frac{2 \cdot R^n}{1 - \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{\dot{\eta}^n}{\eta^n} \right)} \cdot \Delta e_{ij} + \frac{\Delta t \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{\dot{\eta}^n}{\eta^n} \right)}{1 - \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{\dot{\eta}^n}{\eta^n} \right)} s_{ij}^n(t) \quad \text{Gleichung 89}$$

$$\Delta s_0 = \left(3 \cdot K^n + \frac{3}{2} \cdot \Delta K^n \right) \cdot \Delta e_0 + 3 \cdot \Delta K^n \cdot e_0(t) \quad \text{Gleichung 90}$$

In Gleichung 89 und Gleichung 90 steht R^n für $R^n(t_0 + \frac{\Delta t}{2})$, η^n für $\eta^n(t_0 + \frac{\Delta t}{2})$ und K^n für $K^n(t_0 + \frac{\Delta t}{2})$. Zur Vereinfachung wird diese Schreibweise im Folgenden beibehalten.

Mit Gleichung 89 und Gleichung 90 erhält man für die Parameter aus Gleichung 82:

$$D_{ijkl}^n = \begin{bmatrix} K^n + \frac{\Delta K^n}{2} + \frac{4}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & 0 & 0 & 0 \\ K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} + \frac{4}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & 0 & 0 & 0 \\ K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} - \frac{2}{3 \cdot d} \cdot R^n & K^n + \frac{\Delta K^n}{2} + \frac{4}{3 \cdot d} \cdot R^n & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{d} \cdot R^n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{d} \cdot R^n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{d} \cdot R^n \end{bmatrix}$$

$$G_{ij}^n = \Delta t \cdot \begin{bmatrix} \frac{\Delta K}{\Delta t} \cdot \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i + \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_1^n \\ \frac{\Delta K}{\Delta t} \cdot \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i + \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_2^n \\ \frac{\Delta K}{\Delta t} \cdot \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i + \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_3^n \\ \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_4^n \\ \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_5^n \\ \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right) \cdot s_6^n \end{bmatrix} \quad \text{Gleichung 91}$$

mit

$$d = 1 - \frac{\Delta t}{2} \cdot \left(\frac{\Delta R^n}{\Delta t \cdot R^n} - \frac{R^n}{\eta^n} \right)$$

Gleichung 91 ermöglicht mit Gleichung 82 die Berechnung der Spannungsänderungen Δs_i^n der n parallelgeschalteten Maxwellelemente. Durch Addieren der Spannungsänderungen über

die einzelnen Berechnungsschritte ist der Spannungszustand in sämtlichen Maxwellelementen bekannt.

Hiermit ist das viskoelastische Verhalten der Werkstoffes für die FEM aufgrund von Scher- und Kompressionsverhalten beschrieben:

- Die Werte von R^n , η^n (5.1) werden in einer Subroutine als Funktion der Temperatur und des Reaktionsumsatzes abgelegt. Für R^n und η^n werden in einem Feld die experimentell ermittelten Werte abgelegt und nach 5.1.1 und 5.1.2 die Beträge für die aktuelle Temperatur und den aktuellen Reaktionsumsatz berechnet.
- Die Werte für K (5.2) werden nach Gleichung 68 in einer Subroutine berechnet.
- Die Berechnung des Reaktionsumsatzes erfolgt nach den in Kapitel 3 abgeleiteten Beziehungen durch numerische Integration von Gleichung 23.
- Die Polymerisationsschwindung (6.1) und der thermische Längenausdehnungskoeffizient (6.2) sind in einer Subroutine unter Berücksichtigung des Reaktionsumsatzes und der Temperatur implementiert.

8 Validierung des Werkstoffmodells

Die Zeitkonstanten des eingesetzten Werkstoffmodells decken bei der durchgeführten Modellierung im Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C zumindest den Bereich von 10^{-2} s bis 10^7 s ab. Der tatsächlich abgedeckte Bereich ist temperaturabhängig (Abbildung 36).

Durch diesen großen Bereich besitzt die Modellierung für Kriech- bzw. Relaxationsprozesse ebenso Gültigkeit wie für die Simulation schlagartiger Belastungen.

Demgegenüber erfolgte die Kennwertermittlung der Schereigenschaften am Schwingungsrheometer innerhalb eines Zeitfensters von ca. 0,1 s bis ca. 100 s.

Zur Bestätigung des Werkstoffmodells und der Kennwertermittlung ist die Überprüfung der FE-Berechnungen für schlagartige und für langzeitige Belastungen notwendig.

Die Validierung des Werkstoffmodells erfolgt über:

1. Vergleich von spannungsoptischen Untersuchungen mit FE-Simulationen entsprechender Bauteile.
2. Vergleich von Ergebnissen der mechanischen Prüfung mit FE-Simulationen der Prüfkörper.

