

Numerische Simulation
des Materialzustandes einer Epoxidformmasse
im Spritzgießprozess

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Shuang Yan (M.Sc.)
aus Shandong in China

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Siegfried Schmauder

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Clemens Merten

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2022

Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre
der Universität Stuttgart

2022

Eigenständigkeitserklärung der Dissertation

Ich versichere hiermit, die vorliegende Dissertation mit dem Thema "Numerische Simulation des Materialzustandes einer Epoxidformmasse im Spritzgießprozess" selbständig angefertigt und keine anderen als die in der Arbeit angegebenen Hilfsmittel und Quellen genutzt zu haben. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches gekennzeichnet.

Stuttgart, den 20. Dezember 2022

Shuang Yan

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Danksagung	VI
Kurzfassung	VII
Abstract	IX
Formelzeichen und Abkürzungen	XI
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
2 Grundlagen und Stand der Technik	4
2.1 Duroplast	4
2.1.1 Epoxidharz.....	5
2.1.2 Dielektrische Eigenschaften	5
2.2 Spritzgießverfahren	7
2.2.1 Vergleich des Spritzgießverfahrens von Duroplast, Thermoplast und Elastomer.....	10
2.2.2 Prozess- und Maschinenparameter eines Spritzgießverfahrens von Duroplast	11
2.3 Abbildung der Materialzustände eines Duroplastes mittels Simulationsmethoden	12
2.3.1 Numerische Simulation des Verarbeitungsprozesses eines Duroplastes	12
2.3.2 Abbildung der Materialzustände mittels Molekulardynamik.....	14
2.4 Reaktionskinetik.....	19
2.4.1 Allgemeines mathematisches Modell	19
2.4.2 Bestimmung der Reaktionskinetik durch experimentelle Methoden	20
2.5 Messmethoden	23
2.5.1 Dielektrische Analyse (DEA).....	23
2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	26
2.5.3 Infrarotspektroskopie (IR).....	29
3 Spritzgießprozess mit einer Epoxidformmasse	31

4	Mathematisches Modell	35
4.1	Allgemeines Modell	35
4.2	Überführung des Modells in die Prozessstufe: Vernetzung im SPG-Werkzeug.....	38
5	Materialkennwerte	41
5.1	Epoxidharzformmasse.....	41
5.2	Probenpräparation.....	42
5.3	Dichte und Wärmeleitfähigkeit.....	44
5.4	Spezifische Wärmekapazität	46
5.5	Spezifische Reaktionsenthalpie.....	48
6	Reaktionskinetik	50
6.1	Experimentelle Methode mittels DSC und DEA.....	50
6.1.1	Ermittlung der Aktivierungsenergie.....	50
6.1.2	Ermittlung des Reaktionsmodells und des präexponentiellen Faktors	52
6.1.3	Verifizierung der Reaktionskinetik	53
6.2	Numerische Methode mittels Molekulardynamik.....	56
6.2.1	Modellierung des Vernetzungsprozesses	56
6.2.2	Aushärtung auf atomarer Ebene.....	62
6.2.3	Reaktionskinetik mittels Molekulardynamiksimulation	66
7	FE-Modellierung des Harzsystems im SPG-Werkzeug	70
7.1	Numerisches Konzept	70
7.2	Simulationssoftware	71
7.3	Geometrie und Materialwerte der Werkzeug-Komponente.....	72
7.4	Rand- und Prozessbedingungen	76
7.4.1	Anfangs- und Randbedingungen	76
7.4.2	Anfangswert des Vernetzungsgrads.....	77
7.4.3	Auslegung des Heizsystems.....	78
7.5	Netzgenerierung	80
7.6	Zeitabhängiger Gleichungslöser.....	82

8	Ergebnisse und Diskussion.....	83
8.1	Einfluss der thermischen Auslegung auf die Temperaturverteilung beim Vorheizen.....	83
8.1.1	Einfluss der thermischen Auslegung auf die Temperaturverteilung.....	83
8.1.2	Experimentelle Bestimmung der Temperatur beim Vorheizen des Werkzeugs.....	84
8.1.3	Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten.....	87
8.2	Einfluss der thermischen Auslegung auf die Aushärtung der Formmasse in der Kavität.....	91
8.2.1	Vorheizen des Werkzeugs auf die Betriebstemperatur.....	91
8.2.2	Vernetzung der Epoxidformmasse in der Kavität.....	94
8.3	Simulation des Einflusses der Materialeigenschaften und Prozessparametern auf die Aushärtung der Formmasse.....	95
8.4	Experimentelle Bestimmung der Teilvernetzung der Epoxidformmasse und Vergleich zur Simulation.....	101
8.5	Untersuchung des dielektrischen Verhaltens mit der DEA-Laborpresse.....	107
8.5.1	Experimentelle Durchführung.....	107
8.5.2	Einfluss der Einstellparameter auf das DEA-Signal.....	109
8.5.3	Dielektrische Eigenschaften in Korrelation mit dem Vernetzungszustand.....	111
8.6	Online-Überwachung der Aushärtung mittels DEA und IR-Spektroskopie im Spritzgießwerkzeug.....	117
8.6.1	Dielektrische Analyse (DEA).....	119
8.6.2	Bestimmung der Vernetzung mittels Infrarot-Spektroskopie (IR).....	124
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	127
10	Literaturverzeichnis.....	130

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojekts am Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF) der Universität Stuttgart. Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danke ich herzlich der Mercedes-Benz AG.

An der Entstehung dieser Dissertation haben zahlreiche Leute direkt oder indirekt mitgewirkt, denen ich herzlich danken möchte. Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Siegfried Schmauder für die optimale Betreuung und die Anregungen zu dieser Arbeit bedanken. Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Clemens Merten für die Übernahme des Zweitgutachtens seit Beginn meiner Arbeit. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Harald Zeizinger für die Einführung in die Welt der duroplastischen Werkstoffe, das spannende Thema und die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Im Folgenden danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für die kollegiale, aber auch freundschaftliche Atmosphäre und für ihre Unterstützung in jeder erdenklichen Weise mit Rat und Tat. Besonders erwähnen möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Verestek für die tolle Zusammenarbeit, sowie Herrn Dr.-Ing. Peter Binkele, Frau Dr.-Ing. Yanling Schneider, Herrn M.Sc. Xiang Xu, Herrn M.Sc. Chensheng Xu, Herrn Dipl.-Ing. Vinzenz Guski, Herrn M.Sc. Dennis-Michael Rapp, Herrn Dr.-Ing. Martin Hummel und Herrn M.Sc. Felix Sajadi.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen aus den Abteilungen Werkstofftechnik und Labore (PT/TWL) der Mercedes-Benz AG in Stuttgart-Untertürkheim und Werkstofftechnik Technikum (RD/KEW) der Mercedes-Benz AG in Sindelfingen für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre bedanken, insbesondere bei Herrn Zeljko Lovincic in der Polymertechnik, bei Frau Anke Müller und Frau Regina Bährle in der chemischen Analytik bzw. bei Herrn Peter Schmid im Kunststoff-Technikum. Schließlich gilt mein größter Dank den studentischen Mitarbeitern, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, Ping Fan und Dianxing Yan, die mir immer Rückhalt gegeben und mir meinen bisherigen Lebensweg ermöglicht haben. Mein letzter Dank gilt meinem Freund Junyi Tang für seine Unterstützung und Geduld während der Entstehung dieser Arbeit.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein vertieftes Verständnis bzw. die quantitative Beschreibung der interagierenden Materialzustandsgrößen, beschrieben durch die Temperaturverteilung und den Vernetzungsgrad einer duroplastischen Formmasse, unter Berücksichtigung der thermochemischen Mechanismen bei der Spritzgießverarbeitung zu ermöglichen.

Die Arbeit konzentriert sich einerseits auf die numerische Simulation von Materialzustandsgrößen wie Temperatur und Vernetzungsgrad, andererseits wird die Online-Überwachung des Vernetzungsgrads mittels dielektrischer Analyse und IR-Spektroskopie im Spritzgießprozess untersucht. Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen und Experimente werden auf einer realen Spritzgießmaschine mit einem Plattenspritzgießwerkzeug für einen duroplastischen Werkstoff durchgeführt. Als Beispielmateriale wird eine Epoxidformmasse, die üblicherweise in der Industrie angewendet wird, ausgewählt und untersucht.

Zunächst wird der gesamte Ablauf der Spritzgießverarbeitung einer Epoxidformmasse unter Berücksichtigung der thermischen und chemischen Wechselwirkungen betrachtet, um die zu simulierende Verarbeitungszone (Vernetzungsphase im Spritzgießwerkzeug) bzw. die wichtigen Materialzustandsgrößen (Temperatur und Vernetzungsgrad) zu definieren.

Die für die FE-Modellierung erforderlichen Materialkennwerte (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Spezifische Wärmekapazität, Reaktionsenthalpie) werden mit verschiedenen Messmethoden ermittelt. Da die genaue chemische Zusammensetzung nicht bekannt gegeben wird, wird die Epoxidformmasse als Black-Box Material betrachtet. Des Weiteren wird die Reaktionskinetik der untersuchten Epoxidformmasse mit experimentellen und numerischen Methoden abgeleitet: die experimentelle Ermittlung mittels der DSC-Methode und die numerische Ermittlung mittels der Molekulardynamik. Die Umsetzung der FE-Modellbildung der Vernetzungsphase im Plattenspritzgießwerkzeug erfolgt mit der Software COMSOL Multiphysics. Dies umfasst die Bereitstellung der Geometrie vom Spritzgießwerkzeug, die Verknüpfung der Werkzeug-Komponente mit den zugehörigen thermischen und chemischen Bedingungen, die Definition der Randbedingungen (z. B. Wärmeverlust an der Werkzeugoberfläche und Wärmeleitung zwischen den Kontaktflächen) und die Netzgenerierung des zu simulierenden Gebiets.

Die in der Arbeit simulierten Materialzustandsgrößen, wie Temperatur und Vernetzungsgrad, ermöglichen eine Vorhersage des sich ändernden Materialverhaltens unter dem Einfluss der

Prozessparameter sowie eine zukünftige Berechnung der Faserorientierung im Bauteil aus Duroplast und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus wird ein besseres Verständnis über die Änderungen der Materialzustände des Duroplasts im Spritzgießprozess und die Prozessüberwachung des Vernetzungsgrads mittels dielektrischer Analyse gewonnen, so dass deren Erkenntnisse und die dabei entwickelten Methoden auf andere Duroplaste übertragbar sind: Bei der Verwendung eines neuen duroplastischen Werkstoffs können die optimalen Prozessparameter unter Berücksichtigung des Materialzustandes mit Hilfe der Simulationsmethode und weniger Experimente vorhergesagt werden.

Abstract

The aim of this work is to provide an in-depth understanding and a quantitative description of the interacting material properties described as a function of the temperature distribution and the crosslink density of a thermoset molding compound, considering the thermochemical mechanisms during the injection molding process.

On the one hand, the work focuses on the numerical simulations of changes in material states like temperature and crosslink density during processing, while on the other hand, the online monitoring of the crosslink density using measurement technology such as dielectric analysis and infrared spectroscopy is developed. The simulations and experiments carried out in this work are performed on a real injection molding machine with a test mold tool for a thermoset material. An epoxy molding compound commonly used in industry is selected and studied as an exemplary material.

First, the entire injection molding processing sequence of an epoxy molding compound is considered, taking into account the thermal and chemical interactions, to define the processing zone to be simulated (crosslinking phase in the injection mold) and the important material states (temperature and crosslink density).

The material parameters and laws (density, thermal conductivity, specific heat capacity and reaction enthalpy) required as input for the FE modeling are determined using various measuring methods. In order to simulate the curing of the epoxy molding compound, reaction kinetics are required for describing the curing mechanisms. Since the exact chemical composition is not disclosed, the epoxy molding compound is considered as a black-box material. Furthermore, the reaction kinetics of the investigated epoxy molding compound is derived using experimental and numerical methods: an experimental determination using the DSC method and the numerical determination using molecular dynamics simulation. The FE modeling of the crosslinking phase in the injection mold is performed in the COMSOL Multiphysics software. This includes the preparation of the geometry from the injection mold tool, the linking of the mold components with the associated thermal and chemical conditions, the definition of the boundary conditions (e.g., heat loss at the mold surface and heat conduction between the contact surfaces) and the mesh generation of the region to be simulated.

The material states simulated in this work allow a prediction of the changing material behaviors under the influence of the process parameters as well as a future calculation of the fiber

orientation in the thermoset component and the resulting mechanical properties. In addition, a better understanding of the changes in the material states of the thermoset in the injection molding process and the in-situ monitoring of the crosslink density by means of dielectric analysis is gained. The findings and methods developed in this work can be transferred to investigate other thermosets. When using a new thermoset material, the optimum process parameters can be predicted concerning the material state with the help of the simulation method and fewer experiments.

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen mit großen lateinischen Buchstaben

Kürzel	Einheit	Beschreibung
$F_{Zuhaltekraft}$	kN	Werkzeughaltekraft
R_{gas}	J/(mol·K)	Gaskonstante 8,314 J/(mol·K)
T	K	Temperatur
V_{total}	kJ/mol	Gesamtes Potential
$V_{Bindungslänge}$	kJ/mol	Potential für die Bindungslänge
$V_{Bindungswinkel}$	kJ/mol	Potential für den Bindungswinkel
$V_{Dihedral}$	kJ/mol	Torsionspotential
$V_{Coulomb}$	eV	Elektrostatisches Potential
V_{LJ}	kJ/mol	Lennard-Jones-Potential
N	-	Anzahl der Teilchen
A_{LJ}, B_{LJ}	-	Stoffspezifische Konstante im Lennard-Jones-Potential
A	1/s	Präexponentieller Faktor
A_k	1/s	Präexponentieller Faktor nach der Kissinger-Methode
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
$E_{A,K}$	J/mol	Aktivierungsenergie nach der Kissinger-Methode
P_{Wende}	-	Wendepunkt des Vernetzungsgrads
T_P	K	Peak-Temperatur bei der DSC
E_{elektr}	V·m ⁻¹	Elektrischen Feldstärke
U_{elektr}	V	Elektrische Spannung
I_{elektr}	A	Elektrischer Strom
A_{pl}	m	Fläche der Kondensatoroberfläche
Z_C	Ω	Impedanz des Kondensators
R_{elektr}	Ω	Elektrischer Widerstand
C	F	Elektrische Kapazität
C_p	J/K	Wärmekapazität
T_{Probe}	K	Temperatur in der DSC-Probe
$T_{Referenz}$	K	Temperatur der Referenzprobe bei der DSC
K_{dsc}	-	Kalibrierkonstante bei der DSC
$E_{total,gs}$	J	Gesamtenergie des abgeschlossenen Systems

Formelzeichen und Abkürzungen

Q_{therm}	J	Gesamtwärmemenge
$Q_{therm,cond}$	J	Wärmemenge durch direkte Wärmeleitung
$Q_{therm,conv}$	J	Wärmemenge durch Konvektion
$Q_{therm,radia}$	J	Wärmemenge durch Strahlung
$Q_{therm,el}$	J	Wärmemenge durch elektrische Heizungen
W_{me}	J	Summe der mechanischen Arbeit
W_{me}^V	J	Volumenänderungsenergie
W_{me}^W	J	Wellenarbeit
P_{el}	W	Elektrische Leistung
P_{me}	W	Summe der mechanischen Leistung
P_W	W	Leistung der Wellenarbeit
T_{liq}	K	Temperatur der Schmelze
T_{amb}	K	Umgebungstemperatur
T_{Luft}	K	Lufttemperatur
M_D	N·m	Drehmoment
U_{inner}	J	Innere Energie des Systems
E_{kin}	J	Kinetische Energie des Systems
E_{pot}	J	Potentielle Energie des Systems
D_{cut}	Å	Cutoff-Abstand
$N_{u,CCO}$	-	Anzahl der bereits verbrauchten Epoxidgruppen
$N_{total,CCO}$	-	Gesamtzahl der Epoxidgruppen
V_{bond}	kJ/mol	Bindungspotentiale
T_{mass}	K	Massentemperatur
T_{soll}	°C	Solltemperatur

Formelzeichen mit kleinen lateinischen Buchstaben

Kürzel	Einheit	Beschreibung
p	bar	Druck
p_{Luft}	bar	Umgebungsdruck $p_{Luft} = 1$ bar
r	mm	Abstand
$k_{Bindungslänge}$	J/Å ²	Konstante im Potential für die Bindungslänge
$k_{Bindungswinkel}$	J/rad ²	Konstante im Potential für den Bindungswinkel

Formelzeichen und Abkürzungen

$k_{Dihedral}$	J	Konstante im Torsionspotential
q	C oder A·s	Ladungsmenge
$h(p)$	-	Druckabhängige Geschwindigkeitskonstante
$k(T)$	1/s	Temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante
$f(\alpha)$	-	Reaktionsmodell
a_K	1/K	Konstante bei der Kissinger-Methode
b_K	1/(K·s)	Konstante bei der Kissinger-Methode
c_a, n_a, m_a, K_a, p_a	-	Konstanten im Reaktionsmodell
d_{pl}	m	Kondensator-Plattenabstand
\dot{q}_w	mW	Wärmestrom bei der DSC
c_p	J/(g·K)	Spezifische Wärmekapazität
h_{total_react}	J/g	Materialspezifische Reaktionswärme bei Vollvernetzung
$h_{react}(t)$	J/g	Freigesetzte spezifische Reaktionswärme
m_{dsc}	mg	Probegewicht bei der DSC
$m_{c_{p,0}}, m_{c_{p,1}}$	J/(g·K ²)	Parameter in der Formel der spezifische Wärmekapazität vom un- und vollvernetzten Duroplast
$n_{c_{p,0}}, n_{c_{p,1}}$	J/(g·K)	Parameter in der Formel der spezifische Wärmekapazität vom un- und vollvernetzten Duroplast
$f_{frequenz}$	Hz	Frequenz
n_D	1/s	Drehzahl
m_{mass}	kg	Masse des Materials
g	m/s ²	Schwerebeschleunigung $g = 9,81 \text{ m/s}^2$
c_{vio}	m/s	Geschwindigkeit
z_{pot}	m	Höhe
v_v	m ³ /kg	Spezifisches Volumen
u_{inner}	J/kg	Spezifische innere Energie
$u_{inner,therm}$	J/kg	Spezifische innere thermische Energie
$u_{inner,chem}$	J/kg	Spezifische innere chemische Energie
$u_{inner,nuk}$	J/kg	Spezifische innere nukleare Energie

Formelzeichen mit großen griechischen Buchstaben

Kürzel	Einheit	Beschreibung
ϕ	°	Winkel

Formelzeichen mit kleinen griechischen Buchstaben

Kürzel	Einheit	Beschreibung
α	-	Vernetzungsgrad
α_P	-	Vernetzungsgrad am Peak
β	K/min	Heizrate
ω_{kreis}	1/s	Kreisfrequenz
δ	°	Phasenverschiebungswinkel
$\tan(\delta)$	-	Dielektrischer Verlustfaktor
ϵ_0	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Dielektrische Permittivität des Vakuums $\epsilon_0 = 8,854181 \cdot 10^{-12} A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$
ϵ_r	-	Materialabhängige relative Permittivität
ϵ'	-	Realteil der komplexen Permittivität ϵ_r
ϵ''	-	Imaginärteil der komplexen Permittivität ϵ_r
ϵ	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Permittivität des Dielektrikums
ϵ_u	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Unrelaxierte Permittivität
ϵ_{rl}	$A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	Relaxierte Permittivität
σ_{Ionen}	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	Ionenleitfähigkeit
τ	s	Relaxationszeit
η_{Ionen}	$\Omega \cdot m$	Ionenviskosität
η	Pa·s	komplexe Viskosität
ρ	g/cm^3	Dichte
ρ_{Luft}	g/cm^3	Dichte von Luft
λ_{cond}	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
α_{conv}	W(m ² ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
ϵ_{radia}	-	Emissionsgrad
σ_{StBo}	W/(m ² ·K ⁴)	Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma_{StBo} = 5,67 \cdot 10^{-8}$
ω_{Winkel}	Rad/s	Winkelgeschwindigkeit

Abkürzungen

Kürzel	Beschreibung
DEA	Dielektrische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
IR	Infrarotspektroskopie
EP	Epoxidharze
VE	Vinylesterharze
UP	ungesättigte Polyesterharze
PF	Phenolharze
FEM	Finite-Elemente-Methode
FDM	Finite-Differenzen-Methode
FVM	Finite-Volumen-Methode
MKS	Mehrkörperdynamik
CFD	numerische Strömungsmechanik
MD	Molekulardynamik
EMC	Enhanced Monte Carlo
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
CAD	Computer-aided design
SPG	Spritzgießen
LCM	Liquid Composite Molding
RTM	Spritzpressen (Resin Transfer Molding)
RIM	Reaktionsspritzgießverfahren (Reaction Injection Molding)
SRIM	Structural Reaction Injection Molding
RRIM	Reinforced Reaction Injection Molding
VOF-Methode	Volume-of-Fluid-Methode
NVE	Mikrokanonisches Ensemble
NVT	Kanonisches Ensemble
NPT	Isobares-isothermes Ensemble
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung
RT	Raumtemperatur
BADGE	Bisphenol-A-diglycidylether
EN	Ethylendiamine

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Duroplaste sind reaktive Harzsysteme und verfügen über ausgezeichnete mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Ab einer materialspezifischen Temperatur beginnt die beschleunigte Vernetzung bis zum vollständigen Aushärtungszustand. Die sich dabei ändernden Materialzustandsgrößen (z. B. Temperatur und Vernetzungsgrad) beeinflussen nicht nur das Fließverhalten der zu verarbeitenden Formmasse, sondern auch die Faserorientierung während des Einspritzvorgangs und der Aushärtung, die die Bauteilfestigkeit entscheidend beeinflusst. Ein vorzeitiges Aushärten kann zum Abbruch des Verarbeitungsprozesses führen, weil das ausgehärtete Harz nicht mehr schmelzbar ist.

Eine quantitative Beschreibung der Materialzustandsgrößen entlang des Verarbeitungsprozesses der Epoxidformmasse in Abhängigkeit von den Werkstoff- und Prozessparametern, kann einen stabilen Prozessablauf und die damit verbundene Produktqualität gewährleisten. Mit derzeitiger Messtechnik können im Spritzgießprozess ausschließlich die Größen (Temperatur und Druck) an den Kontaktflächen zwischen Formmasse und Maschinenoberflächen gemessen werden. Die wichtige Materialzustandsgröße wie der Vernetzungsgrad kann nicht messtechnisch direkt im Spritzgießprozess ermittelt werden. Das bedeutet, dass aufgrund der komplexen Auslegung einer Spritzgießmaschine und der messtechnischen Einschränkungen, nicht nur die Anzahl der Messstellen, sondern auch die messbaren Kenngrößen sehr begrenzt sind. Da sich die Materialzustandsgrößen zeitlich und räumlich in der zu verarbeitenden Formmasse unter Einfluss von Prozessparametern ändern, können diese nur mittels Simulationstechnik abgebildet werden.

Die Simulation der Temperaturverteilung in der Schmelze ermöglicht eine zuverlässige Prozesssteuerung für reaktive Materialien, die sehr temperaturempfindlich sind, um sicherzustellen, dass die für die sichere Produktion erforderliche Materialzustandsgröße, sprich Vernetzungsgrad, eingehalten wird. Weil die übliche Methode der dynamischen Kalorimetrie (DSC) zur Bestimmung des Vernetzungsgrads nicht zur online Prozessüberwachung im Spritzgießprozess eingesetzt werden kann, werden die dielektrische Analyse (DEA) und die Infrarotspektroskopie (IR), die im Prinzip Online-Überwachungen des Vernetzungsfortschritts ermöglichen, im Spritzgießwerkzeug (SPG-Werkzeug) implementiert. Dies erfordert die

Ableitung der Korrelation zwischen dielektrischen Eigenschaften oder spektralen Änderungen und Vernetzungsgrad.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, ein vertieftes Verständnis bzw. die quantitative Beschreibung der interagierenden Materialzustandsgrößen, beschrieben durch die Temperaturverteilung und den Vernetzungsgrad einer duroplastischen Formmasse, unter Berücksichtigung der thermochemischen Mechanismen bei der Spritzgießverarbeitung zu ermöglichen. Dazu konzentriert sich der Arbeitsumfang auf zwei Punkte:

- Numerische Simulation von Materialzustandsgrößen und
- Methodenentwicklung zur Online-Überwachung des Vernetzungsgrads mittels Messtechnik wie dielektrische Analyse und Infrarotspektroskopie.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen und Experimente wurden auf einer realen Spritzgießmaschine mit einem Testwerkzeug für einen duroplastischen Werkstoff durchgeführt. Als Beispielmaterial wurde eine Epoxidformmasse, die üblicherweise in der Industrie angewendet wird, ausgewählt und untersucht. Das erworbene Wissen und die dabei entwickelten Methoden sind auf andere Duroplaste übertragbar.

Zunächst wird der gesamte Ablauf der Spritzgießverarbeitung einer Epoxidformmasse unter Berücksichtigung der thermischen und chemischen Wechselwirkungen betrachtet, um die zu simulierende Verarbeitungszone (Vernetzungsphase im SPG-Werkzeug) bzw. die wichtigen Materialzustandsgrößen (inkl. Temperatur und Vernetzungsgrad) zu definieren (Kap. 2.5.3).

In Kapitel 4 wird die zugrundeliegende Gleichung zur Beschreibung des thermochemischen Prozesses im SPG-Werkzeug hergeleitet und diskutiert.

Die für die FE-Modellierung erforderlichen Materialkennwerte wie z. B. Wärmeleitfähigkeit und Dichte werden mit verschiedenen Messmethoden bestimmt (Kap. 1). Um die Aushärtung der Epoxidformmasse simulieren zu können, wird die Reaktionskinetik zur Beschreibung der Aushärtungsmechanismen benötigt. Da die Zusammensetzung der Epoxidformmasse unbekannt ist, muss für ein Black-Box Material die entsprechende Methode gefunden werden. In Kap. 6 werden zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Reaktionskinetik vorgestellt: die experimentelle Bestimmung mittels DSC-Methode und eine numerische Bestimmung mittels Molekulardynamik.

Die Umsetzung der Modellbildung erfolgt in der Software COMSOL Multiphysics (Kap. 7). Dazu gehören die Bereitstellung der Geometrie, die Verknüpfung der Geometrie mit der zugehörigen Physik, die Definition der Randbedingungen und die Netzgenerierung.

Die Ergebnisse mittels FE-Berechnungen werden in Kap. 8.1 - 8.3 vorgestellt und diskutiert. Zur Beurteilung der numerischen Ergebnisse werden die Temperaturmessungen im Spritzgießwerkzeug auf der Spritzgießmaschine durchgeführt. In Kap. 8.4 wird die simulierte Teilvernetzung mit den experimentellen Daten verglichen, die an den nach bestimmten Aushärtezeiten entnommenen Proben gemessen wurden. Da eine direkte Messung des Vernetzungsgrads (mit DSC) in der zu verarbeitenden Formmasse messtechnisch nicht möglich ist, ist als indirekte Methode die dielektrische Analyse zur in-situ Bestimmung des Vernetzungsgrads im Spritzgießwerkzeug integriert (Kap. 8.6). Um dies zu ermöglichen, wird die Methode zur Korrelation des in der reagierenden Formmasse gemessenen dielektrischen Verhaltens mit dem Vernetzungsgrad entwickelt. Hierzu werden Vorversuche in einer Laborumgebung durchgeführt, deren Erkenntnisse dann in ein Produktionsumfeld übertragen werden (Kap. 8.5). Abschließend wird die Arbeit in Kap. 9 zusammengefasst und ein Ausblick für weitere Forschungspotentiale gegeben.

Die in der Arbeit simulierten Materialzustände ermöglichen im Prinzip die zukünftige Berechnung der Faserorientierung im Bauteil aus Duroplast und der daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften, die z. B. für die Mehrkörpersimulation von Strukturbauteilen wichtig sind. Darüber hinaus wird ein besseres Verständnis über die Änderungen in den Materialzuständen des Duroplastes im Spritzgießprozess gewonnen. Bei der Verwendung eines neuen duroplastischen Werkstoffs können die optimalen Prozessparameter unter Berücksichtigung des Materialzustandes mit Hilfe der Simulationsmethode und weniger Experimente abgeschätzt und vorhersagt werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Duroplast

Duroplaste sind Kunststoffe, die aufgrund der Aushärtung über chemische Bindungen dreidimensional engmaschig vernetzt und nach der Aushärtung nicht mehr plastisch verformbar sind [1, 2]. Sie sind die ältesten und die am häufigsten verarbeiteten Matrixsysteme der Faserverbund-Kunststoff-Technik.

Grundsätzlich bestehen Duroplaste aus einem Reaktionsharz und einem Härter. Zusätzlich werden Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Füllstoffe und Additive hinzugefügt, um die Materialeigenschaften bei der Verarbeitung oder im Endprodukt gezielt einzustellen. Unter Reaktionsharzen versteht man die noch plastisch formbaren und relativ niedermolekularen Zwischenstufen/Vorprodukte, die unvernetzt oder nur teilvernetzt sind, und aus niedermolekularen Ausgangsstoffen (Monomeren) hergestellt werden. Die Reaktionsharze enthalten die für die Vernetzung benötigten funktionellen Gruppen. Die Vernetzung zwischen Reaktionsharz und Härter findet unter zusätzlicher Einwirkung von Reaktionsbeschleunigern, Wärme oder UV-Strahlung statt. Im Allgemeinen startet die Vernetzung erst im Werkzeug während des Verarbeitungsprozesses. [1, 2]

Nach einer vollständigen Vernetzung, weisen die Duroplaste eine engmaschige vernetzte Struktur auf, welche folgende Eigenschaften besitzt [2–5]:

- Äußerst geringe Kriechneigung,
- Nicht schmelzbar, chemische Zersetzung ab einer bestimmten Temperatur,
- Sehr gute thermische und chemische Beständigkeit,
- Schwache Quellbarkeit und nahezu keine Löslichkeit in Lösungsmitteln,
- Gute mechanische Bearbeitbarkeit.

Der Vernetzungsgrad von Duroplasten ist entscheidend für ihre Eigenschaften. In der folgenden Tabelle werden drei Stadien der Vernetzung von Duroplasten aufgelistet. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nimmt die Steifigkeit und Festigkeit zu, während die Bruchdehnung abnimmt. Im endvernetzten Zustand weisen Duroplaste sehr hohe mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit und Steifigkeit, auf, insbesondere bei erhöhten Temperaturen. [6, 7]

Tabelle 2-1: Auflistung der drei Stadien der Vernetzung von Duroplasten

Begriffe	Definition
Unvernetzt	Materialzustand nach Anlieferung und bei kühler Lagerung, d. h. es hat keine Energiezufuhr stattgefunden, um die Vernetzungsreaktion zu starten.
Teilvernetzt	Bei Energiezufuhr, welche die Aktivierungsenergie der Vernetzungsreaktion überschreitet, findet die Reaktion statt.
Endvernetzt	Auch wenn mehr Energie zugeführt wird, ändert sich der Vernetzungsgrad nicht, da keine weiteren Reaktionen mehr stattfinden.

Im Faserverbundwerkstoff werden überwiegend Epoxidharze (EP), Vinylesterharze (VE), ungesättigte Polyesterharze (UP) sowie Phenolharze (PF) eingesetzt [3].

2.1.1 Epoxidharz

Da in dieser Arbeit nur ein Epoxidharz-System untersucht wurde, wird auf die anderen Duroplast-Systeme nicht eingegangen. Epoxidharze gehören zu den Reaktionsharzen, die mit einem Härter auf Basis von Aminen oder Anhydriden durch Polymerisation zu Epoxid-Kunststoffen vernetzt werden [8]. Die vernetzten Epoxid-Kunststoffe zeichnen sich durch eine hohe Schlagzähigkeit, eine hohe Festigkeit, Härte und Abriebfestigkeit aus [9]. Faserverbundwerkstoffe mit einer Epoxidmatrix und Glas- oder Carbonfasern besitzen hervorragende mechanische und thermische Eigenschaften, wodurch Steifigkeits- und Festigkeitswerte von legierten Stählen erreicht werden können. Durch die Vernetzungsreaktion, weisen Epoxid-Kunststoffe eine Schrumpfung um 4,5 % bis 6 %, sowie eine Wasseraufnahme von weniger als 0,9 % auf, was auf die engmaschig vernetzte Struktur zurückzuführen ist [8].

2.1.2 Dielektrische Eigenschaften

Die Kunststoffe sind im Allgemeinen aufgrund ihrer amorphen bzw. teilweise amorphen molekularen Struktur elektrische Isolatoren, die auch als Dielektrikum bezeichnet werden. Das Isolationsverhalten lässt sich durch den Widerstand beschreiben, den ein Werkstoff dem Durchgang des elektrischen Stroms entgegensetzt. Die durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes entstehenden elektrischen Ladungen lassen sich nicht ableiten, weswegen Kunststoffe zu elektrostatischen Aufladungen neigen. Die dielektrischen Eigenschaften der Kunststoffe variieren aufgrund ihrer Kettenstruktur und Morphologie. Aus diesem Grund lassen

sich alle strukturellen Änderungen, die z. B. durch Temperatur-, Druckeinflüsse, chemische oder physikalische Alterung, Verunreinigung oder auch UV-Strahlung beeinflusst werden, mittels diesen dielektrischen Eigenschaften untersuchen und analysieren. Diese Zusammenhänge werden auch eingesetzt zur Analyse und Online-Überwachung der Vernetzung von Duroplast im Verarbeitungsprozess [5].

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an ein Dielektrikum wie z. B. einen Kunststoff sind zwei verschiedene Effekte zu beobachten [5, 10, 11]:

- a. Orientierungspolarisation: Permanente Dipole werden im Feld ausgerichtet, was zu einem Verschiebungsstrom führt.
- b. Grenzflächenpolarisation: Bewegliche Ladungsträger, d. h. Elektronen und Ionen, befinden sich in einem elektrischen Feld. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes E_{elektr} , wird ein Bewegungsvorgang der Ladungsträger ausgelöst, die sich im elektrischen Feld ausrichten und verschieben, was zu einem Konvektionsstrom im Dielektrikum führt.

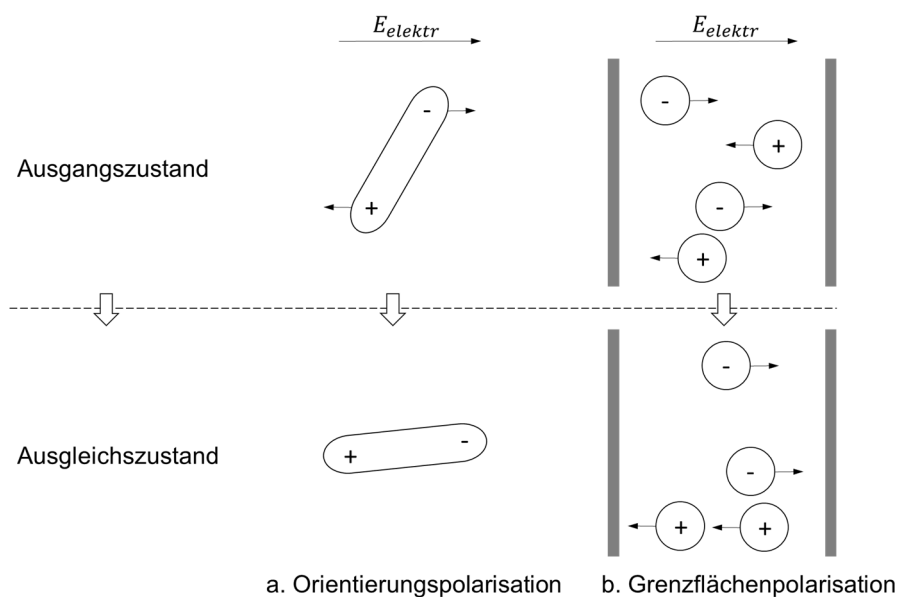


Abbildung 2-1: Mechanismen des Ladungstransports im Dielektrikum, z. B. Kunststoff: (a) Orientierungspolarisation und (b) Grenzflächenpolarisation [5]

Übertragen auf ein Reaktionsharz lassen sich beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes die im Harzsystem vorhandenen Dipole und Ionen entsprechend dem Feld ausrichten und bewegen. Durch die Wärmezufuhr schmelzen die unvernetzten Granulat-Komponenten des

Reaktionsharzes auf, dadurch nimmt die Menge der freien Ladungsträger q und ihre Beweglichkeit in der Schmelze zu. Im noch flüssigen Harzsystem ist die Beweglichkeit der Ladungsträger (Dipole und Ionen) sehr hoch, d. h. die Dipole und Ionen können sich auch bei hohen Frequenzen ausrichten bzw. relaxieren innerhalb einer Periode der Wechselspannung vollständig. Die Amplituden und Phasenverschiebung des Stroms hängen von der Menge und der Beweglichkeit der freien Ladungsträger (Dipole und Ionen) ab. Sobald eine Vernetzungsreaktion stattfindet, treten zwei Effekte mit steigendem Vernetzungsgrad α auf:

- Zum einen wird die Menge der freien Ladungsträger q reduziert, die sich im elektrischen Feld ausrichten und verschieben können.
- Zum anderen werden engmaschig vernetzte molekulare Strukturen gebildet und das Harzsystem wird höher viskos (weniger fließfähig), d. h. die Beweglichkeit der enthaltenen Dipole und Ladungsträger wird stark eingeschränkt und beeinträchtigt.

2.2 Spritzgießverfahren

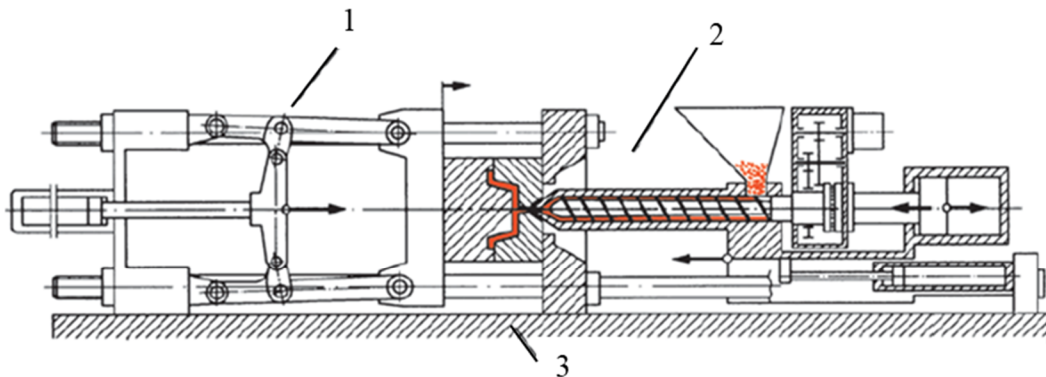
Das Spritzgießverfahren ist das am häufigsten eingesetzte Verarbeitungsverfahren im Bereich der Kunststofftechnik. Die Vorteile des Spritzgießverfahrens sind [12, 13]:

- Direkter Herstellungsweg vom Rohstoff zum fertigen Formteil,
- Vollautomatisierte Herstellung des Formteils,
- Hohe Reproduzierbarkeit in der Fertigung,
- In der Regel keine Nachbearbeitung,
- Kurze Zykluszeiten bei komplexer Bauteilgeometrie,
- Niedrige Stückkosten bei großer Massenproduktion.

Beim Spritzgießen werden die pulverförmigen oder granulierten Formmassen plastifiziert und unter hoher Geschwindigkeit und hohem Druck ins Werkzeug eingespritzt, in dem sie je nach Materialtyp durch einen Abkühl- oder Aushärtungsprozess erstarren, sodass das gefertigte Formteil entformt werden kann. Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere und Kombinationen der Werkstoffe können im Spritzgießverfahren verarbeitet werden [14].

Eine Spritzgießmaschine besteht aus drei wichtigen Bauteilgruppen: Schließeinheit, Spritzeinheit und Maschinenbett mit dem Antriebs- und Steuerungssystem. Das Maschinenbett dient zur stabilen Halterung und Befestigung der zur Spritzeinheit zugehörigen Plastifiziereinheit und der Schließeinheit. Es ist möglich, mit Hilfe der Überwachungseinheiten

den Einspritzvorgang und die Nachdruckphase abhängig vom Massedruck im Werkzeug zu überwachen [13–15].



1. Schließeinheit (inkl. Werkzeug)
2. Spritzeinheit (inkl. Plastifiziereinheit)
3. Maschinenbett

Abbildung 2-2: Schematischer Aufbau einer Spritzgießmaschine [15]

Die **Spritzeinheit** für die Verarbeitung von Duroplasten besteht aus dem Einfülltrichter, der Plastifiziereinheit (inkl. Zylinder mit Heizelementen und Förderschnecke) und der Einspritzdüse [13–15].

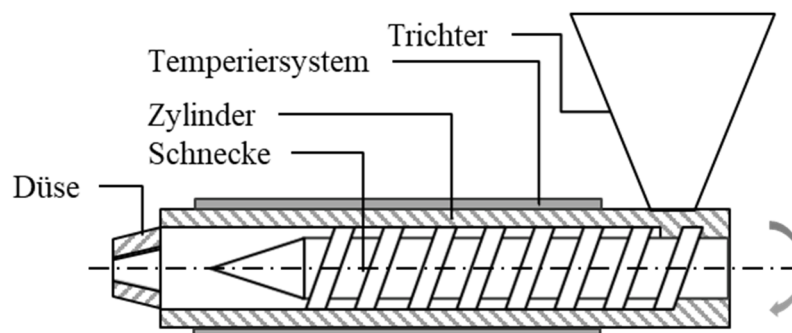


Abbildung 2-3: Aufbau der Spritzeinheit in einer Schnecken-spritzgießmaschine

Der Zylinder wird während der Verarbeitung der Formmasse temperiert. Die eingestellte Zylindertemperatur hat auf den Aufschmelzprozess (bzw. die Formmasseschmelze), neben der Schneckendrehzahl und dem Schneckenstaudruck, den größten Einfluss. Je nach Rohstoffhersteller und Material, wird die Zylindertemperatur bezogen auf das Verarbeitungsdatenblatt eingestellt. Es sollte berücksichtigt werden, dass Friktionswärme während des Plastifiziervorganges entsteht und die Kunststoffformmasse zusätzlich zur Zylinderheizung erwärmt [16]. Für die Verarbeitung von Duroplasten wird i. d. R. ein

doppelwandiger Massezylinder eingesetzt, der mit Öl auf eine Temperatur von 60 bis 90 °C temperiert wird [14].

In der Spritzeinheit wird die Formmasse über die folgenden Vorgänge verarbeitet:

1. Einziehen: Die granulatformige Formmasse wird durch die Drehbewegung der Schnecke vom Einfülltrichter in den Zylinder eingezogen.
2. Fördern: Die eingezogene Formmasse wird durch die rotierende Schnecke in die Richtung der Einspritzdüse transportiert.
3. Plastifizieren und Homogenisieren: Die Formmasse wird durch die Wärmezufuhr vom beheizten Zylinder sowie Friktionswärme durch Scherung plastifiziert und homogenisiert.
4. Dosieren: Eine bestimmte Menge der plastifizierten Formmasse wird vor der Schnecken- spitze aufdosiert. Nach der Dosierphase wird die Rotationsbewegung der Schnecke angehalten.
5. Einspritzen: Durch die axiale Bewegung der ruhenden Schnecke in die Richtung der Einspritzdüse, wird die Formmasse in das Werkzeug eingespritzt.

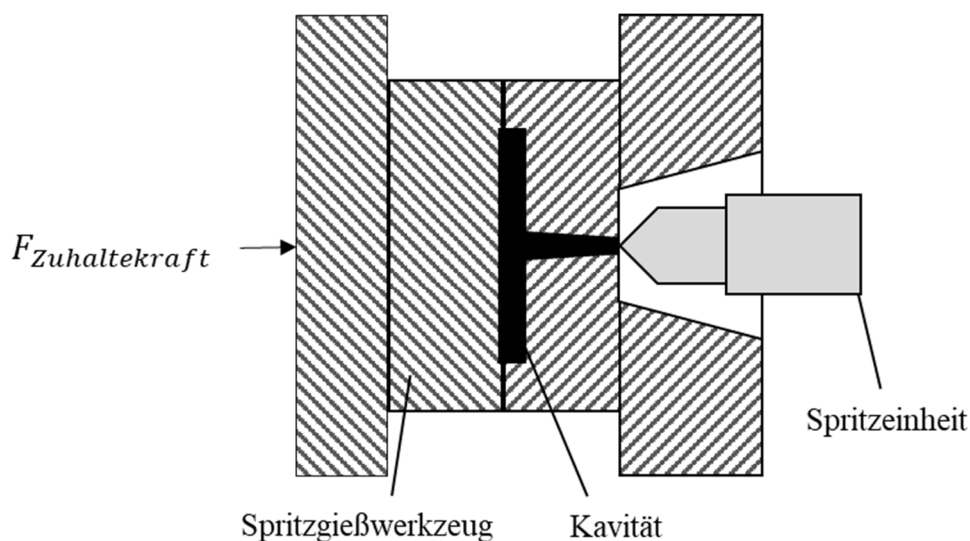


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der Schließeinheit mit Werkzeug

Die **Schließeinheit** mit Werkzeug ermöglicht die folgenden Funktionen [13–15]:

- Befestigung des Spritzgießwerkzeugs,
- Öffnen und Schließen des Spritzgießwerkzeugs,
- Die Werkzeughaltekraft $F_{Zuhaltekraft}$ muss aufgebracht werden, damit die Werkzeughälften beim Füllen des Werkzeughohlraums geschlossen bleiben und somit eine vollständige Füllung der Kavität gewährleistet wird. Deshalb muss die Schließkraft

größer als die Werkzeugauftriebskraft sein, die durch den Werkzeuginnendruck hervorgerufen wird.

- Durchführung des Entformungsvorgangs.

2.2.1 Vergleich des Spritzgießverfahrens von Duroplast, Thermoplast und Elastomer

Das Elastomer-Spritzgießen läuft von den Prozessparametern grundsätzlich ähnlich ab wie das Duroplast-Spritzgießen, weil Elastomere auch durch Wärmezufuhr vernetzen. Das heißt, dass eine vorzeitige Vernetzung beim Plastifiziervorgang verhindert werden soll und das Werkzeug muss beim Einspritzvorgang heißer als die Formmasse sein. Für das Elastomer-Spritzgießen wird eine gewisse Vulkanisationszeit, sowie das Beheizen des Werkzeuges zum Starten der Vernetzungsreaktion, benötigt [6]. Deswegen wird im Folgenden lediglich der Spritzgießprozess von Duroplasten und Thermoplasten miteinander verglichen, welcher sich vorwiegend in den folgenden Aspekten unterscheidet:

- **Geometrie der Schneckenwelle**

Die Geometrie der Schnecke variiert anhand von den zu verarbeitenden Polymermatrixsystemen [5, 17]. Für die Thermoplastverarbeitung wird vorwiegend eine Dreizonenschnecke verwendet, wobei die drei Zonen aus der Einzugs-, Kompressions- und Ausstoßzone bestehen [17]. Zur Verarbeitung von duroplastischen Werkstoffen im Spritzgießprozess, wird eine kompressionslose/kompressionsgeringe Förderschnecke eingesetzt, die eine geringere Gangtiefe und ein geringeres Gangtiefenverhältnis besitzt, um den Energieeintrag, aufgrund von Scherung, zu minimieren [5, 12].