8.1 Spannungsoptische Untersuchungen

Epoxidharz stellt einen für spannungsoptische Untersuchungen geeigneten Werkstoff dar. Der Werkstoff ist im unbelasteten Zustand isotrop, unter Belastung findet eine Orientierung der Moleküle statt und der Werkstoff wird doppelbrechend. Durch die Verwendung polarisierten Lichtes und eines Analysators kann die durch die Doppelbrechung verursachte Phasenverschiebung sichtbar gemacht werden. Es zeigen sich Isochromaten, die bei monochromatischem Licht als dunkle Linien erkennbar sind (Abbildung 56).

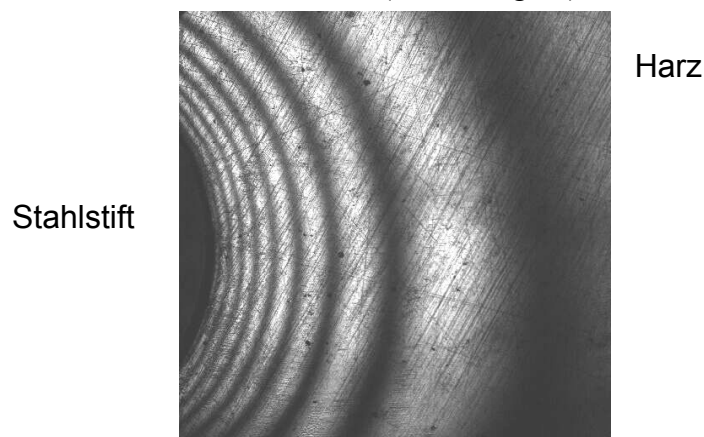


Abbildung 56: Isochromatenverlauf an einer runden Probe unter Eigenspannungen

Die Hauptgleichung der Spannungsoptik (Gleichung 92) [53] gibt den funktionalen Zusammenhang zwischen Hauptspannungsdifferenz, spannungsoptischer Konstante S , Probendicke d und Isochromatenordnung n wieder.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{S}{d} \cdot n \quad \text{Gleichung 92}$$

Die Beziehung gilt für einen ebenen Spannungszustand, wobei Spannungen welche senkrecht wirken, spannungsoptisch nicht detektiert werden können. Die Ermittlung der spannungsoptischen Konstante erfolgt im einachsigen Zugversuch. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung 92 zu:

$$S = \frac{\sigma \cdot d}{n} \quad \text{Gleichung 93}$$

Die Messung der Helligkeit an einem definierten Punkt führt auf Abbildung 57. Durch Auswertung kann anhand von Gleichung 93 die spannungsoptische Konstante ermittelt werden und eine eventuelle Spannungsabhängigkeit der Konstanten bestimmt werden.

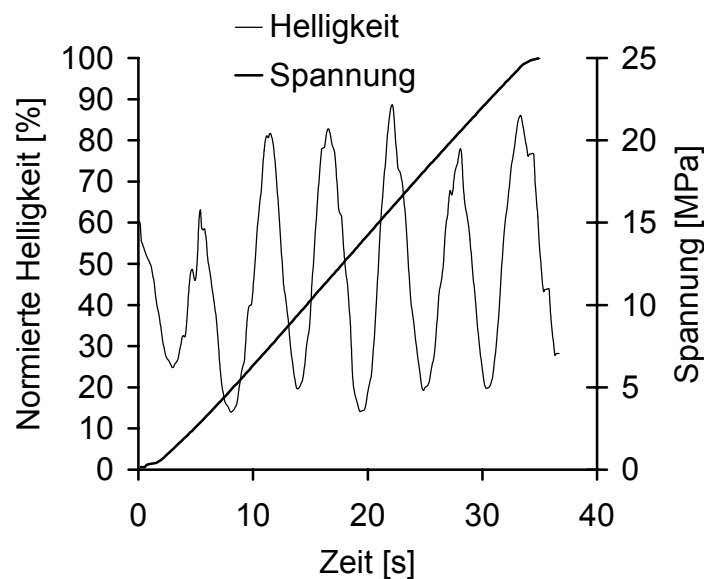


Abbildung 57: Gemessene Helligkeit und Spannungen über der Zeit zur Bestimmung der spannungsoptischen Konstanten

Die spannungsoptischen Untersuchungen wurden an Harzscheiben mit eingebettetem Stahlstift durchgeführt (Abbildung 58). Hierbei wurde ein zylindrischer Stahlstift in Harz eingegossen und gemeinsam ausgehärtet und getempert [52].