- **Temperierung im Prozess unter Berücksichtigung der Viskosität**

Einerseits sinkt die Viskosität der Duroplaste aufgrund von der Erwärmung und andererseits folgt eine Viskositätserhöhung durch eine zunehmende Vernetzung des Polymeres, d. h. ab einem bestimmten Vernetzungsgrad ist der duroplastische Werkstoff nicht mehr verformbar [6]. Aus dem obengenannten Grund wird die Zylindertemperatur im Spritzgießprozess von Duroplasten je nach Materialtyp zwischen 60 °C und 90 °C eingestellt, sodass die Aushärtung der Formmasse nicht frühzeitig im Zylinder stattfindet und trotzdem eine geringe Viskosität sichergestellt wird [5, 6, 12]. Dagegen liegt die Werkzeugtemperatur im Bereich von 150 °C bis 200 °C, um eine schnelle Aushärtung der Formmasse gewährleisten zu können [5, 6]. Das

endvernetzte Duroplast lässt sich wegen der hohen Eigensteifigkeit und guten Formbeständigkeit aus der heißen Form, ohne Abkühlen entformen [6].

Im Gegensatz zum Duroplast-Spritzgießen, wird beim Thermoplast sowohl eine höhere Zylindertemperatur, um eine niederviskose Schmelze zu gewährleisten, als auch eine niedrige Werkzeugtemperatur zur schnellen Abkühlung des Bauteils verwendet [5, 6, 12].

- **Gratbildung**

Im Vergleich zur Viskosität der Thermoplastschmelze, welche im Bereich von 200 bis 800 Pa·s liegt, weist die duroplastische Formmasse vor der Aushärtung meistens eine deutlich niedrigere Viskosität im Bereich von 1 bis 50 Pa·s auf. Eine Konsequenz davon ist, dass sich oft Grate und Häute am Bauteil im Duroplast-Spritzgießen bilden, was eine Entgratung nach dem Entformen nach sich zieht [6].

- **Rückstromsperre**

Eine Rückstromsperre, die auf den vorderen Teil der Schnecke aufgesetzt wird, dient zur Verhinderung des Rückströmens der Schmelze in die Schnecke bzw. den Zylinder beim Einspritzen und Nachdrücken [5]. Beim Thermoplast-Spritzgießen wird eine mechanische Rückstromsperre eingesetzt, um das Rückfließen der Formmasse beim Einspritzvorgang in die hinteren Schneckengänge zu verhindern [5, 14]. Eine Duroplast-Spritzgießmaschine hat zwar keine mechanische Rückstromsperre, aber die Verhinderung der zurückfließenden Formmasse wird durch das definierte Gelieren der Formmasse und den vergrößerten Schneckenspritzwinkel realisiert [18].

2.2.2 Prozess- und Maschinenparameter eines Spritzgießverfahrens von Duroplast

Um einen sicheren Verarbeitungsprozess und eine gute Qualität des Spritzgussbauteils zu gewährleisten, spielen die Maschinen- und Prozessparameter, die eben von der zu verarbeitenden Formmasse abhängig sind, eine wichtige Rolle. Im Folgenden werden einige wichtige Parameter genannt:

- Geometrie (Schnecke, Zylinder, Düse, Werkzeug usw.),
- Reibungskoeffizient zwischen Werkstoff und Werkzeug-, Schnecken- bzw. Zylinderoberfläche,
- Temperatur (Werkzeug und Zylinder),

- Schneckendrehzahl,
- Dosiervolumen,
- Einspritzdruck,
- Einspritzgeschwindigkeit,
- Nachdruck,
- Härtezeit.

2.3 Abbildung der Materialzustände eines Duroplastes mittels Simulationsmethoden

Es werden unterschiedliche numerische Simulationen angewendet, um den Materialzustand von der atomaren Ebene bis auf die Makroebene abzubilden:

- MD (Molekulardynamik) auf atomarer Ebene zur Simulation von Reaktionskinetik und daraus resultierenden Werkstoffparametern,
- FEM (Finite-Elemente-Methode) auf Makroebene unter Berücksichtigung gekoppelter multiphysikalischer Systeme zur Simulation der Temperaturverteilung und gekoppelt mit einem Reaktionsmodell des Aushärteprozesses im Werkzeug.

2.3.1 Numerische Simulation des Verarbeitungsprozesses eines Duroplastes

Unter einer numerischen Simulation versteht man im Allgemeinen die Nachbildung der Prozesse eines dynamischen Systems mit Hilfe eines experimentierfähigen Modells, um Ergebnisse zu erlangen, die auf reale Systeme übertragbar sind [19]. Dem aktuellen Stand der Technik zufolge werden computergestützte physikalische Untersuchungen in der modernen Industrie etabliert, um stetig komplexer werdende Prozesse und Systeme möglichst realitätsnah zu beschreiben und zu verbessern. Damit können Grundlagenforschung und Prototypenentwicklung mit weniger Zeitaufwand durchgeführt werden. Derzeitig werden verschiedenen kommerzielle Universalprogramme (z. B. NASTRAN, ANSYS, MARC, ABAQUS usw.) angeboten. Diese Programme sind für die lineare Elastomechanik entwickelt und später erweitert um Module zur nichtlinearen Festigkeitsberechnung, Dynamik oder Wärmeleitung. Darüber hinaus sind auch eigenständige Programmsysteme für Strömungsprobleme (CFD), multiphysikalische Simulationen (COMSOL Multiphysics) oder Mehrkörperdynamik (MKS) verfügbar [20].

Die zu simulierenden Modelle werden durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben. Um dieses System der Differentialgleichungen zu lösen, muss das Rechengbiet in einer endlichen Anzahl von Elementen diskretisiert werden. Dabei sind die oft angewendeten Methoden die Finite-Differenzen-Methode (FDM), die Finite-Element-Methode (FEM) und die Finite-Volumen-Methode (FVM).

Die Temperaturdifferenzen im Werkzeug bzw. in der Schmelze bewirken einen unterschiedlichen Aushärtungszustandsverlauf im Bauteil, was zu unterschiedlichen Wärmeausdehnungen führt, insbesondere bei großer Wanddicke [21]. Mehrere Studien wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis des Härungsverhaltens des Duroplastes zu erhalten. Die Simulation der Aushärtung im Duroplast erfolgte im 1D-Modell [22] und 2D-Modell [23] mittels FDM. Für die Härtung von dicken Composite-Strukturen in 2D [24] wurde ein FEM-Code entwickelt. Im Gegensatz zu ein- oder zweidimensionalen Codes basierend auf der FDM, kann die aktuelle FEM leicht zusammengesetzte Strukturen mit beliebigen Formen, einschließlich des Angusses für die Aushärtung [24] modellieren. Obwohl Kamal und Ryan [25] einige Schlüssel-komponenten eines mathematischen Modells zur Beschreibung des Materialverhaltens eines Duroplastes im Spritzgießwerkzeug vorgestellt haben, wird die numerische Simulation häufiger für die konstruktive Optimierung des Spritzgießwerkzeuges und die Füllsimulation für nicht-reaktive Polymere mit 3D FEM eingesetzt: Optimierung der Kühlung [26, 27] bzw. die Auslegung der Düsenposition im Spritzgießwerkzeug [28, 29] sowie die Untersuchung der geometrischen Einflüsse der Düse auf die Materialeigenschaften und die Prozessparameter durch Simulation [30]. Die numerische Simulation wird oft verwendet, um die Verarbeitung von Duroplast in verschiedenen Prozessen, wie dem Kompressionsprozess [31], dem Autoklav [32] und dem Harzinjektionsverfahren (Liquid Composite Molding, LCM), zu simulieren.

Liquid Composite Molding (LCM) besteht aus dem Spritzpressen (Resin Transfer Molding, RTM), dem Reaktionsspritzgießverfahren (Reaction Injection Molding, RIM) und dem Structural RIM (SRIM). Cheung, Yu und Pochiraju [33] haben die Aushärtung und die Temperatur mittels 3D FEM in einer gekoppelten thermokinetischen Simulation ermittelt. Darüber hinaus wurde das Materialverhalten beim RTM-Verfahren mittels der Volume-of-Fluid-Methode (oft als VOF-Methode abgekürzt) [34] und beim SRIM-Verfahren mittels 3D FEM [35] simuliert, wobei die thermo-chemo-rheologischen Mechanismen berücksichtigt werden. Kürzlich wurde eine Prozesssimulation eines reinforced RIM-Verfahrens (RRIM) mit

der FVM in OpenFOAM berichtet [36]. Da das LCM-Verfahren zur Bearbeitung von Duroplasten zum Teil dem Spritzgießwerkzeug ähnelt, wird das Konzept aus den Erkenntnissen der LCM-Simulation der Materialeigenschaften im Spritzgießwerkzeug generiert.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Software COMSOL Multiphysics verwendet die Finite-Elemente-Methode, somit werden die anderen Methoden nicht weiter behandelt. Mit der FE-Methode werden die computergestützten Modelldateien (CAD) in eine definierte Anzahl leicht berechenbarer Elemente wie Würfel zerlegt.

2.3.2 Abbildung der Materialzustände mittels Molekulardynamik

In der MD-Simulation werden die molekularen Bewegungen der an der chemischen Reaktion beteiligten Komponenten gemäß der Newton'schen Bewegungsgleichungen berechnet. Das molekulare System besteht in der Regel aus Atomen bzw. Molekülen, die als Massenpunkte betrachtet werden und sich unter dem Einfluss von Kräften (anziehende und abstoßende) bewegen, die aus einer potentiellen Energiefunktion abzuleiten sind.

2.3.2.1 Wechselwirkungspotentiale

Die Potentiale beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen. Grundsätzlich wird die Wechselwirkung in intra- und intermolekulare Wechselwirkungen untergliedert [37]:

1. Intramolekulare Wechselwirkung (= bindende Wechselwirkung), die sich auf Atome innerhalb eines Moleküls beschränkt:
 - Bindungslänge,
 - Bindungswinkel,
 - Torsionswinkel.
2. Intermolekulare Wechselwirkung (= nichtbindende Wechselwirkung):
 - Das elektrostatische Potential (Coulomb),
 - Das Lennard-Jones-Potential ergibt sich aus der Überlagerung eines abstoßenden und eines anziehenden Anteils. Der anziehende Anteil ist die van-der-Waals-Kraft.

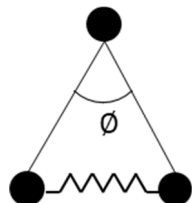
Die obengenannten **intramolekularen Wechselwirkungen** können generell für das Polymersystem durch folgende Potentialfunktionen beschrieben werden [37–39].

Das harmonische Potential für die Bindungslänge $V_{\text{Bindungslänge}}$:



$$V_{\text{Bindungslänge}}(r) = \frac{1}{2} \cdot k_{\text{Bindungslänge}} \cdot (r - r_0)^2 \quad \text{Formel 2.1}$$

Das harmonische Potential für den Bindungswinkel $V_{\text{Bindungswinkel}}$:



$$V_{\text{Bindungswinkel}}(\phi_{\text{Bindungswinkel}}) = \frac{1}{2} \cdot k_{\text{Bindungswinkel}} \cdot (\phi_{\text{Bindungswinkel}} - \phi_{\text{Bindungswinkel},0})^2 \quad \text{Formel 2.2}$$

Der Torsionswinkel, welcher auch als Dihedralwinkel beschrieben wird, gibt die Rotationsbewegung der Atomgruppe um eine chemische Bindung im Molekül an. Der Torsionswinkel kann in Proper und Improper Dihedralwinkel unterteilt werden. Bei Proper Dihedral werden vier benachbarte Atome in der Kettenform betrachtet. Aus den jeweiligen drei benachbarten Atomen entstehen zwei Flächen. Der Flächenwinkel wird als Proper Dihedralwinkel definiert (Abbildung 2-5a).

Bei Improper Dihedral werden drei Atome durch ein zentrales Atom verbunden. Der Flächenwinkel zwischen zwei Begrenzungsflächen wird als Improper Dihedralwinkel definiert (Abbildung 2-5b).



a) Proper Dihedralwinkel

b) Improper Dihedralwinkel

Bsp. Winkel zwischen Fläche (i,j,k) und (l,j,k)

Bsp. Winkel zwischen Fläche (i,j,k) und (l,j,k)

Abbildung 2-5: Einteilung des Torsionswinkels (a) und (b)

Das Torsionspotential (Proper und Improper Dihedralwinkel) V_{Dihedral} lässt sich am einfachsten als Fourier-Reihe darstellen:

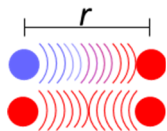
$$V_{\text{Dihedral}}(\phi_{\text{Dihedral}}) = k_{\text{Dihedral}} \cdot [1 - \cos(n \cdot \phi_{\text{Dihedral}} - \phi_{\text{Dihedral},0})] \quad \text{Formel 2.3}$$

Der harmonische Ansatz für das Torsionspotential wird dargestellt als:

$$V_{\text{Dihedral}}(\phi_{\text{Dihedral}}) = \frac{1}{2} \cdot k_{\text{Dihedral}} \cdot (\phi_{\text{Dihedral}} - \phi_{\text{Dihedral},0})^2 \quad \text{Formel 2.4}$$

Die **intermolekularen Wechselwirkungen** lassen sich durch folgende Potentialfunktionen beschreiben.

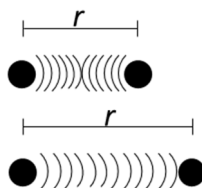
Das elektrostatische Potential beschreibt die Anziehung oder Abstoßung geladener Atome. Das Potential der elektrostatischen Wechselwirkung für zwei Atome mit Partialladungen q_i und q_j mit einem Abstand r_{ij} kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



$$V_{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} \quad \text{Formel 2.5}$$

wobei ϵ_0 als dielektrische Permittivität des Vakuums und ϵ_r als relative Permittivität des Mediums definiert wird.

Das Lennard-Jones-Potential beschreibt die sterische Abstoßung und eine schwache van-der-Waals-Anziehung zwischen ungeladenen Atomen. Dieses Potential zwischen zwei Teilchen mit dem Abstand r_{ij} kann wie folgt beschrieben werden:



$$V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{A_{LJ}}{r^{12}} - \frac{B_{LJ}}{r^6} \quad \text{Formel 2.6}$$

wobei die Konstante A_{LJ} und B_{LJ} von den involvierten Atomtypen abhängen.

Die Summe des Wechselwirkungspotentials V_{total} ergibt sich zu:

$$V_{total} = \sum V_{Bindungslänge} + \sum V_{Bindungswinkel} + \sum V_{Dihedral} + \sum V_{Improper} + \sum V_{Coulomb} + \sum V_{LJ} \quad \text{Formel 2.7}$$

2.3.2.2 Ensemble

Verschiedene physikalische Systeme werden durch unterschiedliche Ansätze in der Computersimulation realisiert [37]:

- Abgeschlossene Systeme: Systeme ohne Energie- oder Materieaustausch,
- Geschlossene Systeme: Systeme mit Energie- aber ohne Materieaustausch,
- Offene Systeme: Systeme mit Energie- und Materieaustausch.

Zur Beschreibung der wechselwirkenden Teilchen in ihren verschiedenen physikalischen Mechanismen werden entsprechende Ensembles konstruiert, die unter Gesamtheiten verstanden

werden. Unter einem Ensemble wird auch eine Ansammlung von N Teilchen verstanden. In der Molekulardynamik wird ein Ensemble aus N Teilchen verwendet, um thermodynamische Größen wie Energie E , Temperatur T , Volumen V und Druck p zu kontrollieren. Die wichtigsten Ensembles für die Molekulardynamik werden nachfolgend aufgeführt [37, 40]:

Mikrokanonisches Ensemble (NVE)	Es besteht aus einer Vielzahl abgeschlossener (isolierter) Systeme, für die jeweils die gleiche Energie E , das gleiche Volumen V und die gleiche Teilchenzahl N vorgegeben sind (Abbildung 2-6).
Kanonisches Ensemble (NVT)	Es besteht aus einer Vielzahl von geschlossenen Systemen, die zur Aufrechterhaltung der Temperatur T im Kontakt mit einem Wärmebad stehen. Die Wände zwischen den Systemen sind nicht beweglich. Die geschlossenen Systeme haben die gleiche Temperatur T , das gleiche Volumen V und die gleiche Teilchenzahl N (Abbildung 2-7).
Isobares-isothermes Ensemble (NPT)	Gesamtheit von geschlossenen Systemen mit folgenden Parametern: Temperatur T , Druck p und Teilchenzahl N . Diese Simulation lässt sich durch eine bewegliche Wand in Abbildung 2-8 veranschaulichen.

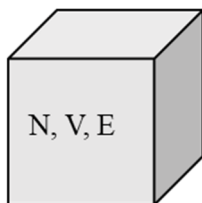


Abbildung 2-6: Isoliertes mikrokanonisches Ensemble

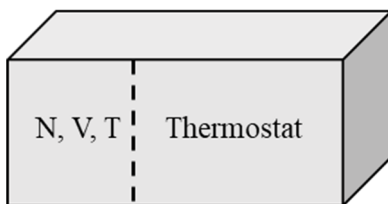


Abbildung 2-7: Kanonisches Ensemble mit Umgebung

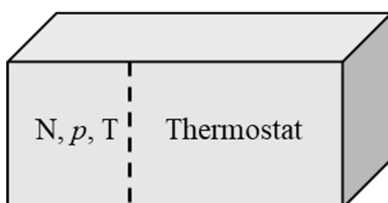


Abbildung 2-8: Isobares-isothermes Ensemble

2.3.2.3 Anwendung der Molekulardynamik-Simulation in Duroplasten

Die Molekulardynamik-Simulation wird im Bereich der Duroplaste in großem Umfang für das Materialdesign, die Molekularstrukturanalyse und die Vorhersage von Materialeigenschaften auf atomarer Ebene eingesetzt. In früheren Studien [41–61] wurden vernetzte

Molekularstrukturen von Duroplasten erzeugt, um die Materialeigenschaften (Dichte, Glasübergangstemperatur, Wärmeausdehnungskoeffizient, E-Modul, Schermodul, Bruchverhalten und isotherme Kompressibilität) mit Hilfe der Molekulardynamik zu untersuchen. Die Molekularstrukturen des Materials und der Aushärtungszustand beeinflussen die thermomechanischen Eigenschaften erheblich. In [47] wird nachgewiesen, dass die Endstruktur der Moleküle von verschiedenen Duroplasten die thermomechanischen Eigenschaften stark beeinflusst. Außerdem hat der Aushärtungszustand einen großen Einfluss auf das Bruchverhalten an der Grenzfläche zwischen Polymermatrix und Füllstoffmaterial [45].

Die Potentiale, die die intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen beschreiben, werden in mathematischer Form definiert und als Kraftfelder bezeichnet. Die Kraftfelder, die zur Darstellung der Vernetzungsreaktion (Bindungsbruch und -bildung) für das molekulare System verwendet werden, werden in das nicht-reaktive Kraftfeld und das reaktive Kraftfeld unterteilt. In klassischen Kraftfeldern (z. B. CVFF, PCFF, DREIDING, COMPASS usw.) werden Bindungen explizit definiert, und es werden eine geringe Rechenzeit und eine gute Genauigkeit erreicht [41, 43, 45–47, 49, 57, 58, 61, 62]. Bei der Anwendung des klassischen Kraftfeldes kommt es zur Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei benachbarten reaktiven Atomen, wenn der Atomabstand innerhalb des definierten Cutoff-Abstands liegt. Der Cutoff-Abstand korreliert mit der Bindungsenergie, die für die homolytische Bindungsspaltung erforderlich ist. Die Reaktivität der Vernetzungsreaktionen lässt sich durch den gegebenen Cutoff-Abstand steuern, der proportional zur Reaktivität der chemischen Reaktion ist.

Es wurde in [63, 64] versucht, die molekulare Modellierung der Vernetzungsreaktion mit dem reaktiven Kraftfeld (z. B. ReaxFF) durchzuführen. Der Vorteil des reaktiven Kraftfeldes besteht darin, dass die Bindungsbildung implizit definiert ist und dynamisch während der Berechnung abläuft, was enorme Rechenkapazitäten, großen Zeitaufwand und eine sehr hohe Komplexität der Parametrisierung erfordert. Daher wird in dieser Arbeit das klassische Kraftfeld verwendet, das einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Berechnungsaufwand bietet, um den Vernetzungsprozess eines Epoxidharzes zu simulieren.

2.4 Reaktionskinetik

2.4.1 Allgemeines mathematisches Modell

Unter der Reaktionskinetik wird die zeitliche Abfolge einer chemischen Reaktion verstanden, welche mit Hilfe des mathematischen Modells (Formel 2.8) beschrieben werden kann. Ziel ist es, die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsmechanismen zu ermitteln, um den Verarbeitungsprozess eines Duroplastes besser zu optimieren. Im Allgemeinen kann die Reaktionskinetik von Duroplasten durch folgende Gleichung beschrieben werden [65–67]:

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(p) \quad \text{Formel 2.8}$$

mit

- dem Vernetzungsgrad α ,
- der Reaktionsrate $d\alpha/dt$,
- der Geschwindigkeitskonstante für Druckabhängigkeit $h(p)$,
- der Geschwindigkeitskonstante für Temperaturabhängigkeit $k(T)$,
- dem Reaktionsmodell $f(\alpha)$ zur Beschreibung der Vernetzungsmechanismen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad.

Bei konstantem Druck p ist die Funktion $h(p)$ ebenfalls konstant. Dadurch kann die Druckabhängigkeit im präexponentiellen Faktor A in $k(T)$ berücksichtigt und die Formel 2.8 vereinfacht werden:

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Formel 2.9}$$

Die Funktion $k(T)$ weist die Temperaturabhängigkeit auf und wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben [40]:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gas} \cdot T}\right) \quad \text{Formel 2.10}$$

mit

- dem präexponentiellen Faktor A in [1/s],
- der Aktivierungsenergie E_A in [J/mol],
- der universellen Gaskonstante R_{gas} in [J/(mol·K)],
- der Temperatur T in [K].

Unter der Aktivierungsenergie E_A wird die minimale kinetische Energie verstanden, die für das Auftreten einer Reaktion bei einem Stoß zweier Moleküle erforderlich ist. Der präexponentielle Faktor ist ein Maß für die Häufigkeit eines Zusammenstoßes zweier Moleküle.

Nach dem Einsetzen der Arrhenius-Gleichung Formel 2.10 in die Formel 2.9, ergibt sich folgende Formel für die Reaktionsrate:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gas} \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad \text{Formel 2.11}$$

Bei konstanter Heizrate $\beta = dT/dt = const.$ kann die Formel 2.11 wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gas} \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad \text{Formel 2.12}$$

2.4.2 Bestimmung der Reaktionskinetik durch experimentelle Methoden

Die Aktivierungsenergie E_A , der präexponentielle Faktor A und das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ in der Reaktionskinetik (Formel 2.12) sind materialspezifisch und können mit Hilfe des DSC-Verfahrens bestimmt werden [68]. Das DSC-Verfahren unterscheidet sich in isothermen und nicht-isothermen Methoden. In dieser Arbeit wird die nicht-isotherme DSC-Methode verwendet, um die obengenannten Parameter in der Reaktionskinetik zu bestimmen.

2.4.2.1 Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors A mit Hilfe der DSC

Mit Hilfe der Kissinger-Methode wird die materialspezifische Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor A in der Arrhenius-Gleichung $k(T)$ (Formel 2.10) aus den Daten der DSC-Messungen bestimmt [66, 69–72].

Die Kissinger-Methode wird unter folgenden Voraussetzungen angewendet [71, 72]:

1. Die Vernetzungsreaktion des Duroplastes muss einstufig verlaufen.
2. Die DSC-Messungen werden mit konstanten Heizraten $dT/dt = \beta = const.$ durchgeführt.
3. Die Ableitung des Reaktionsmodells $f'(\alpha_{P,i})$ am Wendepunkt des Vernetzungsgrads P_{Wende} muss unabhängig von den Heizraten β_i sein. Dies ist erfüllt, wenn $f'(\alpha_{P,i})$ für alle Heizraten gleich ist.

Die obigen Bedingungen sind für das untersuchte Epoxidharzsystem erfüllt. Die Berechnung der Reaktionskinetik für dieses Epoxidharz nach der Kissinger-Methode wird im Folgenden ausführlich erklärt.

Verschiedenen Heizraten β_i ergeben unterschiedliche Peak-Temperaturen $T_{P,i}$ am jeweiligen Wendepunkt des Vernetzungsgrads P_{Wende} . Die Parameter, die am P_{Wende} ermittelt werden, werden mit dem Index P bezeichnet, Am P_{Wende} weist die Reaktionsrate $d\alpha/dt$ ein Extremum auf. Die erste Ableitung der Reaktionsrate $d(d\alpha/dt)/dt$ ist demzufolge am Wendepunkt P_{Wende} gleich Null. Aus Formel 2.12 ergibt sich Formel 2.13:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{E_A \cdot \beta_{heat}}{R_{gas} \cdot T_P^2} + A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gas} \cdot T_P}\right) \cdot f'(\alpha_P) \right] \cdot \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_P = 0 \quad \text{Formel 2.13}$$

mit der Ableitung des Reaktionsmodells: $f''(\alpha) = df(\alpha)/d\alpha$.

Durch Umformen der Formel 2.13 ergibt sich die Ausgangsgleichung der Kissinger-Methode zu:

$$\ln\left(\frac{\beta_{heat}}{T_P^2}\right) = -\frac{E_{A,K}}{R_{gas} \cdot T_P} + \ln\left(-\frac{A_K \cdot R_{gas}}{E_{A,K}} \cdot f'(\alpha_P)\right) \quad \text{Formel 2.14}$$

mit

- der konstanten Heizrate β in [K/s],
- der Temperatur T_P am Wendepunkt des Vernetzungsgrads P_{Wende} in [K],
- der Aktivierungsenergie $E_{A,K}$ in [J/mol],
- dem präexponentiellen Faktor A_K in [1/s],
- der Ableitung des Reaktionsmodells $f'(\alpha_P)$ am P_{Wende} in [-].

Die Formel 2.14 wird in die folgende Geradengleichung $y = a_K \cdot x + b_K$ umgeschrieben:

$$y = -\frac{E_{A,K}}{R_{gas}} x + \ln\left(-\frac{A_K \cdot R_{gas}}{E_{A,K}} \cdot f'(\alpha_P)\right) \quad \text{Formel 2.15}$$

mit

- $x = \frac{1}{T_P}$,
- $y = \ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right)$,
- $a_K = -\frac{E_{A,K}}{R_{gas}}$,

$$\bullet \quad b_K = \ln \left(-\frac{A_K \cdot R_{gas}}{E_{A,K}} \cdot f'(\alpha_P) \right).$$

Somit resultieren die Aktivierungsenergie $E_{A,K}$ und der präexponentielle Faktor A_K aus der Steigung und dem Achsenabschnitt aus der Geradengleichung (Formel 2.15) zu:

$$E_{A,K} = -a_K \cdot R_{gas} \quad \text{Formel 2.16}$$

$$A_K = -\frac{E_{A,K}}{R_{gas} \cdot f'(\alpha_P)} \cdot e^{b_K} \quad \text{Formel 2.17}$$

2.4.2.2 Ermittlung des Reaktionsmodells $f(\alpha)$

Der Reaktionsmechanismus einer chemischen Reaktion beschreibt schrittweise die Umwandlung der Edukte in die Produkte. Diese Beschreibung bezieht sich auf die molekulare Ebene und enthält die Reaktionsinformationen über die Positionen, Verschiebungen und Bewegungen aller Atome und Elektronen der Reaktionspartner. Derzeit gibt es keine praktikable Methode, mit der der Reaktionsmechanismus abgebildet und bestimmt werden kann. Üblicherweise wird eine empirische Funktion, das sogenannte Reaktionsmodell $f(\alpha)$, zur Beschreibung der Reaktionsmechanismen verwendet. Das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ für eine chemische Reaktion ist unabhängig von Temperatur und Druck.

In Tabelle 2-2 werden verschiedene Ansätze aus der Literatur von Reaktionsmodellen für reaktive Werkstoffe aufgeführt, deren Unbekannten aus den DSC-Messungen durch Regressionsrechnung bestimmt werden können:

Tabelle 2-2: Mathematische Ansätze des Reaktionsmodells [66, 67, 69]

Modell	Typ	$f(\alpha)$	Parameter
Potenzgesetz	beschleunigend	$c_\alpha \cdot n_\alpha \cdot \alpha^{(1-n_\alpha)/n_\alpha}$	c_α, n_α
n -te Ordnung	verlangsamt	$c_\alpha \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha}$	c_α, n_α
n -te Ordnung katalytisch	verlangsamt	$c_\alpha \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha} \cdot (1 + K_\alpha \cdot \alpha)$	$c_\alpha, n_\alpha, K_\alpha$
Avrami-Erofeev	sigmoidal	$c_\alpha \cdot n_\alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(n_\alpha-1)/n_\alpha}$	c_α, n_α
Prout-Tompkins	sigmoidal	$c_\alpha \cdot \alpha^{m_\alpha} \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha}$	$c_\alpha, n_\alpha, m_\alpha$
Sestak-Berggren	sigmoidal	$\alpha^{m_\alpha} \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha} \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{p_\alpha}$	$n_\alpha, m_\alpha, p_\alpha$

2.5 Messmethoden

In der Arbeit werden verschiedene Messverfahren verwendet zur:

- Ermittlung der Materialkennwerte, die zum Simulieren der Materialzustandsgrößen erforderlich sind.
- Validierung der numerischen Ergebnisse.

2.5.1 Dielektrische Analyse (DEA)

Hinsichtlich der dielektrischen Eigenschaften des Kunststoffes, wird die Methode der dielektrischen Analyse zur Charakterisierung des Polymers verwendet. Die dielektrische Analyse ist ein Offline- und Online-Messmethode zur Analyse der Änderung der dielektrischen Eigenschaften von Polymeren, wodurch eine Aussage über chemische, strukturelle, morphologische und elektrische Änderungen im Material getroffen werden kann. Deswegen wird das dielektrische Verhalten von Duroplastwerkstoffen zur Analyse und Überwachung des Vernetzungsprozesses eingesetzt. In dieser Arbeit wird die DEA angewandt, um den Verlauf der Reaktionskinetik zu messen.

Prinzip der dielektrischen Messung

Durch die Anbringung der Wechselspannung U_{elektr} mit der Kreisfrequenz ω_{kreis} in einem Kondensator, mit einem Dielektrikum dazwischen, wird das dielektrische Verhalten des Kunststoffes gemessen. Es resultiert ein elektrischer Strom I_{elektr} mit einer definierten Kreisfrequenz ω_{kreis} und einem Phasenwinkel δ gegenüber der angelegten Spannung U_{elektr} [5, 39].

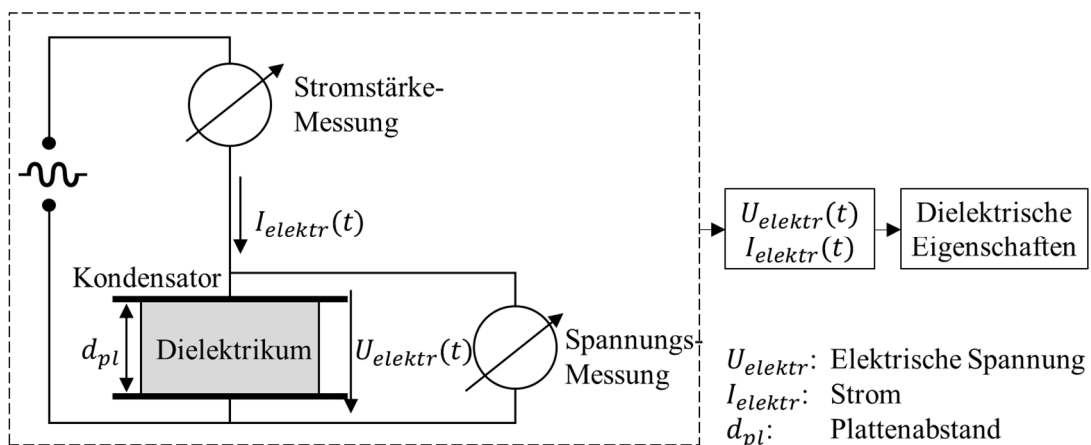


Abbildung 2-9: Prinzipieller Messaufbau der dielektrischen Analyse

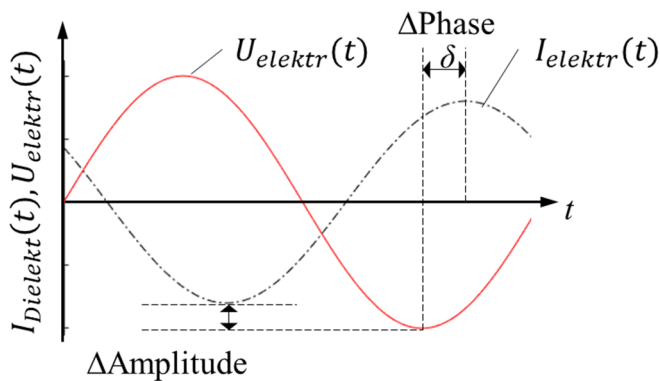


Abbildung 2-10: Skizze des Zusammenhangs zwischen Wechselspannung und resultierendem Wechselstrom

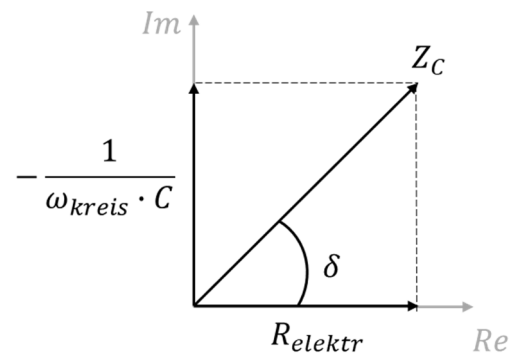


Abbildung 2-11: Darstellung der Impedanz in der komplexen Ebene

Im Wechselstromkreis ergibt sich die frequenzabhängige Impedanz Z_C aus dem Quotienten von Wechselspannung und Wechselstrom nach den Kirchhoffschen Regeln. Impedanz wird auch als Wechselstromwiderstand bezeichnet und als komplexe Größe dargestellt.

$$Z_C = \frac{U_{elektr}(t)}{I_{elektr}(t)} = \frac{U_{0,elektr} \cdot e^{i\omega t}}{I_{0,elektr} \cdot e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{U_{0,elektr}}{I_{0,elektr}} \cdot e^{i\delta} = R_{elektr} - \frac{i}{\omega_{kreis} \cdot C} \quad \text{Formel 2.18}$$

Der elektrische Strom I_{elektr} ist die Zeitableitung der bewegten Ladung q . Die Menge der Ladungsträger q kann durch Integration des Stroms nach der Zeit ermittelt werden, daraus folgt eine Proportionalität zwischen dem Strom und der Ladungsmenge $I \sim q$. Im Allgemeinen ist die Kapazität C der Quotient von Ladungsmenge q und elektrischer Spannung U_{elektr} :

$$C = \frac{q}{U_{elektr}} = \frac{\int I_{elektr}(t) \cdot dt}{U_{elektr}(t)} \quad \text{Formel 2.19}$$

Weiterhin gilt für die Kapazität C :

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A_{pl}}{d_{pl}} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A_{pl}}{d_{pl}} \quad \text{Formel 2.20}$$

mit

- der Kontaktfläche zwischen Kondensator und Dielektrikum A_{pl} ,
- der Permittivität des Dielektrikums ε .

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad \text{Formel 2.21}$$

Die Permittivität ε , die auch als dielektrische Leitfähigkeit des Dielektrikums bezeichnet wird, resultiert aus der dielektrischen Permittivität des Vakuums ε_0 und der relativen Permittivität des Dielektrikums ε_r . Die Formel 2.19 in Kombination mit der Formel 2.20 ermöglicht die Bestimmung der relativen Permittivität vom Dielektrikum ε_r :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{\varepsilon_0 \frac{A_{pl}}{d_{pl}}} = \frac{\int I_{elektr}(t) \cdot dt}{\varepsilon_0 \frac{A_{pl}}{d_{pl}} U_{elektr}(t)} \quad \text{Formel 2.22}$$

Die relative Permittivität ε_r ist zeit- und frequenzabhängig, sofern zeitabhängige Prozesse im Material ablaufen.

Anwendung auf duroplastische Werkstoffe

Ein duroplastisches Material ist ein dielektrisches Material, das Energie speichert und Energie in einem elektrischen Feld verbraucht. Ein dielektrisches Material hat einen kapazitiven und leitfähigen Charakter, der durch die vorhandenen Dipole und Ionen induziert wird. Die dielektrischen Antworten im Material werden durch die Dipolorientierung und die Ionenmobilität verursacht. Ohne elektrisches Feld sind Dipole und Ionen zufällig ausgerichtet. Unter einem elektrischen Feld orientieren sich die Dipole und Ionenbewegung an der Elektrode mit entgegengesetzter Polarität findet statt. Gleichzeitig erscheint ein weiterer Effekt, sogenannte Elektrodenpolarisation, die durch die Beweglichkeit der Ionen an die Elektrode verursacht wird, was die Ansammlung von Ionen in einer dünnen Schicht (Ladungsschicht) unmittelbar unterhalb der Polymeroberfläche bedeutet. Bezüglich des kapazitiven und leitfähigen Charakters in einem dielektrischen Material gilt für die relative Permittivität ε_r als komplexe Größe für das untersuchte Material geschrieben (Formel 2.23).

$$\varepsilon_r = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad \text{Formel 2.23}$$

Dabei repräsentieren ε' den Realteil und ε'' den imaginären Teil der komplexen relativen Permittivität ε_r dar. Der Realteil ε' , auch als dielektrische Konstante bezeichnet, beschreibt den Anteil der im Material gespeicherten elektrischen Energie (reversibel), die hauptsächlich mit der Dipolorientierung assoziiert ist. Im Gegensatz dazu ist der imaginäre Teil ε'' , auch als dielektrischer Verlust bezeichnet, ein Maß für den irreversiblen Energieverlust in einem dielektrischen Material, das durch die Dipolrelaxation und die Ionenbewegung beeinflusst wird [73]. Eine Funktion des dielektrischen Verlustes ε'' , die beide Einflüsse (Dipolrelaxation und Ionenbewegung) berücksichtigt, wird in Formel 2.24 ausgedrückt [73, 74].

$$\varepsilon'' = \underbrace{\frac{(\varepsilon_u + \varepsilon_{rl})\omega\tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}}_{\text{Dipolrelaxtion}} + \underbrace{\frac{\sigma_{Ionen}}{\omega\varepsilon_0}}_{\text{Leitfähigkeit}} \quad \text{Formel 2.24}$$

mit

- der unrelaxierten Permittivität ε_u ,
- der relaxierten Permittivität ε_{rl} ,
- der Relaxationszeit τ ,
- der Ionenleitfähigkeit σ_{Ionen} .

Wenn die Bedingung $\frac{(\varepsilon_u + \varepsilon_{rl})\omega\tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \ll \frac{\sigma_{Ionen}}{\omega\varepsilon_0}$ erfüllt wird, kann die Dipolrelaxation in ε'' vernachlässigt werden. Die Ionenleitfähigkeit dominiert ε'' bei niedrigen Frequenzen, so dass der Einfluss der Dipolorientierung vernachlässigbar ist [73]. In diesem Fall wird die Funktion von ε'' wie folgt geschrieben.

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad \text{Formel 2.25}$$

Die Ionenviskosität η_{Ionen} ist definiert als der Kehrwert der Ionenleitfähigkeit σ_{Ionen} , dargestellt in Formel 2.26, und kann zur Überwachung des Aushärtevorgangs verwendet werden [75, 76].

$$\eta_{Ionen} = \frac{1}{\sigma_{Ionen}} \quad \text{Formel 2.26}$$

$\eta_{Ionen} \approx \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon''}$ bei Vernachlässigung der Dipolrelaxation

Der Quotient aus Real- und Imaginärteil der relativen Permittivität wird dielektrischer Verlustfaktor $\tan(\delta)$ genannt, der sich aus dem Phasenwinkel δ ermitteln lässt. Der dielektrische Verlustfaktor $\tan(\delta)$, sowie der Imaginärteil ε'' , sind ein Maß dafür, wie viel Wärme in einem Isolator umgesetzt wird, der sich in einem elektrischen Wechselfeld befindet.

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad \text{Formel 2.27}$$

2.5.2 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) gehört zur Kategorie der thermischen Messverfahren, die physikalische oder chemische Eigenschaften vom Werkstoff in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmen. Der Wärmestrom \dot{q}_w der DSC wird wie folgt beschrieben:

$$\dot{q}_w = C_p \cdot \frac{dT}{dt} + g(T, t)$$

Wärmekapazitätskomponente = $C_p \cdot \frac{dT}{dt}$

Formel 2.28

Kinetische Komponente = $g(T, t)$

Die kinetische Komponente enthält Informationen über die Aushärtung des Duroplastes. Aus den DSC-Messungen können die folgenden Materialparameter eines Duroplastes quantitativ bestimmt werden [77, 78]:

- Temperatur- und zeitabhängiger Vernetzungsgrad $\alpha(T, t)$,
- Max. spezifische Reaktionswärme h_{total_react} ,
- Spezifische Wärmekapazität c_p .

Die ermittelten Werkstoffinformationen dienen zur Ableitung der Reaktionskinetik bzw. als Eingangsdaten für die Simulation.

Bei der DSC wird die untersuchte Probe mit einer Referenzsubstanz verglichen. Beide befinden sich in einem identischen Tiegel, der meist aufgrund der hervorragenden Wärmeleitfähigkeit aus Aluminium besteht. In der Referenzsubstanz ist keine physische und chemische Umwandlung während der Messung zulässig, weshalb vorwiegend Luft im Referenztiegel verwendet wird. In Abbildung 2-12 wird der Aufbau eines DSC-Messraums schematisch dargestellt.

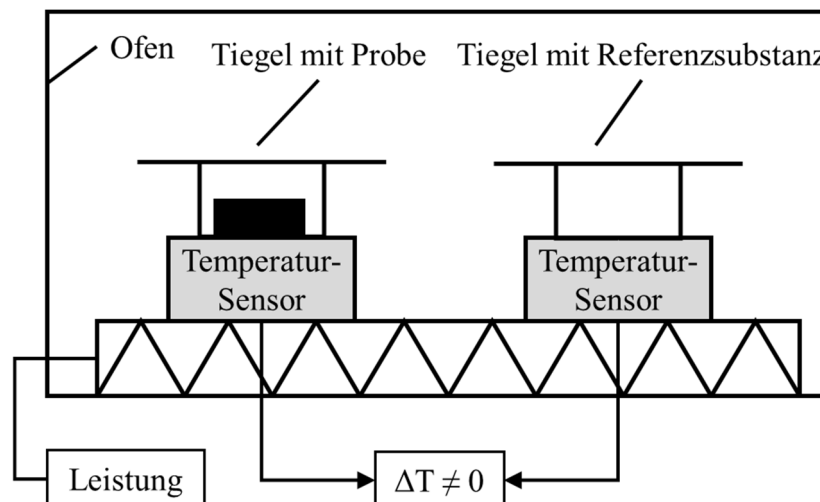


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der DSC-Methode

Während die Messkammer mit der vorgegebenen Heizrate dT/dt temperiert wird, werden die Temperaturen in der Probe T_{Probe} und in der Referenzprobe $T_{Referenz}$ kontinuierlich gemessen.

Mit der Temperaturdifferenz ΔT beider Proben, sowie dem Wärmestrom \dot{q}_w , kann die Wärmekapazität der Probe C_P anhand der folgenden Formel berechnet werden:

$$\dot{q}_w = C_P \cdot \frac{dT}{dt} \quad \text{Formel 2.29}$$

$$C_P = \frac{\dot{q}_w}{dT/dt} \quad \text{Formel 2.30}$$

In Abbildung 2-13 ist eine typische DSC-Messkurve dargestellt. Der nach unten zeigende Peak (exo down) zeigt an, dass eine exotherme Reaktion stattgefunden hat.

Die Reaktionswärme resultiert aus der Integration des Wärmestroms \dot{q}_w nach der Zeit. Dabei ist h_{total_react} die gesamte Reaktionswärme (gelber Bereich in Abbildung 2-13), die vom Material im unvernetzten bis zum endvernetzten Zustand (von t_0 bis t_1) ausgegeben wird. Der Vernetzungsgrad α zum Zeitpunkt t_x wird durch die spezifische Reaktionswärme $h_{react}(t)$ bei t_x (blaue Fläche in Abbildung 2-13) dividiert durch h_{total_react} bei Endvernetzung berechnet [79]:

$$\alpha = \frac{h_{react}(t)}{h_{total_react}} \quad \text{Formel 2.31}$$

$$h_{total_react} = \int_{t_0}^{t_1} \dot{q}_w \cdot dt \quad \text{Formel 2.32}$$

$$h_{react}(t) = \int_{t_0}^{t_x} \dot{q}_w \cdot dt \quad \text{Formel 2.33}$$

Um qualitative und reproduzierbare DSC-Messungen zu gewährleisten, ist es wichtig die verschiedenen Einflussfaktoren auf die Messungen zu beachten. Die Probenmasse, die Probenauflagefläche, die Probenebenheit und die Heizrate können den Wärmeübergang zwischen Probe, Tiegel und Temperatursensor beeinflussen. Die Probenmasse bei schwankender Einwaage erhitzt sich unterschiedlich schnell und hat somit einen Einfluss auf die gemessene Temperatur bei der eingestellten Heizrate. Die Unebenheiten der Probe und die Auflagefläche bestimmen den Wärmeübergang und damit die Probertemperatur. Aufgrund der direkten Proportionalität zwischen Wärmestrom und Heizrate ist der Einsatz einer möglichst konstanten Heizrate für reproduzierbare Messungen von großer Bedeutung. Zum Beispiel verschiebt sich die Peak-Temperatur bei höherer Heizrate zu höherer Temperatur und ein geringerer kalorischer Effekt (z. B. geringere Peakhöhe) ist in den DSC-Kurvenverläufen bei höherer Heizrate deutlich sichtbar [56].

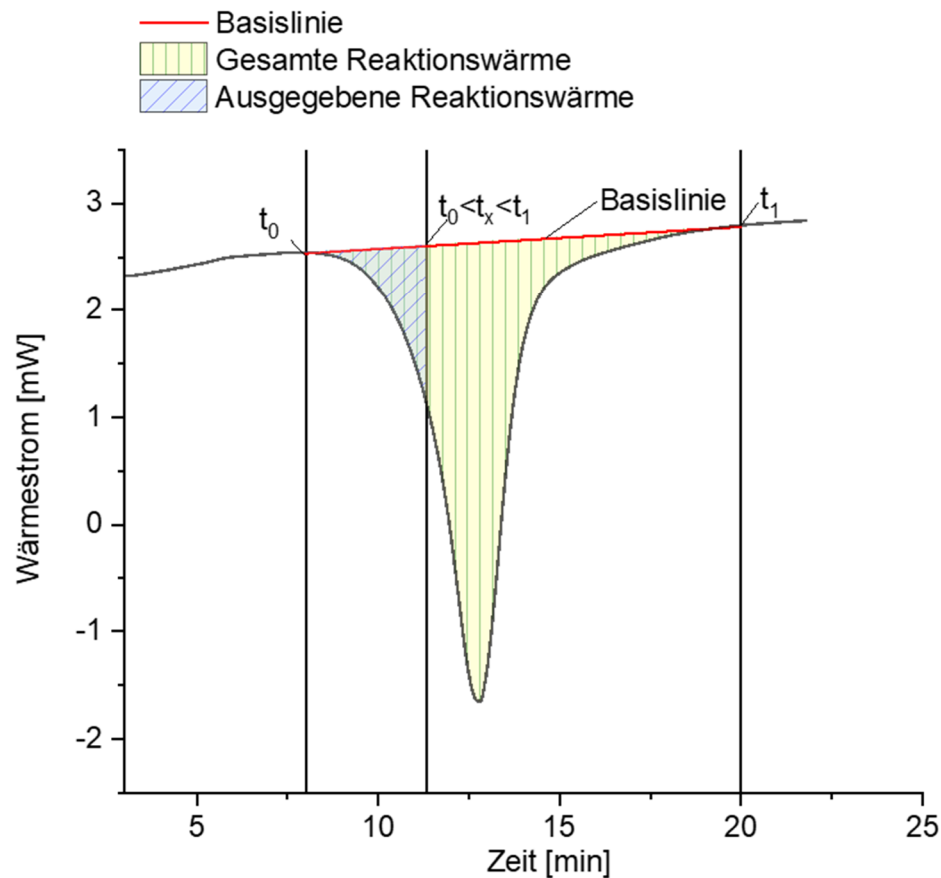


Abbildung 2-13: Messkurve aus DSC-Messung (exo down)

2.5.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Spektroskopische Methoden sind weit verbreitete Analysetechniken, die dazu dienen, durch die Wechselwirkung zwischen Licht und Material Erkenntnisse über die innere Struktur von Materialien zu gewinnen. Die Molekülschwingungen (Valenz- und Rotationsschwingungen) werden durch die Absorption der übertragenen Energie in der Strahlung angeregt. Die Infrarotspektroskopie ist eine direkte Methode zur Messung der Valenz- oder Rotationsschwingungen der Moleküle.

Im Wellenlängenbereich zwischen 2,5 und 50 μm können die Atome innerhalb eines Moleküls zu Schwingungen und das ganze Molekül zu Rotationen angeregt werden. Die Atome bewegen sich innerhalb eines Moleküls aufgrund der Bindungen zwischen den Atomen. Die Atome schwingen mit Resonanzfrequenzen, die durch die Atommasse und die Stärke der chemischen Bindung bestimmt werden. Jedes Molekül kann auf mehrere Arten schwingen. Je mehr Atome in einem Molekül vorhanden sind, desto mehr Schwingungsmöglichkeiten gibt es [80].

Eine Interaktion und Energieübertragung zwischen Infrarotstrahlung und Molekül ist möglich, wenn die Frequenz der Strahlung mit der Schwingungsfrequenz des Moleküls übereinstimmt. Die Frequenz, die vom Molekül absorbiert werden kann, ist identisch mit den natürlichen Schwingungsfrequenzen (Resonanzfrequenzen) oder mit einem ganzzahligen Vielfachen dieser Frequenzen. Die Infrarotstrahlung wird absorbiert, wenn sich das Dipolmoment des gesamten Moleküls im Laufe der Schwingung ändert. Nach der Absorption der IR-Strahlung durch das Molekül erhöht sich der Energiegehalt im Molekül und es schwingt stärker.

Bei der üblicherweise verwendeten IR-Transmissionsspektroskopie wird die von der Probe durchgelassene Strahlung gemessen. Die in dieser Arbeit verwendete IR-Reflexionsspektroskopie bietet zusätzlich die Möglichkeit, dass die von der Oberfläche der Probe reflektierte Strahlung gemessen wird. Die IR-Reflexionsspektroskopie eignet sich insbesondere für die Analyse der Probe, die für die IR-Strahlung nicht durchlässig und schwer zu präparieren ist. Die Intensität der reflektierten Strahlung nimmt um die Menge der von der Probe absorbierten Strahlung ab [80, 81].

3 Spritzgießprozess mit einer Epoxidformmasse

In dieser Arbeit wurde eine SPG-Maschine Allrounder 420C 1300-500 der Fa. Arburg zur Verarbeitung der rieselfähigen EP-Formmasse eingesetzt (Abbildung 3-1). Die Förderschnecke in der Plastifiziereinheit hat einen Durchmesser von 45 mm und eine effektive Schneckenlänge von 600 mm. Für die Analyse des Aushärtungszustandes des Duroplastes im Prozess wurde ein SPG-Plattenwerkzeug konstruiert, das mit verschiedenen Sensoren (DEA-Sensor, IR-Sensor und Ultraschallsensor) ausgestattet wurde.

Die betrachtete EP-Formmasse liegt bei Raumtemperatur in Form von Granulat vor. Im Zusammenhang mit der Aufschmelz- und Vernetzungsphase gibt es im gesamten Prozess auch Veränderungen der Aggregatzustände des Materials. In der folgenden Abbildung 3-2 wird schematisch dargestellt, wie sich der Aggregatzustand der EP-Formmasse durch die Wärmezufuhr ändert.

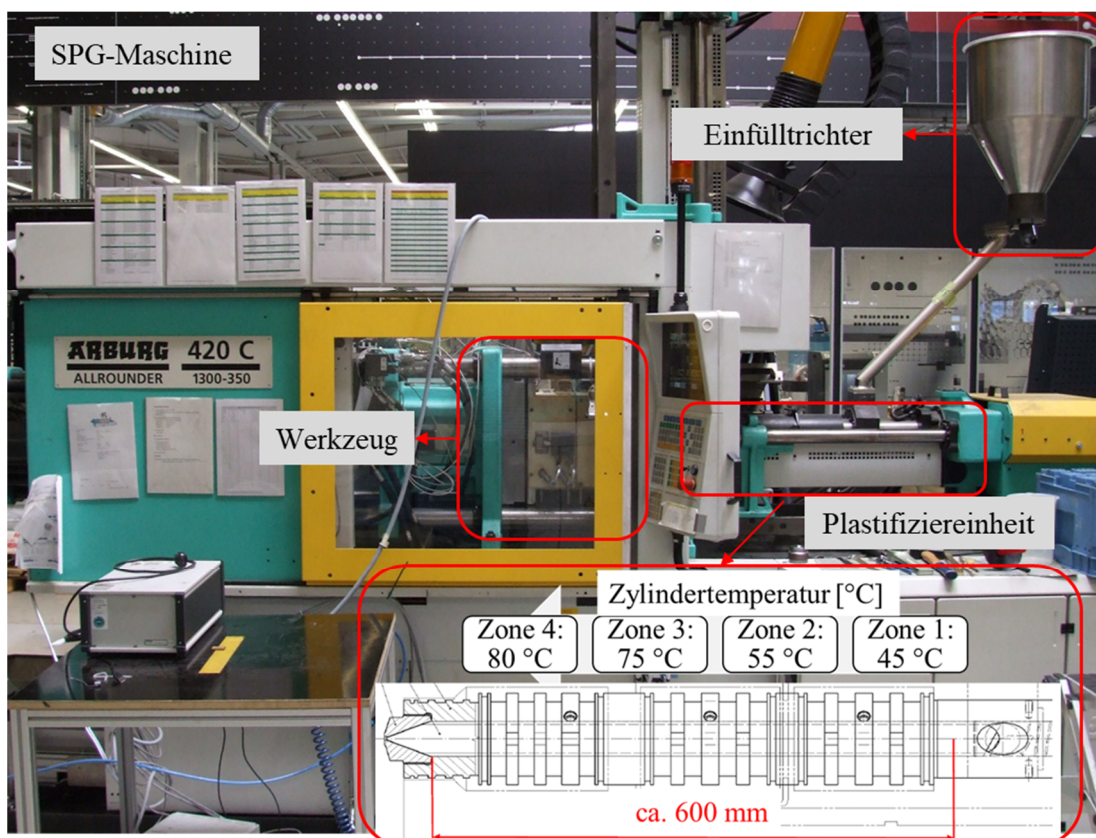


Abbildung 3-1: Spritzgießmaschine zur Verarbeitung einer rieselfähigen Duroplast-Formmasse

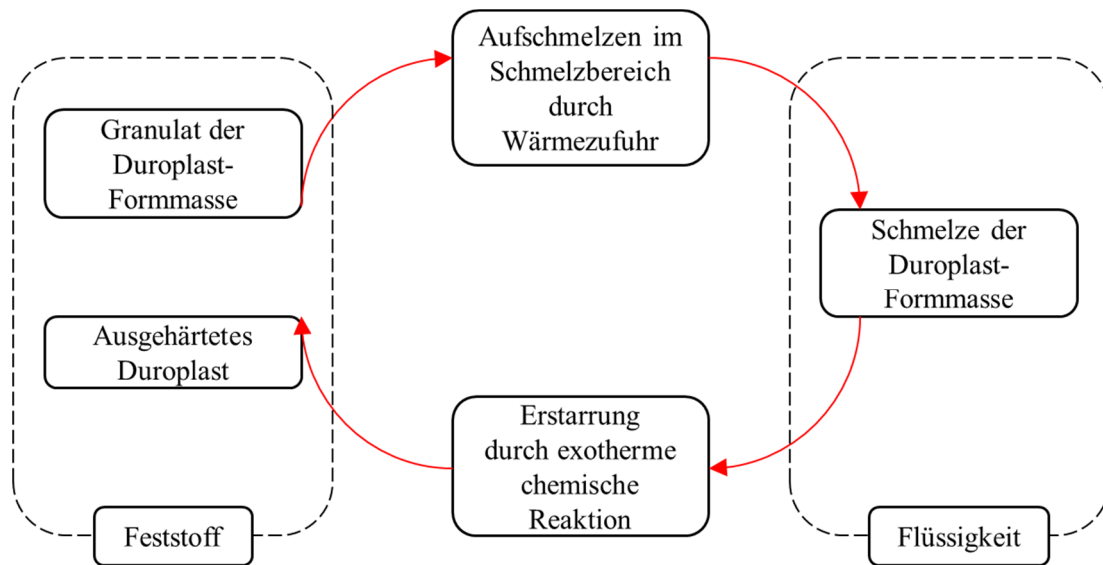


Abbildung 3-2: Änderung des Aggregatzustandes der EP-Formmasse durch Wärmezufuhr

Hinsichtlich des Verarbeitungsverfahrens und der werkstoffspezifischen Zustandsänderung kann der gesamte SPG-Prozess in die drei in Abbildung 3-3 (a - c) dargestellten Teilprozesse unterteilt werden: Plastifizier-, Füll- und Vernetzungsprozess. Dabei ändern sich die Materialzustandsgrößen zeit- und örtlich kontinuierlich in Abhängigkeit von den Prozessparametern und den vorherigen Materialzustandsgrößen. Um den Teilprozess zur Analyse der Materialzustände zu identifizieren, wird die dynamische Viskosität (schwarze Linie) in Korrelation mit dem Vernetzungsgrad (rote Linie) der untersuchten EP-Formmasse in einer Laborumgebung gemessen. Die in Abbildung 3-3d dargestellten Messkurven wurden durch Viskositäts- und DSC-Messung im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C mit einer Heizrate von 2 K/min aufgezeichnet.

Die den Materialzustand beschreibenden Parameter, die Einfluss auf die Verarbeitbarkeit der duroplastischen Formmasse im Prozess haben, sind: Temperatur $T(t,x,y,z)$, Vernetzungsgrad $\alpha(t,T,x,y,z)$ und Viskosität $\eta(t,x,y,z)$. Die zeit- und ortsabhängige Temperatur $T(t,x,y,z)$ der Formmasse ist ein wichtiger Parameter für die Vernetzungsreaktion, wann die Reaktion stattfindet und wie schnell die Reaktion abläuft. Die Viskosität $\eta(t,x,y,z)$ beschreibt das Fließverhalten der zu verarbeitenden Formmasse und ist eine Funktion von Zeit, Temperatur und Ort. Die Viskosität beeinflusst die Förderbarkeit bzw. die Homogenität der Formmasse, die Menge der induzierten Friktionswärme und die Faserorientierung im Endprodukt. Der Vernetzungsprozess/Aushärtungsprozess von Duroplasten in der Verarbeitung führt zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit und der mechanischen Eigenschaften des

Materials, verursacht aber auch Schwierigkeiten bei der Verarbeitung, wenn die Viskosität mit zunehmendem Vernetzungsgrad steigt. Der Vernetzungsgrad $\alpha(t, T, x, y, z)$ ist eine Funktion von Zeit, Temperatur und Ort.

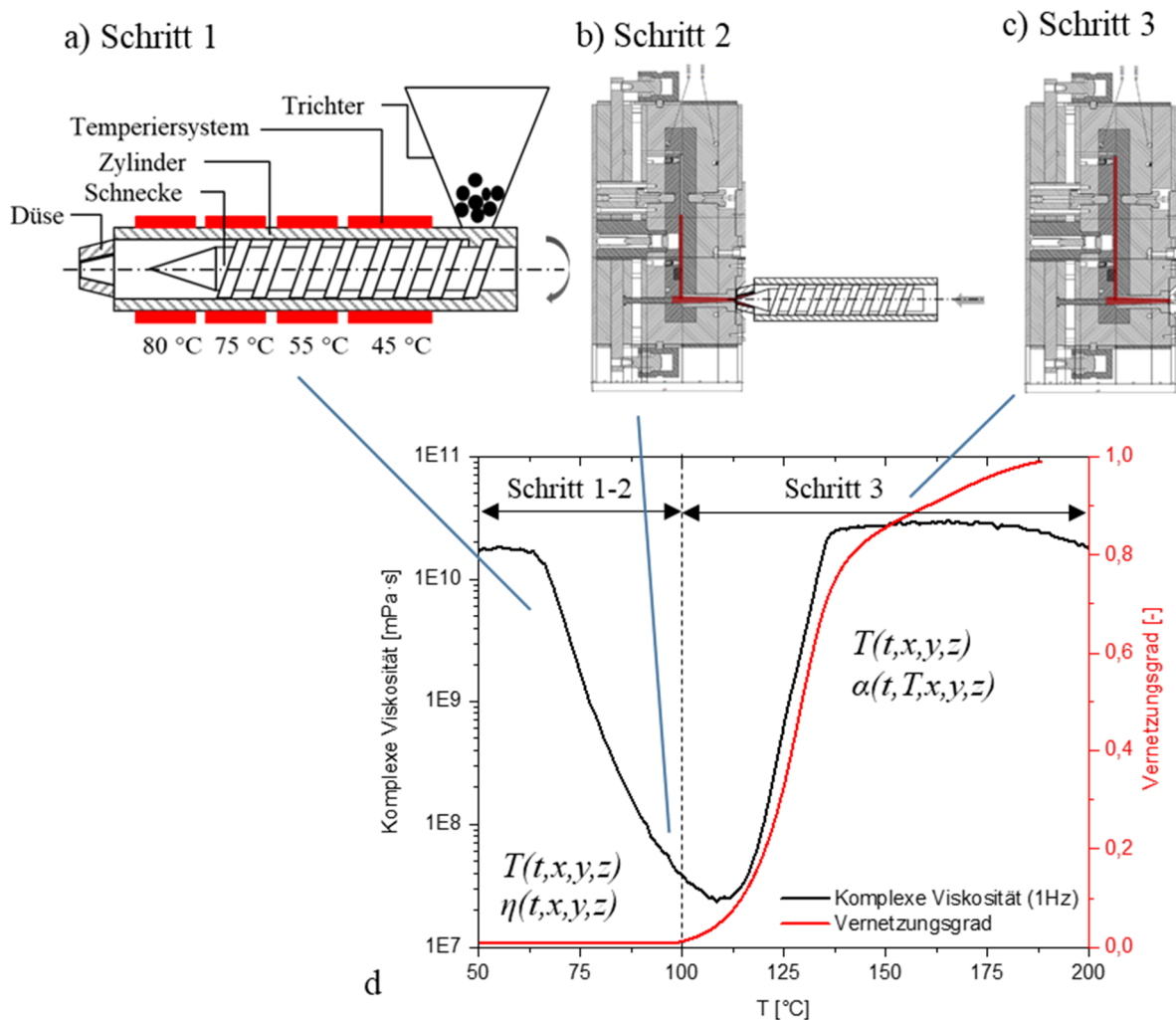


Abbildung 3-3: Einteilung des Spritzgießprozesses in drei Zonen in Verbindung mit der dynamischen Viskosität und dem Vernetzungsgrad der EP-Formmasse im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C

Im Schritt 1 wird das Granulat der EP-Formmasse durch die Drehbewegung der Schnecke aus dem Einfülltrichter in den Zylinder eingezogen und in Richtung Einspritzdüse transportiert. Die EP-Formmasse wird durch Wärmezufuhr der beheizten Zylinderwand und der durch Scherung entstehenden Friktionswärme plastifiziert und homogenisiert. Auf molekularer Ebene verschieben sich die Monomere räumlich und die Verschiebungsgeschwindigkeit ist proportional zur Temperaturerhöhung. Die Zylinderwand wird stufenweise mit steigenden Temperaturen von 45 °C auf 80 °C in axialer Richtung beheizt. Am Ende des Schritts 2 liegt

die Massentemperatur zwischen 100 °C und 110 °C, bei der die Formmasse geringfügig vernetzt ist. Eine Überhitzung der Zylinderwand, eine zu lange Verweilzeit der Schmelze im Zylinder und eine zu hohe Scherrate sollten vermieden werden. Dadurch kann die Formmasse geschädigt werden, was sich in den mechanischen Eigenschaften (z. B. sinkende Zähigkeit) oder in der optischen Qualität (Oberflächenstörungen wie Schlierenbildung im Spritzteil) bemerkbar macht [16]. Die homogenisierte EP-Formmasse wird im Schritt 2 durch die axiale Bewegung der Schnecke über die Einspritzdüse ins Werkzeug eingespritzt. Je nach Einspritzgeschwindigkeit erfolgt der Vorgang innerhalb weniger Sekunden. Währenddessen wird durch Gelieren der Formmasse vor der Schnecke ein Gegendruck erzeugt, so dass der Rückfluss der Formmasse während des Einspritzvorgangs verhindert wird. Im Schritt 2 wird die Formmasse vollständig in das geschlossene Werkzeug eingespritzt. Im Schritt 1 und 2 ist die Vorvernetzung in der Formmasse nicht erwünscht, sondern erst im Schritt 3.

Im Schritt 3 erfolgt der Aushärtungsvorgang im geschlossenen und beheizten Werkzeug mit hoher Temperatur bis zum maximalen Vernetzungsgrad. Dadurch bilden sich räumlich engmaschige makromolekulare Strukturen. Bei exothermer Vernetzungsreaktion führt die ausgegebene Reaktionswärme zu einer lokalen Temperaturerhöhung und zu einer Beschleunigung der weiteren Aushärtung. Nach Erreichen des maximalen Vernetzungsgrads wird das Werkzeug geöffnet und das Bauteil entnommen. Die Materialzustände der EP-Formmasse im Schritt 3, die unmittelbar die zukünftige Bauteilqualität beeinflussen, resultieren aus der Wechselwirkung von multiphysikalischen Prozessen (Thermodynamik und chemische Prozesse). Daher fokussiert sich die multiphysikalische Simulation in dieser Arbeit auf die Modellierung und Simulation der Materialzustände im Schritt 3. Es soll eine Methode zur Simulation der Materialzustände am Beispiel eines Epoxidharzes entwickelt werden, welche auf beliebige Duroplasten übertragen werden kann.

4 Mathematisches Modell

Dieses Kapitel stellt das mathematische Modell zur Beschreibung der multiphysikalischen Prozesse für die numerische Simulation der Temperaturverteilung im Spritzgießplattenwerkzeug unter Einbindung der Reaktionskinetik, abgeleitet aus DSC-Messungen bzw. MD-Simulation, vor.

4.1 Allgemeines Modell

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik lautet die Energiebilanzgleichung (Formel 4.1) während des Prozesses $1 \rightarrow 2$ für ein **geschlossenes System**, bei dem keine Materie ein- oder auströmt [82]. Aus der thermischen Energie Q_{therm} und der mechanischen Arbeit W_{me} , die über die Systemgrenze transportiert werden, resultiert die Gesamtenergie des Systems $\Delta E_{total,gs}$.

$$Q_{therm} + W_{me} = E_{total,gs,2} - E_{total,gs,1} = \Delta E_{total,gs} \quad \text{Formel 4.1}$$

Es wird nachfolgend ein Überblick über die Subgleichungen, die zum Energieerhaltungsgesetz für ein geschlossenes System gehören, vorgestellt und die einzelnen Terme werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

Thermische Energie	+	Mechanische Energie	=	Gesamtenergie
Q_{therm}	+	W_{me}	=	$\Delta E_{total,gs}$
$\underbrace{Q_{therm,cond} + Q_{therm,conv} + Q_{therm,radia} + Q_{therm,el}}_{(1) \quad (2) \quad (3) \quad (4)}$	+	$\underbrace{W_{me}^V + W_{me}^W}_{(5) \quad (6)}$	=	$\underbrace{\Delta U_{inner} + \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot}}_{(7) \quad (8) \quad (9)}$
(1) Formel 4.3 (2) Formel 4.4 (3) Formel 4.5 (4) Formel 4.6		(5) Formel 4.8 (6) Formel 4.9		(7) Formel 4.14 (7-1) Formel 4.16 (7-2) Formel 4.17 (8) Formel 4.12 (9) Formel 4.13

Abbildung 4-1: Übersicht der mathematischen Formeln für das thermodynamische Gleichgewicht eines geschlossenen Systems

Energiebilanz: Wärme und mechanische Arbeit

Die Summe der Energie Q_{therm} , die als Wärme über die Systemgrenze transportiert wird, ergibt sich als:

$$Q_{therm} = \sum_i Q_{therm,i} = Q_{therm,cond} + Q_{therm,conv} + Q_{therm,radia} + Q_{therm,el} \quad \text{Formel 4.2}$$

Die Wärmemenge $Q_{therm,cond}$, die durch Wärmeleitung in das System ein- und ausströmt, beträgt:

$$Q_{therm,cond} = \int_t^{t+\Delta t} \dot{Q}_{therm,cond} \cdot dt \quad \text{Formel 4.3}$$

mit $\dot{Q}_{therm,cond} = \lambda_{cond} \cdot \nabla^2 T \cdot dV_v$.

Nabla-Operator: $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$

Die Wärme, die über Wärmekonvektion und -strahlung in und aus dem System transportiert wird, beträgt:

$$Q_{therm,conv} = \int_t^{t+\Delta t} \dot{Q}_{therm,conv} \cdot dt \quad \text{Formel 4.4}$$

mit $\dot{Q}_{therm,conv} = \alpha_{conv} \cdot \nabla(T - T_{liq}) \cdot dV_v$

$$Q_{therm,radia} = \int_t^{t+\Delta t} \dot{Q}_{therm,radia} \cdot dt \quad \text{Formel 4.5}$$

mit $\dot{Q}_{therm,radia} = \varepsilon_{radia} \cdot \sigma_{stBo} \cdot \nabla(T^4 - T_{amb}^4) \cdot dV_v$

Die elektrische Arbeit $Q_{therm,el}$ der elektrischen Heizung wird als Wärmeenergie ins Plattenwerkzeug aufgebracht, die innerhalb von Festkörper, aber auch zwischen mehreren in Kontakt stehenden Festkörpern stattfindet. Beim Erhitzen beginnen die Atome und Moleküle aus den erwärmten Bereichen stärker zu schwingen, welche die benachbarten Teilchen aus kühleren Bereichen durch Anstoßen ebenfalls zum verstärkten Schwingen bringen.

$$Q_{therm,el} = \int_t^{t+\Delta t} P_{el}(t) \cdot dt \quad \text{Formel 4.6}$$

Durch die Reibung wird mechanische Energie in thermische Energie umgewandelt, wodurch zum Beispiel das Kunststoff-Granulat in der Plastifiziereinheit des Spritzgießprozesses aufgeschmolzen und homogenisiert wird. Reibung hemmt die Bewegung zwischen Molekülen in der Kunststoffschmelze (innere Reibung) oder zwischen sich berührenden Oberflächen (äußere Reibung). Die als mechanische Arbeit über die Systemgrenze transportierte Energie W_{me} beträgt:

$$W_{me} = \int_t^{t+\Delta t} P_{me}(t) \cdot dt = W_{me}^V + W_{me}^W \quad \text{Formel 4.7}$$

Die Volumenänderungsenergie W_{me}^V beim Einwirken einer Kraft auf das stationäre System senkrecht zur Grenze und die damit verbundene Volumenänderung beträgt:

$$W_{me}^V = \int_{V_v}^{V_v + \Delta V_v} p \cdot dV_v \quad \text{Formel 4.8}$$

Die Wellenarbeit W_{me}^W , die über die rotierende Welle in das System übertragen wird, ist:

$$W_{me}^W = \int_t^{t+\Delta t} P_W \cdot dt = \int_t^{t+\Delta t} [2 \cdot \pi \cdot M_D \cdot n_D] \cdot dt \quad \text{Formel 4.9}$$

mit $P_W = 2 \cdot \pi \cdot M_D \cdot n_D$

mit dem Drehmoment M_D und der Drehzahl $n_D = \omega_{Winkel} / 2\pi$.

Gesamtenergie

Die Gesamtenergie eines geschlossenen Systems $E_{total,gs}$ wird definiert als die Summe der inneren, kinetischen und potentiellen Energie eines Systems (U_{inner} , E_{kin} und E_{pot}):

$$E_{total,gs} = U_{inner} + E_{kin} + E_{pot} \quad \text{Formel 4.10}$$

$$\Delta E_{total,gs} = \Delta(U_{inner} + E_{kin} + E_{pot}) \quad \text{Formel 4.11}$$

Für die Bewegung eines Systems bei einer Geschwindigkeit c_{vio} in einem konservativen Kraftfeld beträgt die veränderte **kinetische Energie** ΔE_{kin} während des Prozesses:

$$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m_{mass} \cdot \Delta c_{vio}^2 \quad \text{Formel 4.12}$$

Wenn die Gewichtskraft auf einem System mit einer Höhe z_{pot} aufgebracht wird, ist die Änderung der **potentiellen Energie** ΔE_{pot} während des Prozesses:

$$\Delta E_{pot} = m_{mass} \cdot g \cdot \Delta z_{pot} \quad \text{Formel 4.13}$$

Die **innere Energie** U_{inner} eines Systems wird durch die Multiplikation von Masse m_{mass} und spezifischer innerer Energie u_{inner} definiert. Die während des Prozesses veränderte innere Energie ΔU_{inner} beträgt:

$$\Delta U_{inner} = \Delta(E_{total} - E_{kin} - E_{pot}) = m_{mass} \cdot \Delta u_{inner} \quad \text{Formel 4.14}$$

Die **innere Energie** eines Systems umfasst die Summe der Energie der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die innere Energie lässt sich ausführlich in die thermische, chemische und nukleare innere Energie einteilen. Die thermische innere Energie umfasst die kinetische und potentielle Molekularbewegung, ohne Veränderung der Elektronenkonfiguration. Die **thermische innere Energie** wird durch die Änderung der Temperatur und des spezifischen Volumens beeinflusst, ohne chemische Veränderung. Die

chemische innere Energie verändert sich durch die Änderung der molekularen Bindungsenergie während der chemischen Reaktion. Die nukleare innere Energie ist im Atomkern vorhanden, die durch Kernzerfall, -spaltung sowie -fusionen freigesetzt werden kann. Die spezifische innere Energie u_{inner} beträgt:

$$u_{inner} = u_{inner,therm} + u_{inner,chem} + u_{inner,nuk} \quad \text{Formel 4.15}$$

Die spezifische thermische innere Energie $u_{inner,therm}$ in der Materie hängt von zwei unabhängigen intensiven Zustandsgrößen (Temperatur T und spezifisches Volumen v_v) ab, und ihre Gleichung lautet:

$$\Delta u_{inner,therm} = \int_t^{t+\Delta t} \left[\int_T^{T+\Delta T} c_p \cdot dT + \int_{v_v}^{v_v+\Delta v_v} \left(\frac{\partial u_{inner,therm}}{\partial v_v} \right)_T \cdot dv_v \right] \cdot dt$$

Formel 4.16

mit $c_p = \left(\frac{\partial u_{inner,therm}}{\partial T} \right)_{v_v}$

Unter Berücksichtigung der chemischen Reaktion kann die chemische innere Energie präsentiert werden als:

$$\Delta u_{inner,chem} = \int_t^{t+\Delta t} h_{react}(t) \cdot dt \quad \text{Formel 4.17}$$

4.2 Überführung des Modells in die Prozessstufe: Vernetzung im SPG-Werkzeug

Der Teilprozess der Vernetzung/Aushärtung eines Epoxidharzes erfolgt im SPG-Werkzeug, das als ein geschlossenes System betrachtet werden kann. Zur numerischen Modellierung des Vernetzungsprozesses werden der thermische und chemische Prozess gekoppelt betrachtet. Abbildung 4-2 veranschaulicht schematisch den Wärmetransport unter Berücksichtigung der multiphysikalischen Wechselwirkung im SPG-Werkzeug, was ein reales Werkzeug widerspiegelt. Bei der Simulation eines thermischen Systems spielen die Mechanismen der Wärmeübertragung, die als Transport von thermischer Energie verstanden werden, eine wesentliche Rolle. Voraussetzung hierfür ist ein vorliegender Temperaturgradient. Die Wirkmechanismen der Wärmeübertragung werden in drei Arten unterteilt: Wärmeleitung, -konvektion und -strahlung. In der durchgeführten Simulation werden alle drei Wirkmechanismen berücksichtigt.

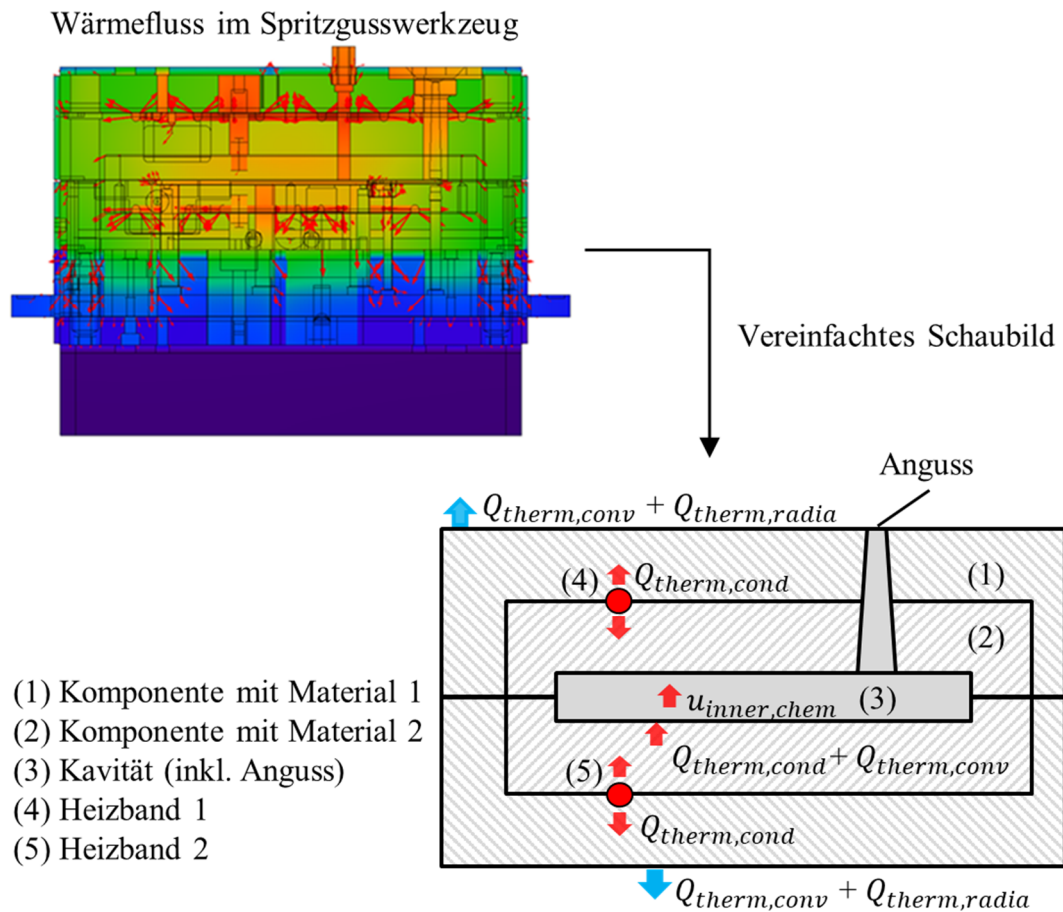


Abbildung 4-2: Schematische Skizze des Wärmetransports im Vernetzungsprozess im SPG-Werkzeug

Im geschlossenen System sind zwei Wärmequellen vorhanden: die Wärme der Heizbänder und die Reaktionsenthalpie während der chemischen Vernetzung. Aufgrund der Temperaturdifferenz verteilen sich die Wärme über die Wärmeleitung und -konvektion in den angrenzenden Teilen innerhalb des Werkzeuges. Der Wärmeverlust entsteht durch die Wärmekonvektion und -strahlung in die Umgebung. In der EP-Formmasse treten zwei Aggregatzustände auf: von fest zu flüssig in der Schmelzphase und dann von flüssig zu fest aufgrund der Aushärtung. Dabei verändert sich die Viskosität der EP-Formmasse.

Während des Aushärtungsvorgangs im SPG-Werkzeug ändert sich die potentielle und kinetische Energie im System nicht ($\Delta E_{kin} = 0$ und $\Delta E_{pot} = 0$), und es wird keine Wellen- und Volumenänderungsenergie ins System zugeführt ($W_{me}^V = 0$ und $W_{me}^W = 0$). Die mathematische Beschreibung des Aushärtungsprozesses im SPG-Werkzeug wird in Abbildung 4-3 zusammengefasst.

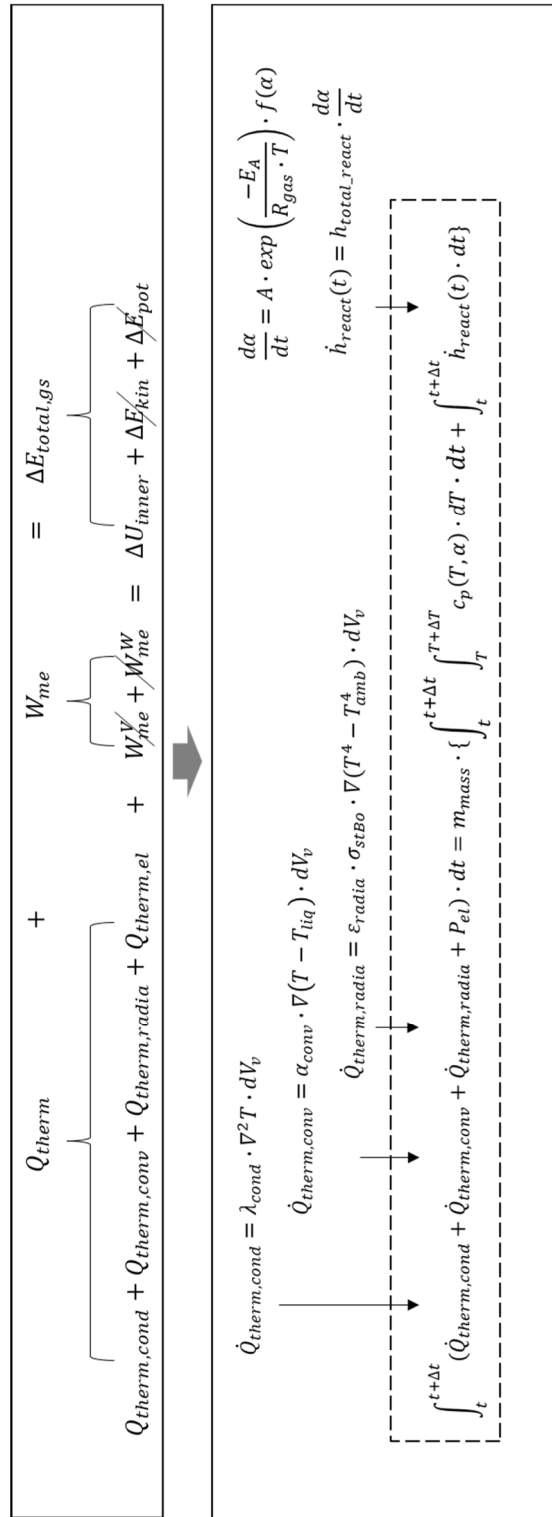


Abbildung 4-3: Mathematisches Modell für die Aushärtung der EP-Formmasse im SPG-Werkzeug

5 Materialkennwerte

Um die Materialzustände eines Duroplastes im SPG-Werkzeug zu simulieren, sind folgende werkstoffspezifische Kenngrößen erforderlich: Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeübergangskoeffizient, spezifische Wärmekapazität, Reaktionsenthalpie und Reaktionskinetik. Zur Bestimmung der obengenannten Werkstoffparameter werden verschiedene Analysemethoden verwendet. Im Folgenden wird die Ermittlung der Werkstoffkennwerte einer EP-Formmasse beschrieben.

5.1 Epoxidharzformmasse

Das in der Arbeit verwendete Material ist eine mit Glasfasern verstärkte EP-Formmasse der Fa. Raschig GmbH. Da die genaue Zusammensetzung nicht bekanntgegeben wird, gilt die EP-Formmasse als Black-Box-Material.

Die EP-Formmasse EP3681 enthält 25 % Harzträger und 75 % Füllstoffe, darin sind über 70 % Glaskugeln enthalten (Abbildung 5-1). Durch den sehr geringen Faseranteil zeigt das Material nahezu isotrope Materialeigenschaften (isotrope Faserorientierung). Die Aushärtung des Epoxidharzes erfolgt über exotherme Polymerisation und der Katalysator beschleunigt den Reaktionsablauf bei 150 °C. Die Formmasse sollte unter 15 °C gelagert werden. Vor der Verarbeitung muss die Formmasse mindestens 24 h bei Raumtemperatur gelagert werden, damit sich kein Kondenswasser auf der Oberfläche des Granulats bildet. Der zu hohe Anteil der Restfeuchte in der Kunststoffschmelze kann zu Oberflächenstörungen in Form von Schlieren sowie zur hydrolytischen Degradation (Reduzierung mechanischer Eigenschaften) führen [16].

Für eine ergänzende Untersuchung des Einflusses vom Faseranteil auf die Materialeigenschaften, wird eine weitere EP-Formmasse EP3585 mit einem höheren Faseranteil verwendet. EP3585 enthält ebenfalls 25 % Harzträger und 75 % Füllstoffe, aber darin sind 35 % Glasfasern und 10 % Glaskugeln enthalten. Aufgrund des hohen Faseranteils in EP3585 verhält sich das Material hinsichtlich seiner mechanischen und thermischen Eigenschaften wesentlich anisotroper als EP3681. Abbildung 5-2 zeigt die CT-Bilder der spritzgegossenen Proben aus beiden Werkstoffen, wobei in EP3585 eine starke Faserorientierung erkennbar ist.

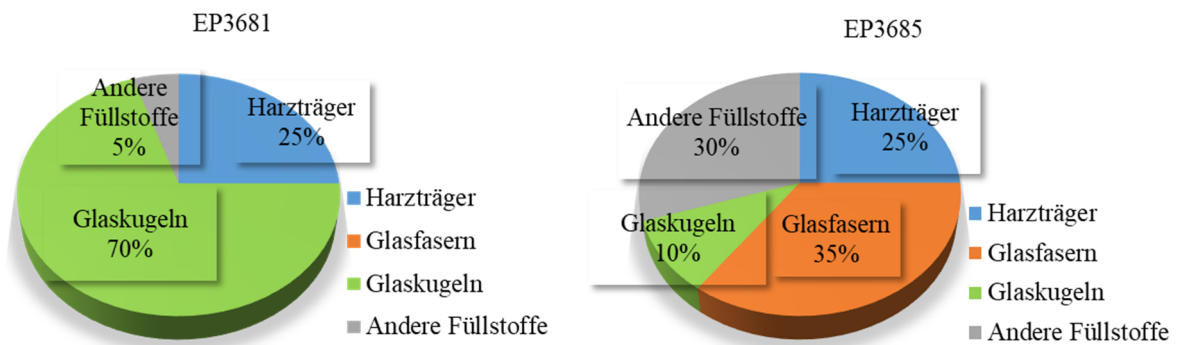


Abbildung 5-1: Wesentliche Bestandteile der EP-Formmassen

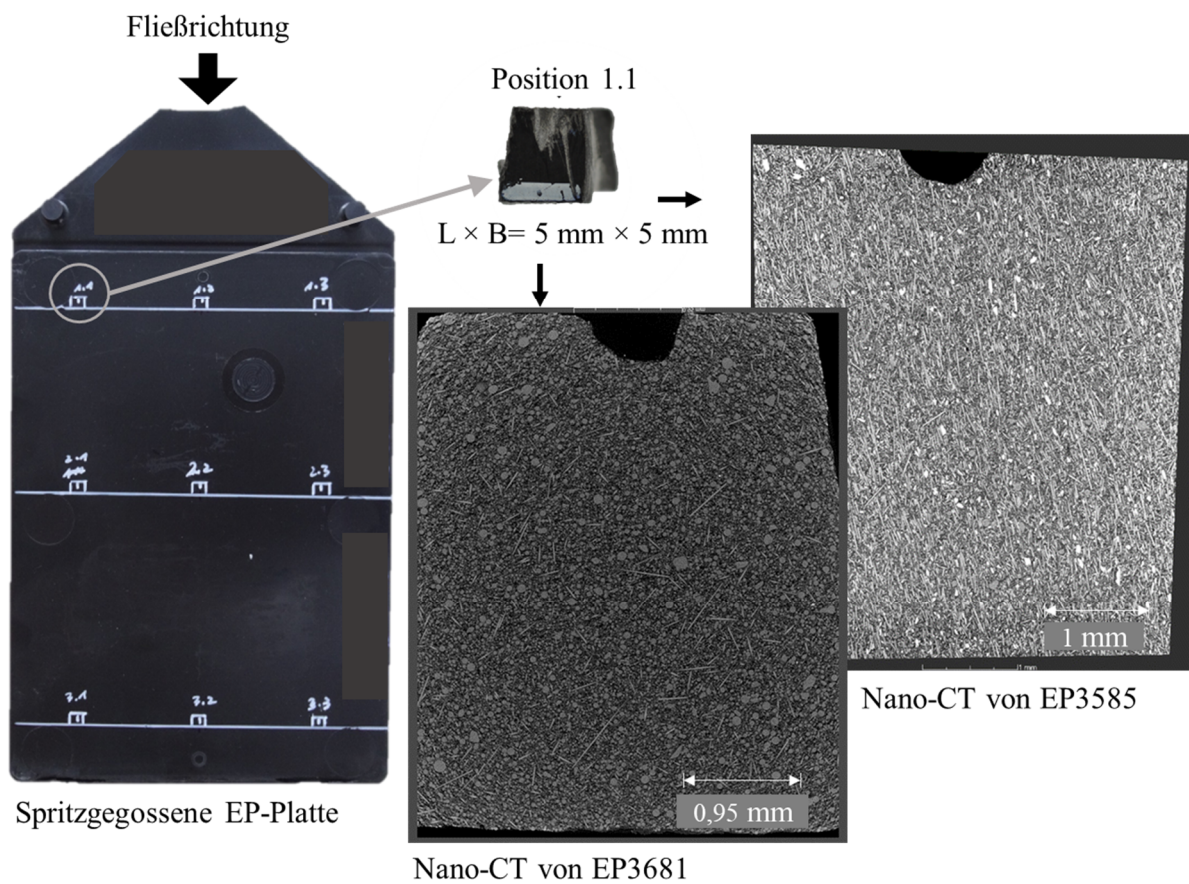


Abbildung 5-2: Nano CT-Scan von spritzgegossenen Proben aus EP3585 und EP3681

5.2 Probenpräparation

Um die Reproduzierbarkeit der experimentellen Untersuchungen zu gewährleisten, werden die Proben für jedes Messverfahren unter einheitlichen Bedingungen vorbereitet.

DSC- und DEA-Messung

Die zylindrischen Proben werden aus unvernetzten EP-Granulaten mit einer Hydraulikpresse hergestellt (Abbildung 5-3). Die Probe mit einem Gewicht von $1,000 \pm 0,025$ g wird unter einer Kraft von 100 kN für 5 min kalt gepresst und hat einen Durchmesser von 13 mm und eine Dicke von 4 mm.

Dichte- und Wärmeleitfähigkeitsmessung

Zur Bestimmung der Dichte und Wärmeleitfähigkeit im endvernetzten Material werden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Dicke von 4 mm aus spritzgegossenen Platten präpariert.

Bei unvernetztem Material werden die Proben durch formloses Pressen aus nicht ausgehärteten Granulaten hergestellt.

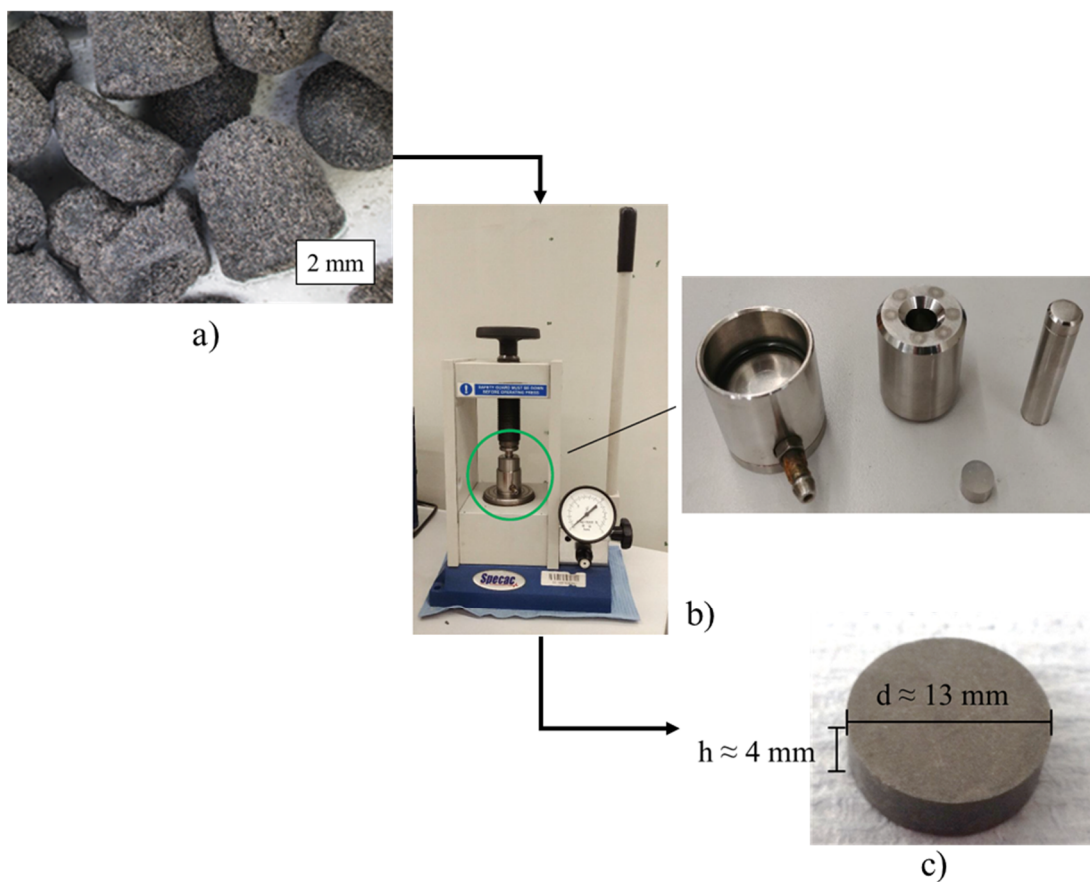


Abbildung 5-3: Probepreparation für die DSC- und DEA-Laboruntersuchung: (a) Granulat der EP-Formmasse, (b) Hydraulikpresse und (c) kaltgepresste Probe

5.3 Dichte und Wärmeleitfähigkeit

Die Dichte der unvernetzten und endvernetzten Proben wurde bei Raumtemperatur nach DIN EN ISO1183 bestimmt [83].

Des Weiteren erfolgte die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit λ_{cond} im Material durch das Hot-Disk-Verfahren nach DIN EN ISO22007-2) [84], eine sogenannte ‚Transient Plane Source (TPS)‘-Methode (Abbildung 5-4). Während der Messung wird der elektrisch beheizte Widerstandselement-Messfühler zwischen zwei Proben positioniert. Die Wärmeleitfähigkeit der Proben wird aus der Wärmestromdichte und den gemessenen Temperaturkurven bestimmt. Bei dieser Methode kann die Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitung, die zum Beispiel durch die Faserorientierung verursacht wird, nicht gemessen werden.