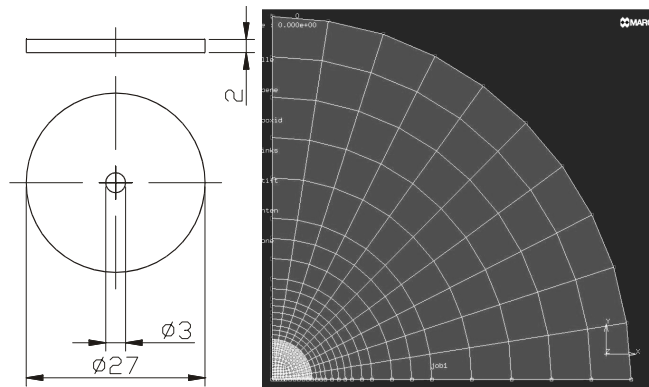


Abbildung 58: Harzscheibe mit eingebettetem Stahlstift. Rechts: Diskretisiertes Modell eines Viertels der Scheibe

Die spannungsoptische Konstante weist eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Die Spannungen werden nur bei Raumtemperatur quantifiziert, da eine Bestimmung der spannungsoptischen Konstante bei erhöhter Temperatur anlagentechnisch nicht möglich ist.

Zur Verifizierung des in der FEM implementierten Werkstoffmodells werden Proben nach Abbildung 58 mit unterschiedlichen Temperaturgeschichten hergestellt. Diese Proben werden spannungsoptisch bei Raumtemperatur untersucht. Als Ergebnis erhält man die Hauptspannungsdifferenz als Funktion des Abstandes von der Scheibenmitte. Für einen ebenen Spannungszustand kann anhand der Hauptspannungsdifferenz die radiale und die tangentielle Spannungskomponente berechnet werden. Im Übergangsbereich zwischen Stahlstift und Epoxidharz treten Spannungen in Achsrichtung der Scheibe auf. Diese Spannungen werden spannungsoptisch nicht detektiert, haben aber Einfluss auf die Spannungsverteilung in radialer und tangentialer Richtung, da sie eine Deformation der Oberfläche bewirken. Es kann lediglich die Hauptspannungsdifferenz quantifiziert werden.

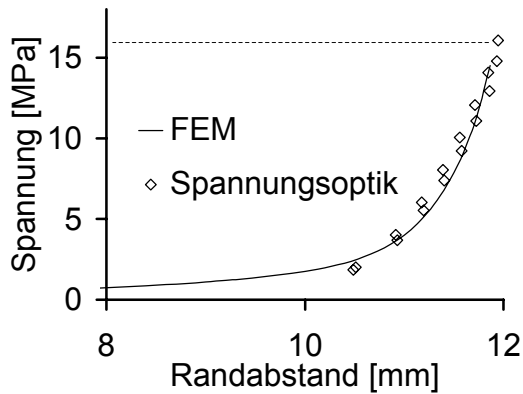
Den spannungsoptisch ermittelten Spannungsverteilungen werden die entsprechenden Werte aus FEM Simulationen gegenübergestellt. Durch Simulationen werden die 3 Hauptspannungen erhalten. Allerdings können lediglich die Differenzen der Hauptspannungen in der Scheibenebene verglichen werden.

Der Einfluss der Temperaturgeschichte beim Aushärten ist gering. Anhand der FEM ist ein Einfluss erkennbar, jedoch zu gering um ihn spannungsoptisch zu detektieren. Der größte Einfluss auf die entstehenden Eigenspannungen liegt in der Abkühlgeschwindigkeit von gewählter Tempertemperatur auf Raumtemperatur.

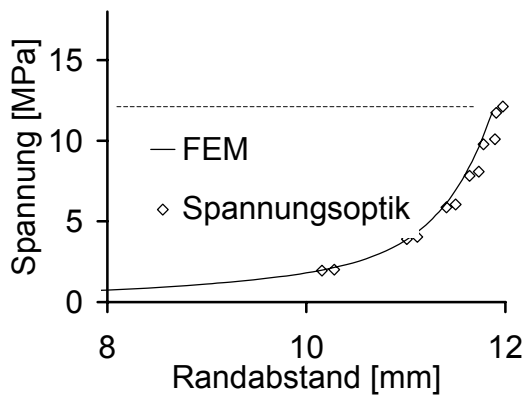
Es wurden 3 Abkühlgeschwindigkeiten untersucht:

- A: von 200 °C auf 20 °C in 18s
- B: von 200 °C auf 20 °C in 900s
- C: von 200 °C auf 20 °C in 17280s