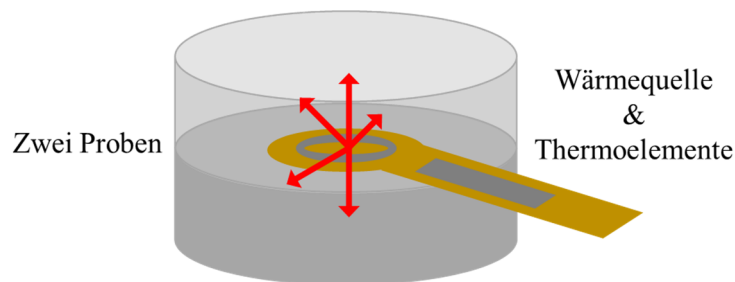


Abbildung 5-4: Skizze vom Hot-Disk-Verfahren nach DIN EN ISO22007-2

Tabelle 5-1: Dichte und Wärmeleitfähigkeit der untersuchten EP-Formmassen

Vernetzungszustand		Dichte bei RT [g/cm ³]	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
EP3681	Unvernetzt	1,74 ± 0,02	0,543 ± 0,003
	Endvernetzt (Spritzgießen)	1,98 ± 0,03	0,565 ± 0,006
EP3685	Unvernetzt	1,69 ± 0,02	0,603 ± 0,005
	Endvernetzt (Spritzgießen)	1,94 ± 0,02	0,688 ± 0,004

Die Messergebnisse der Dichte und Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 5-1 sowie in Abbildung 5-5 aufgeführt. Sowohl im unvernetzten als auch im endvernetzten Materialzustand zeigt EP3681 eine höhere Wärmeleitfähigkeit und eine geringere Dichte als EP3585.

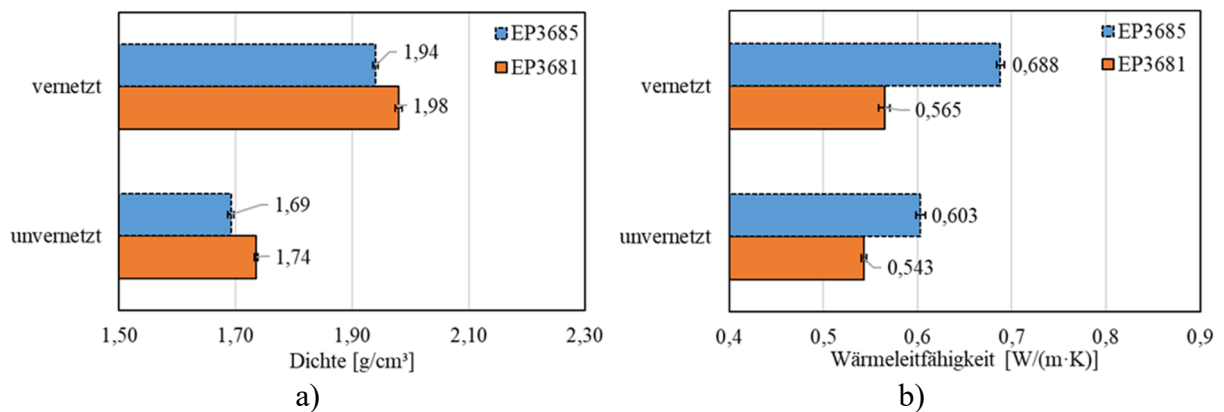


Abbildung 5-5: Vergleich der Dichte und Wärmeleitfähigkeit der EP-Formmasse im unvernetzten und endvernetzten Zustand

Im unvernetzten Zustand beträgt der Dichteunterschied zwischen EP3681 und EP3585 $\Delta\rho = 0,04 \text{ g/cm}^3$, während die Differenz der Wärmeleitfähigkeit $\Delta\lambda = 0,06 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ist. Die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz im endvernetzten Zustand verdoppelt sich gegenüber dem Wert im unvernetzten Zustand von 0,06 auf 0,123 W/(m·K), während der Dichteunterschied unverändert bleibt.

Die Materialeigenschaften von fasergefüllten Kunststoffen werden nicht nur durch Matrixmaterial und Füllstoffart, sondern auch durch die Faserorientierung wesentlich beeinflusst. Dadurch entsteht in Abhängigkeit der Orientierungsverteilung ein anisotropes Eigenschaftsprofil. Die Wärmeleitfähigkeit gehört zur thermischen Eigenschaft und wird durch die Faserorientierung, den Füllgrad, sowie die Geometrie der Füllstoffe beeinflusst [85, 86]. Es wurde gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit in Faserrichtung höher ist als senkrecht zur Faserrichtung [85].

Dies erklärt, warum die Wärmeleitfähigkeit der endvernetzten EP3585-Probe, die aus spritzgegossener Platte hergestellt wurde, deutlich höher ist als die von EP3681. Bei gleicher Probengeometrie und gleichem Füllgrad von 75 % enthält EP3585 einen höheren Faseranteil von 35 % im Vergleich zu EP3681, die überwiegend Glaskugeln enthält. Durch die Ausrichtung der Glasfasern im Füllvorgang weist die EP3585-Probe im vernetzten Zustand gegenüber EP3681 eine höhere Wärmeleitfähigkeit auf.

5.4 Spezifische Wärmekapazität

Die Wärmekapazität kann aus dem gemessenen Wärmestrom \dot{q}_w bei der DSC-Messung berechnet werden. Dazu wird die allgemeine Formel 5.1 zur Bestimmung der Wärmekapazität um die Kalibrierkonstante K_{dsc} als Formel 5.2 erweitert [87]:

$$C_P = \dot{q}_w \cdot \frac{dt}{dT} \quad \text{Formel 5.1}$$

$$C_P = \dot{q}_w \cdot \frac{dt}{dT} \cdot K_{dsc} \quad \text{Formel 5.2}$$

mit dem gemessenen Wärmestrom \dot{q}_w in [W] und der Kalibrierkonstante K_{dsc} in [-].

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p des untersuchten Materials mit einem Gewicht m_{dsc} lautet die Gleichung:

$$c_p = \frac{\dot{q}_w}{(dT/dt) \cdot m_{dsc}} \cdot K_{dsc} \quad \text{Formel 5.3}$$

Nach [88] ist die spezifische Wärmekapazität des Duroplasts $c_p(\alpha, T)$ abhängig von der Temperatur und dem Vernetzungsgrad, und setzt sich prozentual aus der spezifischen Wärmekapazität im un- und endvernetzten Zustand zusammen:

$$c_p(\alpha, T) = c_{p,0}(T) \cdot (1 - \alpha) + c_{p,1}(T) \cdot \alpha \quad \text{Formel 5.4}$$

$$c_{p,0}(T) = m_{c_{p,0}} \cdot T + n_{c_{p,0}} \quad \text{Formel 5.5}$$

$$c_{p,1}(T) = m_{c_{p,1}} \cdot T + n_{c_{p,1}} \quad \text{Formel 5.6}$$

mit

- der spezifischen Wärmekapazität im unvernetzten Zustand ($\alpha \approx 0$) $c_{p,0}(T)$ in [J/(g·K)],
- der spezifischen Wärmekapazität im endvernetzten Zustand ($\alpha \approx 1$) $c_{p,1}(T)$ in [J/(g·K)],
- $m_{c_{p,0}}$ und $m_{c_{p,1}}$ in [J/(g·K²)],
- $n_{c_{p,0}}$ und $n_{c_{p,1}}$ in [J/(g·K)].

Für die untersuchte EP-Formmasse ist der Einfluss des Vernetzungsgrads auf den Wärmestrom in der DSC-Messung nicht signifikant erkennbar und wird somit in der folgenden Berechnung nicht berücksichtigt. Für die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p wird der Wärmestrom im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C mit dem Intervall von 10 °C aus der

DSC-Messung abgelesen, welche mit 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min und 20 K/min durchgeführt wird (Beispiel in Abbildung 5-6).

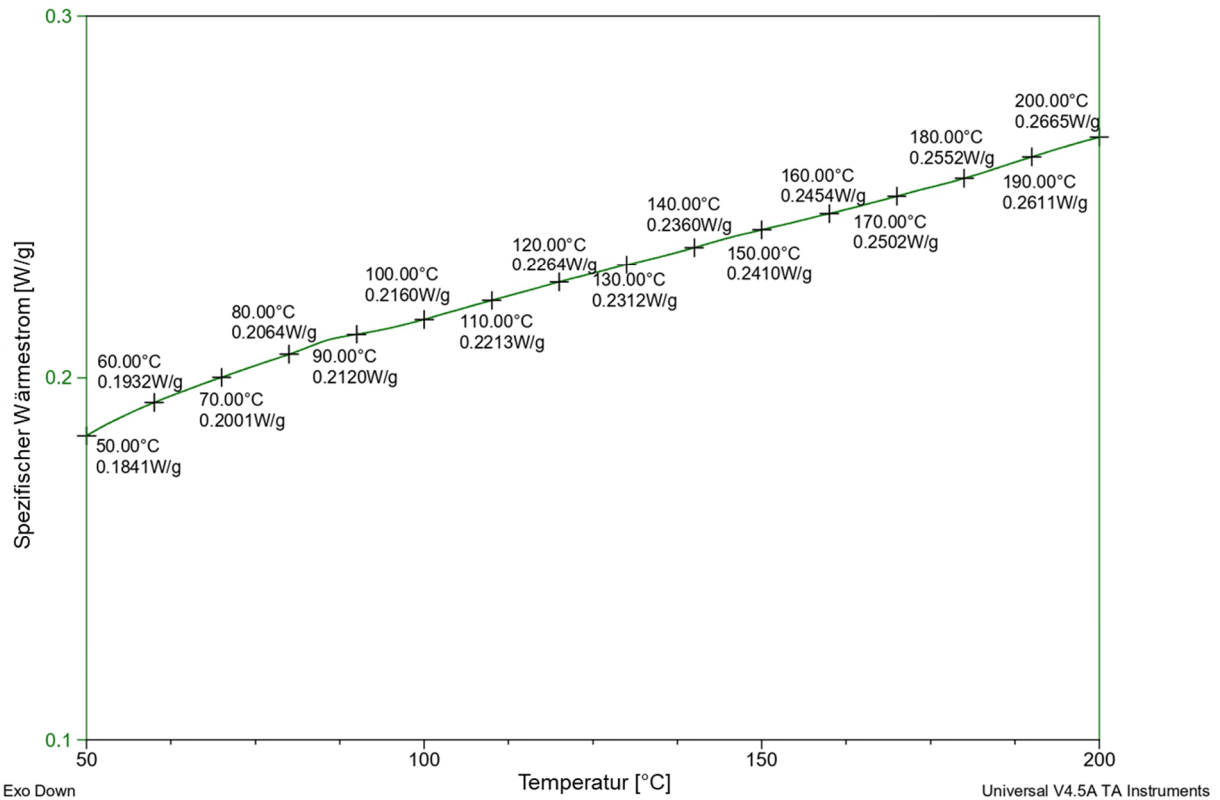


Abbildung 5-6: Ermittlung des Wärmestroms anhand der DSC-Messung

Die Kalibrierungskonstante beträgt $K_{dsc} = 1,0372$ [87]. Der c_p -Wert, der mit zunehmender Temperatur steigt, wird mit der Formel 5.3 berechnet und ist in Abbildung 5-7 dargestellt. Um den Mittelwert von c_p zu bestimmen, wird die Verteilung der c_p -Werte auf jedem Temperaturniveau zunächst mit dem Anderson-Darling-Algorithmus statistisch geprüft. Die 3-Parameter-Weibull-Verteilung erweist sich als die am besten passende Verteilung für die Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung von c_p bei der jeweiligen Temperatur.

Die Datensätze der c_p -Werte sowie deren Mittelwert, Ober- und Untergrenze in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Der jeweilige Datensatz von Mittelwert, Ober- und Untergrenze der spezifischen Wärmekapazität wird mit der Formel 5.6 angenähert, woraus sich die Gleichungen in Tabelle 5-2 ergeben.

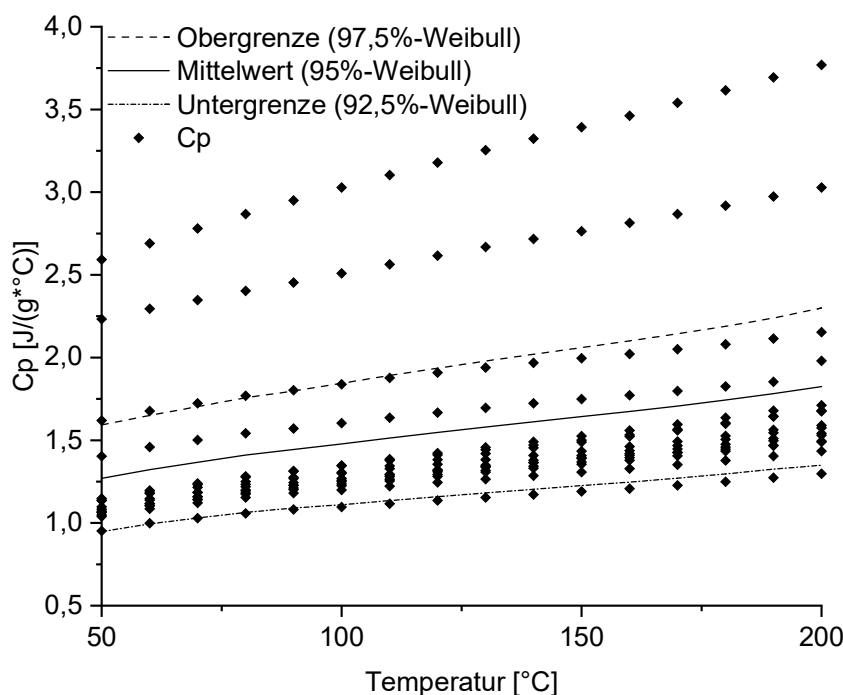


Abbildung 5-7: c_p -Werte aus DSC-Messungen sowie deren Mittelwert, Ober- und Untergrenze ermittelt nach einer 3-Parameter-Weibull-Verteilung

Tabelle 5-2: Gleichungen des Mittelwertes, der Ober- und Untergrenze der spezifischen Wärmekapazität c_p

	R-Wert	Regressionsergebnis	
Mittelwert-95%-Weibull	99,7 %	$c_{p_m} [J/(g \cdot K)]$ $= 0,1603 + 0,0035 \cdot T [K]$	Formel 5.7
Obergrenze-97,5%-Weibull	99,8 %	$c_{p_o} [J/(g \cdot K)]$ $= 0,1526 + 0,0045 \cdot T [K]$	Formel 5.8
Untergrenze-92,5%-Weibull	99,3 %	$c_{p_u} [J/(g \cdot K)]$ $= 0,1679 + 0,0025 \cdot T [K]$	Formel 5.9

5.5 Spezifische Reaktionsenthalpie

Während der exothermen Vernetzungsreaktion entsteht die Reaktionswärme, die eine lokale Temperaturerhöhung im Material bewirkt. Die freigesetzte Energie ist materialspezifisch und kann mit Hilfe der DSC bestimmt werden. Die zum Zeitpunkt t lokal freigesetzte spezifische Reaktionswärme $h_{react}(t)$ ist abhängig von dem Vernetzungsgrad α und der max. spezifischen Reaktionswärme h_{total_react} . Die max. spezifische Reaktionswärme h_{total_react} ist die gesamte Energie, die von einer Probe vom unvernetzten Zustand bis zur Endvernetzung emittiert wird.

Der Vernetzungsgrad α zum Zeitpunkt t ist die spezifische Reaktionswärme $h_{react}(t)$ geteilt durch die max. spezifische Reaktionswärme h_{total_react} .

$$\alpha = \frac{h_{react}(t)}{h_{total_react}} \quad \text{Formel 5.10}$$

Die Reaktionsrate $d\alpha/dt$ in [1/s] ist gegeben durch:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\alpha(t+\Delta t) - \alpha(t)}{\Delta t} \rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{h_{total_react}} \frac{dh_{react}(t)}{dt} \quad \text{Formel 5.11}$$

Nach Umformung der Formel 5.11 ergibt sich die Ableitung der spezifischen Reaktionswärme $h_{react}(t)$ nach der Zeit t :

$$\frac{dh_{react}(t)}{dt} = \dot{h}_{react}(t) = h_{total_react} \cdot \frac{d\alpha}{dt} = h_{total_react} \cdot A \exp\left(\frac{-E_A}{R_{gas} \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad \text{Formel 5.12}$$

Um die max. spezifischen Reaktionswärme h_{total_react} zu bestimmen, muss die EP-Formmasse direkt nach der Anlieferung untersucht werden, um möglichst sicherzustellen, dass keine Vorvernetzung stattgefunden hat. Die maximale spezifische Reaktionswärme h_{total_react} wurde wie folgt durch DSC-Messung ermittelt:

$$h_{total_react} = (51,55 \pm 2,07) \text{ J/g} \quad \text{Formel 5.13}$$

Die Ableitung der Reaktionskinetik $f(\alpha)$ für das untersuchte Material wird im Kapitel 6 ausführlich beschrieben.

6 Reaktionskinetik

Um den chemischen Prozess einer EP-Formmasse simulieren zu können, wird in diesem Kapitel die Reaktionskinetik mit verschiedenen Methoden abgeleitet:

- Experimentelle Methode (DSC und DEA),
- Simulationsmethode (MD).

Daraus können der zeit-, orts- und temperaturabhängige Vernetzungsgrad sowie die lokal erzeugte Reaktionswärme berechnet und prognostiziert werden.

6.1 Experimentelle Methode mittels DSC und DEA

Die Reaktionskinetik (Formel 2.12) kann durch experimentelle Methoden ermittelt werden und dafür ist die DSC-Methode die am häufigsten verwendete Methode. In diesem Teil wird die Reaktionskinetik für die EP-Formmasse EP3681 mit der dynamischen DSC-Methode und der DEA-Methode abgeleitet.

Mit den DSC-Ergebnissen können die unbekannt Parameter in der Formel 2.12 wie in Kap. 2.4.2 beschrieben bestimmt werden. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergie E_A mit der Kissinger-Methode ermittelt wird und das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ über eine Regressionsrechnung bestimmt wird. Mit der Gleichung für die Reaktionskinetik kann durch Integration der Vernetzungsgrad $\alpha_{T,t,num}$ bei der Temperatur T und nach der Aushärtezeit t berechnet werden.

Des Weiteren wird die Probe zunächst bei der Temperatur T für die Aushärtezeit t in der DEA-Laborpresse temperiert. Anschließend wird die Probe entnommen und mittels DSC die Teilvernetzung in der DEA-Probe $\alpha_{T,t,exp}$ bestimmt.

6.1.1 Ermittlung der Aktivierungsenergie

Die DSC-Messungen wurden mit Heizraten von 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min und 20 K/min von 30 °C bis 200 °C durchgeführt. Während der Messungen wurden die kalorimetrischen Veränderungen der Probe aus dem unvernetzten Zustand bis zum endvernetzten Zustand aufgezeichnet, wobei die DSC-Kurven für die Wärmeflüsse in Abbildung 6-1a dargestellt sind. Die Peak-Richtung, die nach unten zeigt, bedeutet, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Die Vernetzungsreaktion der EP-Formmasse ist einstufig, weshalb in den DSC-Kurven nur ein Peak auftritt. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit ergibt

sich beim Extremum, bei dem die zugehörige Temperatur als T_p bezeichnet wird. Abbildung 6-1a zeigt, dass sich die Peak-Temperatur T_p bei höherer Heizrate auf höhere Temperaturen verschiebt, was mit dem Ergebnis in [56] übereinstimmt. Nach der Formel 2.31 wird der Vernetzungsgrad bei der jeweiligen Heizrate bestimmt, wobei eine lineare Basislinie für die Berechnung verwendet wird. Die Kurven des Vernetzungsgrads in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit sind in Abbildung 6-1b dargestellt, wobei der Vernetzungsgrad bei der Peak-Temperatur T_p bestimmt wird. Die Daten werden für die anschließende Ermittlung der Aktivierungsenergie nach der Kissinger-Methode verwendet.

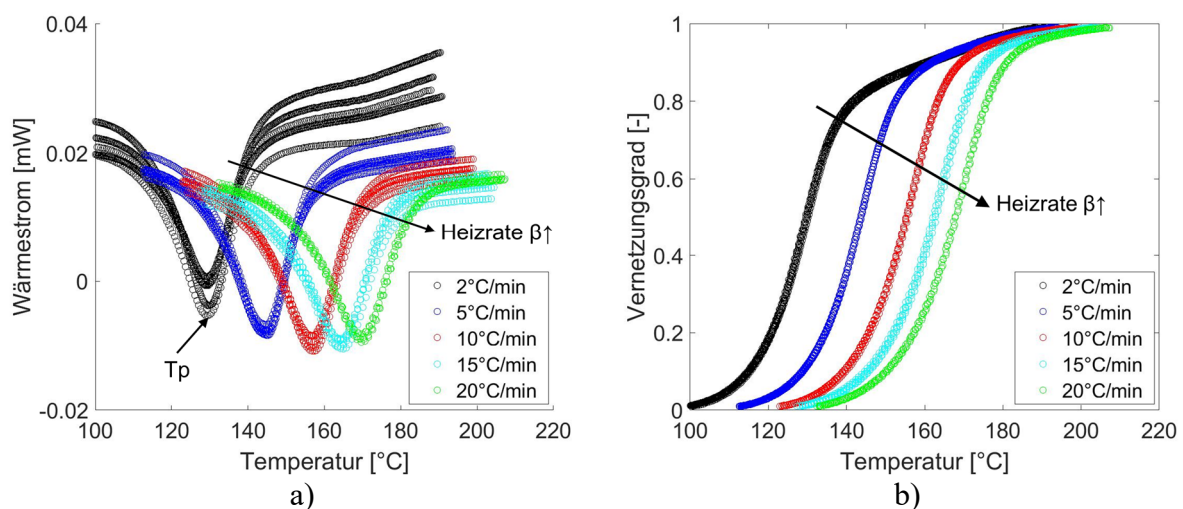


Abbildung 6-1: (a) DSC-Kurven der Wärmeflüsse gemessen mit verschiedenen Heizraten und (b) Kurven des Vernetzungsgrads in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit

Anhand der Formel 2.15 werden die Werte von $1/T_p$ (X-Achse) und $\ln(\beta/T_p^2)$ (Y-Achse) berechnet und in Abbildung 6-2 eingetragen. Daraus werden die unbekanntenen Konstanten a_K und b_K in $y = a_K \cdot x + b_K$ durch Regressionsverfahren in MATLAB berechnet.

$$a_K = -\frac{E_{A,K}}{R_{gas}} = -9293,40 \text{ K} \quad \text{Formel 6.1}$$

$$b_K = \ln\left(-\frac{A_K R_{gas}}{E_{A,K}} \cdot f'(\alpha_p)\right) = 7,74 \text{ 1/(K} \cdot \text{s)} \quad \text{Formel 6.2}$$

Aus der Formel 6.1 ergibt sich die Aktivierungsenergie $E_{A,K}$ wie folgt:

$$E_{A,K} = -a_K \cdot R_{gas} = 77270 \text{ J/mol} \quad \text{Formel 6.3}$$

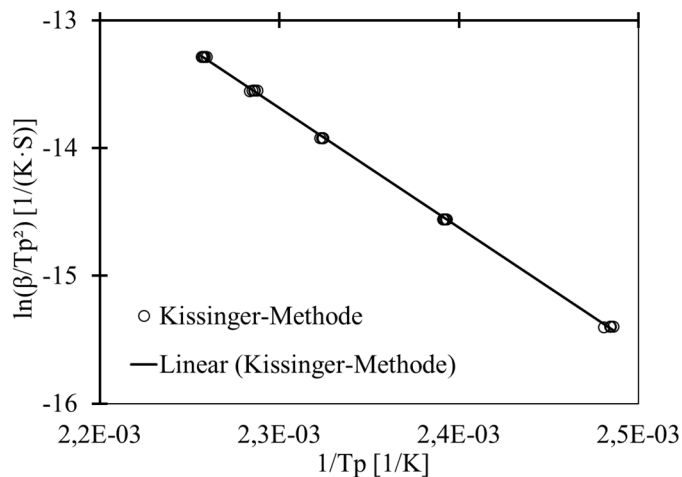


Abbildung 6-2: Resultierende Lineargleichung nach der Kissinger-Methode

6.1.2 Ermittlung des Reaktionsmodells und des präexponentiellen Faktors

Das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ beschreibt die Vernetzungsmechanismen in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, was bedeutet, wie das Konzentrat der Edukte die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst (Formel 6.4). In diesem Fall wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit nicht berücksichtigt ($k(T) = 1$ und $h(p) = 1$).

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)$$

Formel 6.4

Nach [66, 67, 69] sind verschiedene Ansätze des Reaktionsmodells (Tabelle 6-1) für die untersuchte EP-Formmasse geeignet, deren Aushärtung durch eine verlangsamende chemische Reaktion erfolgt.

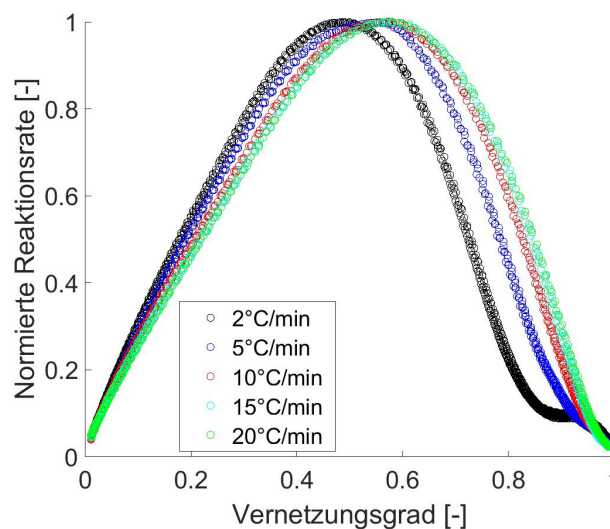


Abbildung 6-3: Normierte Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad

In Abbildung 6-3 ist die normierte Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad dargestellt. Die Bestimmung der unbekannt Parameter im Reaktionsmodell $f(\alpha)$ erfolgt mittels des Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit einem Vertrauensbereich von 95 % mit der Software MATLAB. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 aufgeführt. Nachdem die Aktivierungsenergie $E_{A,K}$ und das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ bekannt sind, wird der präexponentielle Faktor A_K nach der Formel 6.2 berechnet.

Tabelle 6-1: Ansätze für das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ für eine verlangsamende Reaktion einschließlich der Ergebnisse der Parameter im Reaktionsmodell

Ansätze für das Reaktionsmodells $f(\alpha)$		Ergebnisse
<i>n</i> -te Ordnung (nO)	$f(\alpha) = c_\alpha \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha}$	$c_\alpha = 0,43; n_\alpha = 0,27;$ $\log A = 7,53 \text{ 1/s und } R^2 = 0,90$
<i>n</i> -te Ordnung katalytisch (nOk)	$f(\alpha) = c_\alpha \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha} \cdot (1 + K_\alpha \cdot \alpha)$	$c_\alpha = 0,003; n_\alpha = 1,25; K_a = 1296;$ $\log A = 7,44 \text{ 1/s und } R^2 = 0,99$
Prout-Tompkins (PT)	$f(\alpha) = c_\alpha \cdot \alpha^{m_\alpha} \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha}$	$c_\alpha = 7,93; n_\alpha = 1,63; m_\alpha = 1,43;$ $\log A = 7,34 \text{ 1/s und } R^2 = 0,93$
Avrami-Erofeev (AE)	$f(\alpha) = c_\alpha \cdot n_\alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(n_\alpha - 1)/n_\alpha}$	$c_\alpha = 0,66; n_\alpha = 2,66;$ $\log A = 7,54 \text{ 1/s und } R^2 = 0,80$
Sestak-Berggren erweitert (SB1)	$f(\alpha) = c_\alpha \cdot \alpha^{m_\alpha} \cdot (1 - \alpha)^{n_\alpha} \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{p_\alpha}$	$c_\alpha = 3,12; n_\alpha = 6,12; m_\alpha = -10,54;$ $p_\alpha = 11,58; \log A = 7,55 \text{ 1/s und } R^2 = 0,93$

6.1.3 Verifizierung der Reaktionskinetik

Um das am besten zu dem untersuchten Werkstoff passende Reaktionsmodell aus den in Tabelle 6-1 aufgeführten Ansätzen (für Epoxidharze mit einer verlangsamen chemischen Reaktion) auszuwählen, wurde die DSC-Methode um die DEA-Methode ergänzt.

Die Proben wurden zunächst bei 125 °C und 135 °C für 3 min, 6 min, 9 min, 11 min und 31 min in der DEA-Laborpresse temperiert, wodurch sie einen definierten teilvernetzten Zustand erreichten. Anschließend wurde die Probe aus der DEA-Laborpresse entnommen und zur Beendigung der weiteren Aushärtung abgekühlt. Danach wurde der Vernetzungsgrad der teilvernetzten DEA-Probe $\alpha_{T,t,exp}$ mittels DSC nach Formel 8.1 bestimmt. Die in Tabelle 6-2 gelisteten Ergebnisse $\alpha_{T,t,exp}$ werden als Referenzwerte zur Verifizierung der Reaktionskinetik verwendet.

Tabelle 6-2: Experimentell ermittelter Vernetzungsgrad nach 3 min, 6 min, 9 min, 11 min und 31 min bei 125 °C und 135 °C

T [°C]	t [min]	$\alpha_{T,t,exp}$ [%]
125	3	18,1 ± 1,0
125	6	34,7 ± 0,9
125	9	54,0 ± 0,3
125	11	69,8 ± 1,1
125	31	88,3 ± 0,7
135	3	33,0 ± 1,2
135	6	69,1 ± 1,6
135	9	83,0 ± 0,7
135	11	90,0 ± 0,5
135	31	93,4 ± 0,1

In MATLAB wird die Reaktionskinetik mit verschiedenen $f(\alpha)$ -Ansätzen nach der Zeit bei 125 und 135 °C integral gelöst, um den Vernetzungsgrad $\alpha_{T,t,num}$ nach verschiedenen Aushärtezeiten t zu prognostizieren.

In Abbildung 6-4 wird der numerisch berechnete Vernetzungsgrad $\alpha_{T,t,num}$ mit dem experimentellen Ergebnis $\alpha_{T,t,exp}$ verglichen. Für diese EP-Formmasse wird die Reaktionskinetik mit dem Reaktionsmodell nach n -ter Ordnung (nO) als am geeignetsten gesehen. Während nach den numerischen Ergebnissen einen Vernetzungsgrad von ≈ 100 % erreichbar ist, ergibt sich im Experiment ein geringerer Vernetzungsgrad. Die Ursachen hierfür können auf folgende Aspekte zurückzuführen sein. Zum einen gibt es Moleküle, deren Bewegungen durch die enge Vernetzung stark beeinträchtigt werden und die somit keine Reaktionspartner mehr für die weiteren Vernetzungen finden können. Weitere Fehlerquellen sind bei den Messungen selbst zu finden:

- Geometrie und Oberflächenunebenheit der DSC-Probe: Die Geometrie und Ebenheit der Auflagefläche zur Messfläche beeinflusst die Wärmeleitung.
- Prinzipielle systematische Fehler in DSC und DEA.

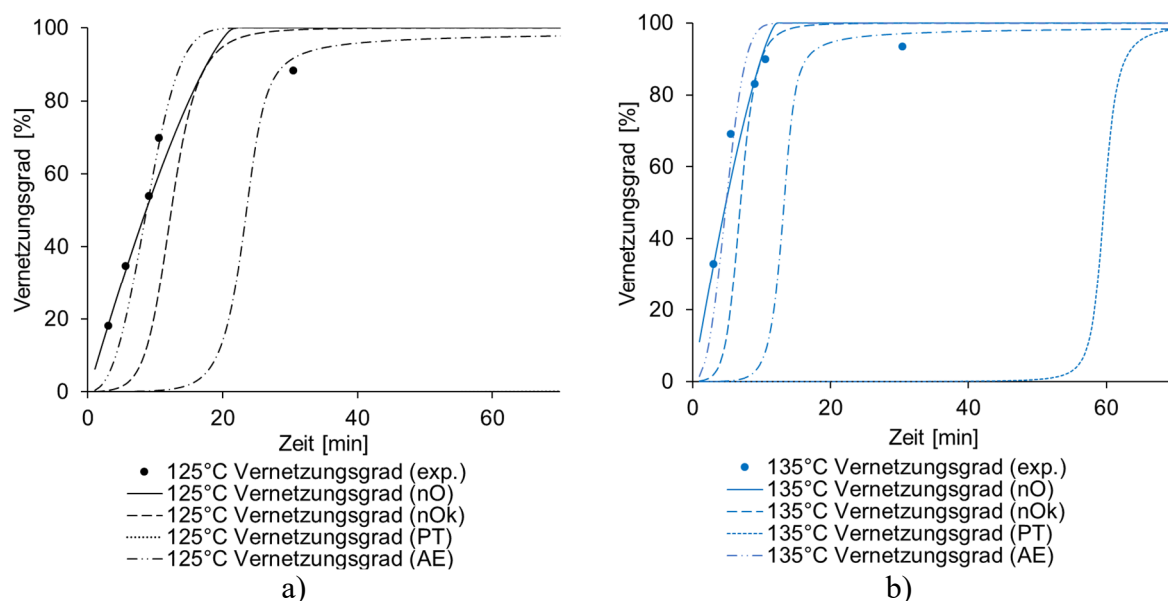


Abbildung 6-4: Vergleich zwischen numerischen und experimentellen Ergebnissen des Vernetzungsgrades bei (a) 125 °C und (b) 135 °C

Tabelle 6-3: Numerisch ermittelter Vernetzungsgrad nach 3 min, 6 min, 9 min, 11 min und 31 min bei 125 °C und 135 °C sowie die Differenz zwischen den numerischen und experimentellen Werten

T [°C]	t [min]	$\alpha_{T,t,exp}$ [%]	$\alpha_{T,t,num}$ [%]				
			nO	nOk	PT	AE	SB1
			mit ($\Delta\alpha_{exp-num} = \alpha_{T,t,exp} - \alpha_{T,t,num}$)				
125	3	18,1 ± 1,0	18,55 (-0,45)	0,44	0,02	4,82	0,03
125	6	34,7 ± 0,9	35,99 (-1,29)	2,81	0,02	23,94	0,07
125	9	54,0 ± 0,3	52,22 (-1,78)	14,34	0,02	53,66	0,21
125	11	69,8 ± 1,1	62,28 (+7,52)	33,61	0,02	72,49	0,43
125	31	88,3 ± 0,7	99,99 (-11,6)	99,47	0,02	99,99	92,16
135	3	33,0 ± 1,2	32,11 (+0,89)	1,88	0,02	18,27	0,06
135	6	69,1 ± 1,6	60,47 (+8,69)	29,33	0,02	69,31	0,38
135	9	83,0 ± 0,7	83,98 (-0,98)	83,01	0,02	96,62	2,82
135	11	90,0 ± 0,5	95,75 (-5,75)	94,09	0,02	99,68	11,57
135	31	93,4 ± 0,1	99,99 (-6,59)	99,96	0,06	99,99	97,16

Die Gleichung der Reaktionskinetik nach Formel 2.12 ergibt sich mit dem Reaktionsmodell nach *n-ter* Ordnung (nO) zu:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\alpha}{dt} &= A_K \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,K}}{R_{gas} \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \\
 &= A_K \cdot \exp\left(\frac{-E_{A,K}}{R_{gas} \cdot T}\right) \cdot c_n \cdot (1 - \alpha)^n && \text{Formel 6.5} \\
 &= (3,383E + 07) \cdot \exp(-77270/(R_{gas} \cdot T)) \cdot 0,27 \cdot (1 - \alpha)^{0,43}
 \end{aligned}$$

6.2 Numerische Methode mittels Molekulardynamik

Die Molekulardynamik-Simulation (MD-Simulation) bietet die Möglichkeit, die chemische Reaktion auf atomarer Ebene numerisch abzubilden. In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen, den Aushärtungsprozess des untersuchten reinen Epoxidharzes (ohne Additive und Füllstoffe), bestehend aus Reaktionsharz Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) und Härter Ethylendiamine (EN), mit Hilfe der Molekulardynamik zu simulieren und zu analysieren. Dabei wird das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ in der Reaktionskinetik (Formel 2.12) anhand der Ergebnisse der Molekulardynamiksimulation abgeleitet.

6.2.1 Modellierung des Vernetzungsprozesses

Die Vorbereitung der anfänglichen Molekülstrukturen und die molekulare Modellierung wurden mit der Software EMC (Enhanced Monte Carlo) [89] und LAMMPS Simulator (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [90–92] durchgeführt. In Abbildung 6-5 wird die Vorgehensweise zur Umsetzung der MD-Simulation des Aushärtungsprozesses dargestellt.

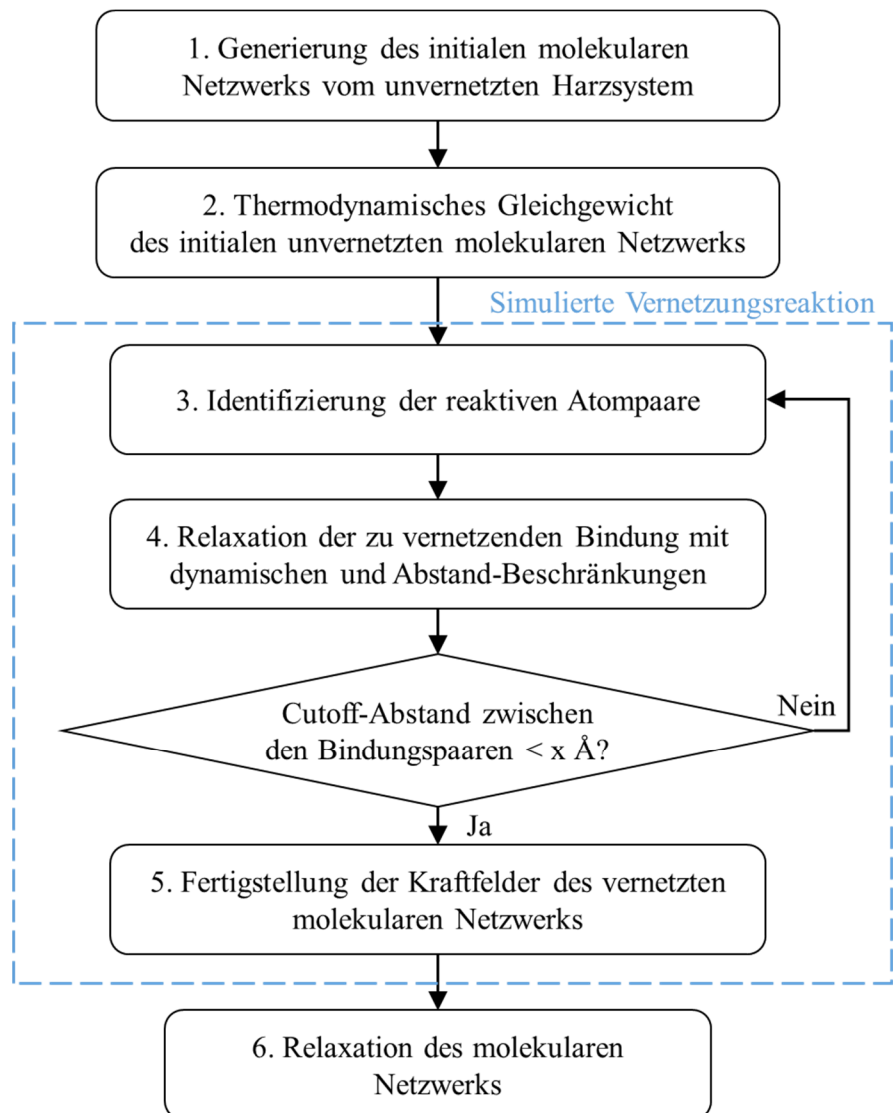
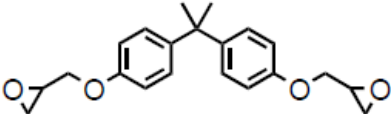
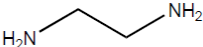
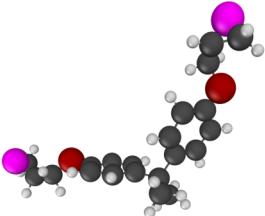
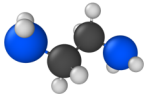


Abbildung 6-5: Schematische Darstellung zur Durchführung der MD-Simulation des Aushärtungsprozesses

Schritt 1. Generierung des initialen molekularen Netzwerks vom unvernetzten Harzsystem

Im ersten Schritt wurde die initiale stochastische Mischung des unvernetzten Harzsystems mit Hilfe der EMC-Software erzeugt, die als Importdatei in LAMMPS eingegeben wird. Zur Parametrisierung der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Atomen wurde das klassische Kraftfeld PCFF [93] verwendet, welches für organische Polymere geeignet ist. Damit werden die folgenden Informationen über die Atompositionen, Atommasse, Atomladungen, Atomtypen, Bindungstypen, Winkeltypen, Dihedraltypen sowie Impropertypen generiert.

Tabelle 6-4: Chemische Strukturen von Reaktionsharz und Härter

	Reaktionsharz	Härter
Chemische Bezeichnung	Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE)	Ethylenediamine (EN)
Molekülmasse	340,419 g/mol	60,1 g/mol
Molekularformel	$C_{21}H_{24}O_4$	$C_2H_8N_2$
SMILES-Notation	<chem>CC(C)(C1=CC=C(C=C1)OCC2CO2)C3=CC=C(C=C3)OCC4CO4</chem>	<chem>C(CN)N</chem>
2D-Struktur		
3D-Struktur		

Das zu simulierende Harzsystem besteht aus Bisphenol-A-diglycidylether (BADGE) als Reaktionsharz und Ethylenediamine (EN) als Härter, deren Vernetzungsreaktion durch Polymerisation erfolgt. Das Verhältnis des Reaktionsharzes BADGE zum Härter EN beträgt 2:1. Die Anzahl des Reaktionsharzes BADGE ist $N_{BADGE} = 1817$, welches die Epoxidgruppe $N_{CCO} = 3634$ enthält. Die Anzahl des Härters ist $N_{EN} = 908$ und enthält die primäre Aminogruppe $N_{NH_2} = 1818$. Die anfängliche Dichte des durch EMC erzeugten molekularen Netzwerks beträgt 1 g/cm^3 .

Als anfängliche Equilibrierung wurde eine kurze Simulationssequenz im mikrokanonischen Ensemble NVE, im kanonischen Ensemble NVT und im isotherm-isobaren Ensemble NPT in LAMMPS mit einem Zeitschritt von 0,25 fs, bei einer Umgebungstemperatur von 150 °C und für eine Gesamtdauer von 25 ps durchgeführt.

Schritt 2. Thermodynamisches Gleichgewicht des initialen unvernetzten molekularen Netzwerks

Die anfängliche Molekülmischung des unvernetzten Harzsystems wurde für 150 ps unter periodischen Randbedingungen durch das isotherm-isobare Ensemble NPT ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Für diese und alle folgenden Simulationen, die mit dem in LAMMPS implementierten rRESPA-Algorithmus [91, 92] durchgeführt wurden, wurde eine

Zeitschrittgröße von 1,5 fs verwendet. Für die Equilibrierung wurden die Bedingungen (Druck P : 423 atm; Temperatur T : 150 °C, 170 °C und 190 °C) in LAMMPS implementiert, die entsprechend als Prozessparameter in einem realen Spritzgusswerkzeug angewendet wurden. In Tabelle 6-5 sind die Dichten des unvernetzten molekularen Systems in einer Simulationsbox (einschließlich seiner Größe und seines Volumens) nach der Equilibrierung bei drei Temperaturen aufgelistet.

Tabelle 6-5: Dichte des unvernetzten molekularen Netzwerks, equilibriert bei 150 °C, 170 °C und 190 °C in einer Simulationsbox

T [°C]	Initiale Dichte [g/cm ³]	Initiale Dimension [nm ³]	Initiales Volumen [nm ³]
150	0,988	10,4 × 10,4 × 10,4	1131,3
170	0,977	10,4 × 10,4 × 10,4	1144,2
190	0,962	10,5 × 10,5 × 10,5	1162,1

Schritt 3. - 5. Identifizierung der reaktiven Bindung und Definition von Kriterien für den Beginn der Vernetzungsreaktion

In dieser Modellierung werden drei Möglichkeiten berücksichtigt, bei denen das Reaktionsharz mit dem Härter durch Polymerisation chemisch reagiert:

- Reaktion zwischen Epoxidgruppe (R_1 -CCO) und primärer Aminogruppe (R_2 -NH₂)
- Reaktion zwischen Epoxidgruppe (R_1 -CCO) und sekundärer Aminogruppe (R_3 -NH- R_4)
- Reaktion zwischen Epoxidgruppe (R_1 -CCO) und Hydroxygruppe (R_5 -OH).

Aus den Experimenten geht hervor [58], dass die primäre Aminogruppe (R_2 -NH₂) und die sekundäre Aminogruppe (R_3 -NH- R_4) eine ähnliche Reaktivität haben, da beide eine ähnliche Säurekonstante, den sogenannten pKa-Wert der Deprotonierung, aufweisen.

In Abbildung 6-6 sind die obigen Reaktionen (a - c) zwischen den Funktionsgruppen schematisch dargestellt. Die rot markierten Bindungen a1, a2, b1, b2, c1 und c2 werden während des Aushärtungsvorgangs geöffnet, woraufhin die Bindungen a3, a4, b3, b4, c3 und c4 neu gebildet werden.

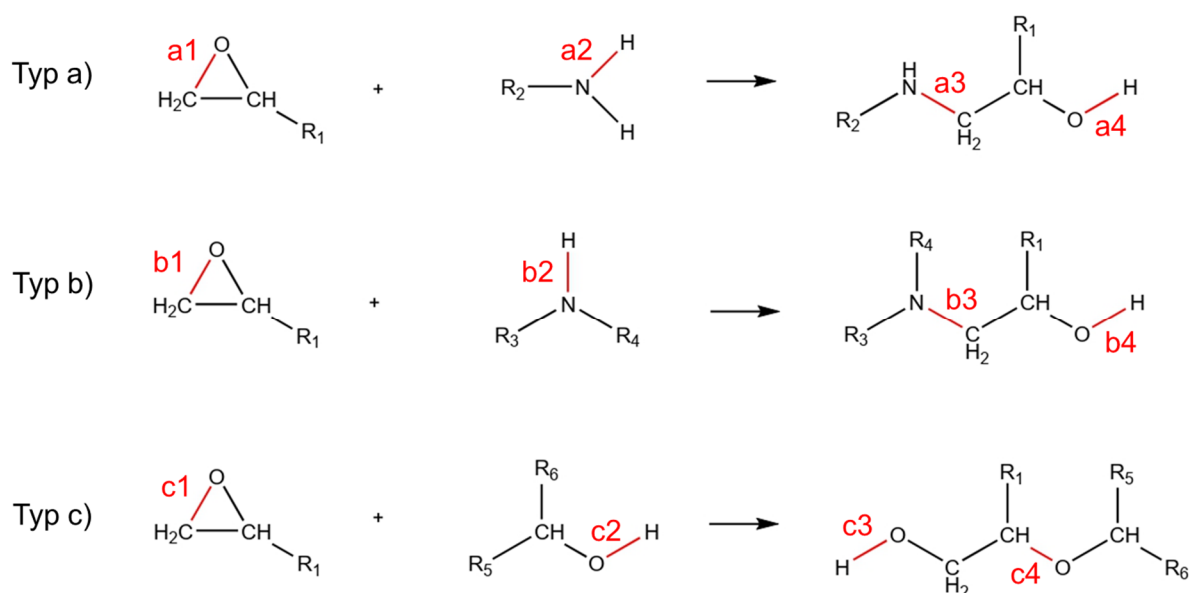


Abbildung 6-6: Schematische Darstellung des Vernetzungsablaufes eines Epoxidharzes

Der detaillierte Ablauf des Vernetzungsprozesses mit Molekülstrukturen als Beispiel ist in Abbildung 6-7 dargestellt.

Für die Vernetzungsreaktion von Harz und Härter wurde das im LAMMPS implementierte REACTER-Protokoll [94, 95] verwendet. Der Cutoff-Abstand D_{cut} , der mit der Bindungsenergie korreliert, wird als Kriterium für Bindungsbruch und -entstehung definiert. Die Bindungsdissoziationsenergie beschreibt die Energiemenge, die zur homolytischen Spaltung der Bindung erforderlich ist. Numerisch gesehen ändert sich die Reaktivität der chemischen Reaktion, wenn der Cutoff-Abstand D_{cut} variiert wird. Durch die Erhöhung des Cutoff-Abstands nimmt die Reaktivität von Reaktionspartnern zu und die Dauer, bis das Material vollständig vernetzt ist, nimmt ab. Wenn zum Beispiel während der Aushärtung zwischen Epoxid- und Aminogruppen der Abstand zwischen den beiden Funktionsgruppen die Randbedingung (Cutoff-Abstand $\leq D_{cut}$) erfüllt, bricht die Bindung C-O in der Epoxidgruppe und verbindet sich mit der Bindung N-H, die ebenfalls gleichzeitig aufbricht.

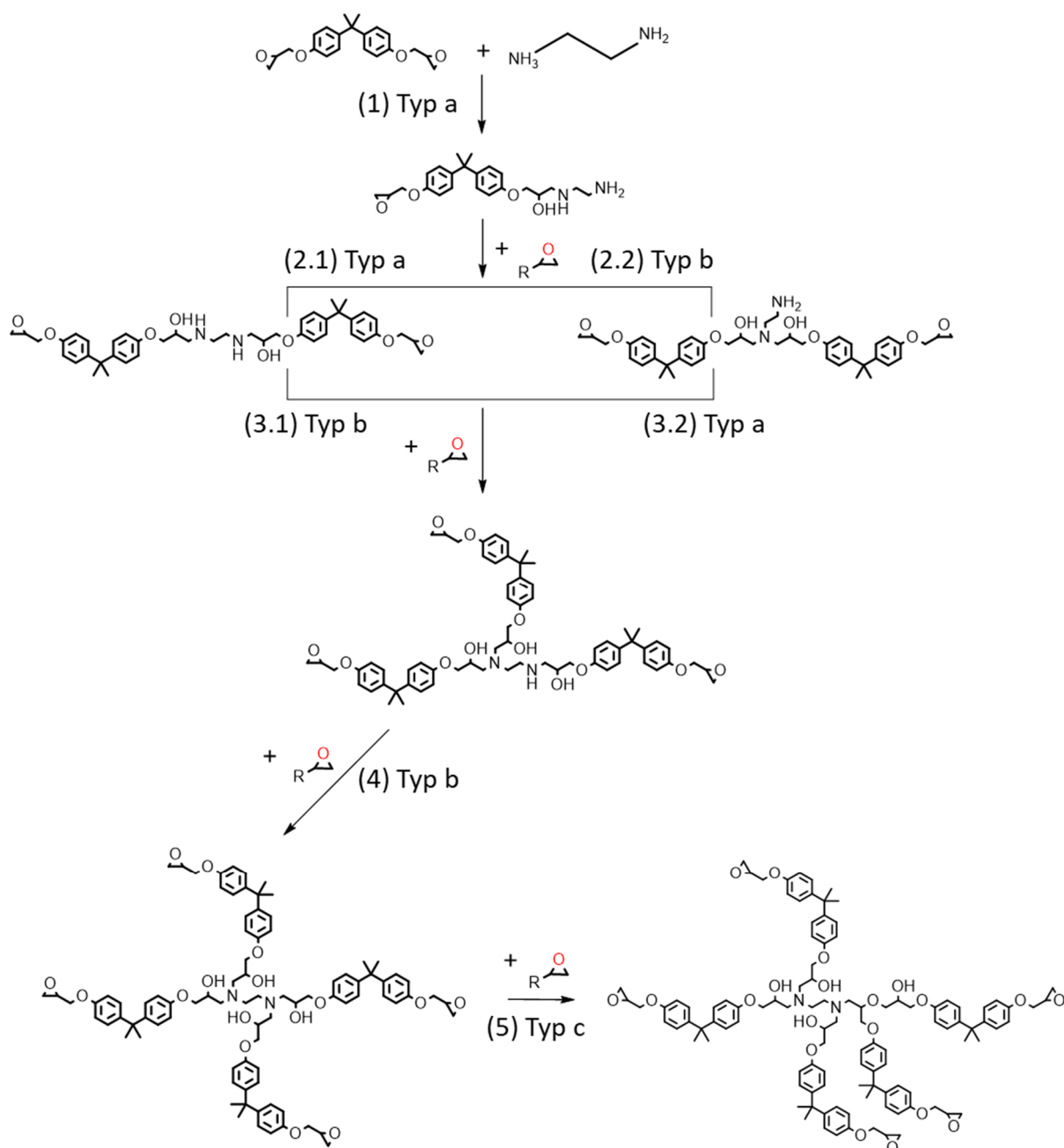


Abbildung 6-7: Detaillierter Ablauf des Vernetzungsprozesses des Epoxidharzes

Als Referenzwert wird die Bindungsdissociationslänge der neu entstandenen Bindungen (O-H, C-N und C-O) mit dem class2-Kraftfeld (class2 force field) berechnet. Die Bindungspotentiale V_{bond} zwischen den Atomen i und j werden mit class2-Bindungstyp erzeugt [96]:

$$V_{bond,ij}(r_{ij}) = K_2 \cdot (r_{ij} - r_{ij,0})^2 + K_3 \cdot (r_{ij} - r_{ij,0})^3 + K_4 \cdot (r_{ij} - r_{ij,0})^4 \quad \text{Formel 6.6}$$

Der Parameter $r_{ij,0}$ stellt den Bindungsabstand dar, mit dem sich die Atome im Gleichgewicht befinden. K_2 , K_3 und K_4 sind Bindungskoeffizienten.

Tabelle 6-6: Bindungsdissoziationslänge der neu entstandenen Bindungen

Bindungstyp (i-j)	Einheit	O-H	C-N	C-O
Bindungsdissoziationsenergie [97]	[kJ/mol]	463	305	358
Bindungsdissoziationsenergie [97]	[kcal/mol]	110,7	72,9	85,56
$r_{ij,0}$	[Å]	0,965	1,452	1,42
K_2	-	532,5062	327,1657	400,3954
K_3	-	-1282,905	-547,899	-835,1951
K_4	-	2004,7658	526,5	1313,0142
Bindungsdissoziationsabstand r_{ij}	[Å]	1,4858	2,0717	1,9373

Diese molekulare Modellierung der Vernetzung, die mit dem klassischen Kraftfeld durchgeführt wurde, zeigte mehrere Vorteile wie geringere benötigte Rechnerkapazität und effizientere Ausführung. Der Temperatureinfluss und die Auswirkung des Cutoff-Abstands D_{cut} auf die Reaktionskinetik wurden analysiert. Der Aushärtungsprozess wurde bei Temperaturen von 150 °C, 170 °C und 190 °C simuliert, während der Cutoff-Abstand D_{cut} der O-H-Bindung von 1,48 Å bis 2,5 Å variiert wurde.

6.2.2 Aushärtung auf atomarer Ebene

Nachdem die anfänglich unvernetzte Molekülmischung thermodynamisch equilibriert wurde, wurden die Vernetzungssimulationen mit verschiedenen Cutoff-Abständen für die O-H-Bindung von 1,48 Å bis 2,5 Å bei 150 °C, 170 °C und 190 °C durchgeführt (Abbildung 6-8a - c). Die Anzahl der Reaktionen, die während der Simulation stattfinden, wird gezählt. Da die Epoxidgruppe -CCO an jeder Vernetzungsreaktion beteiligt ist, wird die Formel 6.7 abgeleitet, um den Vernetzungsgrad α_{MD} als das Verhältnis zwischen der Anzahl der bereits verbrauchten Epoxidgruppen $N_{u,CCO}$ und der Gesamtzahl der Epoxidgruppen $N_{total,CCO}$ zu bestimmen.

$$\alpha_{MD} = \frac{N_{u,CCO}}{N_{total,CCO}} \quad \text{Formel 6.7}$$

Die Berechnungsergebnisse in Abbildung 6-8 zeigen, dass der Cutoff-Abstand einen signifikanten Einfluss auf die Reaktivität der Vernetzungsreaktion hat. Bei den drei Temperaturen (150 °C, 170 °C und 190 °C) vernetzen sich die Moleküle bei einem geringen Cutoff-Abstand von $\leq 1,5$ Å nur sehr langsam. Wenn der Cutoff-Abstand jedoch größer als 1,6 Å gewählt wird, wird der Vernetzungsprozess wesentlich beschleunigt. Darüber hinaus steigt auch der maximal erreichte Vernetzungsgrad. Eine ähnliche Auswirkung des Cutoff-Abstands auf das Vernetzungsverhalten wird auch in dem Bericht von Unger et al. [98] beobachtet.

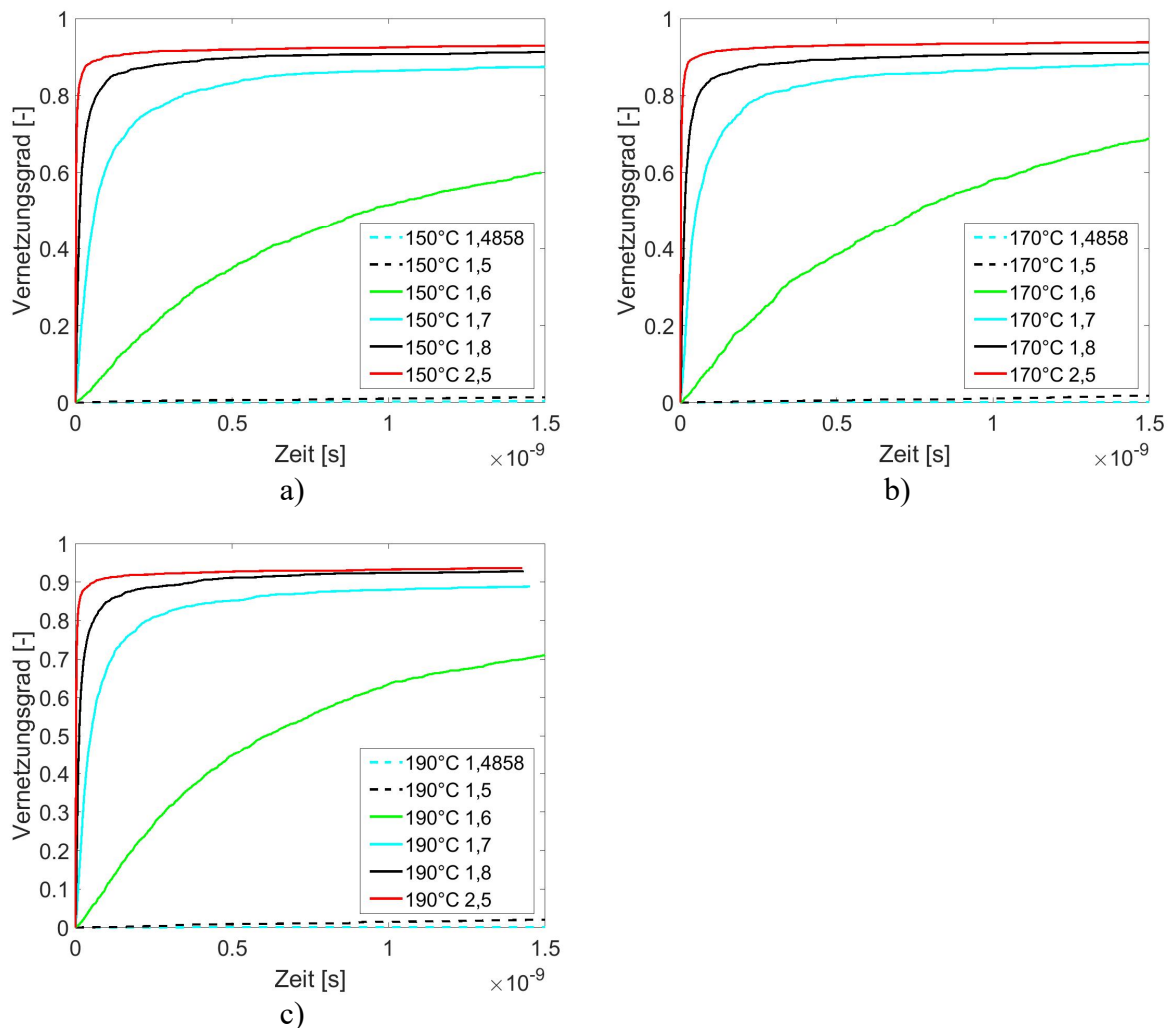


Abbildung 6-8: Kurven des Vernetzungsgrads in Abhängigkeit von der Aushärtezeit bezüglich des Einflusses des Cutoff-Abstands (1,48 bis 2,5 Å) bei (a) 150 °C, (b) 170 °C und (c) 190 °C

Im Allgemeinen regt eine höhere Umgebungstemperatur (z. B. 190 °C) stärkere Molekularbewegungen an, was zu einer höheren Moleküldiffusion im Simulationssystem führt. Da die Molekularbewegung bei einer höheren Temperatur von 190 °C aktiver ist als bei einer niedrigeren Temperatur von 150 °C, hat das Epoxidharz eine höhere Wahrscheinlichkeit, im Laufe der Zeit auf einen Härter zu treffen und zu vernetzen. Dementsprechend wird bei einer höheren Temperatur ein höherer Vernetzungsgrad erwartet, was in der Simulationsstudie mit dem Cutoff-Abstand von 1,6 Å gezeigt wird. Der Einfluss der steigenden Umgebungstemperatur auf den Vernetzungsgrad ist jedoch bei den numerischen Ergebnissen, die mit einem Cutoff-Abstand von $\geq 1,7$ Å berechnet wurden, nicht mehr signifikant erkennbar.

Wie in Schritt 2 von Kapitel 6.2.1 beschrieben, wird die Molekülmischung zuvor bei gegebener Temperatur equilibriert, und alle Moleküle verteilen sich homogen in der Simulationsbox. Im Vergleich zu einem größeren Cutoff-Abstand bedeutet ein kleinerer Cutoff-Abstand (z. B. 1,6 Å), dass der Weg länger ist, bis sich zwei Moleküle zur Vernetzung zusammenfinden, was einer längeren Aushärtezeit entspricht, um den gleichen Vernetzungsgrad zu erreichen. Da die Diffusion von Molekülen ein Langzeitprozess ist, wird der Effekt einer Temperaturerhöhung (150 °C → 190 °C) auf eine stärkere Diffusion und einen höheren Vernetzungsgrad für die gleiche Aushärtezeit eindeutig bei einem kleinen Cutoff-Abstand (z. B. 1,6 Å) beobachtet (Abbildung 6-8). Durch die Erhöhung des Cutoff-Abstands ($\geq 1,7$ Å) haben die Moleküle eine höhere Wahrscheinlichkeit, mit den benachbarten Reaktionspartnern in einer homogenisierten Molekülmischung zu reagieren, während sich die Aushärtezeit reduziert und somit die molekulare Diffusion erschwert wird. Infolgedessen sind angeregte intermolekulare Wechselwirkungen aufgrund der zunehmenden Temperatur nicht signifikant zu beobachten, was zu einem ähnlichen Vernetzungsgrad führt, welcher mit dem gleichen Cutoff-Abstand bei verschiedenen Temperaturen (150 °C → 190 °C) simuliert wurde.

Des Weiteren weist die molekulare Simulation nach, dass ein vollständig vernetztes molekulares Netzwerk ($\alpha = 100$ %) kaum realisierbar ist. Während der Aushärtung nehmen die Kettenlängen und die Kettengröße der vernetzten molekularen Netzwerke kontinuierlich zu. Die großen Moleküle hindern das restliche Epoxidharz und den Härter daran, sich frei zu bewegen und den Reaktionspartner zu finden.

In Tabelle 6-7 sind die Dichten der Molekülmischungen am Ende der Vernetzungssimulationen für die Cutoff-Abstände (1,48 Å → 2,5 Å) bei 150 °C, 170 °C und 190 °C aufgelistet. Im Vergleich zur anfänglichen Dichte des unernetzten molekularen Systems in Tabelle 6-5 nimmt die Dichte der Molekülmischung am Ende der Simulation zu, während der erreichte Vernetzungsgrad durch Erhöhung des Cutoff-Abstands wächst, wie in Abbildung 6-8 dargestellt. Außerdem nimmt die Dichte mit steigender Temperatur (150 °C → 190 °C) ab, was mit der thermischen Ausdehnung des molekularen Systems unter dem Einfluss einer Temperaturerhöhung korreliert.

Tabelle 6-7: Dichte der Molekülmischung am Ende der Vernetzungssimulation für $D_{cut} = 1,48 \rightarrow 2,5 \text{ \AA}$ bei 150 °C, 170 °C und 190 °C

T [°C]	Dichte [g/cm ³]					
	$D_{cut} =$ 1,48 Å	$D_{cut} =$ 1,5 Å	$D_{cut} =$ 1,6 Å	$D_{cut} =$ 1,7 Å	$D_{cut} =$ 1,8 Å	$D_{cut} =$ 2,5 Å
150	0,984	0,992	1,050	1,077	1,078	1,080
170	0,980	0,982	1,058	1,074	1,075	1,077
190	0,960	0,963	1,028	1,063	1,064	1,068

Als Beispiel sind die Änderungen in den Molekülstrukturen anhand des numerischen Ergebnisses mit $D_{cut} = 1,8 \text{ \AA}$ bei 190 °C in Abbildung 6-9 schematisch dargestellt. Die Farben der elektrisch geladenen Atome ändern sich entsprechend den Änderungen der Ladungen in den Atomen beim Bindungsbruch und -aufbau.

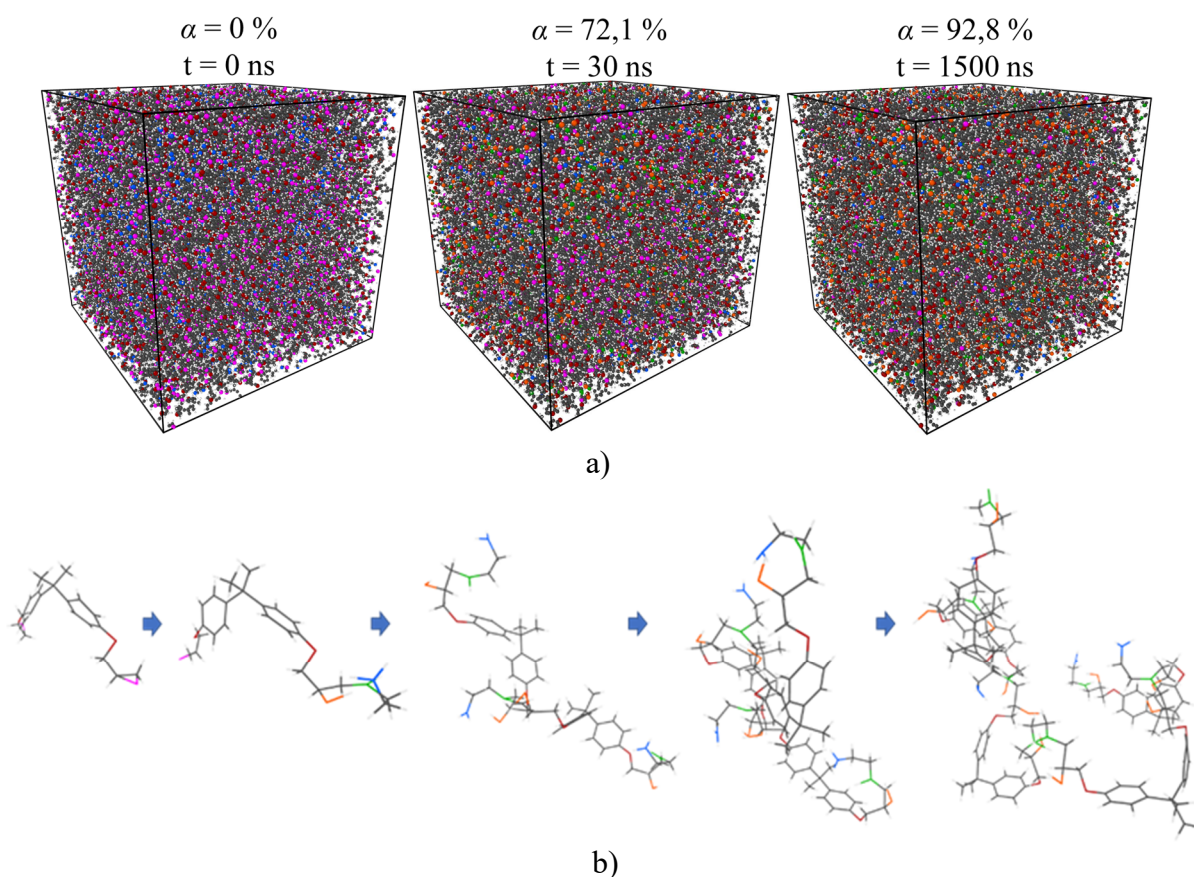


Abbildung 6-9: Änderungen der Molekülstrukturen während des Aushärtungsprozesses mit dem $D_{cut} = 1,8 \text{ \AA}$ bei 190 °C: (a) Gesamtansicht der Simulationsbox mit periodischer Randbedingung und (b) Wachstum eines Moleküls als Beispiel

Die durch die Molekulardynamik simulierte Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich höher als der experimentell ermittelte Wert. Im Gegensatz zum Experiment, bei dem ein größerer

Probenkörper auf einer Millimeterskala betrachtet wird, wird das Materialvolumen in der MD-Simulation auf einer Nanometerskala berücksichtigt (Abbildung 6-10). In der Molekulardynamik wird ein idealer thermodynamischer Zustand unter konstantem Druck und konstanter Temperatur mit einer periodischen Randbedingung gesetzt, was bedeutet, dass kein Wärmetransport innerhalb des Materials und kein Wärmeverlust zwischen der Materialoberfläche und der Umgebung auftritt. In der experimentellen Analyse verursachen der Wärmetransport innerhalb des Materials und der Wärmeaustausch mit der Umgebung ein Ungleichgewicht der Temperaturverteilung über die Schichtdicke in der Polymermatrix, die aus EP-Harz und Füllstoff besteht. Außerdem sind die Monomere homogen in der Simulationsbox verteilt, was im Vergleich zum Experiment zu einer kürzeren Ausgleichszeit der Molekularbewegungen und einer schnelleren Reaktion führt. Weiterhin enthält das im Experiment untersuchte kommerzielle EP-Material neben reinem Reaktionsharz und Härter auch Zusatzstoffe wie den Reaktionsinhibitor, der die Aushärtungsreaktion verzögert und verlangsamt.

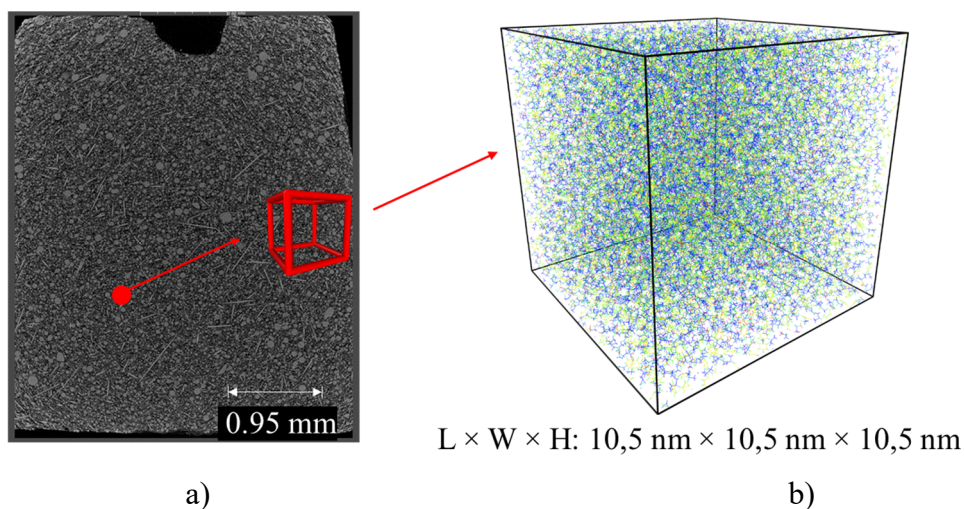


Abbildung 6-10: Makro- und Mikrostruktur des Epoxidharzes: (a) Nano-CT des Epoxidharzes und (b) Simulationsbox in der Molekulardynamiksimulation

6.2.3 Reaktionskinetik mittels Molekulardynamiksimulation

Das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ beschreibt die Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von dem Anteil der vernetzten Moleküle. Zwar besteht der Unterschied in der Zeitskala zwischen der Molekulardynamiksimulation im Nanosekundenbereich und der experimentellen Studie im Sekundenbereich, aber das Evaluierungsverfahren zur Bestimmung des Reaktionsmodells $f(\alpha)$ anhand der experimentellen Ergebnisse kann auch für die Berechnung anhand der Simulationsergebnisse angewendet werden.

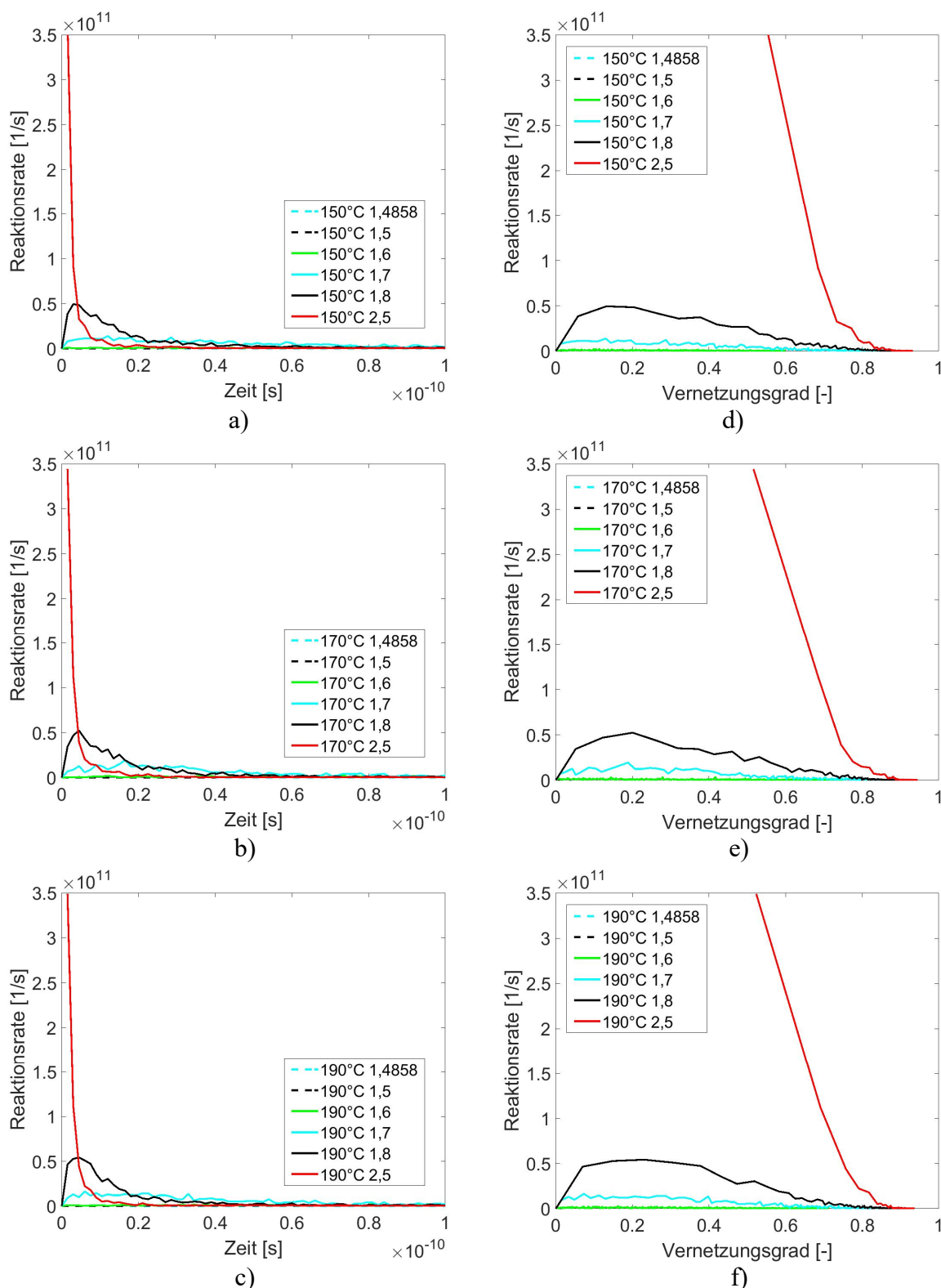


Abbildung 6-11: (a - c) Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Aushärtezeit und (d - f) Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad hinsichtlich des Einflusses des Cutoff-Abstands ($D_{cut} = 1,48 \text{ \AA} \rightarrow 2,5 \text{ \AA}$) bei 150 °C, 170 °C und 190 °C

Abbildung 6-11 (a - c) zeigen die zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit, die aus den in Abbildung 6-8 gezeigten Ergebnissen des simulierten Vernetzungsgrads in Abhängigkeit von der Aushärtezeit bei verschiedenen Cutoff-Abständen und Temperaturen berechnet wurde. Bei einem großen Cutoff-Abstand (2,5 Å) wird die maximale Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar nach Beginn der Aushärtung erreicht. Mit abnehmendem Cutoff-Abstand nimmt die maximale Reaktionsrate ab, bis während der Simulationszeit keine Reaktion mehr stattfindet. Die Daten der Reaktionsgeschwindigkeit und des zugehörigen Vernetzungsgrads bei gleicher Aushärtezeit werden in Abbildung 6-11 (d - f) übertragen, um die Bestimmung der unbekannt Parameter im Reaktionsmodell $f(\alpha)$ weiter zu erläutern. Danach wird die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit nach der maximalen Reaktionsrate normalisiert. Da die Temperaturabhängigkeit durch den Faktor $k(T)$ in Formel 2.9 berücksichtigt wird, werden die Daten (normalisierte da/dt vs. α), die mit demselben Cutoff-Abstand bei verschiedenen Temperaturen simuliert wurden, für das anschließende Regressionsverfahren zusammengeführt (Abbildung 6-12).

Abbildung 6-12 zeigt die normalisierte Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, die mit verschiedenen Cutoff-Abständen berechnet wurde. Die Streuung der Reaktionsrate verringert sich mit zunehmendem Cutoff-Abstand. Wenn der Cutoff-Abstand jedoch zu hoch gesetzt wird, wie z. B. 1,9 Å, findet die chemische Reaktion zu schnell statt, so dass die maximale Reaktionsgeschwindigkeit bereits bei einem niedrigen Vernetzungsgrad erreicht wird (Abbildung 6-12d). Das Reaktionsmodell $f(\alpha)$ wird anhand der numerischen Ergebnisse (da/dt vs. α) mit dem Cutoff-Abstand von 1,8 Å bestimmt (Formel 6.8), wobei das Regressionsergebnis des am besten geeigneten Reaktionsmodells (n -te Ordnung katalytisch) in Abbildung 6-12c dargestellt ist.

$$f(\alpha) = 0,3218 \cdot (1 - \alpha)^{3,4392} \cdot (1 + 28,03 \cdot \alpha)$$

Formel 6.8

$$A_K = 3,683E + 07 \text{ 1/s}$$

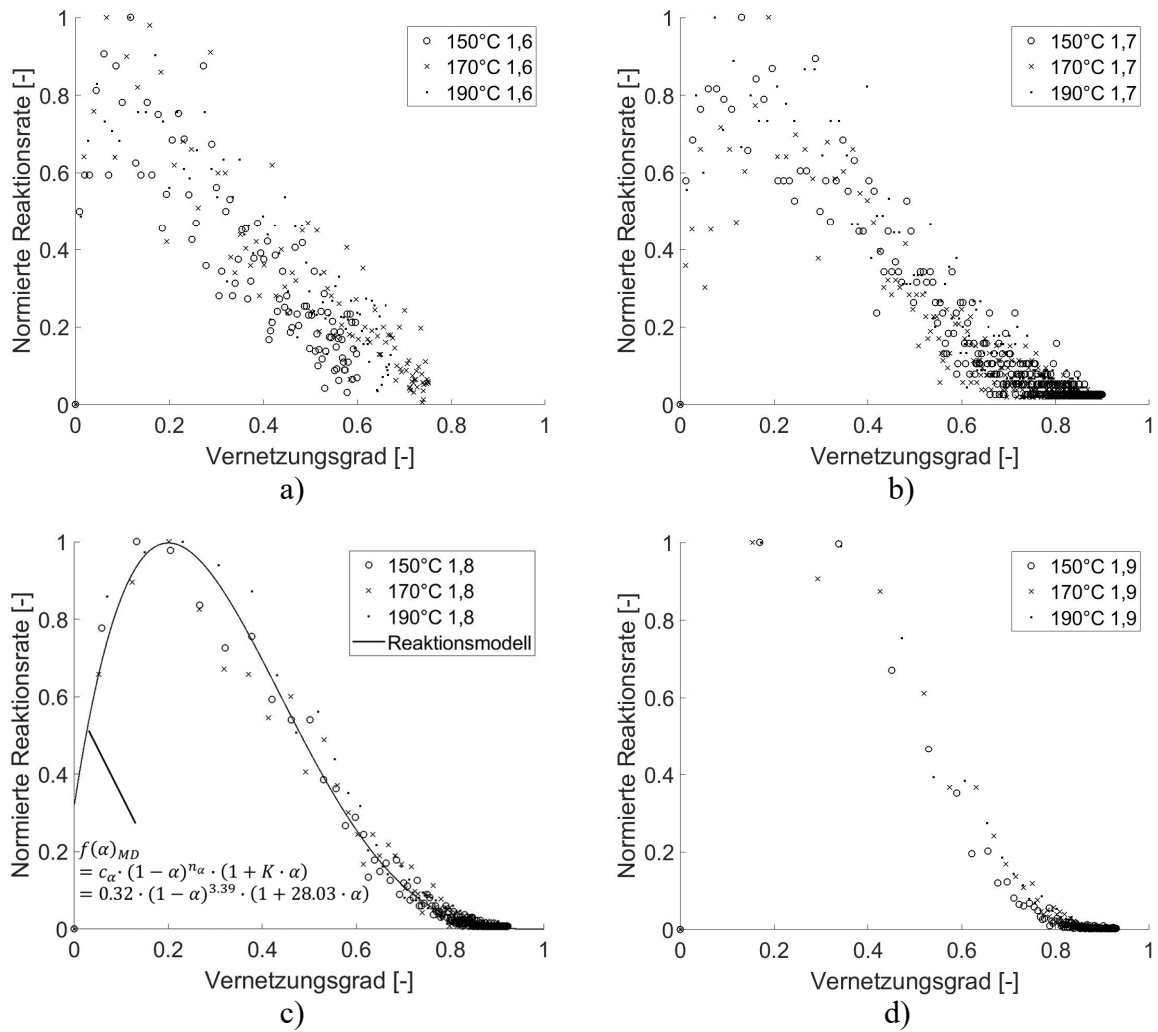


Abbildung 6-12: Normierte Reaktionsrate in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad, berechnet mit verschiedenen Cutoff-Abständen von (a) 1,6 Å, (b) 1,7 Å, (c) 1,8 Å und (d) 1,9 Å

7 FE-Modellierung des Harzsystems im SPG-Werkzeug

7.1 Numerisches Konzept

Die numerische Berechnung der Materialzustände im SPG-Werkzeug erfordert die Abbildung der Prozess-Teilschritte: Vorheizen des Werkzeugs sowie Füllen und Aushärten der EP-Formmasse im Werkzeug. In diesem Fall ist eine multiphysikalisch gekoppelte Simulation erforderlich, die die komplexe Wechselwirkung zwischen Wärmetransport und chemischer Reaktion berücksichtigt. Da ein kontinuierlicher Lösungsalgorithmus für den betrachteten Prozess nicht zur Verfügung steht, müssen mehrere separate Simulationen durchgeführt werden, zu denen drei verkettete Simulationen gehören:

- Thermische Simulation des Vorheizens,
- Thermomechanische Füllsimulation,
- Thermochemische Simulation des Aushärtungsprozesses.

In Abbildung 7-1 ist eine Übersicht über das Simulationskonzept dargestellt. Im ersten Schritt wird die Aufheizung des mit Luft gefüllten Werkzeuges auf die Betriebstemperatur T_{soll} simuliert. Als Ergebnis wird die Temperaturverteilung im gesamten Werkzeug ermittelt.

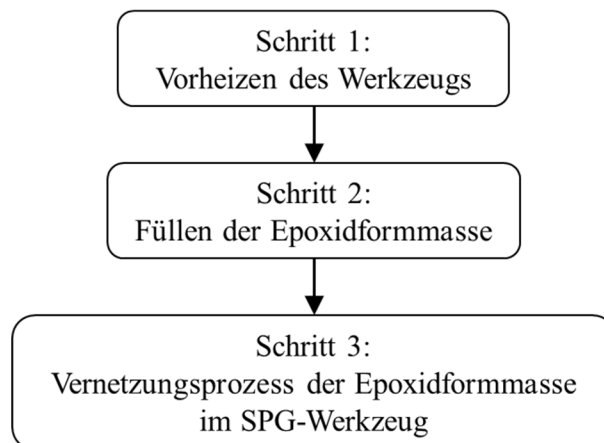


Abbildung 7-1: Übersicht des Simulationskonzepts

Das Füllverhalten der Kunststoffschmelze ins Werkzeug, das durch verschiedene Füllsimulationsprogramme bestimmt werden kann, wird in dieser Arbeit nicht simuliert. So wird der Füllvorgang im Werkzeug (Schritt 2) dadurch vereinfacht, dass die Kavität von der EP-Formmasse mit der homogenen Massentemperatur T_{mass} instantan gefüllt wird. Die in der Arbeit angegebene Massentemperatur T_{mass} wurde in der Kunststoffschmelze unmittelbar nach dem

Plastifiziervorgang gemessen. Die Temperaturverteilung im Werkzeug mit Ausnahme der Kavität wird aus Schritt 1 in Abbildung 7-1 übernommen. Der Aushärtungsprozess der EP-Formmasse wird mittels thermochemischer Kopplung im Schritt 3 simuliert, wobei die Temperaturverteilung im Werkzeug bzw. die Materialzustände der EP-Formmasse in der Kavität simuliert werden sollen. Es werden die Einflüsse der Prozessparameter (Werkzeugtemperatur, Regelkreis der Heizsystems) bzw. der Materialparameter (spezifische Wärmekapazität) auf die Materialzustandsgrößen der zu verarbeitenden EP-Formmasse analysiert.

7.2 Simulationssoftware

Die Modellierung erfolgt mit der Software COMSOL Multiphysics® in der Version 5.4 auf Basis der Finite-Elemente-Methode (FEM). Für die Modellierung werden die Module Heat Transfer sowie Domain (ODEs und DAEs) verwendet. Ein Modell umfasst folgende Teile:

1. Definition von Parametern und globalen Variablen,
2. Erstellung der Geometrie des Modells,
3. Definition der physikalischen Eigenschaften,
4. Netzgenerierung,
5. Konfiguration des Gleichungslösers,
6. Ergebnisauswertung und -darstellung.

Die obengenannten Teile werden in dieser Reihenfolge erstellt und als Modellbaum in der Benutzeroberfläche angezeigt (Abbildung 7-2).

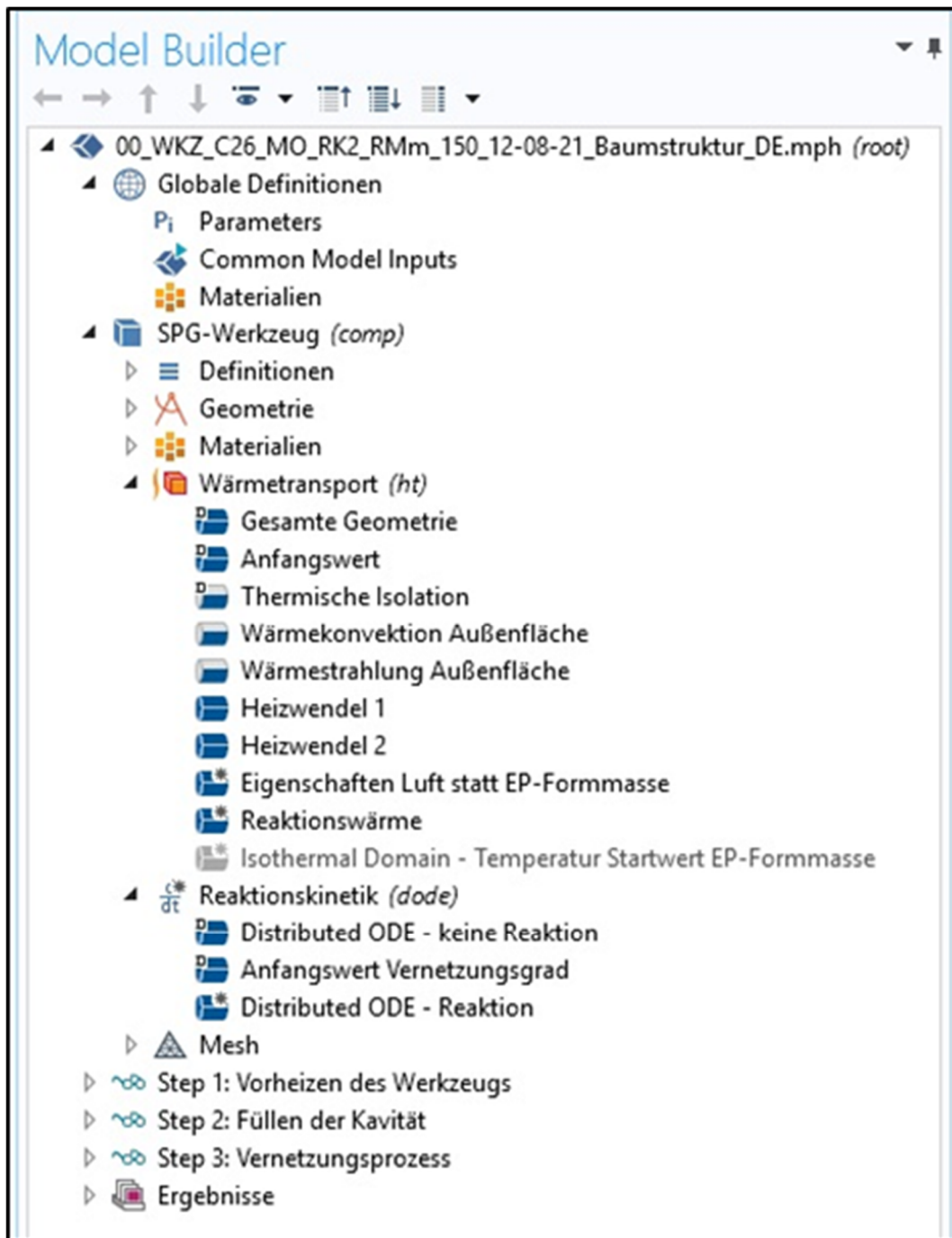


Abbildung 7-2: Modellbaum in COMSOL Multiphysics mit der Version 5.4

7.3 Geometrie und Materialwerte der Werkzeug-Komponente

Das verwendete SPG-Werkzeug ist mit verschiedenen Sensoren ausgestattet (Abbildung 7-3):

- Thermofühler zur Steuerung des Heizsystems,
- Drucksensor zur Überwachung des Füllstands,
- DEA-, IR- und Ultraschallsensor zur Überwachung des Vernetzungszustands.

Bei der Bereitstellung der Geometrie für die FE-Simulation werden die folgenden Schritte durchgelaufen:

- Entfernen von geometrischen Details wie Stecker und Verbindungsstücke,
- Entfernen aller Bohrungen,
- Entfernen von Fertigungstoleranzen und Erstellen von Kontaktflächen,
- Abrunden von scharfen Kanten,
- Erstellen von Luftvolumina in Leerraumvolumen.

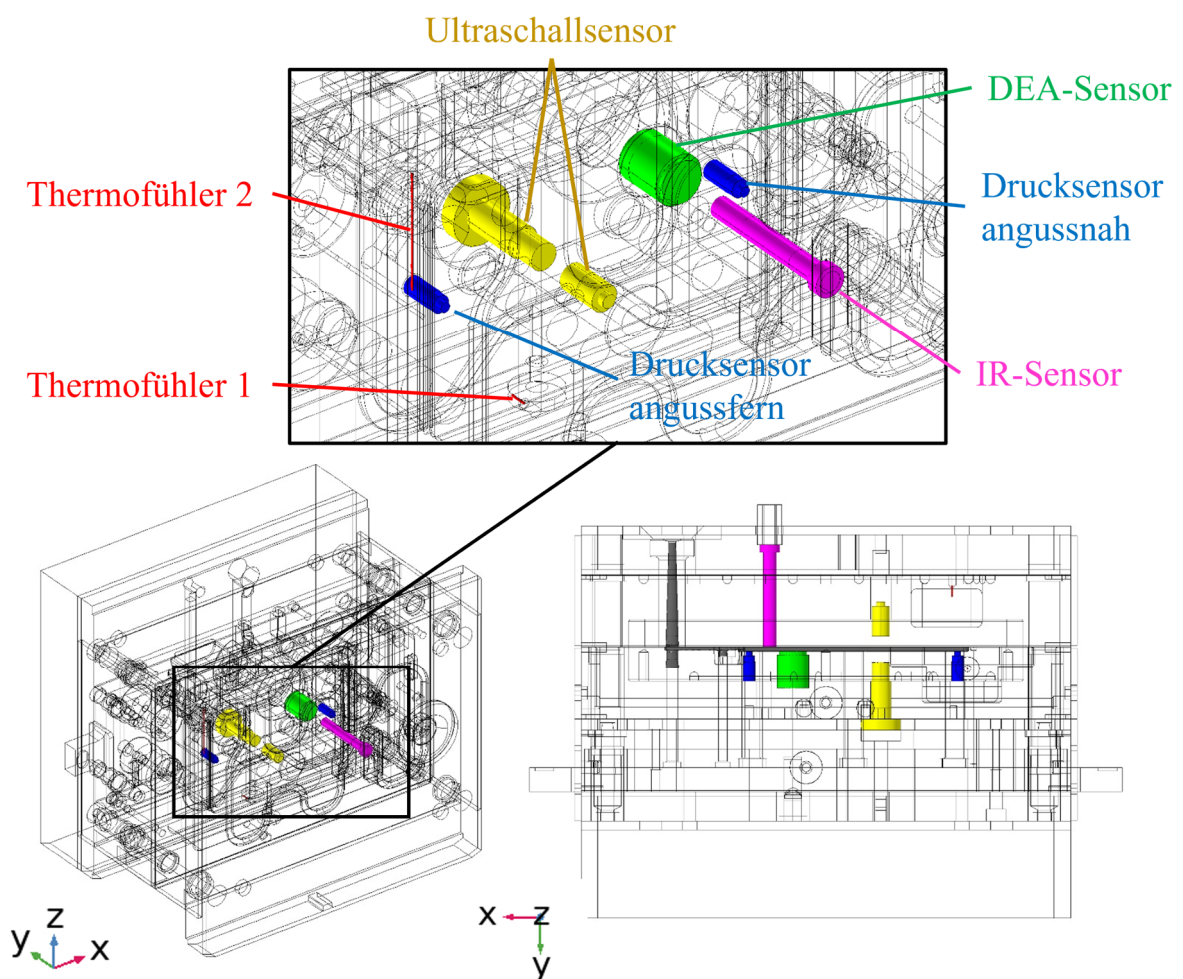


Abbildung 7-3: Zuordnung der Sensoren im SPG-Werkzeug

Nach dem Entfernen der geometrischen Details besteht das Werkzeug aus 136 Komponenten. Die Werkstoffdaten (Dichte, spezifische Wärmekapazität sowie Wärmeleitfähigkeit) sind für alle Komponenten des Werkzeugs in Tabelle 7-1 aufgelistet. Die entsprechenden Werkstoffe sind den Komponenten (außer Sensoren) in Abbildung 7-4 zugeordnet. Die Ermittlung der für die Simulation benötigten Werkstoffdaten der untersuchten EP-Formmasse wurde in Kapitel 5

ausführlich beschrieben. Die in der Materialbibliothek von COMSOL eingebauten Materialeigenschaften von Luft entsprechen denen von trockener Luft ohne Einschluss von Feuchtigkeit [99]. Die Dichte von Luft ρ_{Luft} wird durch eine Gleichung aus Temperatur T_{Luft} und Umgebungsdruck p_{Luft} beschrieben [99]:

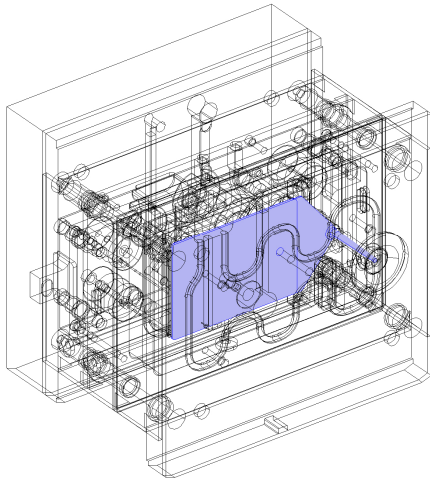
$$\rho_{Luft} = \frac{M_n \cdot p_{Luft}}{R_{gas} \cdot T_{Luft}} \quad \text{Formel 7.1}$$

mit der Molmasse von Luft $M_n = 0,02897$ kg/mol. Die temperaturabhängigen Werkstoffkennwerte von Luft, wie die spezifische Wärmekapazität c_p und die Wärmeleitfähigkeit λ_{cond} , sind in der COMSOL-Materialbibliothek als Polynomkurven angegeben [99].