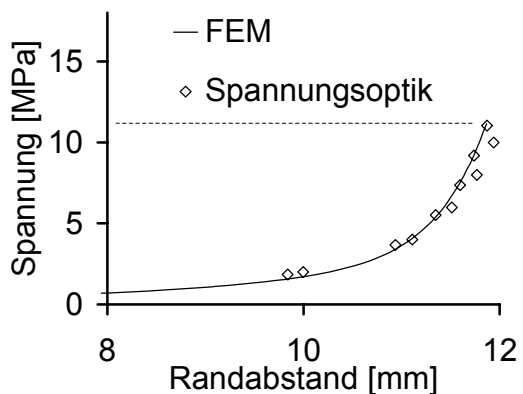
Insbesondere bei Temperaturverlauf A ist zu berücksichtigen, dass die Berechnung ohne die Berücksichtigung von Wärmeleitung durchgeführt und der Probenquerschnitt in der Simulation damit ohne Temperaturgradienten angenommen wurde. Die gemessenen und die berechneten Hauptspannungsdifferenzen sind in Abbildung 59 für die verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten dargestellt. Die Angabe der Position auf der Abszisse bezieht sich auf den Abstand vom Außenrand der Probe an welchem die Hauptspannungsdifferenz gleich Null ist. Damit ist die Position 12 mm der Übergang zwischen Harz und Stahl.



Temperaturverlauf A



Temperaturverlauf B



Temperaturverlauf C

Abbildung 59: Vergleich von gemessenen Hauptspannungsdifferenzen mit berechneten in Abhängigkeit vom Abstand zum Aussenrand

Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Hauptspannungsdifferenzen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Es ist ersichtlich, dass es geringe Unterschiede zwischen Abkühlverlauf B und C gibt. Lediglich die abgeschreckten Proben mit Abkühlverlauf A zeigen eine höhere Spannung. Das bestätigt, dass sich Eigenspannungen bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur innerhalb weniger Sekunden weitgehend abbauen. Demgegenüber werden Eigenspannungen unterhalb der Glasübergangstemperatur nur extrem langsam abgebaut.