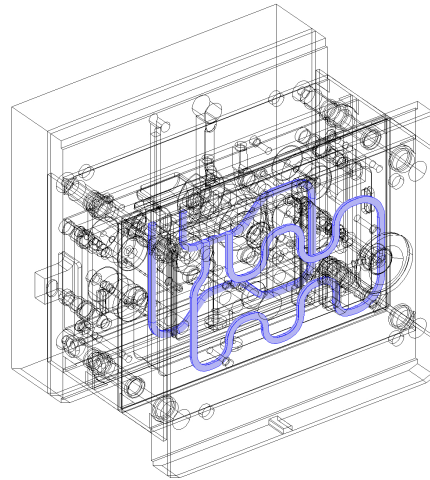
Tabelle 7-1: Werkstoffdaten der Komponenten im SPG-Werkzeug

Bezeichnung	Teile	Dichte ρ [kg/m ³]	Spezifische Wärmekapazität c_p [J/(kg·K)]	Wärmeleitfähigkeit λ_{cond} [W/(m·K)]
1.1730 [100]	Stahlgestell	7850	460	50
1.2379 [101]	Angussteile	7700	460	20
1.2210 [102]	Auswerfer	7800	460	32
1.7131 [103]	Führungsteile	7810	460	41
	Sensoren			
	Heizwendeln			
1.2312 [104]	Sensorhalter	7850	460	34,5
Phenolharz [105]	Wärmedämm- Platten	1420	1300	0,3
Aluminium [99]	Alu-Teil	2700	897	235

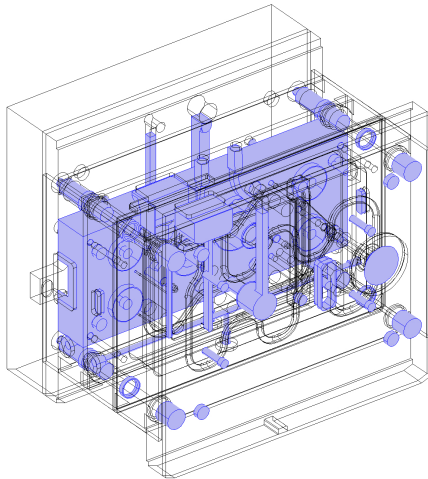
Kavität (Luft/EP-Formmasse)



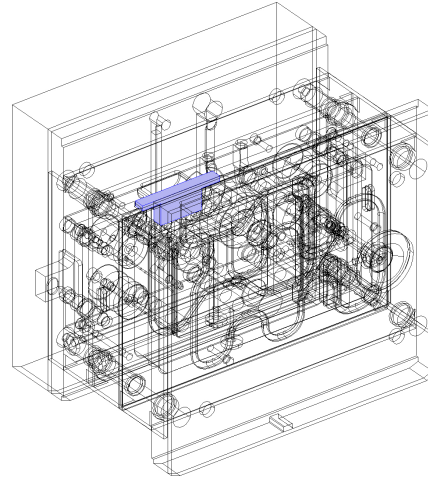
Heizwendeln (Stahl 1.7131)



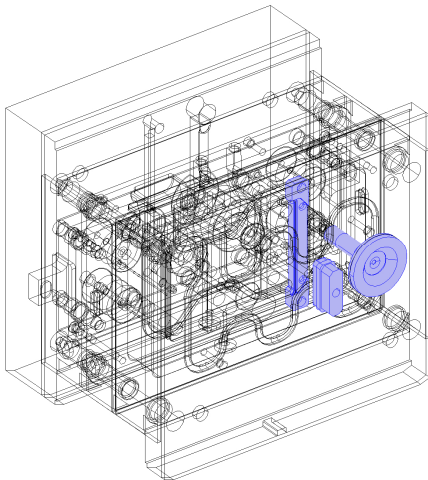
Luft



Aluminium



Angussteile (Stahl 1.2379)



Auswerfer (Stahl 1.2210)

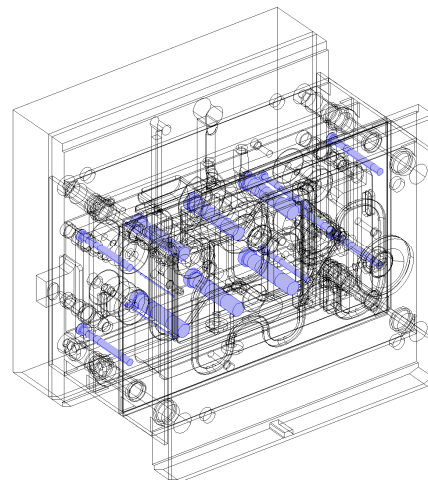
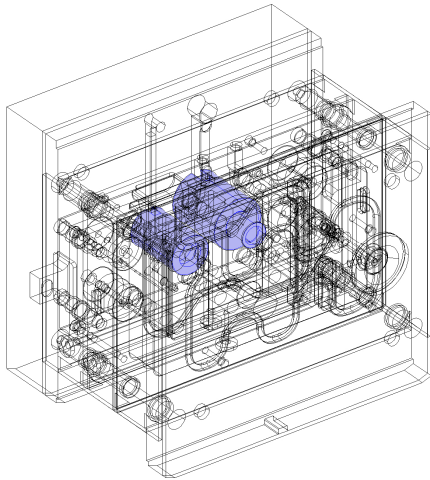
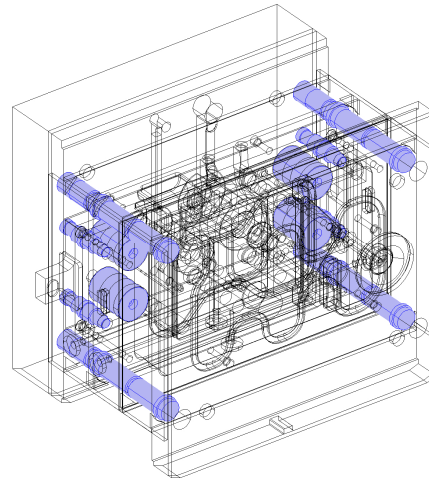


Abbildung 7-4: Zuweisung der Materialien zu den Werkzeugkomponenten

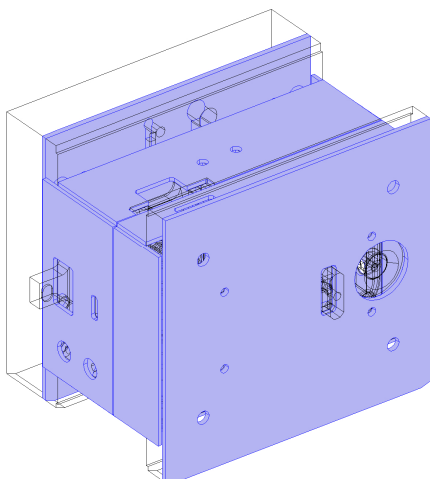
Sensorhalter (Stahl 1.2312)



Führungsteile (Stahl 1.7131)



Wärmedämmplatte (Phenolharz)



Stahlgestell (Stahl 1.7130)

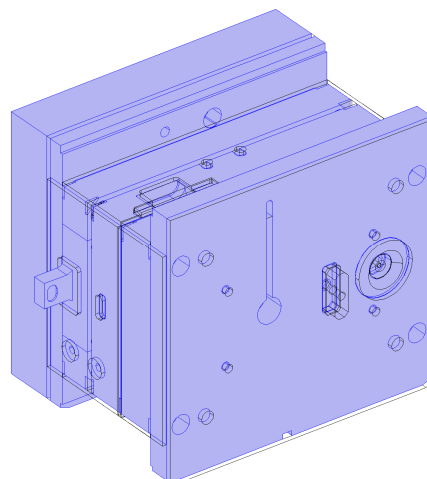


Abbildung 7-4: Zuweisung der Materialien zu den Werkzeugkomponenten

7.4 Rand- und Prozessbedingungen

7.4.1 Anfangs- und Randbedingungen

Die folgenden Anfangs- und Randbedingungen gelten für alle Berechnungsschritte. Die Umgebungstemperatur liegt bei Raumtemperatur $T_{amb} = 20 \text{ °C}$. An den Außenflächen des Werkzeugs findet der Wärmeaustausch durch freie Konvektion mit einem konstanten Wärmeübertragungskoeffizienten $\alpha_{conv} = 5 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ zur Luft statt. An den Oberflächen der schwarzen Wärmedämmplatten herrscht eine Wärmestrahlung mit einem Emissionsgrad $\epsilon_{radia} = 0,95$ an die Umgebung vor.

7.4.2 Anfangswert des Vernetzungsgrads

Derzeitig gibt es keine experimentelle Möglichkeit, den Vernetzungsgrad in der EP-Formmasse nach dem Plastifizier- und dem Einspritzvorgang zu bestimmen. Um den anfänglichen Vernetzungsgrad α_0 der Formmasse, die in das Werkzeug einfließt, abzuschätzen, wird dieser danach analytisch bestimmt, basierend auf:

- Reaktionskinetik,
- Zylindertemperaturen in vier Zonen ($T_1 - T_4$),
- Massentemperatur T_{mass} gemessen nach dem Dosiervorgang,
- Dauer des Plastifizier- und Dosiervorgangs.

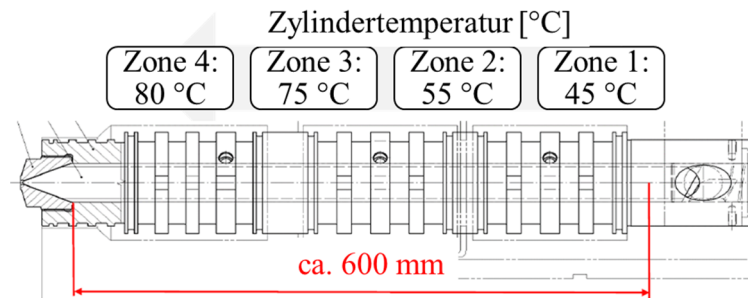


Abbildung 7-5: Übersicht der Plastifiziereinheit mit den Zylindertemperaturen

Der gesamte Herstellungsprozess wurde halbautomatisch gesteuert, daher war die gesamte Plastifizierzeit (Förderzeit + Dosierzeit) länger als im vollautomatisierten Prozess. Die Förderzeit $t_{Zylinder}$ entlang der wirksamen Schneckenlänge (600 mm) beträgt ca. 36 s, wobei sich die Förderzeit $t_{Zylinder}$ auf vier Heizzonen aufteilt. Zusätzlich wird die Dosierzeit $t_{dos} = 28 \pm 2$ s berücksichtigt, in der eine Massentemperatur des Materials $T_{mass} = 100$ °C – 105 °C gemessen wurde. Entsprechend der Temperatur ($T_1 - T_4$, T_{mass}) und der Zeit ($t_{Zylinder}$ und t_{dos}) wird die Reaktionskinetik in Formel 6.5 verwendet und ergibt den Vernetzungsgrad nach dem Plastifiziervorgang, der später als Anfangsvernetzungsgrad α_0 in die Simulation eingegeben wird.

Um den Einfluss der Massentemperatur auf den Anfangsvernetzungsgrad abzuschätzen, wird der Vernetzungsgrad bei $T_{mass} = 100$ °C, 105 °C, 110 °C und 115 °C bestimmt. Es wird ein geringfügiger Einfluss der Massentemperatur (≤ 115 °C) auf den Vernetzungsgrad festgestellt, welcher maximal < 2 % ist. In der folgenden Simulation werden die Massentemperatur $T_{mass} = 100$ °C und der Anfangsvernetzungsgrad der Formmasse $\alpha_0 = 1$ % gesetzt.

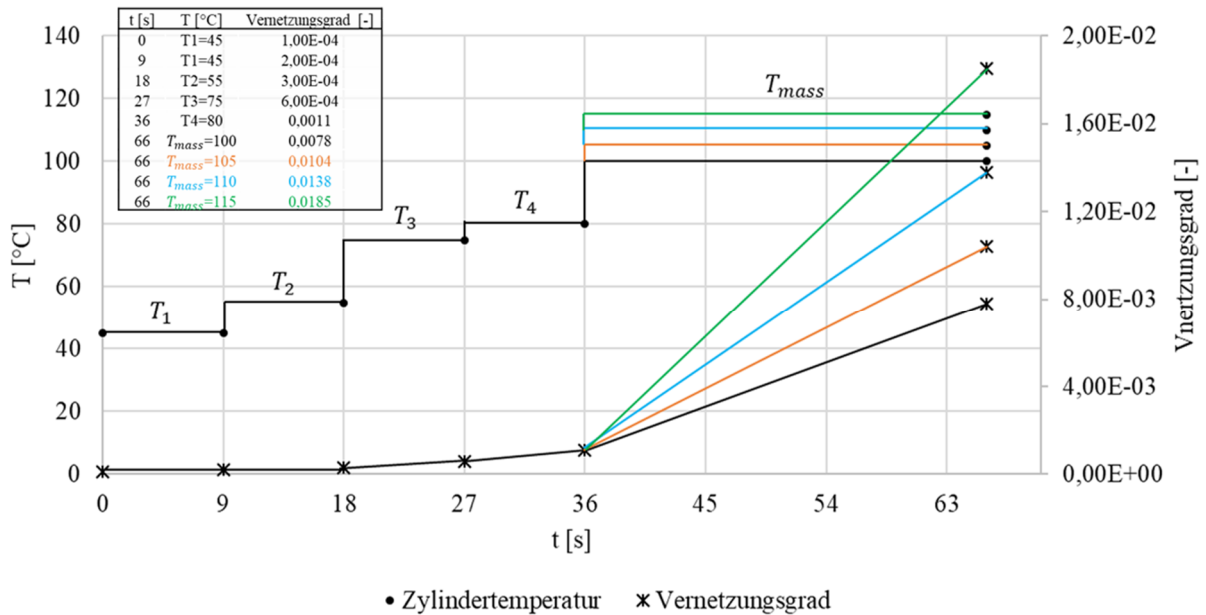


Abbildung 7-6: Bestimmung des Vernetzungsgrads nach dem Plastifiziervorgang

7.4.3 Auslegung des Heizsystems

Das Werkzeug besteht aus zwei Hälften. Jede Hälfte wird durch eine spiralförmige Heizwendel mit einer maximalen Leistung von 3320 W ($P1$) auf der Düsen- (DS) und 2350 W ($P2$) auf der Auswerfer-Seite (AS) beheizt. In der Nähe jeder Heizwendel befindet sich ein Temperatursensor, an dessen Oberfläche die aktuelle Temperatur T_{Ist} gemessen wird (Abbildung 7-7).

Das Ein- und Ausschalten der Heizung wird durch einen Regelkreis zum Vergleich von Ist- und Solltemperatur (T_{Ist} und T_{Soll}) gesteuert. Die Solltemperatur ist die vorgegebene Prozesstemperatur, bei der die EP-Formmasse verarbeitet wird. Bezogen auf den realen Prozess wird der Regelkreis des Heizsystems wie unten gezeigt entworfen und im FE-Modell implementiert. Ein Heater-Flag, wie in Abbildung 7-7 dargestellt, wird als Schalter zur Steuerung des Regelkreises verwendet. Die Heizung wird aktiviert, wenn $T_{Ist} < T_{Soll}$. Während des Heizvorgangs werden die maximalen Heizleistungen durch die Wärmeleitung in das Werkzeug eingebracht.

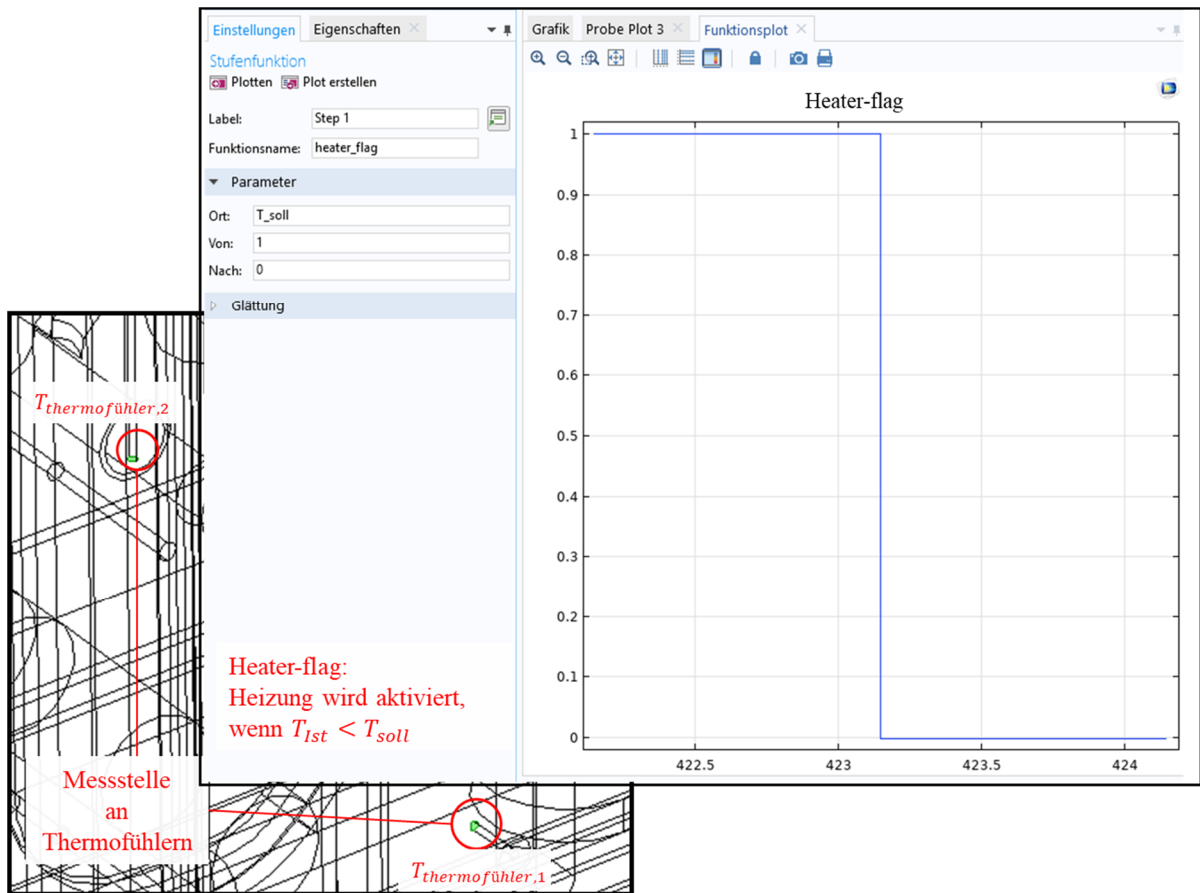


Abbildung 7-7: Heater-Flag für die Heizungssteuerung

Um den Einfluss der Heizungsregelung auf die Temperaturverteilung im Werkzeug zu untersuchen, werden zwei Varianten entworfen, die in Abbildung 7-8 schematisch dargestellt sind. Bei der Variante RK1 erfolgt die Regelung durch Mittelwertbildung der gemessenen $T_{\text{thermal sensor 1}}$ und $T_{\text{thermal sensor 2}}$ als Sollwert. In der Variante RK2, wird das Ein- und Ausschalten der Heizwendel 1 durch den Thermofühler 1 ($T_{\text{thermal sensor 1}}$) und das der Heizwendel 2 durch den Thermofühler 2 ($T_{\text{thermal sensor 2}}$) als jeweiligen Sollwert gesteuert.

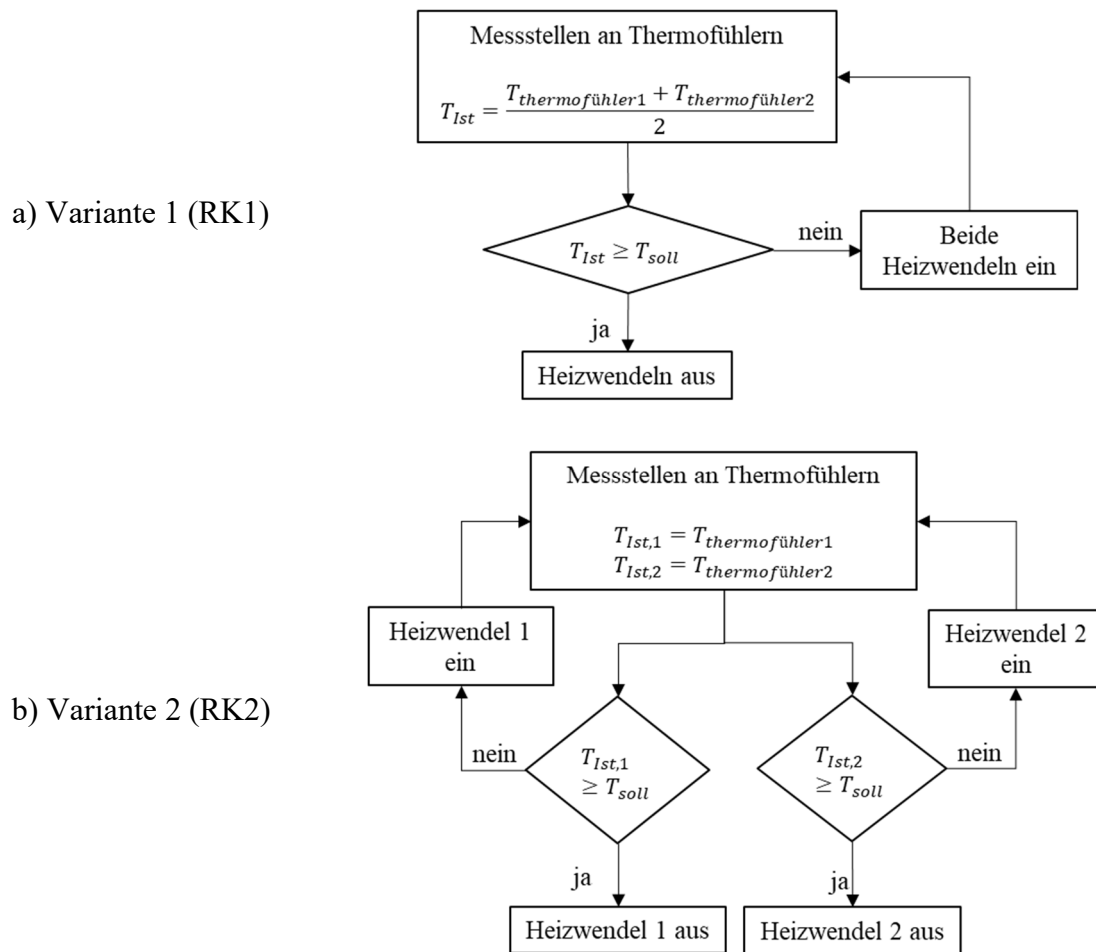


Abbildung 7-8: Schematische Darstellung des Regelkreises des Heizsystems: (a) Variante 1 und (b) Variante 2

7.5 Netzgenerierung

Die Netzgenerierung (auch Meshing) wird verwendet, um das Berechnungsgebiet in endlich viele diskrete Elemente, sogenannte finite Elemente, zu diskretisieren. Für das dreidimensionale Modell wird ein Tetraeder-Netz mit dem COMSOL-Netzgenerator unter Berücksichtigung der Randbedingungen erzeugt [106]. In einem Berechnungsschritt werden die Feldgleichungen und die daraus abgeleiteten Größen für jedes Netzelement zu jedem Zeitpunkt berechnet.

Die Untersuchung der Netzunabhängigkeit wurde in der Hinsicht auf die Berechnungsgenauigkeit durchgeführt, um ein besseres Netz auszuwählen. Die Simulationen wurden an drei Netzen mit feiner Struktur (3052432 Elemente), sehr feiner Struktur (7789254 Elemente) bzw. adaptiver Netzverfeinerung von feiner bis zu sehr feiner Struktur (3052432 →

7789254) durchgeführt. Das Netz aus 3052432 Elementen mit einer maximalen Kantenlänge von 0,08 m und einer minimalen Elementlänge von 0,001 m wurde gewählt (Abbildung 7-9), weil die Simulation genaue Ergebnisse in der erforderlichen Rechenzeit zeigt, wie bei den anderen Netzen mit einer höheren Elementanzahl. Die dimensionslose Größe zwischen 0 und 1 in Abbildung 7-9 beschreibt die Gleichmäßigkeit eines Netzelements. Die Qualität 0 entspricht einem völlig verzerrten Element, während z. B. ein gleichseitiges Dreieck die beste Qualität liefert.

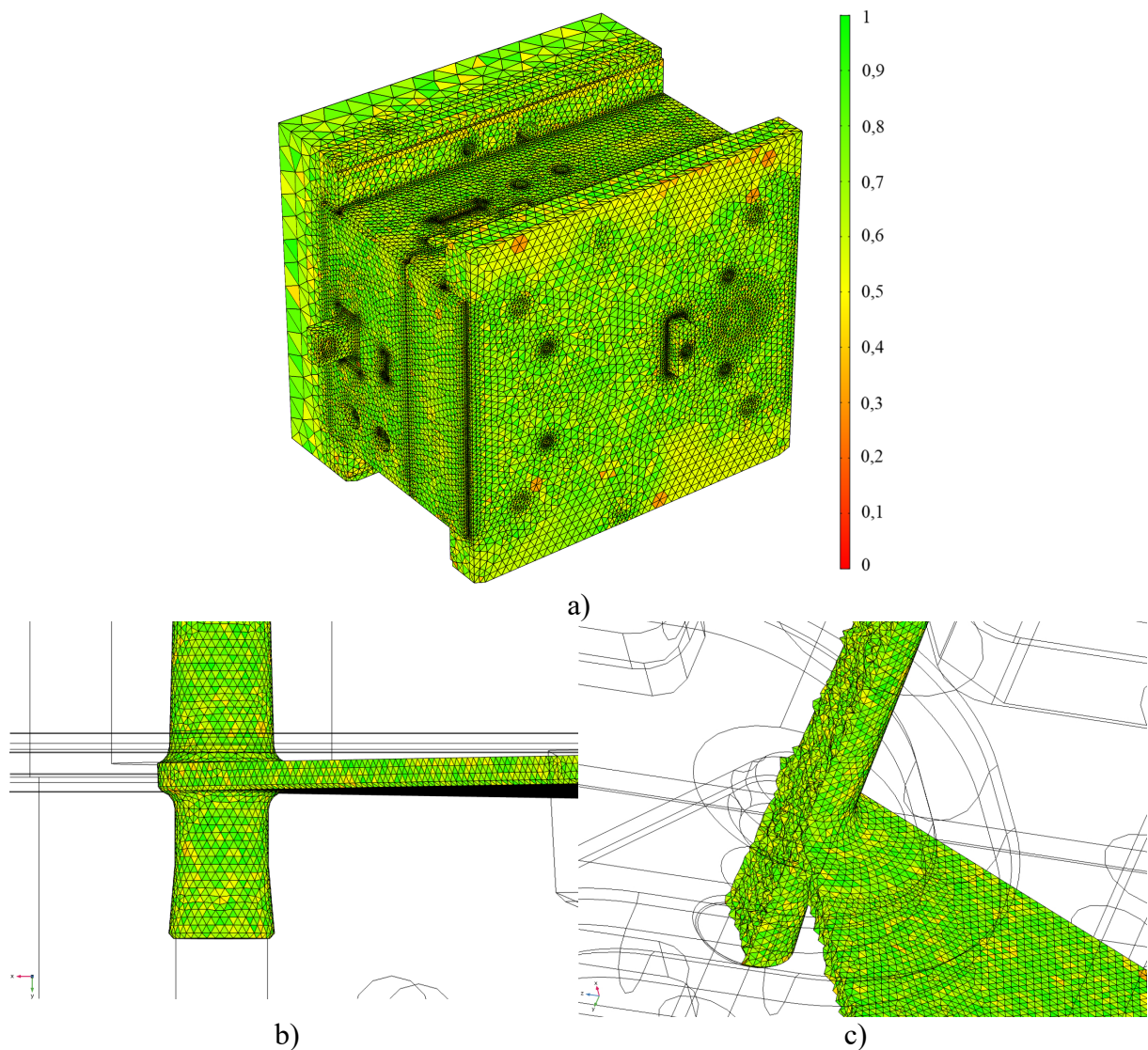


Abbildung 7-9: 3D Struktur des Netzes: (a) Oberfläche des SPG-Werkzeugs, (b) Teiloberfläche der Kavität (gefüllt mit der EP-Formmasse) und (c) Teilquerschnitt der Kavität

7.6 Zeitabhängiger Gleichungslöser

Die Zeitabhängigkeit des Problems wird von COMSOL Multiphysics mit der BDF-Methode (Backward Differentiation Formulas) gelöst [107]. Es handelt sich um ein implizites Lösungsverfahren für gewöhnliche Differentialgleichungen, das sich durch seine Stabilität auszeichnet [106]. Bei der BDF-Methode werden strikte Zeitschritte verwendet, d. h. der zeitabhängige Löser wählt größere Zeitschritte, wenn die Lösungen schnell konvergieren. Allerdings müssen die Lösungen zu bestimmten Zeitpunkten berechnet werden, um die Stabilität der Simulationen zu gewährleisten. Weiterhin werden die folgenden Parameter genutzt:

- Max. implizite Integrations-Ordnung (BDF): 2,
- Minimale BDF-Ordnung: 1,
- Relative Toleranz: 0,01,
- Konsistente Initialisierung: Euler-implizit,
- Keine Berücksichtigung der algebraischen Fehler.

Das System von linearen Differentialgleichungen für alle Netzelemente zu einem Zeitpunkt wird mit dem MUMPS-Algorithmus (Multifrontal Massive Parallel Sparse Direct Solver) gelöst [108]. Dieser gehört zur Klasse der direkten Löser, welche sich im Gegensatz zu iterativen Lösern gut für zweidimensionale Systeme eignen, da sie sehr robust und sehr schnell sind [106].

8 Ergebnisse und Diskussion

8.1 Einfluss der thermischen Auslegung auf die Temperaturverteilung beim Vorheizen

8.1.1 Einfluss der thermischen Auslegung auf die Temperaturverteilung

Das Vorheizen des Werkzeugs von RT auf 200 °C wurde in den Regelmodi RK1 und RK2 simuliert. Abbildung 8-1 zeigt die erbrachte Heizleistung von der DS- und AS-Seite. Während bei RK1 beide Heizwendeln gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden, ist bei RK2 zu erkennen, dass die Heizwendel 2 (AS) mit einer geringeren Heizleistung wesentlich häufiger aktiviert wurde als die Heizwendel 1 (DS). Im Vergleich zu RK1, wird bei RK2 weniger Leistung von Heizwendel 1 (DS) benötigt. Trotz des Unterschieds in der Wärmezufuhr, sind die gesamten Wärmeverluste an den Außenflächen des Werkzeugs, die durch Wärmekonvektion und -strahlung verursacht werden, bei RK1 und RK2 sehr ähnlich (Abbildung 8-2).

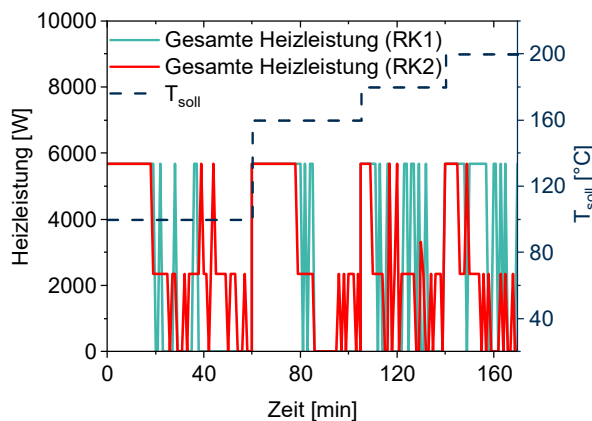


Abbildung 8-1: Erbrachte Heizleistung im Regelmodus RK1 und RK2

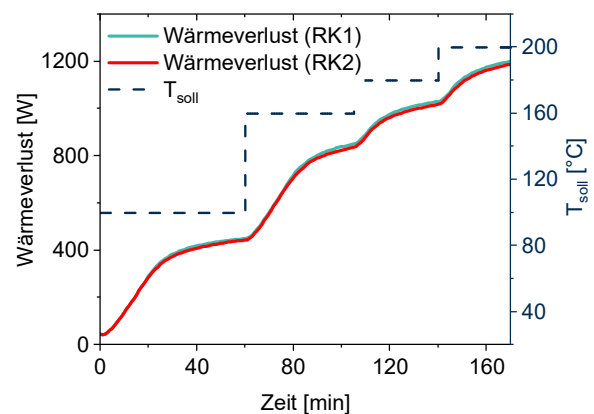


Abbildung 8-2: Gesamter Wärmeverlust an den Außenflächen des Werkzeugs bei RK1 und RK2

Abbildung 8-3 stellt den Vergleich der Durchschnittstemperaturen im Kavitätvolumen bei RK1 und RK2 dar. Bei jedem Heizschritt bis T_{soll} , steigt die Temperatur in der Kavität zunächst an und erreicht dann ein Plateau. In der Phase des Temperaturanstiegs in der Kavität stimmen die Werte bei RK1 mit RK2 gut überein, da die volle Leistung von beiden Heizwendeln in das Werkzeug eingebracht wird, solange $T_{Ist} < T_{soll}$. Aber in der Plateauphase weichen die Werte geringfügig voneinander ab, weil die Regelkreise unterschiedlich reagieren.

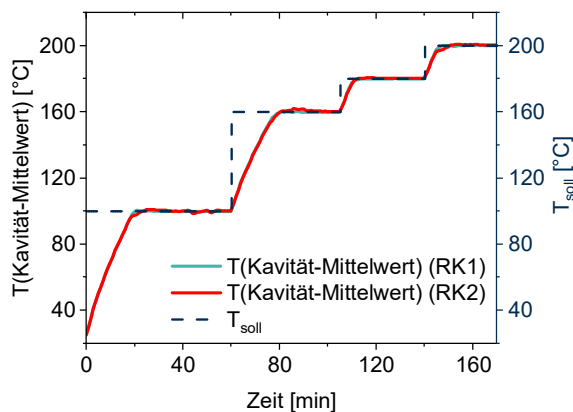


Abbildung 8-3: Durchschnittstemperatur in der Kavität bei RK1 und RK2

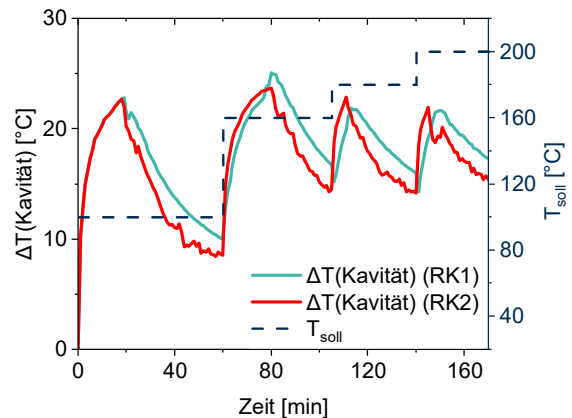


Abbildung 8-4: Temperaturdifferenz zwischen Maximal- und Minimalwerten in der Kavität bei RK1 und RK2

Um die Homogenität der Temperaturverteilung in der Kavität zu beurteilen, wird die Differenz zwischen der maximalen und minimalen Temperatur bei RK1 und RK2 ermittelt (Abbildung 8-4). Während der Heizperioden (0 → 20 min, 60 → 90 min, 105 → 118 min, 140 → 150 min) nimmt die Temperaturdifferenz mit steigender Kavitätstemperatur zu. Nach Erreichen von T_{soll} findet ein Ausgleich des Temperaturgradienten in der Kavität statt und die Temperaturdifferenz sinkt wieder bis zum Beginn der nächsten Heizperiode. Während des Heizvorgangs von RT auf 100 °C ist der Anstieg von ΔT bei RK1 und RK2 identisch. Bei den anderen Heizvorgängen (100 °C → 160 °C → 180 °C → 200 °C) ist die Anstiegsrate bei RK2 höher als bei RK1. In der Ausgleichsphase der Kavitätstemperatur läuft diese bei gleichem ΔT für RK2 schneller als für RK1. Als Fazit bietet RK2 beim Vorheizen eine bessere thermische Homogenität in der Kavität als RK1.

8.1.2 Experimentelle Bestimmung der Temperatur beim Vorheizen des Werkzeugs

Bevor die Teile mit dem SPG-Verfahren hergestellt werden, wird das mit Luft gefüllte Werkzeug zunächst auf Betriebstemperatur hochgeheizt. Die Temperaturverteilung am Ende des Heizvorgangs bestimmt das Materialverhalten der zu bearbeitenden Formmasse, die in die Kavität eingespritzt wird. Der Vorgang (Schritt 1 in Kapitel 7.1) zur Erwärmung des Werkzeugs wird im COMSOL Multiphysics numerisch abgebildet. Zur Absicherung des Simulationsergebnisses und zur Optimierung des FE-Modells wurden Temperaturmessungen am Spritzgießwerkzeug durchgeführt.

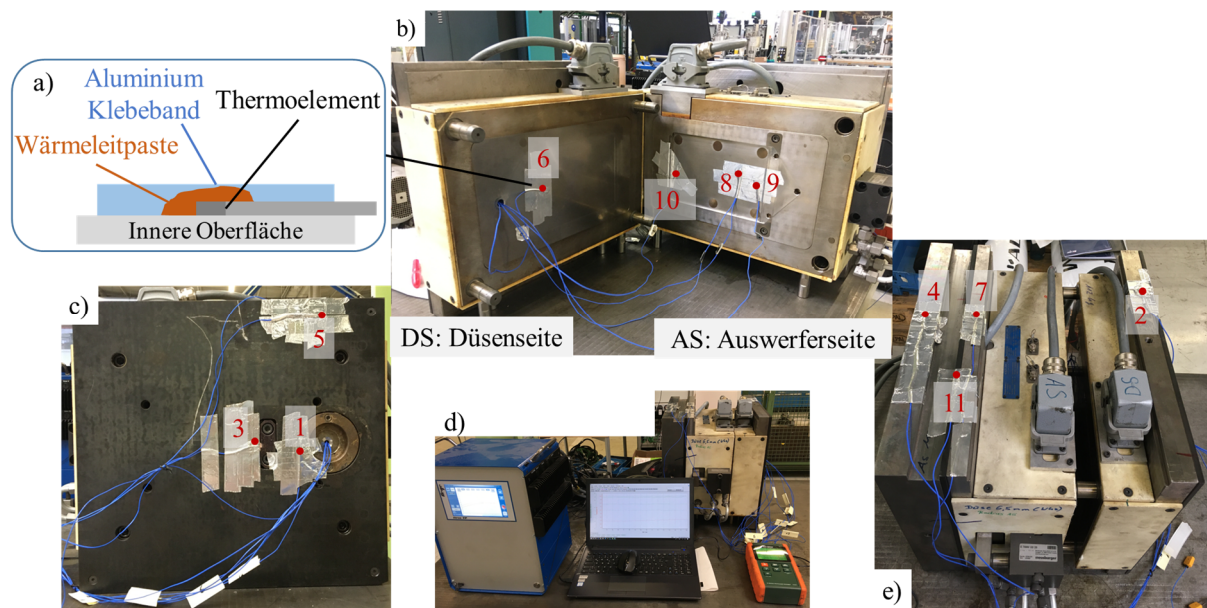


Abbildung 8-5: Zuweisung der Positionen von Thermoelementen am Spritzgießwerkzeug

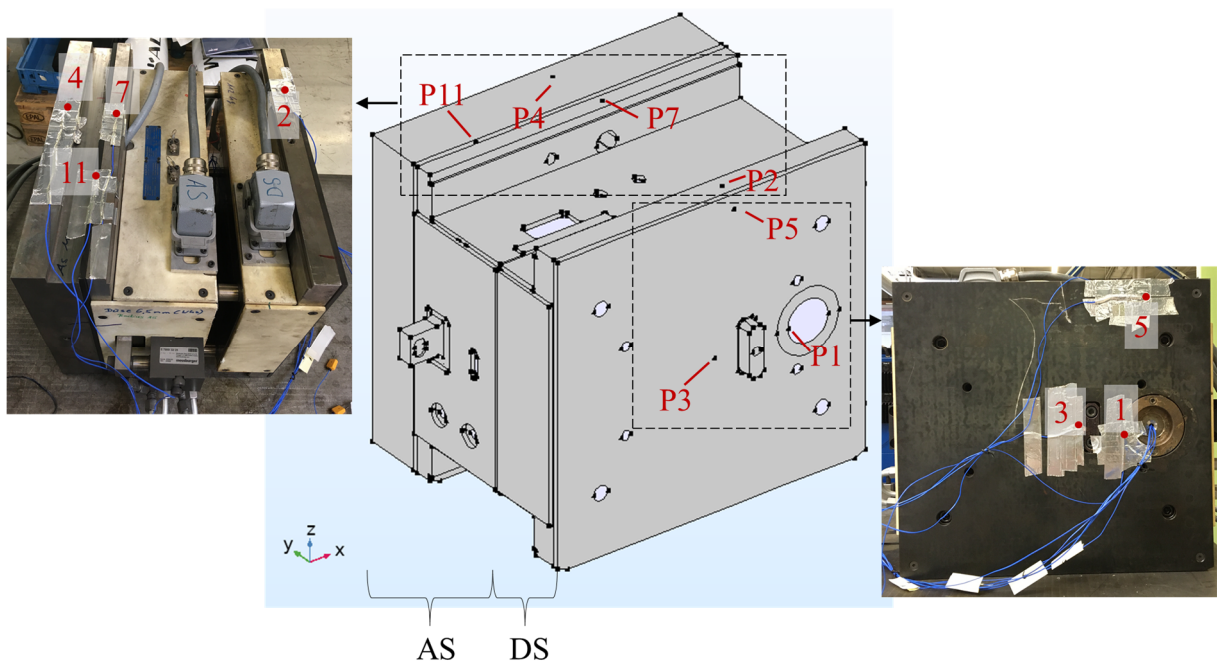
Zur Erfassung der Temperaturverläufe während der Vorheizphase, wurden die Thermolemente Typ K an den Innen- und Außenflächen des Werkzeugs befestigt (Abbildung 8-5):

- Düsenseite (DS)-Innenfläche
 - Nr. 6: IR-Sensor,
- Düsenseite (DS)-Außenfläche
 - Nr. 1: Anguss außen (Metall),
 - Nr. 2: Kunststoffdämmplatte oben,
 - Nr. 3: Kunststoffdämmplatte in der Mitte,
 - Nr. 5: Metallplatte oben,
- Auswerferseite (AS)-Innenfläche
 - Nr. 8: DEA-Sensor,
 - Nr. 9: Drucksensor angussnah,
 - Nr. 10: Drucksensor angussfern,
- Auswerferseite (AS)-Außenfläche
 - Nr. 4: Metallplatte 2 oben,
 - Nr. 7: Metallplatte 1 oben,
 - Nr. 11: Kunststoffplatte oben.

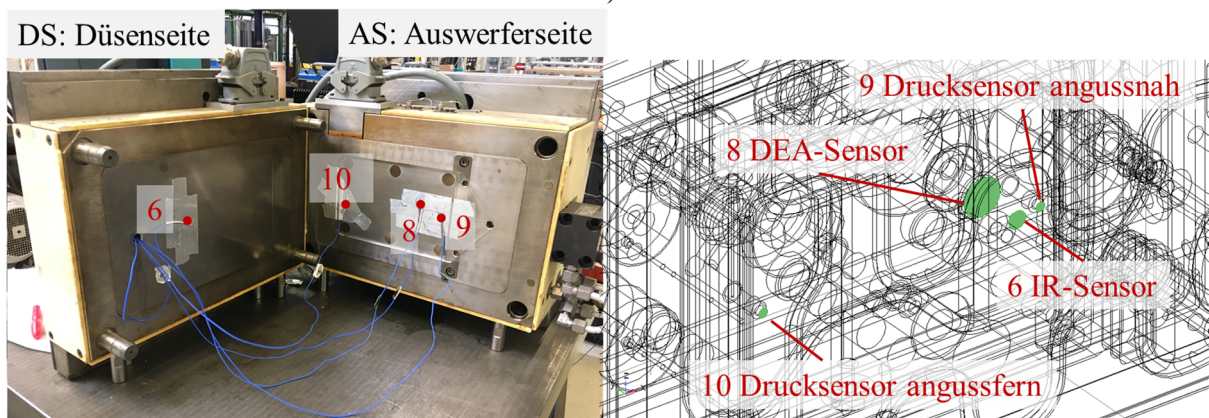
Um einen guten Kontakt zwischen Thermoelement und Messpunkt zu gewährleisten, wurde an der Kontaktstelle unter dem hitzebeständigen Aluminiumklebeband viskose Wärmeleitpaste angebracht (Abbildung 8-5a).

Tabelle 8-1: Temperaturstufen beim Aufheizen des Werkzeugs

Stufe	1	2	3	4
T [°C]	RT → 100	100 → 160	160 → 180	180 → 200
t [min]	60	45	35	32



a)



b)

Abbildung 8-6: Implementierung der realen Messpunkte im FE-Modell (a – b)

Hinsichtlich des in Tabelle 8-1 aufgeführten Plans wurde das Werkzeug innerhalb der vorgegebenen Zeit schrittweise von der RT auf 200 °C hochgeheizt und das Messergebnis mit dem Simulationsergebnis verglichen. Die Positionen sind im FE-Modell gekennzeichnet, wo die Temperaturen im realen SPG-Werkzeug gemessen wurden (Abbildung 8-6).

8.1.3 Vergleich der numerischen Ergebnisse mit experimentellen Daten

Abbildung 8-7, Abbildung 8-8 und Abbildung 8-9 zeigen den Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen (schwarze Linie) und Simulationsergebnissen (rote Linie) der Temperaturen, die mit RK2 bezüglich des in Tabelle 8-1 gelisteten Programms ermittelt wurden.

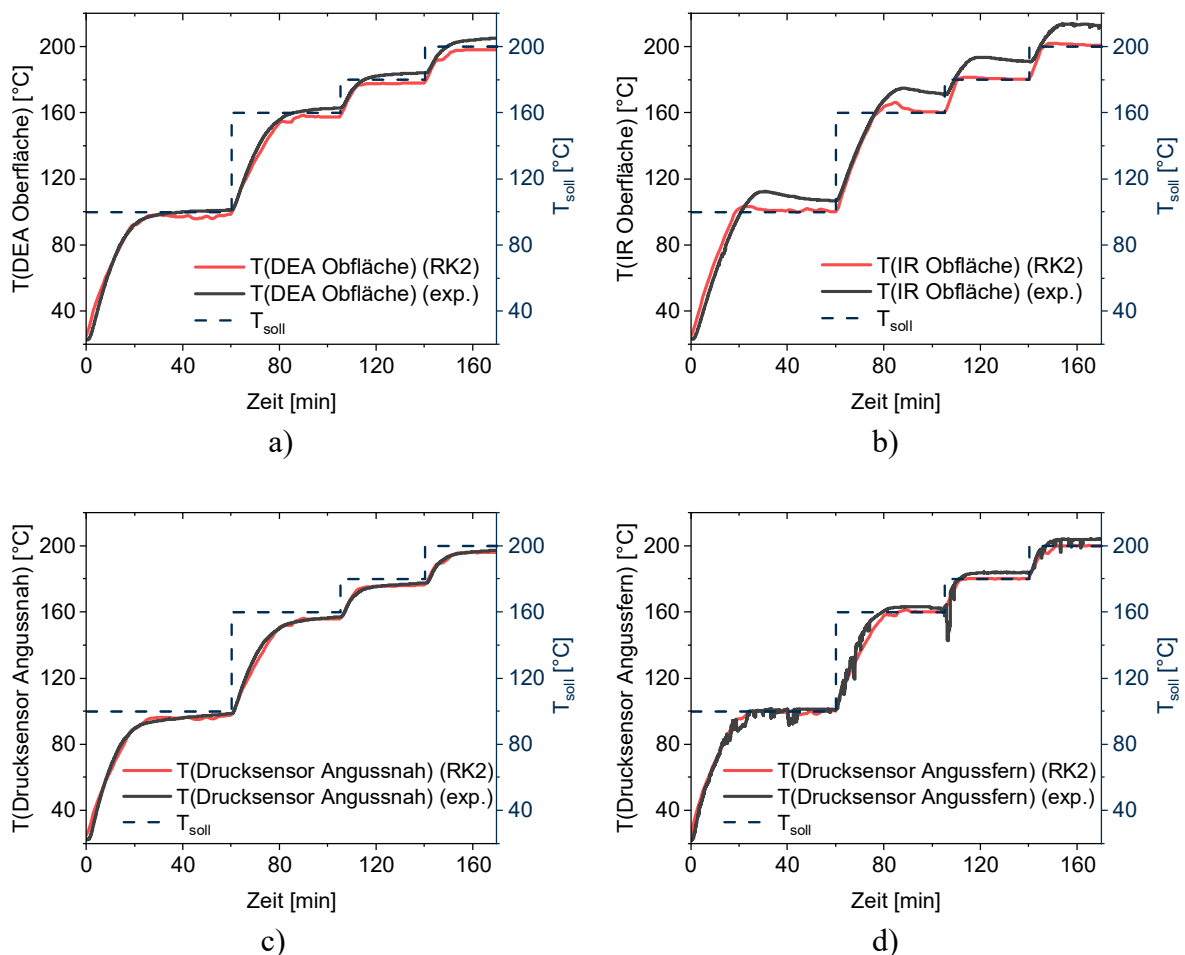


Abbildung 8-7: Vergleich der mit RK2 simulierten Temperaturen an den Oberflächen der (a) DEA-, (b) IR- und (c - d) Drucksensoren mit experimentellen Daten

Die simulierten Temperaturen am DEA-Sensor und an den Drucksensoren in der Kavität zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung 8-7). An der Oberfläche des IR-Sensors ist die gemessene Temperatur höher als die simulierte Temperatur zum gleichen Zeitpunkt. Im FE-Modell werden geometrische Details wie Kabel in den Sensoren vereinfacht oder als Luft angenommen, was zu einer veränderten Wärmeübertragung in der numerischen Berechnung und damit zu Abweichungen führt.

Im Innenraum des DEA-Sensors mit einem Abstand von 5 mm zur Oberfläche befindet sich ein Thermoelement (Abbildung 8-8a). Der Unterschied zwischen den Temperaturen, der durch das im DEA-Sensor integrierte Thermoelement und das extern aufgeklebte Thermoelement an der DEA-Oberfläche gemessen wurde, ist sehr gering ($\Delta T < 3 \text{ °C}$). Das bedeutet, dass die Oberflächentemperatur am DEA-Sensor, über die der Vernetzungsgrad an dieser Stelle gemessen und berechnet wird, durch das im Sensor integrierte Thermoelement mit ausreichender Genauigkeit erfasst wird. Nach dem Vergleich der Ergebnisse zwischen Experiment und Simulation bei $T_{soll} = 200 \text{ °C}$ in Abbildung 8-8c und d ist die simulierte Temperatur, die als Durchschnittstemperatur an der Oberfläche ermittelt wurde, um max. 7 °C höher als die experimentelle, und der Temperaturunterschied an der 2. Schicht beträgt weniger als 3 °C .

An den Außenflächen zeigen die simulierten Temperaturen an den meisten Positionen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten (Abbildung 8-9). Lediglich an P7 ist der Anstieg der simulierten Temperatur deutlich schneller als die experimentell ermittelte Temperatur. Der Grund für die Diskrepanz können die geometrische Vereinfachung in der FE-Modellierung sowie die Abweichung des angenommenen materialspezifischen Konvektionskoeffizienten und des Emissionsgrades sein.

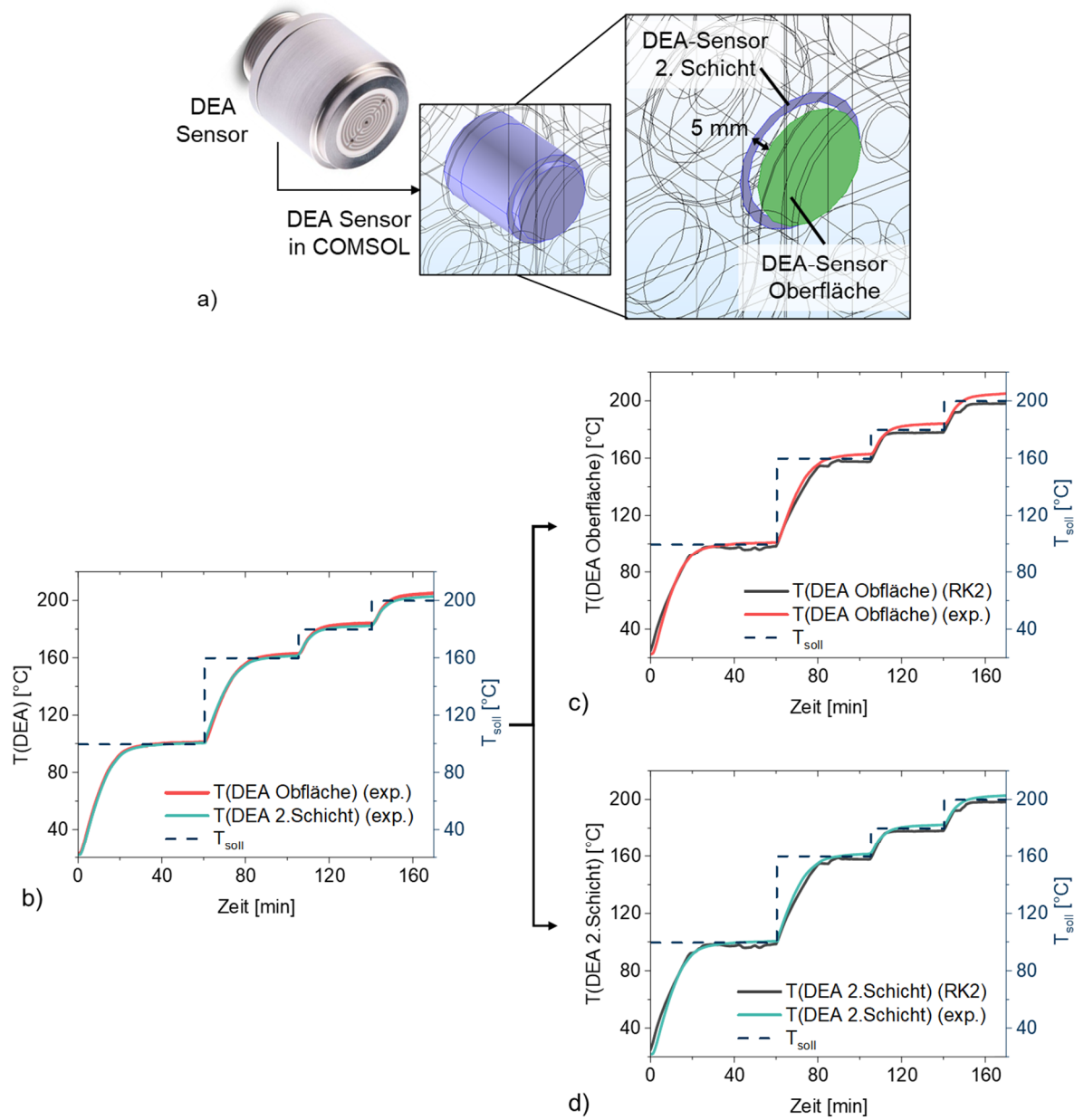


Abbildung 8-8: Vergleich der im Regelmodus RK2 simulierten Temperatur an der Oberfläche und der 2. Schicht des DEA-Sensors mit experimentellen Daten

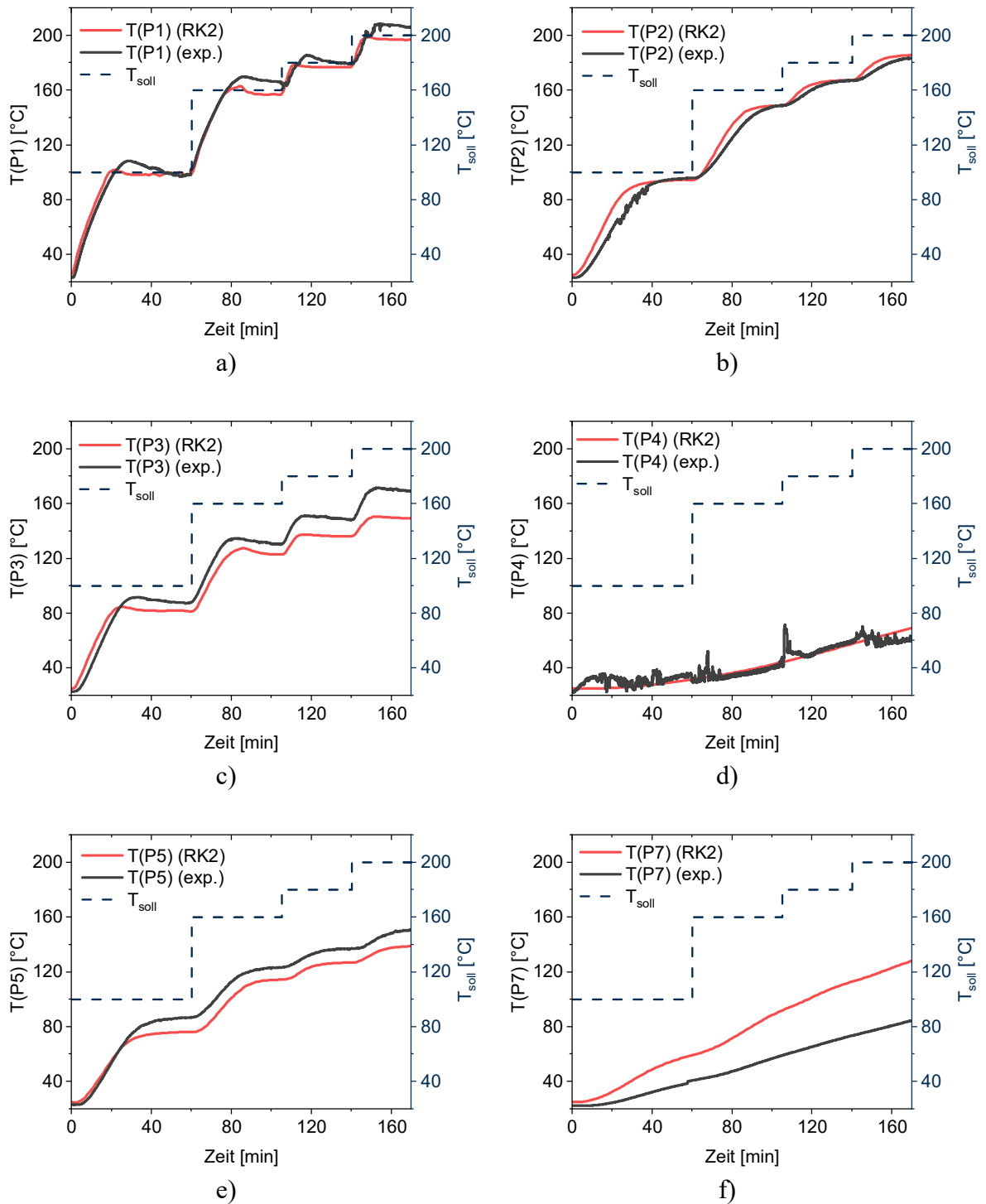


Abbildung 8-9: Vergleich der mit RK2 simulierten Temperaturen an den Punkten P1 - P5, P7 und P11 mit experimentellen Daten

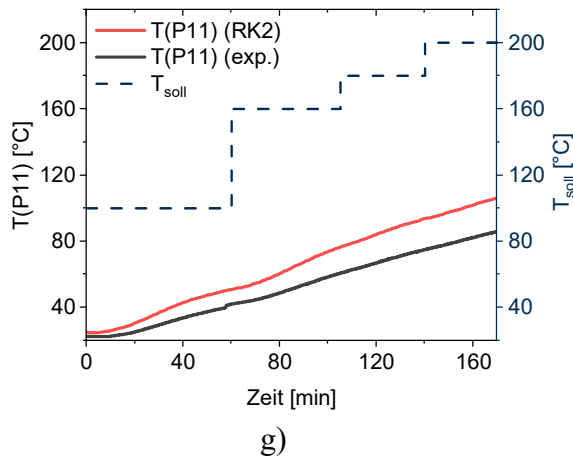


Abbildung 8-9: Vergleich der mit RK2 simulierten Temperaturen an den Punkten P1 - P5, P7 und P11 mit experimentellen Daten

8.2 Einfluss der thermischen Auslegung auf die Aushärtung der Formmasse in der Kavität

8.2.1 Vorheizen des Werkzeugs auf die Betriebstemperatur

Im realen Spritzgießprozess wird zunächst das Werkzeug auf die Betriebstemperatur T_{soll} vorgeheizt und dann mit der Formmasse gefüllt. Es werden drei Temperaturstufen (150 °C, 170 °C und 190 °C) für die Verarbeitung der betrachteten EP-Formmasse verwendet.

Um den Aushärtungsprozess des Materials zu simulieren und zu untersuchen, wird das Werkzeug auf $T_{soll} = 150$ °C, 170 °C und 190 °C vorgeheizt, im Regelmodus RK1 und RK2 (Abbildung 8-10). Bei allen Heizvorgängen (Abbildung 8-10a) steigt die Temperaturdifferenz in beiden Modi zunächst an, zum Beispiel bis zu 40 min bei 150 °C und bis 60 min bei 190 °C. Danach findet die Ausgleichsphase statt, in der sich Maximal- und Minimaltemperatur in der Kavität der Solltemperatur T_{soll} annähern, so dass die Temperaturdifferenz wieder abnimmt. Die maximale Temperaturdifferenz ist proportional zu T_{soll} . Es ist zu erkennen, dass die Temperaturdifferenz in der Kavität bei RK2 um ca. 10 °C niedriger ist als bei RK1, was auf eine bessere thermische Homogenität hinweist.

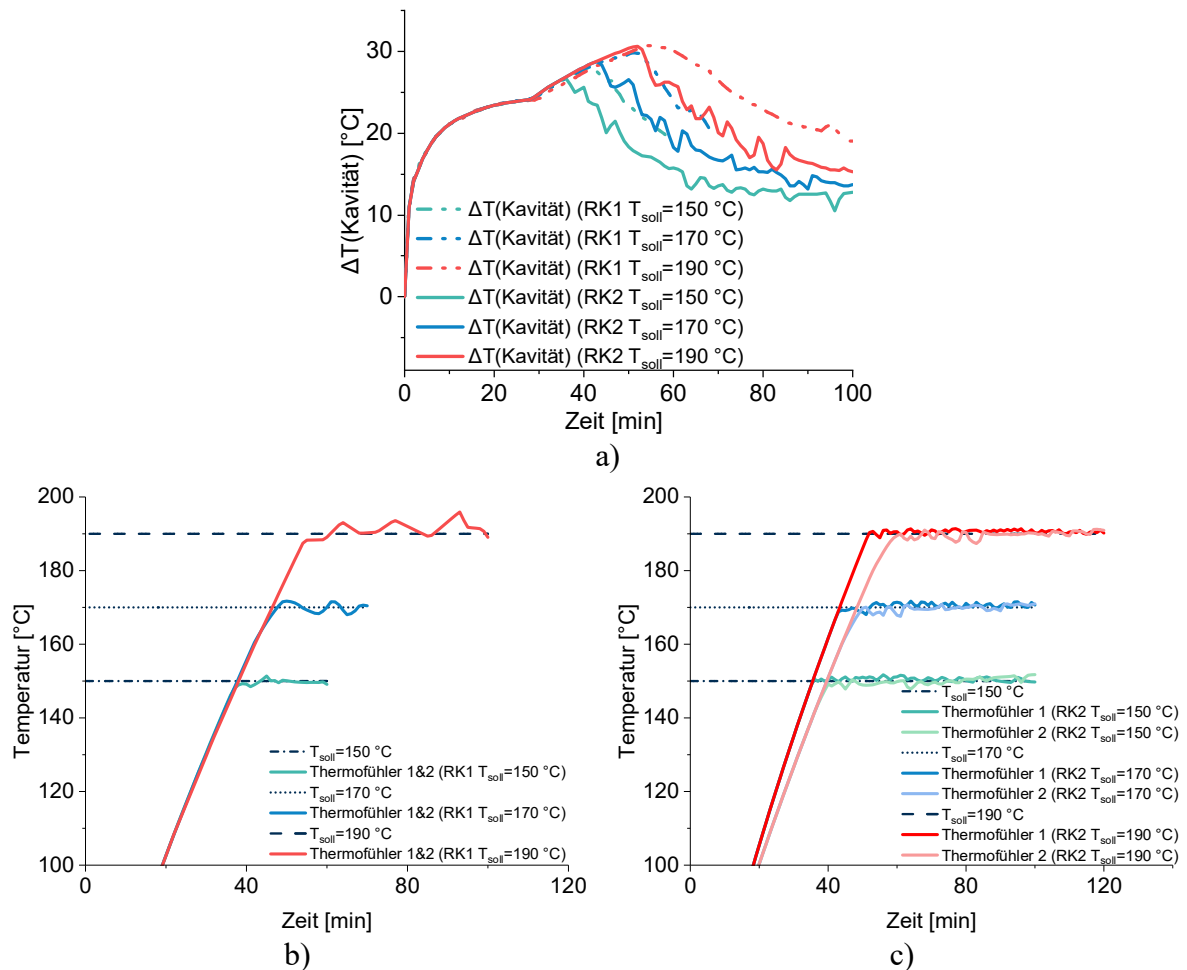


Abbildung 8-10: Simulation des Vorheizens auf $T_{soll} = 150\text{ °C}$, 170 °C und 190 °C geregelt mit RK1 und RK2: (a) Temperaturdifferenz zwischen Maximum und Minimum in der Kavität, (b) Temperaturen an den Thermofühlern von RK1 und (c) Temperatur an den Thermofühlern von RK2

Abbildung 8-11 stellt die zeitliche Entwicklung bis zum thermischen Gleichgewicht der Temperaturverteilung im Querschnitt und an den Außenflächen des Werkzeugs während der Aufheizung auf $T_{soll} = 150\text{ °C}$ im Regelmodus RK2 dar. Die obere Hälfte (DS) wird aufgrund der höheren Heizleistung (DS, Heizwendel an Düsenseite, 3320 W) schneller erwärmt als die untere Hälfte (AS, Heizwendel an Auswerfer-Seite, 2350 W). Nach ca. 40 bis 60 min ist die Temperaturdifferenz annähernd konstant und das Werkzeug befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Regelkreis RK2 eine bessere thermische Homogenität in der Kavität erreicht als RK1 und daher als Standard in den an der Spritzgießmaschine durchgeführten Experimenten eingesetzt wurde.

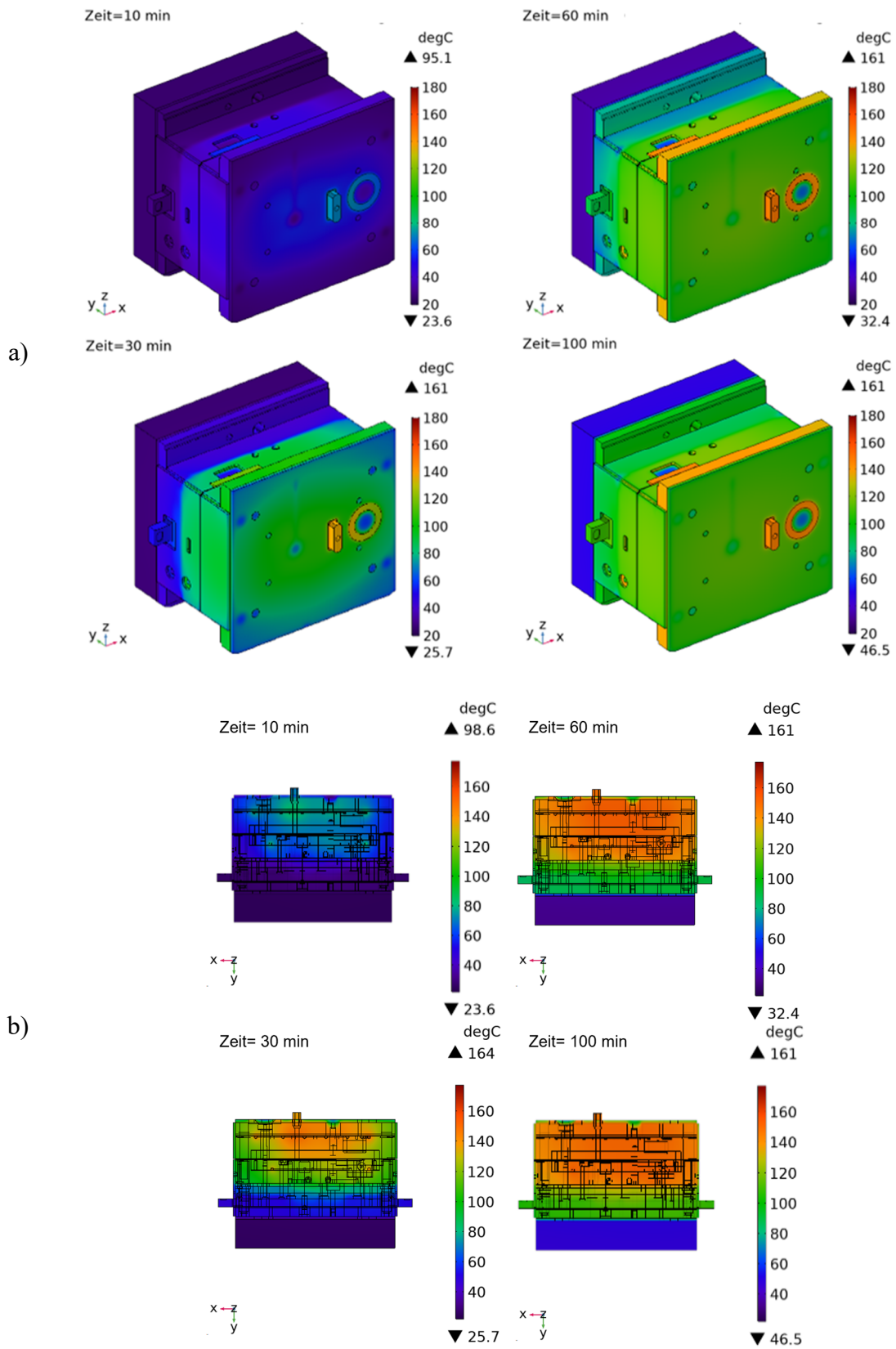


Abbildung 8-11: Temperaturverteilung an den Außenflächen (a) und im Querschnitt (b) des Werkzeugs während des durch RK2 geregelten Vorheizens auf $T_{soll} = 150\text{ °C}$

8.2.2 Vernetzung der Epoxidformmasse in der Kavität

Um den Einfluss der thermischen Auslegung auf die Aushärtung im Material zu analysieren, werden die Materialzustandsgrößen (Temperatur und Vernetzungsgrad) in der untersuchten Epoxidformmasse bei den Ecktemperaturen 150 °C und 190 °C in den Regelmodi RK1 und RK2 simuliert (Abbildung 8-12).

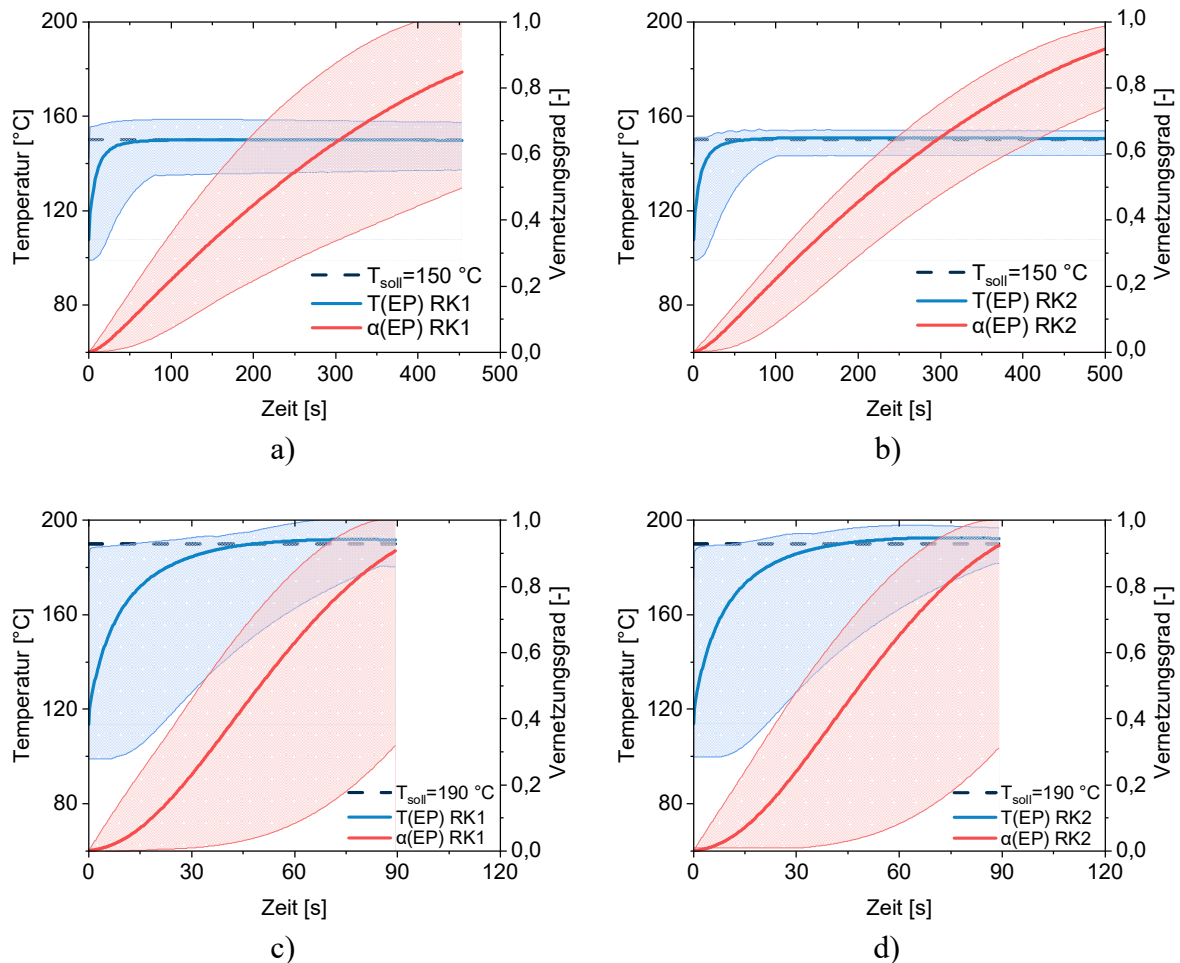


Abbildung 8-12: Einfluss der thermischen Auslegung (RK1 und RK2) auf die Durchschnittstemperatur $T(EP)$ und die durchschnittliche Aushärtung $\alpha(EP)$ der Formmasse bei $T_{soll} = 150\text{ °C}$ und 190 °C (rosa und hellblauer Bereich für die Differenz zwischen Maximum und Minimum)

Das auf T_{soll} temperierte Werkzeug wird instantan mit der Formmasse gefüllt (das Befüllen wird nicht simuliert). Nach ca. 100 s wird bei $T_{soll} = 150\text{ °C}$ mit RK2 eine thermische Stabilität mit einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 10\text{ °C}$ erreicht, während mit RK1 $\Delta T = 30\text{ °C}$ vorliegt, weil RK2 eine bessere thermische Homogenität in der Kavität bewirkt als RK1, wie in Kap. 8.2.1.

gezeigt. Dementsprechend ergibt sich eine bessere Homogenität der Aushärtung im Material mit RK2 als mit RK1.

Bei einer hohen Werkzeugtemperatur (190 °C), ist der Einfluss auf ΔT in den Regelmodi RK1 und RK2 geringer und wirkt sich damit auf den Aushärteprozess geringer aus. Aber nach 90 s gibt es eine große thermische Ungleichmäßigkeit im Material, die ebenfalls zum großen Unterschied des Aushärtungszustandes führt. Die Aushärtungsrate ist proportional zur Masse-temperatur, was die Zykluszeit bei einer hohen Werkzeugtemperatur reduziert. Die numerische Simulation zeigt wie der Vernetzungsgrad im Werkzeug von der Temperatur und der Zeit abhängen. Bei 150 °C wird ein Vernetzungsgrad α von 0,9 erst nach ca. 500 s erreicht während bei 190 °C schon nach 80 s derselbe Vernetzungsgrad erreicht wird. Obwohl die vorliegende Kavität eine einfache Geometrie (rechteckige Platte) aufweist, zeigen die Ergebnisse dennoch einen signifikanten Einfluss der Temperaturverteilung auf die Aushärtung der Epoxidformmasse.

8.3 Simulation des Einflusses der Materialeigenschaften und Prozessparametern auf die Aushärtung der Formmasse

Ausgehend von den in der Simulation verwendeten Werkstoffkennwerten (Tabelle 8-2), wurden deren Einfluss in Abhängigkeit ihrer Messgenauigkeit auf Temperatur- und Vernetzungsverlauf in der Simulation analysiert. Davon zeigen die spezifische Wärmekapazität (\pm ca. 25 %) und die Reaktionswärme (\pm ca. 4 %) die größten Streuungen, wohingegen der Einfluss von Dichte und Wärmeleitfähigkeit aufgrund der geringen Streuungen nicht betrachtet wurden. Es wurden die Temperatur- und Vernetzungsverläufe bei den Temperaturen $T_{soll} = 150$ °C, 170 °C und 190 °C mit den in Tabelle 8-2 angegebenen Abweichungen simuliert.

Abbildung 8-13b und c zeigen die Temperatur- und Vernetzungsverläufe, die mit unterschiedlichen spezifischen Wärmekapazitäten (Mittelwert c_{p_m} und Obergrenze c_{p_o}) bei verschiedenen Werkzeugtemperaturen (150 °C \rightarrow 190 °C) simuliert wurden. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazitäten auf den Wärmestrom \dot{h}_{react} , der durch chemische Reaktionen in der Epoxidformmasse freigesetzt wird, wird in Abbildung 8-13a dargestellt.

Tabelle 8-2: Übersicht der absoluten Werte und prozentuellen Änderungen der Materialeigenschaften

	Dichte ρ [kg/m ³]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/(m·K)]	Spezifische Wärmekapazität c_p [J/(g·K)]	Reaktionswärme h_{react} [J/g]
<i>o</i>	+ 30 ($\approx 1,5\%$)	+ 0,003 ($\approx 0,56\%$)	+ 24,2 % bei 25 °C + 25,7 % bei 200 °C	+ 2,07 ($\approx 4\%$)
<i>m</i>	1980	0,57	1,207 bei 25 °C 1,821 bei 200 °C	51,55
<i>u</i>	- 30 ($\approx 1,5\%$)	- 0,003 ($\approx 0,56\%$)	- 24,2 % bei 25 °C - 25,7 % bei 200 °C	- 2,07 ($\approx 4\%$)

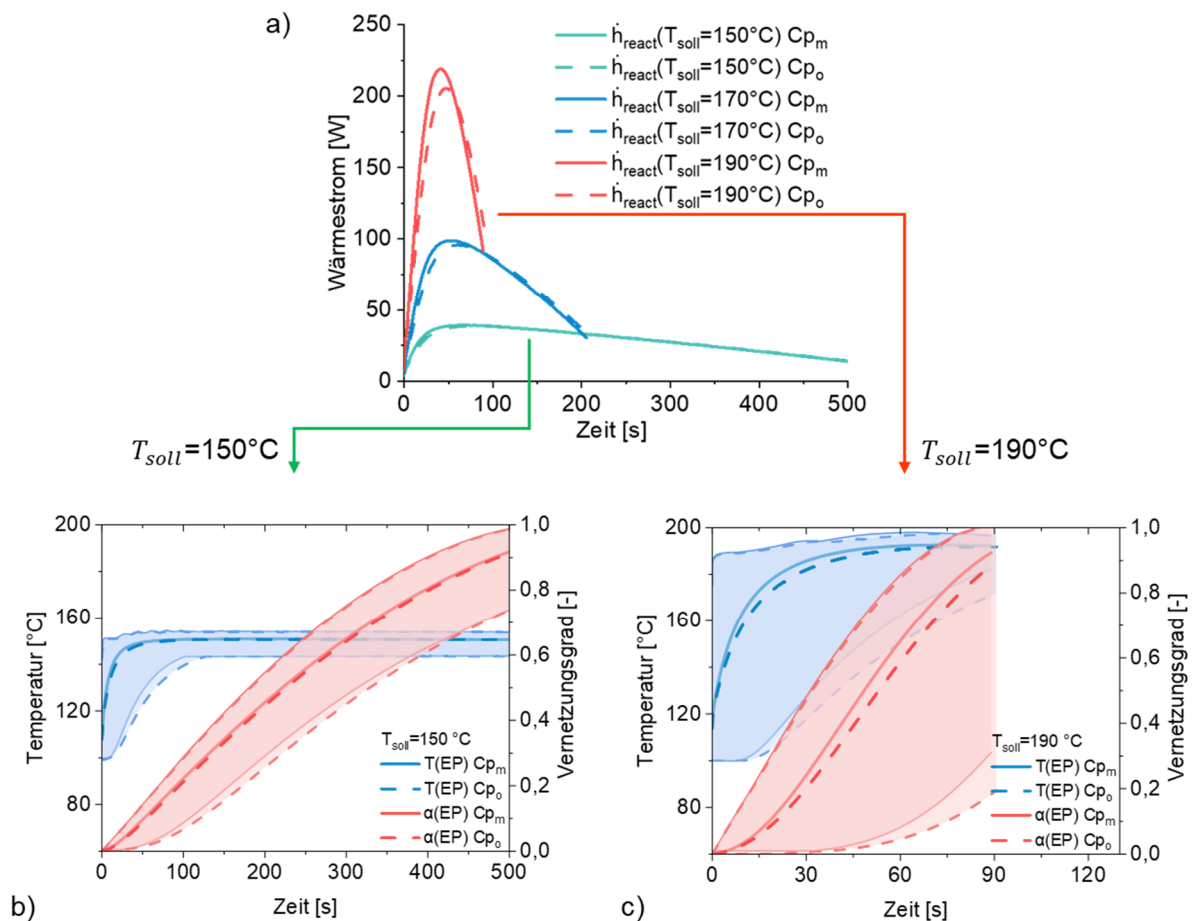


Abbildung 8-13: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität c_p auf Temperatur- und Vernetzungsverläufe hinsichtlich des Wärmestroms \dot{h}_{react} der freigesetzten Reaktionswärme in der Formmasse bei unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen (150 °C, 170 °C und 190 °C)

Die spezifische Wärmekapazität beeinflusst zum einen bei konstanter Wärmezufuhr die Temperaturerhöhung in der Formmasse und damit den Vernetzungsgrad der wiederum bei exothermer Reaktion zu einer zusätzlichen Erwärmung führt.

Je höher die Werkzeugtemperatur ist ($150\text{ °C} \rightarrow 190\text{ °C}$), desto stärker beeinflusst die sich ändernde spezifische Wärmekapazität ($c_{p_m} \rightarrow c_{p_o}$) die Aushärtung der Formmasse. Bei einer niedrigen Werkzeugtemperatur wie 150 °C wirkt sich die spezifische Wärmekapazität geringer auf die Temperatur- und Vernetzungsverteilung im Material aus. Bei $T_{soll} = 190\text{ °C}$ ist der maximale Wärmestrom \dot{h}_{react} , der durch die Reaktionswärme verursacht wird, bei c_{p_m} um ca. 20 W höher als bei c_{p_o} . Dies kann bei der Herstellung eines dickwandigen Bauteils im realen Prozess zu einem schnellen lokalen Temperaturanstieg und im Extremfall zu einer Materialschädigung führen.

Der Vergleich der Materialzustandsgrößen (Temperatur T und Vernetzungsgrad α) am DEA- und IR-Sensor, die mit verschiedenen c_p -Werten bei Werkzeugtemperatur ($150\text{ °C} \rightarrow 190\text{ °C}$) simuliert wurden, zeigt, dass die Änderung von c_p bei niedriger Werkzeugtemperatur wie 150 °C kaum einen Einfluss auf die Materialzustandsgrößen hat (Abbildung 8-14). Aber bei einer höheren Werkzeugtemperatur (190 °C) härtet die Epoxidformmasse mit niedrigerem c_p -Wert schneller aus.

Die Werkzeugtemperatur hat einen signifikanten Einfluss auf die Aushärtegeschwindigkeit, zum Beispiel reduziert sich bei gleichem Vernetzungsgrad von 90% im Material am IR-Sensor die Aushärtezeit von 500 s bei 150 °C auf 90 s bei 190 °C (Abbildung 8-14b und d). Da die Simulation der Werkzeug-Temperaturverteilung empfindlich vom c_p -Wert abhängt, ist dieser sehr genau zu bestimmen.

In Abbildung 8-15 ist der Zusammenhang zwischen Temperaturverteilung T , spezifischer Wärmekapazität c_p , Vernetzungsgrad α und Wärmestrom der Reaktionswärme \dot{h}_{react} an den Plattenoberflächen (Düsenseite DS und Auswerferseite AS) bei einer Werkzeugtemperatur von 150 °C nach einer Aushärtezeit von 100 s und 500 s dargestellt. Dabei wird in der Simulation die Wechselwirkung zwischen den 4 Parametern berücksichtigt. Wie man erkennen kann, ist z. B. der Vernetzungsgrad bei dieser einfachen Geometrie schon deutlich anisotrop.

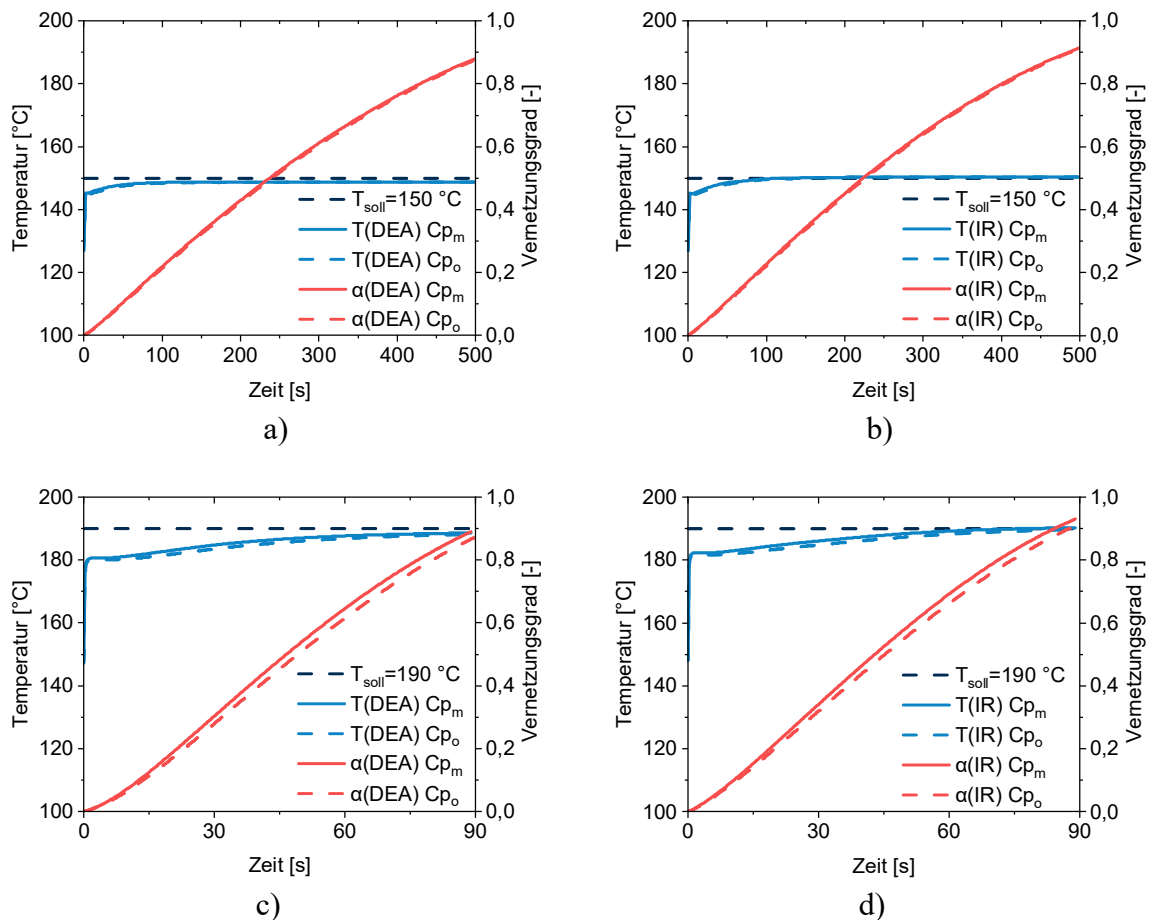
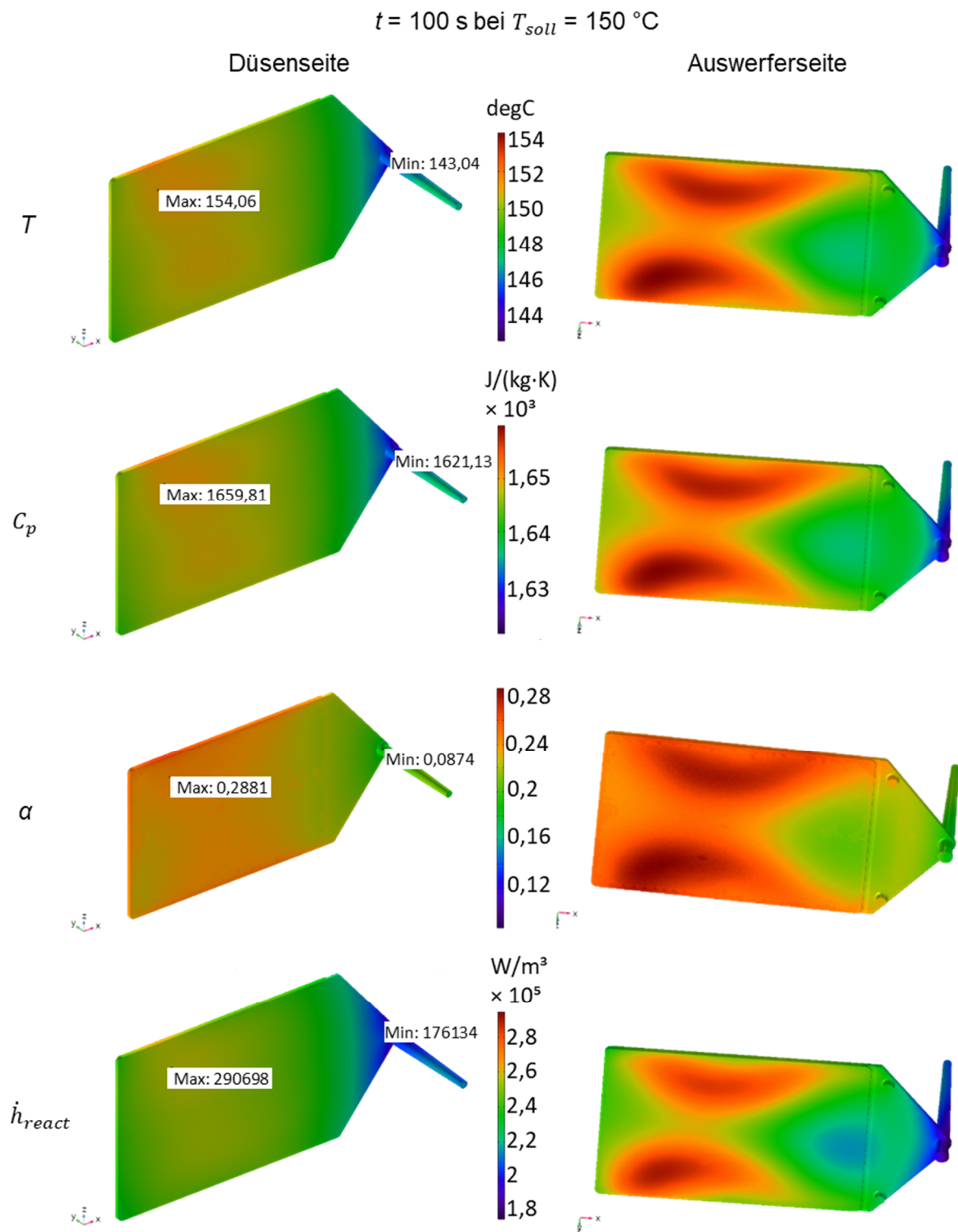


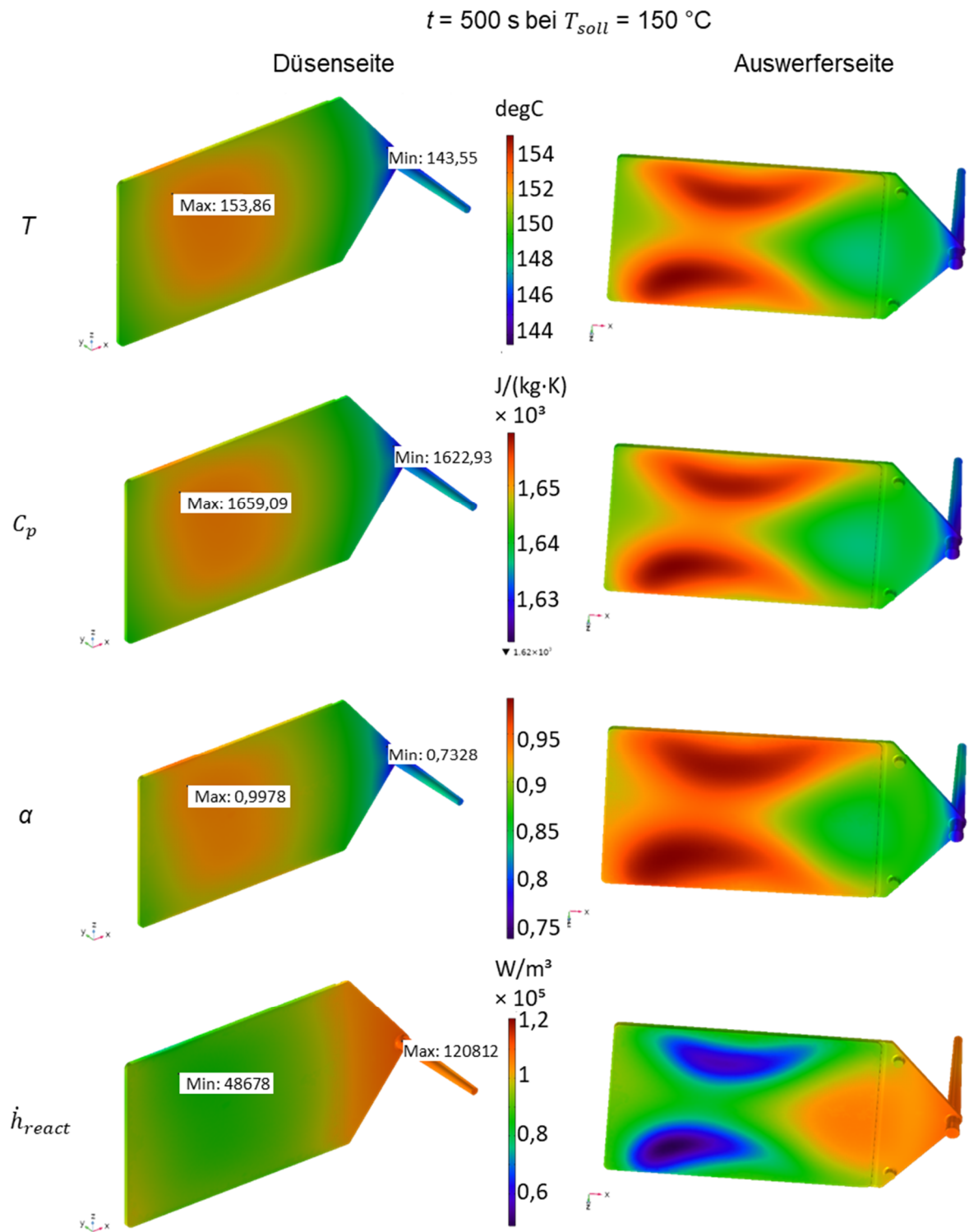
Abbildung 8-14: Temperatur- und Vernetzungsverläufe im Material in Kontakt mit dem DEA- und IR-Sensor, simuliert mit variiertes spezifischer Wärmekapazität bei 150 °C und 190 °C

Nach der Aushärtezeit von 100 s zeigt sich auf der DS-Seite eine bessere Homogenität in den Verteilungen der Materialzustandsgrößen als auf der AS-Seite. Das Maximum und das Minimum der Materialzustandsgrößen treten an der gleichen Position auf. Während der Maximalwert auf der AS-Seite immer am Rand auftritt, befindet sich der Minimalwert am Anguss. Die Temperaturverteilung in der Epoxidformmasse-Platte hängt stark mit der Form der Heizwendeln (Abbildung 7-4) zusammen und hat einen wesentlichen Einfluss auf den Fortgang des chemischen Prozesses im Material. Bei der Aushärtezeit von 100 s wird der größte Teil der Reaktionswärme außerhalb des Angussbereichs erzeugt. Nachdem das Material in diesem Bereich nach 500 s fast ausgehärtet ist, wird entsprechend keine oder nur noch wenig Reaktionswärme abgegeben. Gleichzeitig verlagert sich die Aushärtung in den Angussbereich, wo sich die Aushärtung aufgrund der niedrigen Materialtemperatur verzögert.



a)

Abbildung 8-15: Verteilungen von Temperatur, spezifischer Wärmekapazität, Vernetzungsgrad und Wärmestrom der Reaktionswärme an den Plattenoberflächen der Epoxidformmasse nach einer Aushärtezeit von (a) 100 s und (b) 500 s



b)

Abbildung 8-15: Verteilungen von Temperatur, spezifischer Wärmekapazität, Vernetzungsgrad und Wärmestrom der Reaktionswärme an den Plattenoberflächen der Epoxidformmasse nach einer Aushärtezeit von (a) 100 s und (b) 500 s

Die Simulationsergebnisse zeigen eine große Inhomogenität der Materialzustandsgrößen der untersuchten Epoxidformmasse (z. B. Temperatur und Vernetzungsgrad), die sich erheblich auf die Bauteileigenschaften auswirken wird.