8.2 Mechanische Untersuchungen

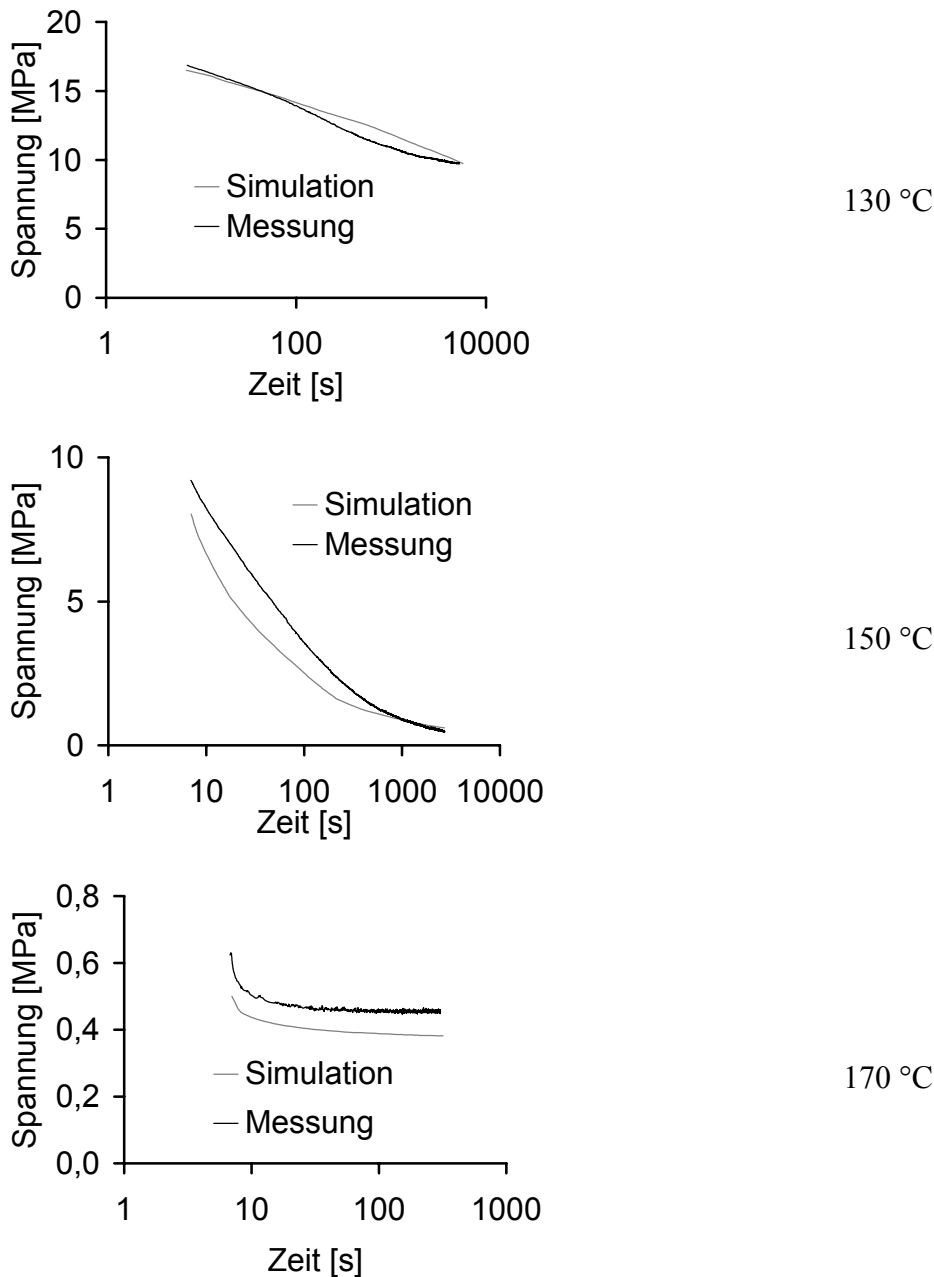


Abbildung 60: Relaxationsversuch mit 1 % Dehnung bei verschiedenen konstanten Temperaturen

Durch die allgemeine Formulierung des Werkstoffmodells sind Simulationen mechanischer Prüfungen im linear viskoelastischen Bereich möglich. Es wurden Rheometermessungen, Kriech-, Relaxations-, Zug- und Schnellzerreiversuche durchgeführt und mit FEM Berechnungen verglichen. Exemplarisch werden im Folgenden die Vergleiche von Relaxations-, Zug- und Schnellzerreiversuchen dargestellt.

Die Relaxationsversuche in Abbildung 60 wurden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur durchgeführt. Die Ausgangsdehnung betrug 1 %.

Die Relaxationsversuche bestätigen die spannungsoptischen Untersuchungen. Im Bereich der Glasübergangstemperatur bauen sich die Spannungen innerhalb weniger Sekunden nahezu vollständig ab.

Der Kurzzeitzugversuch wurde nach DIN EN ISO 527 durchgeführt. Bei einer Messlänge von 50 mm betrug die Prüfgeschwindigkeit 5 mm/min. Zur Ermittlung des E-Moduls wird eine reduzierte Geschwindigkeit von 2 mm/min während der ersten 0,25 % Dehnung gewählt. Abbildung 61 zeigt den Vergleich von gemessenen Werten und berechneten Werten bei einer Prüftemperatur von 100 °C. Bis zu einer Dehnung von ca. 1,5 % existiert eine hervorragende Übereinstimmung. Darüber hinaus kann das Werkstoffverhalten nicht mehr linear viskoelastisch angenähert werden. Der berechnete Ursprungsmodul liegt bei 2228 N/mm², der gemittelte, gemessene Modul bei 2236 N/mm².

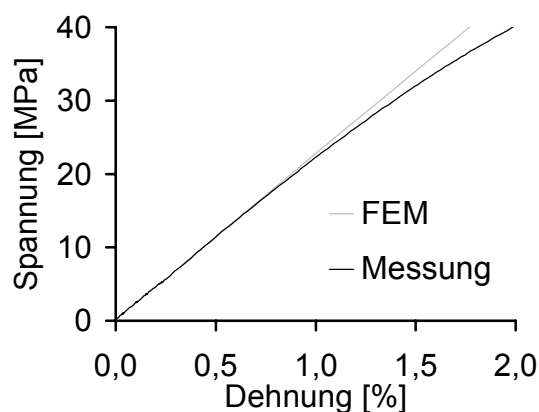


Abbildung 61: Vergleich von berechnetem und gemessenem Kurzzeitzugversuch

Zur Überprüfung des Materialgesetzes für kleine Zeitkonstanten wurden Schnellzerreiversuche mit Abzugsgeschwindigkeiten von 1 m/s durchgeführt. Abbildung 62 zeigt den Vergleich von berechneten und gemessenen Werten. Auch hier ist eine hervorragende Übereinstimmung zwischen Experiment und FEM Simulation erkennbar. Der hierbei ermittelte E-Modul beträgt ca. 2600 N/mm² und liegt damit ca. 16 % über dem bei 2 mm/min ermitteltem Modul.

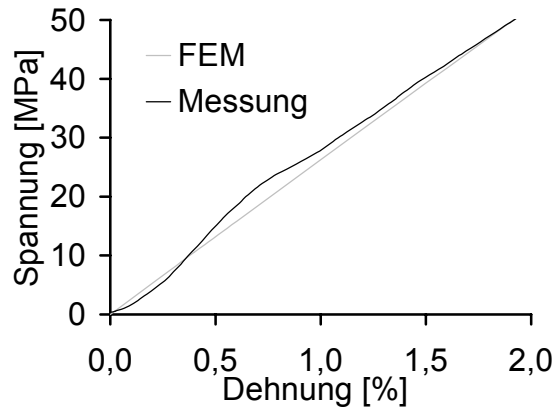


Abbildung 62: Vergleich von berechnetem und gemessenem Schnellzerreissversuch

Sowohl die spannungsoptischen Untersuchungen wie auch die mechanischen Prüfungen haben eine weitgehend sehr gute Übereinstimmung der Modellierung mit den entsprechenden Versuchen gezeigt. Trotz der zu den Bestätigungsversuchen grundlegend abweichenden Ermittlung der Werkstoffkennwerte wurde eine sehr gute Annäherung der FE-Simulation an das reale Werkstoffverhalten erzielt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführte Werkstoffmodellierung erlaubt die Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens von Reaktionsharzen im linear viskoelastischen Bereich. Das erhaltene Materialgesetz kann für die Modellierung der Matrix von Verbundwerkstoffen in der FEM Berechnung eingesetzt werden. Die Berücksichtigung des temperatur- und reaktionsabhängigen Werkstoffverhaltens erlaubt die Simulation des Aushärtvorganges und der folgenden Temperung. Die umfassende Beschreibung des Materialverhaltens für den Temperaturbereich von 20 °C bis 200 °C und von 0 % bis 100 % Reaktionsumsatz, berücksichtigt neben den rheologischen Kennwerten die Wärmeausdehnung und die Polymerisationsschwindung in Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsumsatz. Damit ist die Grundlage für Simulationen an Elementarzellen von Verbundwerkstoffen gelegt. In einem weiteren Schritt können anhand der FEM mikroskopische Betrachtungen der Spannungsverteilung an einzelnen Füllstoffpartikeln abhängig vom Füllstoff und der Temperaturgeschichte untersucht werden.

Obwohl die Kennwerte für Schubbelastung ausschließlich für geringe Deformationen am Schwingungsrheometer ermittelt wurden, ist durch die allgemeine Formulierung des Werkstoffgesetzes eine Beschreibung sowohl für kurzzeitige Belastungen, wie sie im Schnellzerreiversuch auftreten, als auch für Relaxations- und Kriechvorgänge geeignet. Die Gültigkeit für makroskopische Anwendungen wurde gezeigt, was die starke Extrapolation der Kennwerte bei der Zeit-Temperatur Verschiebung rechtfertigt.

Für die Simulation makroskopischer Bauteile wäre die Berücksichtigung von Wärmeleitungsprozessen sinnvoll. Sollen über die Eigenspannungen hinaus auch Festigkeitsbetrachtungen durchgeführt werden, muss der Einfluss der Grenzschicht berücksichtigt werden, was umfangreiche Untersuchungen der Haftung zwischen Füllstoff und Matrix bedingt. Zudem ist der Einfluss von Schichten und die Interaktion zwischen Matrix und Schichte zu berücksichtigen.

Eine praktische Anwendung könnte z.B. zur Berechnung von Vergussmassen in der Elektroindustrie sein. Abhängig von den Prozessparametern wäre eine Berechnung der auf das eingegossene Bauteil wirkenden Kräfte während des Herstellungsprozesses möglich. Durch die implementierte Reaktionskinetik besteht die Möglichkeit die notwendige thermische Belastung für das Bauteil zu minimieren.

10 Literatur

- / 1 / T.G. Fox, S. Loshaek: Influence of Molecular Weight and Degree of Crosslinking on the Specific Volume and Glass Temperature of Polymers; Journal of Polymer Science; Volume 15 (1955)

- / 2 / L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez: TTT Isothermal Cure Diagram of a Dye glycidyl Ether of Bisphenol A/1,3-Bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) Epoxy Resin System; Journal of Applied Polymer Science; Volume 61 (1996)

- / 3 / L. Barral, J. Cano, A.J. López, J. López, P. Nogueira, C. Ramírez: Isothermal Cure of an Epoxy/Cycloaliphatic Amine System. Vitrification and Gelation; Polymer International; Volume 38 (1995)

- / 4 / J.P. Pascault, R.J.J. Williams: Glass Transition Temperature Versus Conversion Relationships For Thermosetting Polymers; Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics; Volume 28 (1990)

- / 5 / E.F. Oleinik: Epoxy-Aromatic Amine Networks in the Glassy State Structure and Properties; Advances in Polymer Science 80, Epoxy Resins and Composites IV, Springer, Berlin, Heidelberg (1986)

- / 6 / R.A. Venditti, J. K. Gillham, Y.C. Jean, Y. Lou: Free Volume After Cure vs. Fractional Conversion for a High-Tg Epoxy/Amine Thermosetting System; Journal of Applied Polymer Science; Volume 56 (1995)

- / 7 / X. Wang, J. K. Gillham: Physical Aging in the Glassy State of a Thermosetting System vs. Extent of Cure; Journal of Applied Polymer Science; Volume 47 (1993)

- / 8 / X. Wang, J. K. Gillham: Tg-Temperature Property (TgTP) Diagram for Thermosetting Systems: Anomalous Behavior of Physical Properties vs. Extent of Cure; Journal of Applied Polymer Science; Volume 47 (1993)

- / 9 / P.R. Couchman, F.E. Karasz: A Classical Thermodynamic Discussion of the Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures; Macromolecules; Volume 11, Number 1 (1978)

- / 10 / G. Wisanrakkit, J. K. Gillham: The Glass Transition Temperature (Tg) as an Index of Chemical Conversion for a High-Tg Amine/Epoxy System: Chemical and Diffusion-Controlled Reaction Kinetics; Journal of Applied Polymer Science; Volume 41 (1990)

- / 11 / U. Núñez, F.Fraga, M.R. Núñez, M.Villanueva: Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System; Journal of Applied Polymer Science; Volume 70 (1998)

- / 12 / E. Rabinowich: Diffusion and Reaction Velocity in Condensed Systems; Transactions of the Faraday Society; Volume 33 (1937)

- / 13 / P.I. Karkanis, I. K. Partridge: Modelling the Cure of a Commercial Epoxy Resin for Applications in Resin Transfer Moulding; Polymer International Volume 41 (1996)

- / 14 / C.Guibe, J.Francilette: Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure-Diagrams: Relationship Between Tg, Cure Temperature, and Time for DGEBA/DETA Systems; Journal of Applied Polymer Science; Volume 62 (1996)

- / 15 / J. Lange, J.-A.E. Manson: Build-up of structure and viskoelastic properties in epoxy and acrylate resins cured below their ultimate glass transition temperature; Polymer; Volume 37, Number 26 (1996)

- / 16 / T.H. Hsieh, A.C. Su: Cure Behavior of an Epoxy-Novolac Molding Compound; Journal of Applied Polymer Science; Volume 44 (1992)

- / 17 / K.P.Pang, J. K.Gillham: Competition between Cure and Thermal Degradation in a High Tg Epoxy System: Effect of Time and Temperature of Isothermal Cure on the Glass Transition Temperature; Journal of Applied Polymer Science; Volume 39 (1990)

- / 18 / J. Gonis, G.P. Simon, W.D. Cook: Cure Properties of Epoxies with Varying Chain Length as Studied by DSC; Journal of Applied Polymer Science; Volume 72 (1999)

- / 19 / K.C.Cole: A New Approach to Modeling the Cure Kinetics of Epoxy Amine Thermosetting Resins. 1. Mathematical Development; Macromolecules; Volume 24 (1991)

- / 20 / W. Michaeli, M. Sojek, M. Stommel, W. Korte: FEM zur mechanischen Auslegung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen; Springer-VDI, Düsseldorf (1998)

- / 21 / R.S.Lakes: Viscoelastic Solids; CRC Press LLC, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. (1999)

- / 22 / S.L. Simon, J. K. Gillham: Reaction Kinetics and TTT Cure Diagrams for Off-Stoichiometric Ratios of a High-Tg Epoxy / Amine System; Journal of Applied Polymer Science; Volume 46 (1992)

- / 23 / W. Yu, E.D. v. Meerwall: Effect of Molecular Weight, Branching, and Free Volume on Diffusion in Epoxies during Curing; *Macromolecules*; Volume 23, Number 3 (1990)
- / 24 / W.M. Sanford, R.L. McCullough: A Free-volume-based Approach to Modeling Thermoset Cure Behavior; *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*; Volume 28 (1990)
- / 25 / D. Turnbull, M.H. Cohen, Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition; *The Journal of Chemical Physics*; Volume 34, Number 1 (1961)
- / 26 / S.A. Bidstrup, C.W. Macosko: Chemorheology Relations for Epoxy-Amine Crosslinking; *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*; Volume 28 (1990)
- / 27 / P. Zoller: Specific Volume of Polysulfone as a Function of Temperature and Pressure; *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*; Volume 16 (1978)
- / 28 / H.E. Adabbo, R.J.J. Williams: The Evolution of Thermosetting Polymers in a Conversion-Temperature Phase Diagram; *Journal of Applied Polymer Science*; Volume 27 (1982)
- / 29 / K. Dusek: Cross-Linking of Epoxy Resins; Rubber Modified Thermoset Resins; Editors: C. K. Riew, J. K. Gillham, *Advances in Chemistry Series 208*; American Chemical Society, Washington DC (1984)
- / 30 / J.B. Enns, J. K. Gillham: Time-Temperature-Transformation (TTT) Cure Diagram: Modeling the Cure Behaviour of Thermosets; *Journal of Applied Polymer Science*; Volume 28, Number 5 (1983)
- / 31 / A.T. BiBenedetto: Prediction of the Glass Transition Temperature of Polymers: A Model Based on the Principle of Corresponding States; *Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics*; Volume 25, Number 7 (1987)
- / 32 / P.J. Flory; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca, NY (1953)
- / 33 / A.A. Frost, R.G. Pearson: *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*; Verlag Chemie; Weinheim Bergstraße (1964)
- / 34 / Osswald, Menges; *Materials Science of Polymers for Engineers*; Hanser, Munich Vienna, New York; Hanser/Gardner, Cincinnati (1995)

- / 35 / L.E. Nielsen; Cross-Linking-Effect on Physical Properties of Polymers: Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry, C3 (1969)
- / 36 / I.-C. Choy, D.J. Plazek: The Physical Properties of Bisphenol-A-Based Epoxy Resins during and after Curing; Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics. Volume 24 (1986)
- / 37 / D.J. Plazek, Z.N. Frund: Epoxy Resins (DGEBA): The Curing and Physical Aging Process; Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics; Volume 28 (1990)
- / 38 / B.A. Rozenberg; Kinetics: Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines; Advances in Polymer Science 75; Epoxy Resins and Composites II; Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1986)
- / 39 / M.Pahl, W. Gleißle, H.-M.Laun: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere; VDI Gesellschaft Kunststofftechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
- / 40 / F.R. Schwarzl: Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren; Springer, Berlin, Heidelberg (1990)
- / 41 / R.Simha, R.F.Boyer: On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers; The Journal of Chemical Physics; Volume 37 (1962)
- / 42 / R.F.Boyer: $\Delta C_p T_g$ and Related Quantities for High Polymers; Journal of Macromolecular Science, B, Physics, B7 (1973)
- / 43 / A.T. DiBenedetto: The structure and properties of materials; McGraw-Hill Book Company, New York (1967)
- / 44 / M. Baumgaertel, H.H. Winter: Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data; Rheologica Acta; Volume 28 (1989)
- / 45 / M. Feve: Network formation in an Epoxy System: A kinetics, viscometric and viscoelastic Study; Chem. Macromol. Symp. 30 (1989)
- / 46 / A.Y.Malkin, V.V. Kuzetsov: Linearisation as a method for determining parameters of relaxation spectra; Rheol Acta; Volume 39 (2000)
- / 47 / M. Lu, M. Shim, S. Kim: Effect of Filler on Cure Behavior of an Epoxy System: Cure Modeling; Polymer Engineering and Science; Volume 39 (1999)

- / 48 / R.W.Fillers, N.W.Tschoegl: The Effect of Pressure on the Mechanical Properties of Polymers; Transactions of the Society of Rheologie; Volume 21 (1977)
- / 49 / J.E.Martin, D. Adolf: Constitutive Equation for Cure-Induced Stress in a Viscoelastic Material; Macromolecules; Volume 23 (1990)
- / 50 / Nina Woicke: Ermittlung von reaktionsumsatz- und temperaturabhängigen mechanischen Kennwerten von ungefülltem Epoxidharz und Implementierung der Kennwerte in die FEM; Studienarbeit am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde; Universität Stuttgart; (2000)
- / 51 / Susana Moranchel Caballero: Untersuchung der Vernetzungsreaktion von Epoxidharzen in Abhängigkeit von der Temperatur zur Optimierung des Temperzykluses von Gießharzwerkzeugen; Diplomarbeit am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde; Universität Stuttgart; (2000)
- / 52 / Daniel Wagner: Spannungsuntersuchungen an Epoxidharzen während der Aushärtung; Diplomarbeit am Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde; Universität Stuttgart; (2002)
- / 53 / H. Wolf; Spannungsoptik: Springer, Berlin, Heidelberg (1976)
- / 54 / J. Ferry; Viscoelastic properties of polymers: John Wiley & Sons Inc., New York (1980)
- / 55 / Wilhelm Flügge: Viscoelasticity; Blaisdell Publishing Company, Waltham / Massachusetts (1967)
- / 56 / W.Beitz; K.-H. Küttner: Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau; 17. Auflage; Springer, Berlin, Heidelberg (1990)
- / 57 / K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I.Mita, H. Kambe: Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines; Journal of Polymer Science, Part A-1; Volume 8 (1970)
- / 58 / W. Fisch, W.Hofmann, R.Schmid: Chemistry of Epoxide Resins. XVII. Influence of Structure and Curing Conditions on the Density, Degree of Cure, and Glass Transition Temperature During the Curing of Epoxide Resins; Journal of Applied Polymer Science; Volume 13 (1969)
- / 59 / R.J.Varley, J.H. Hodgkin, G.P. Simon: Toughening of Trifunctional Epoxy System. V. Structure-Property Relationships of Neat Resin; Journal of Applied Polymer Science; Volume 77 (2000)