8.4 Experimentelle Bestimmung der Teilvernetzung der Epoxidformmasse und Vergleich zur Simulation

Um die Verteilung des Vernetzungsgrads in der spritzgegossenen Epoxidformmasse (EP) experimentell zu analysieren, wurde die EP-Platte nach einer bestimmten Aushärtezeit aus dem Spritzgießwerkzeug entnommen und abgekühlt, um die weitere Vernetzung zu unterbrechen.

Es wurde eine niedrige Prozesstemperatur von 150 °C gewählt, da der Vernetzungsprozess bei einer niedrigen Temperatur nicht zu schnell abläuft, was eine Entnahme des Teils ermöglicht, bevor das Material im Spritzgießwerkzeug vollständig ausgehärtet ist. Mit Hilfe der DEA-Methode kann der Aushärtungsprozess verfolgt werden. In Abbildung 8-16 sind als Beispiel die DEA-Kurven von Ionenviskosität (schwarz) sowie ihrer Änderungsrate (pink) und Strom (blau) dargestellt, die im Plattenwerkzeug aufgenommen wurden.

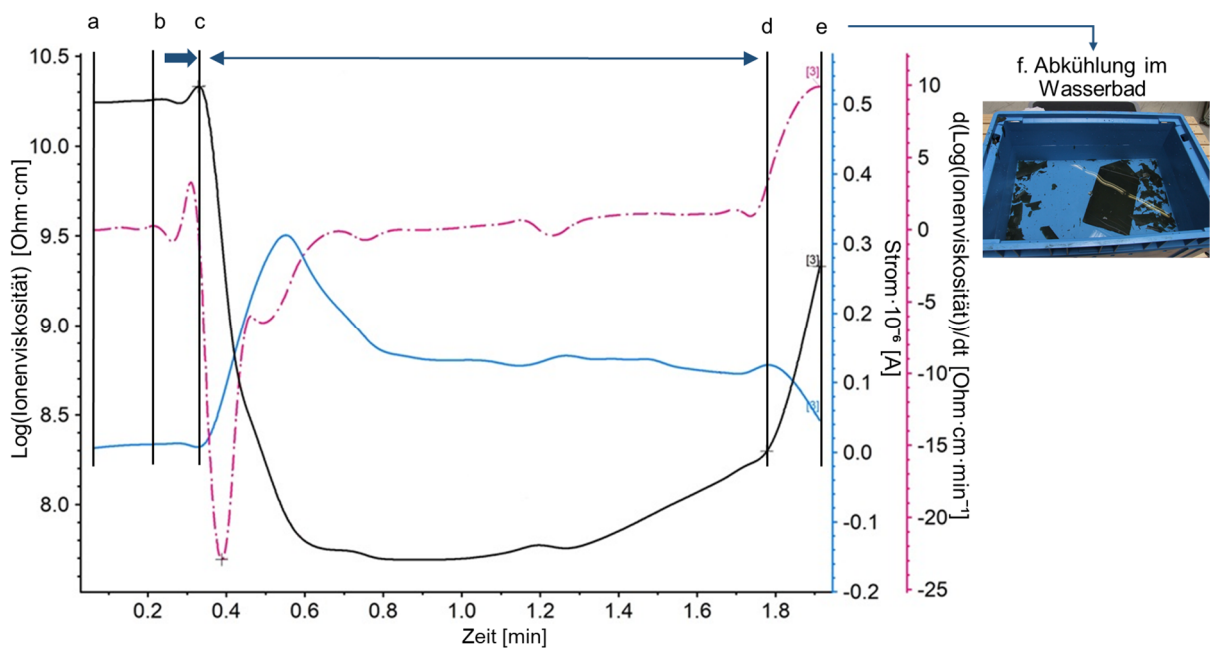


Abbildung 8-16: DEA-Signale zur Verfolgung der Vernetzung bei 150 °C

Am Zeitpunkt a wurde die Messung gestartet und der Füllprozess hat noch nicht begonnen. Bis zum Zeitpunkt b sieht der DEA-Sensor nur Luft, während der Strom nahe Null ist. Zum Zeitpunkt b beginnt der Strom zu schwanken und die Schmelze trifft auf die Oberfläche des

DEA-Sensors. Zwischen b und c fließt die Schmelze an der DEA-Oberfläche vorbei, bis die Kavität vollständig gefüllt ist. Ab Zeitpunkt c findet aufgrund der Werkzeugtemperatur ein weiteres Aufschmelzen statt (die Viskosität nimmt ab). Zu Beginn nimmt die Ionenviskosität ab, weil die Menge der freien Ionen durch die Schmelzphase des Materials zunimmt. Während der Aushärtung nimmt die Menge der freien Ionen ab und die Ionenviskosität steigt entsprechend an. Am Wendepunkt d wurde das Werkzeug geöffnet und die EP-Platte verlor den vollständigen Kontakt mit dem DEA-Sensor. Die EP-Platte wurde anschließend entfernt und in einem Wasserbad abgekühlt, um die weitere Vernetzung zu stoppen. Am Punkt e wurde die Messung beendet.

Die entnommene EP-Platte ist im teilvernetzten Zustand und hat eine Dicke von 4 mm. Wie in Abbildung 8-17 zu sehen ist, wurden die Probekörper mit einer Diamantsäge entlang der x-, y- und z-Richtung aus der EP-Platte herauspräpariert, um ihren Vernetzungsgrad zu bestimmen. Dabei beschreibt die x-Achse die Fließrichtung und die y-Achse die Richtung über die Dicke. Die Proben, die eine Dicke von 1 mm haben, wurden an 9 Stellen aus der EP-Platte präpariert: die angussnahe Reihe 1 (R1) und die angussferne Reihe (R2) unterteilt in drei Spalten (R1-1/2/3, R2-1/2/3) bzw. in drei Schichten (Schicht 1/2/3).

Die Restvernetzungen der Proben wurden mit der DSC-Methode im Labor ermittelt und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 8-3 aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen eine große Streuung des Vernetzungsgrads an verschiedenen Stellen und die Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert beträgt 15 %.

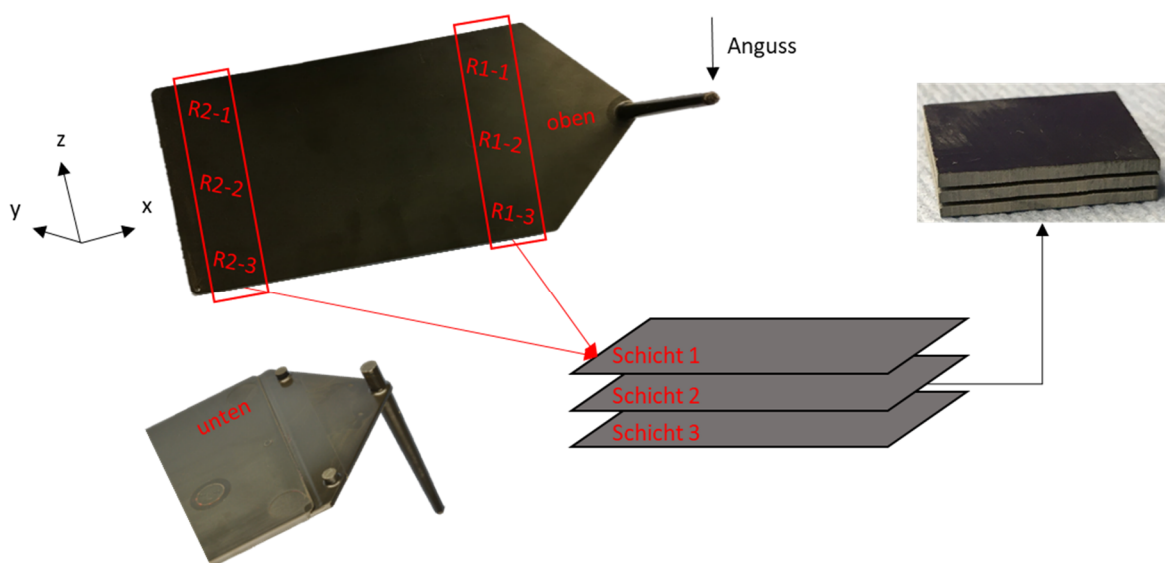


Abbildung 8-17: Positionen der Probenpräparation für die Bestimmung der Teilvernetzung

Tabelle 8-3: Verteilung des Vernetzungsgrads in der teilvernetzten EP-Platte bei 150 °C für eine Aushärtezeit von ca. 100 s, bestimmt mit der DSC-Methode

Vernetzungsgrad α [%]	R1-1	R1-2	R1-3
Schicht 1	74,00 ± 1,09 (Max.)	72,01 ± 1,07	65,46 ± 1,92
Schicht 2	69,81 ± 0,79	66,73 ± 1,81	67,34 ± 1,81
Schicht 3	68,72 ± 1,35	59,48 ± 0,57	61,23 ± 0,43
$\bar{x} \pm \varepsilon$	70,84 ± 2,53	66,07 ± 5,29	64,68 ± 2,99
Vernetzungsgrad α [%]	R2-1	R2-2	R2-3
Schicht 1	70,66 ± 1,45	67,43 ± 2,41	64,12 ± 2,18
Schicht 2	72,07 ± 3,44	72,84 ± 3,44	59,43 ± 2,11 (Min.)
Schicht 3	70,33 ± 1,45	69,96 ± 2,61	62,46 ± 1,30
$\bar{x} \pm \varepsilon$	71,58 ± 2,86	70,07 ± 3,61	62,00 ± 2,72

Im Gegensatz zur experimentellen Analyse, bei der der Vernetzungsgrad in der Formmasse beim Spritzgießprozess an der Oberfläche punktuell gemessen wird, kann die Verteilung des Vernetzungsgrads mittels numerischer Simulation räumlich und zeitlich berechnet werden, wie in Abbildung 8-18 dargestellt. Den numerischen Ergebnissen zufolge besteht eine große Inhomogenität des Vernetzungsgrads nicht nur an der Oberfläche, sondern auch über die dünne Schichtdicke.

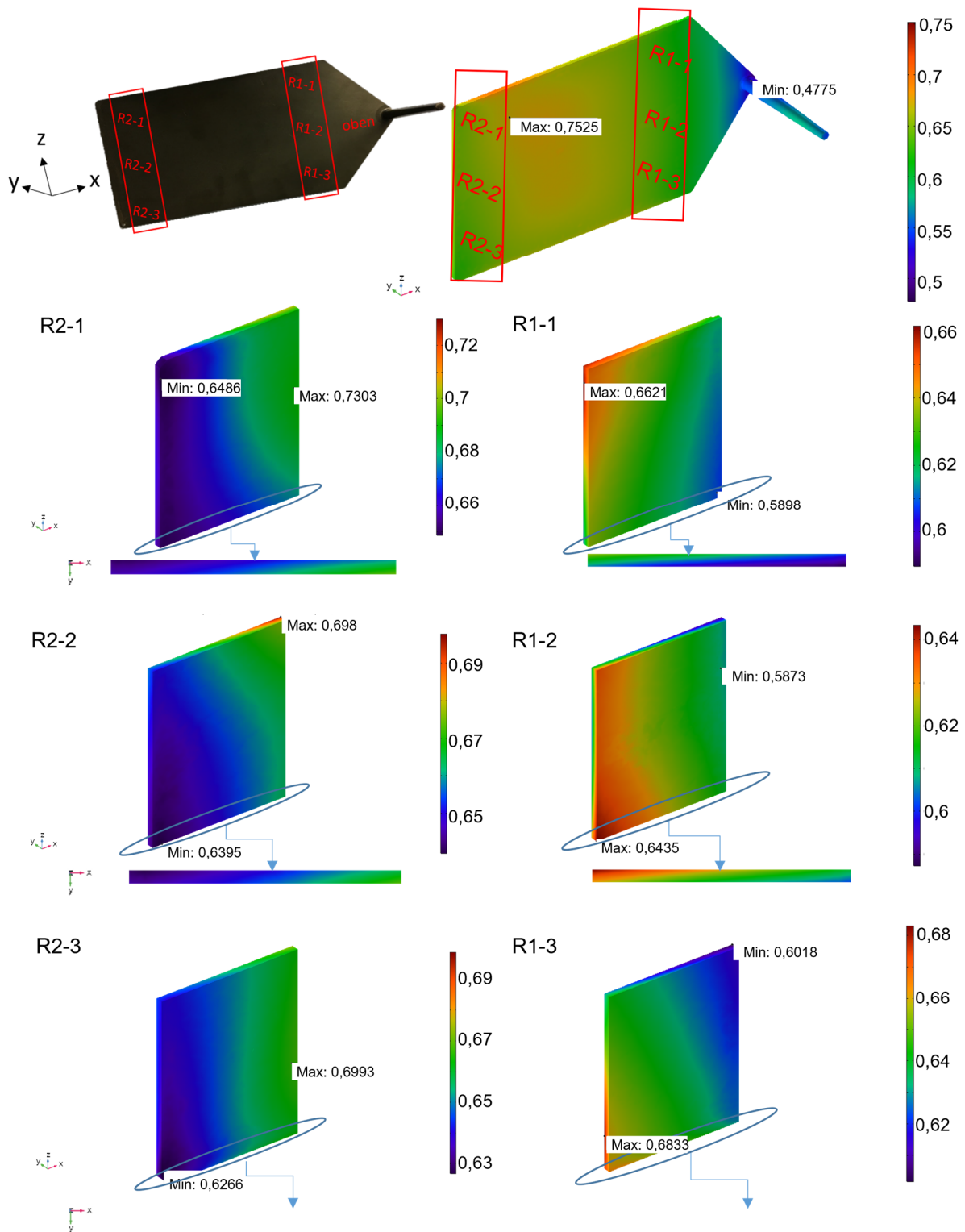


Abbildung 8-18: Verteilung des Vernetzungsgrads in der Epoxidformmasse, simuliert nach einer Aushärtezeit von 300 s bei 150 °C

Während des Füllvorgangs erreicht die Formmasse in der angussfernen Reihe R2 zuerst den höchsten Vernetzungsgrad und zuletzt die in der angussnahen Reihe R1. Der Einspritzvorgang

dauerte 7 s – 8 s mit einer Einspritzgeschwindigkeit von 25 ccm/s. Die Ergebnisse zeigen, dass die Einspritzzeit keinen merklichen Einfluss auf den Vernetzungszustand in den Reihen R1 und R2 hat.

Der Vergleich des simulierten Vernetzungsgrads mit den experimentellen Werten (am Schnittpunkt) ergibt eine Aushärtezeit der Formmasse in Bezug auf die Simulation von 250 s – 350 s (Abbildung 8-19). Die reale Aushärtezeit bezüglich des DEA-Signals, während der sich EP-Formmasse in der Kavität befindet, liegt jedoch bei etwa 100 s. Das bedeutet, dass für den gleichen Vernetzungsgrad ein Unterschied in der Aushärtezeit von $\Delta t \approx 150 \text{ s} - 250 \text{ s}$ zwischen den numerischen und experimentellen Werten besteht. Die Streuung jeder Kurve beschreibt die Differenz zwischen den volumetrischen Max- und Min-Werten des Vernetzungsgrads.

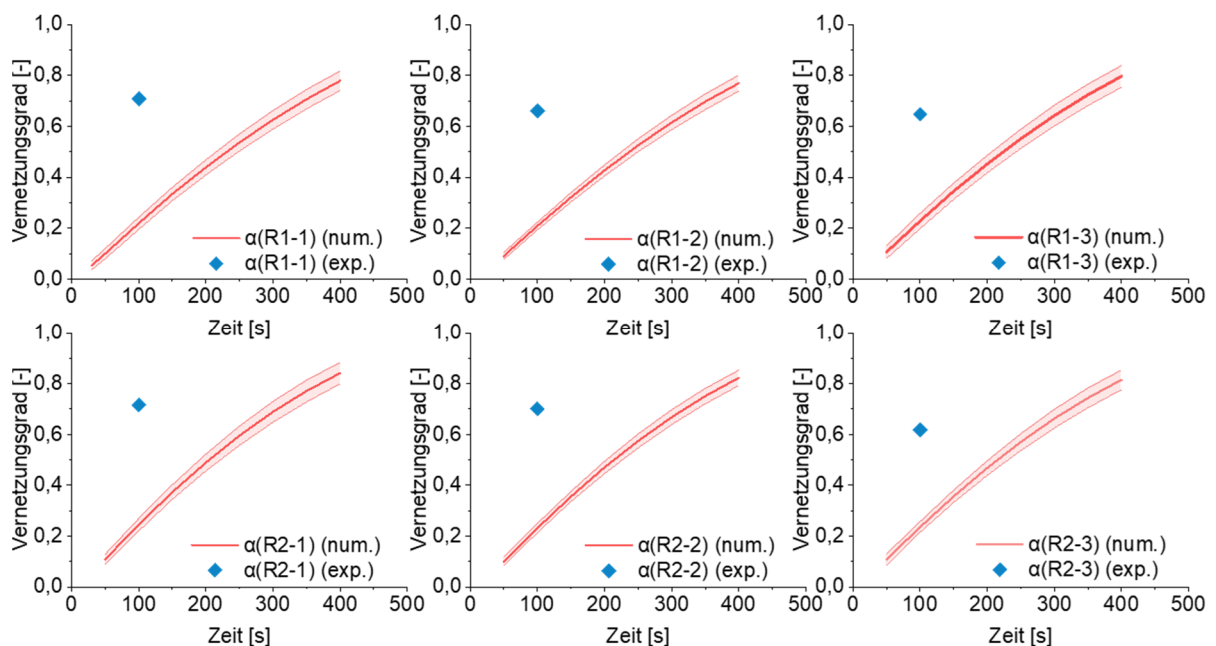


Abbildung 8-19: Vergleich des simulierten Vernetzungsgrads mit experimentellen Daten an sechs Stellen (R1-1/2/3 und R2-1/2/3) im teilvernetzten Material bei 150 °C

Die folgenden Ursachen können zu diesem Unterschied zwischen den numerischen und experimentellen Ergebnissen führen:

- Zeitaufwendige Handhabung bei der Materialentnahme aus dem Spritzgießwerkzeug:

Nach der Werkzeugöffnung dauert es ca. 20 s, bis sich die Maschinentür öffnet und das Spritzteil zur manuellen Entnahme freiliegt. Der Transport des Teils zum Wasserbad, bis das Material vollständig abgekühlt ist, ist mit dem Zeitaufwand verbunden.

- Abweichung zwischen numerischen und experimentellen Daten:

Der Vergleich zwischen den numerischen und experimentellen Ergebnissen zeigt, dass die simulierte Temperatur an der DEA-Oberfläche um ca. 5 °C niedriger ist als die experimentell gemessene durch das im DEA-Sensor befindliche Thermoelement. Dementsprechend wird die Aushärtezeit zum Erreichen des gleichen Vernetzungsgrads in der Simulation erwartungsgemäß länger sein als im realen Prozess.

- Bestimmung des Vernetzungsgrads mit der DSC-Methode im Labor

Die numerische Berechnung liefert einen Nachweis für die räumliche Ungleichmäßigkeit der Aushärtung in der Formmasse. Die ermittelten Vernetzungsgrade in den DSC-Proben können aufgrund der Aushärtungsungleichmäßigkeit erheblich voneinander abweichen.

Aus den obengenannten Gründen ist eine experimentelle Bestimmung der Teilvernetzung im Spritzteil aus einem realen Prozess sehr aufwendig und das Ergebnis kann durch vielseitige Fehlerquellen beeinflusst werden, was zur Schwierigkeit eines genauen quantitativen Vergleichs zwischen den numerischen Ergebnissen und den experimentellen Daten mit der DSC-Methode führt. Die experimentellen Ergebnisse können aber eine qualitative Aussage über die Verteilung des Vernetzungsgrads treffen, die eine deutliche ungleichmäßige Verteilung des Vernetzungsgrads wie simuliert zeigt.

Dieses Experiment zeigt, dass das Spritzteil trotz einer sehr einfachen Geometrie während der Verarbeitung einen großen Unterschied im Vernetzungszustand über das gesamte Volumen aufweist. Der Vernetzungszustand beeinflusst nicht nur das Fließverhalten und die damit verbundene Faserorientierung im Füllvorgang, sondern wirkt sich auch direkt auf die Bauteilqualität aus. Zurzeit gibt es keine messtechnische Möglichkeit, die Vernetzungsgradverteilung im Bauteil während der Verarbeitung unmittelbar zu bestimmen. Die in dieser Arbeit gezeigte Nachmessung des Vernetzungsgrads im Bauteil ist zwar möglich, aber mit einem enormen Aufwand bei der Versuchsdurchführung verbunden. Die Werkzeugöffnung bzw. die Entnahme und Abkühlung des Bauteils erfolgt durch manuelle Handhabung, so dass die Operationszeit nicht vorausberechnet werden kann und die Formmasse während dieses Zeitraums weiter aushärtet. Eine genaue Zuordnung des Vernetzungsgrads zur vorgegebenen Aushärtezeit ist daher im Experiment kaum möglich. Die Simulation bietet die einzige Möglichkeit, die Verteilung des Vernetzungsgrads im Spritzgießprozess vorherzusagen.

8.5 Untersuchung des dielektrischen Verhaltens mit der DEA-Laborpresse

8.5.1 Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung des dielektrischen Verhaltens des Materials wurden die Vorversuche mit dem dielektrischen Analyse DEA 288 Ionic der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH durchgeführt, der aus der DEA-Elektronik und einem Sensor TMC 18/3A HT besteht. Der DEA-Sensor ist in eine Laborpresse der Firma Paul-Otto Weber GmbH integriert, bei der der Druck und die Temperatur als Einstellparameter variiert werden können. Die Laborpresse in Abbildung 8-20, die aus einem Ober- und einem Unterteil (Teil A und Teil B) besteht, wird mit elektrischen Heizbändern beheizt, die über einen Temperatursensor in jedem Teil geregelt werden.

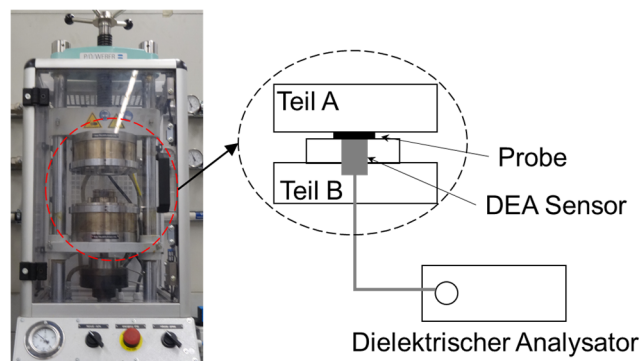


Abbildung 8-20: Aufbau der DEA-Laborpresse

Über die Maschineneinstellungen können die sich durch die Vernetzung ändernden dielektrischen Eigenschaften von duroplastischen Materialien untersucht werden. Im Folgenden werden die Auswirkungen der verschiedenen Einstellparameter auf die Messsignale analysiert und diskutiert.

In einem ersten Schritt wurden die Auswirkungen der veränderten Versuchseinstellungen (Druck, Temperatur und Frequenz) auf die dielektrischen Eigenschaften analysiert, um eine optimale experimentelle Konfiguration zu bestimmen und eine stabile experimentelle Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Um sicherzustellen, dass keine Vernetzung stattfindet und nur die Änderungen der Einstellparameter sich auf das DEA-Signal auswirken, wurde in diesem Schritt eine endvernetzte EP-Probe verwendet. Die Versuche wurden mit verschiedenen Spannkraften (6 kN, 8 kN und 10 kN), Temperaturen (50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C und 280 °C) und einem Frequenz-Sweep (1 Hz – 10 kHz) durchgeführt.

Im zweiten Schritt wurde die Korrelation zwischen Vernetzungsgrad und DEA-Signal quantitativ ermittelt. Da die Aushärtung des Materials ein zeit- und temperaturabhängiger Prozess ist, wurden die Proben unter verschiedenen thermischen Bedingungen (isotherm und nicht-isotherm) gemessen. Die isotherme Messung bedeutet, dass die Probe bei einer konstanten Temperatur T für eine Zeitdauer t gemessen wird. Bei der nicht-isothermen Versuchsbedingung wird die Temperatur mit einer konstanten Heizrate β von T_1 auf T_2 erhöht.

Die DEA-Laborpresse kann bei der nicht-isothermen Messung nur mit einer sehr geringen Heizrate wie 2 K/min homogen aufgeheizt werden und ist daher besser für die isotherme Messung geeignet. Im Gegensatz dazu ist die DSC-Methode besser für die nicht-isotherme Messung geeignet. Bei der isothermen DSC-Messung wird die Messkammer zunächst ohne Probe auf die eingestellte Temperatur vorgeheizt, um eine Vorvernetzung der Probe während der Aufheizphase zu vermeiden. Danach wird die Messkammer für das zwischenzeitliche Einlegen der Probe geöffnet, was einige Minuten dauert und daher zu einem hohen Wärmeverlust sowie zu einer Temperaturabweichung führt. Aus den genannten Gründen werden für die weitere Analyse sowohl die isotherme als auch die nicht-isotherme Messung kombiniert eingesetzt.

Die nicht-isothermen DEA-Messungen wurden an den Proben vom unvernetzten bis zum endvernetzten Zustand mit einem Frequenz-Sweep (1 Hz \rightarrow 10 kHz) bei einer Heizrate von 2K/min und konstantem Druck durchgeführt. Der sich dabei ändernde Vernetzungsgrad wurde anschließend mittels DSC an den Proben vom unvernetzten bis zum endvernetzten Zustand bei der gleichen Heizrate bestimmt.

Bei den isothermen Messungen wurde das dielektrische Verhalten bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck untersucht. Das Vorgehen ist wie folgt: Die Proben wurden manuell in die DEA-Messkammer bei Temperaturen von 125 °C und 135 °C gelegt, was etwa 1 Minute dauerte. Anschließend wurden sie 3 min, 6 min, 9 min, 11 min und 31 min getempert und aus der Laborpresse entnommen und sofort abgekühlt, um die chemische Reaktion zu stoppen. Der Vernetzungsgrad α , der sich beim Temperprozess eingestellt hat, wurde mittels anschließender DSC gemäß Formel 8.1 bestimmt.

$$\alpha = 1 - \frac{h_{rest}}{h_{total,react}}$$

Formel 8.1

h_{rest} ist die Reaktionswärme, die von den verbliebenen Reaktionspartnern bei der DSC-Messung freigesetzt wird, die während der DEA-Messung nicht vernetzt sind. h_{total_react} ist die maximal freigesetzte Reaktionswärme der Formmasse vom unvernetzten bis zum endvernetzten Zustand.

8.5.2 Einfluss der Einstellparameter auf das DEA-Signal

Der erste Schritt der DEA-Analyse bestand darin, die Veränderung des dielektrischen Signals durch Variation der Maschinenparameter (Druck, Temperatur und Frequenz) zu untersuchen. Daher wurde die endvernetzte Epoxidformmasse im DEA-Experiment verwendet, ohne einen Einfluss der chemischen Reaktionen auf die Messergebnisse zu erhalten. Diese Erkenntnisse über die Einflüsse der Maschineneinstellungen auf die DEA-Messsignale haben die Basis für ein besseres Verständnis bei den weiteren DEA-Untersuchungen der Aushärtung der Epoxidformmasse geliefert.

In Abbildung 8-21a und b werden die Ergebnisse des dielektrischen Verlusts ε'' und der Ionenviskosität η_{Ionen} gezeigt, die bei unterschiedlichen Spannkraften (6 kN \rightarrow 10 kN), verschiedenen Temperaturen (50 °C \rightarrow 280 °C) und einem Frequenz-Sweep (1 Hz \rightarrow 10 kHz) gemessen wurden. Die Streuung des dielektrischen Verlusts ε'' und der Ionenviskosität η_{Ionen} , die bei verschiedenen Spannkraften gemessen wurden, ist bei niedriger Frequenz (\leq 100 Hz) größer als bei höher Frequenz ($>$ 100 Hz). Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass keine Abhängigkeit zwischen den verschiedenen Spannkraften und den dielektrischen Eigenschaften (dielektrischer Verlust und Ionenviskosität) besteht. Da es sich bei dem TMC-Sensor um einen Mehrschichtkondensator handelt, bleiben die Eindringtiefe und die Kontaktfläche unter der Spannkraft konstant. Die Spannkraft wurde auf 10 kN festgelegt, da dies eine sichere Bedienung der DEA-Messvorrichtung gewährleistete.

Abbildung 8-21 zeigt ebenfalls den Temperatureinfluss auf die DEA-Messgröße, dass mit der Temperaturerhöhung von 50 °C auf 280 °C der dielektrische Verlust zunimmt und die Ionenviskosität abnimmt. Der Grund dafür lässt sich wie folgt erklären: Die bereits endvernetzte Epoxidformmasse wird mit steigender Temperatur ausschließlich weicher, bevor sie sich zersetzt. Durch mehr Energiezufuhr bei höherer Temperatur wird die Diffusion der Ionen stärker angeregt als bei niedrigerer Temperatur, was gleichzeitig zu einer höheren Ionenleitfähigkeit führt und mehr Reibungsverluste zwischen den Molekülen verursacht.

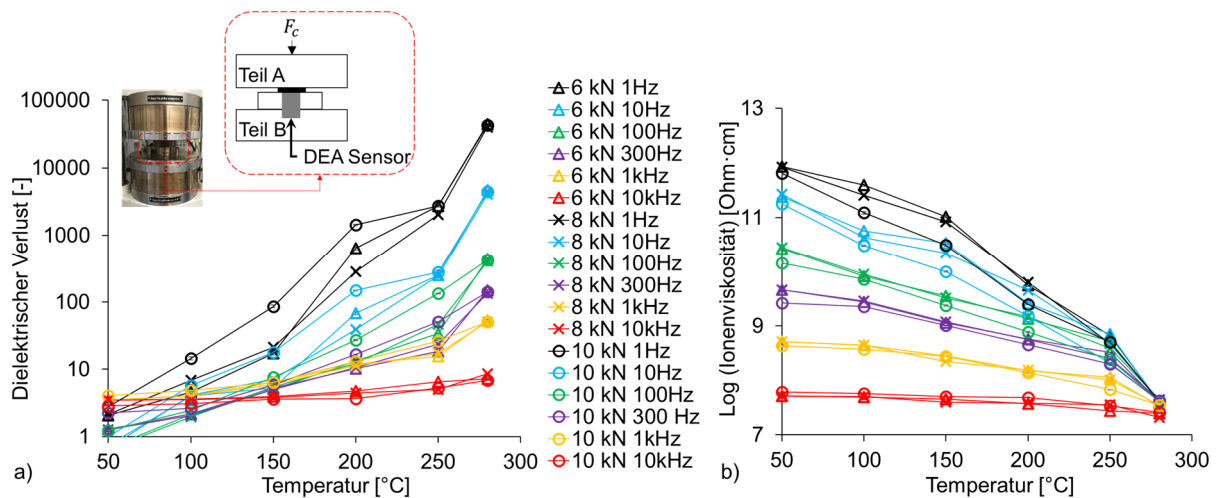


Abbildung 8-21: Dielektrischer Verlust ϵ'' (a) und Ionenviskosität η_{ionen} (b), ermittelt bei Spannkraften (6 kN \rightarrow 10 kN), Temperaturen (50 °C \rightarrow 280 °C) und dem Frequenz-Sweep (1 Hz \rightarrow 10 kHz). Icons (Spannkraft): Δ = 6 kN, \times = 8 kN, \circ = 10 kN. Farben (Frequenz): schwarz = 1 Hz, blau = 10 Hz, grün = 100 Hz, lila = 300 Hz, gelb = 1 kHz, rot = 10 kHz

Angesichts der Wechselwirkung von Temperatur und Frequenz auf die DEA-Messgrößen, wird mit zunehmender Frequenz die Zunahme des dielektrischen Verlusts ϵ'' (bzw. die Abnahme der Ionenviskosität η_{ionen}), die durch die Temperaturerhöhung verursacht wird, geringer, wie in Tabelle 8-4a aufgelistet. Das bedeutet, dass die Messempfindlichkeit bei einer höheren Frequenz (z. B. 10 kHz) geringer wird.

Außerdem tendiert die Ionenviskositätsdifferenz $\Delta \log(\eta_{ionen})$ von 1 Hz bis 10 kHz zu einem kleinen Bereich mit steigender Temperatur (Tabelle 8-4b), z. B. $\Delta \log(\eta_{ionen}) = 4,3 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ bei 50 °C und $\Delta \log(\eta_{ionen}) = 1,5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ bei 250 °C. Weiterhin ist die bei allen Frequenzen gemessene Ionenviskosität bei 280°C nahezu konstant und beträgt $7,6 \pm 0,1 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$.

Aus den vorangegangenen Messungen für die endvernetzte Formmasse ergeben sich folgende Erkenntnisse für die Einstellparameter (Druck, Temperatur und Frequenz) in der DEA-Laborpresse: Während der DEA-Messung soll die Spannkraft konstant auf 10 kN festgelegt werden. Des Weiteren führt eine zu niedrige Frequenz ($\leq 100 \text{ Hz}$) zu einer großen Streuung des Messsignals und eine zu hohe Frequenz (10 kHz) zu einer geringen Messempfindlichkeit bei der Temperaturerhöhung.

Tabelle 8-4: Übersicht des Einflusses von Temperatur und Frequenz auf die Messgrößen (dielektrischer Verlust und Ionenviskosität) bei der DEA-Messung

a) Einfluss der Temperatur (50 °C → 280 °C) bei 2 Frequenzen (1 Hz und 10 kHz)

	1 Hz	10 kHz
$\Delta\varepsilon''$ [-]	+ 40000 (+ 2·10 ⁶ %)	+ 4 (+ 100 %)
$\Delta\log(\eta_{Ionen})$ [Ohm·cm]	- 4.5 (- 45 %)	- 0.2 (- 2.5 %)

b) Einfluss der Frequenz (1 Hz → 10 kHz) bei 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C und 280 °C

	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	280 °C
$\Delta\log(\eta_{Ionen})$ [Ohm·cm]	- 4,3 (- 35 %)	- 3,7 (- 32 %)	- 3,5 (- 29,2 %)	- 2 (- 21 %)	- 1,5 (- 16,1 %)	- 0,2 (- 3,2 %)

In den folgenden DEA-Messungen wird die Änderung der dielektrischen Eigenschaften der Formmasse vom unvernetzten zum endvernetzten Zustand unter Berücksichtigung der Einstellparameter (Temperatur und Frequenz) analysiert.

8.5.3 Dielektrische Eigenschaften in Korrelation mit dem Vernetzungszustand

In diesem Teil wurden die Veränderungen der dielektrischen Eigenschaften analysiert, die durch den chemischen Prozess verursacht werden, wobei die Reaktionswärme frei wird und sich die Materialphase von flüssig nach fest verändert. Da die Aushärtungsreaktion ein temperatur- und zeitabhängiger Vorgang ist, wurden die Proben unter verschiedenen thermischen Bedingungen (isotherm und nicht-isotherm) gemessen.

DSC- und DEA-Messungen wurden bei einer niedrigen Heizrate von 2 K/min von 50 °C auf 200 °C durchgeführt, um das dielektrische Verhalten der Epoxidformmasse unter nicht-isothermen Bedingungen zu untersuchen, und die Ergebnisse wurden mit dem Vernetzungsgrad korreliert. Die Heizrate von 2 K/min wurde so gewählt, dass sich die Laborpresse und die Probe mit einer homogenen Temperaturverteilung erwärmen konnten. Die Ergebnisse der nicht-isothermen DEA (dielektrischer Verlust und Ionenviskosität) sind in Abbildung 8-22a und b dargestellt. Das Maximum des dielektrischen Verlusts nimmt mit zunehmender Frequenz ab, während er ab 10 kHz kein Maximum mehr zeigt. In ähnlicher Weise werden die Kurven der Ionenviskosität mit steigender Frequenz flacher, bis ab 10 kHz eine gerade Linie entsteht. Der Effekt ist, dass die beweglichen Ionen der hohen Frequenz wie 10 kHz nicht mehr folgen und

daher mit der DEA-Methode keine Informationen über die Aushärtung ermittelt werden können.

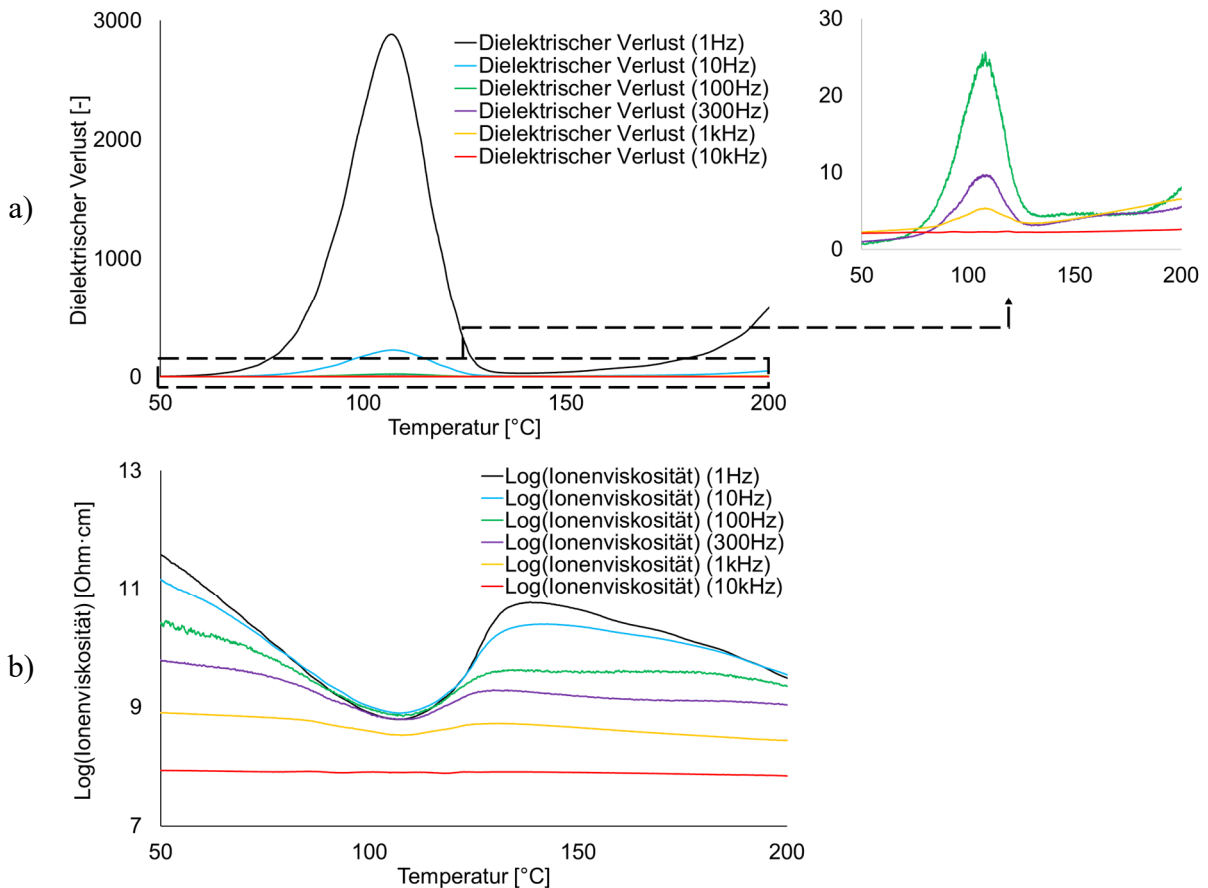


Abbildung 8-22: (a) Dielektrischer Verlust und (b) Ionenviskosität gemessen bei einer Heizrate von 2 K/min mit Frequenzen von 1 Hz bis 10 kHz

Die temperaturabhängige Korrelation zwischen dem Vernetzungsgrad $\alpha(T,t)$, dem dielektrischen Verlust $\varepsilon''(T,t)$ und der Ionenviskosität $\log(\eta_{Ionen})(T,t)$ bei konstanter Frequenz ist in Abbildung 8-23c dargestellt. Die Teilgrafiken (a) und (b) zeigen die Änderungsrate der Ionenviskosität und des dielektrischen Verlusts. Bei 50 °C ist die Probe ein unvernetzter Feststoff und enthält keine frei beweglichen Ionen, die den elektrischen Strom leiten könnten, so dass der gemessene dielektrische Verlust annähernd Null ist.

Mit steigender Temperatur beginnen die Moleküle zu ionisieren, d. h. positiv oder negativ geladen zu werden, was z. B. darauf zurückzuführen ist, dass die reaktiven Aminogruppen im Härter deprotoniert werden. Gleichzeitig beginnt das Epoxidharz zu schmelzen und geht vom festen Zustand in den hochviskosen Zustand über, wodurch die Ionenbewegung im Material mit abnehmender Viskosität stärker wird. Die Ionenleitfähigkeit steigt an und die

Elektrodenpolarisation nimmt bis 108 °C ab, was mit einem höheren dielektrischen Verlust und einer geringeren Ionenviskosität einhergeht. Da die Struktur der Epoxidgruppe nicht wasserstoffgesättigt ist, wird sie während der Vernetzungsreaktion zur Hydroxylgruppe protoniert. Den DSC-Ergebnissen zufolge beginnt das Material bei 90 °C (Punkt g) zu vernetzen und erreicht bei 108 °C (Punkt h) einen Vernetzungsgrad von < 10 %, wo der maximale dielektrische Verlust und die minimale Ionenviskosität auftreten. Der Schmelz- und Vernetzungsprozess des Materials überlappen sich im Temperaturbereich (Punkt g - h), aber das Schmelzen dominiert, was eine kontinuierliche Abnahme der Ionenviskosität verursacht, bis sie den Minimalwert bei Punkt h erreicht. Da die Ionenviskosität mit der dynamischen Viskosität korreliert, nimmt die Aushärtung im Material ab dem Wendepunkt h schnell zu, was bedeutet, dass der Aushärtungsprozess beschleunigt wird und das Material vom flüssigen Zustand in den festen Zustand (Punkt j) übergeht. Die Aushärtung bedeutet, dass sich Epoxidharze mit Härtern vernetzen und Makromoleküle aufbauen, die mit Veränderungen in den Molekularstrukturen des Materials verbunden sind. Mit zunehmendem Molekulargewicht wird die Ionenbewegung stärker eingeschränkt, so dass der dielektrische Verlust in der Nähe von Punkt j geringer ist. Ab Punkt j, wo der Vernetzungsgrad 80 % beträgt, gibt es eine leichte Abnahme der Ionenviskosität, was auf die Erweichung der Formmasse durch die steigende Temperatur zurückgeführt werden kann.

Des Weiteren wird der Einfluss der Frequenz auf die Messung der Aushärtung mittels DEA-Methode analysiert (Abbildung 8-24). Gemäß den Ergebnissen in den Teilgrafiken (a - c), gemessen bei 10 Hz, 100 Hz und 300 Hz, nimmt der dielektrische Verlust von einem Maximum ab und erreicht ein Plateau bei 135 °C, wo der Vernetzungsgrad ca. 50 % beträgt und die Aushärtung noch im Gange ist. Der Aushärtungsprozess endet bei einer Temperatur von ca. 185 °C, bei der die Probe endvernetzt ist. Oberhalb von 185 °C steigt der dielektrische Verlust an, während die Ionenviskosität abnimmt, da die Diffusion der verbleibenden Ionen in der engen Molekularstruktur durch einen erhöhten thermischen Energieeintrag gefördert wird. Aus den Erkenntnissen in Kapitel 8.5.2 ergibt sich eine große Messstreuung bei einer Frequenz von ≤ 100 Hz. Bei einer hohen Frequenz von ≥ 1 kHz, wie in Abbildung 8-24d gezeigt, wird die dielektrische Antwort zu gering. Daher wurde die Messfrequenz für die weiteren Messungen an der DEA-Laborpresse auf 300 Hz festgelegt.

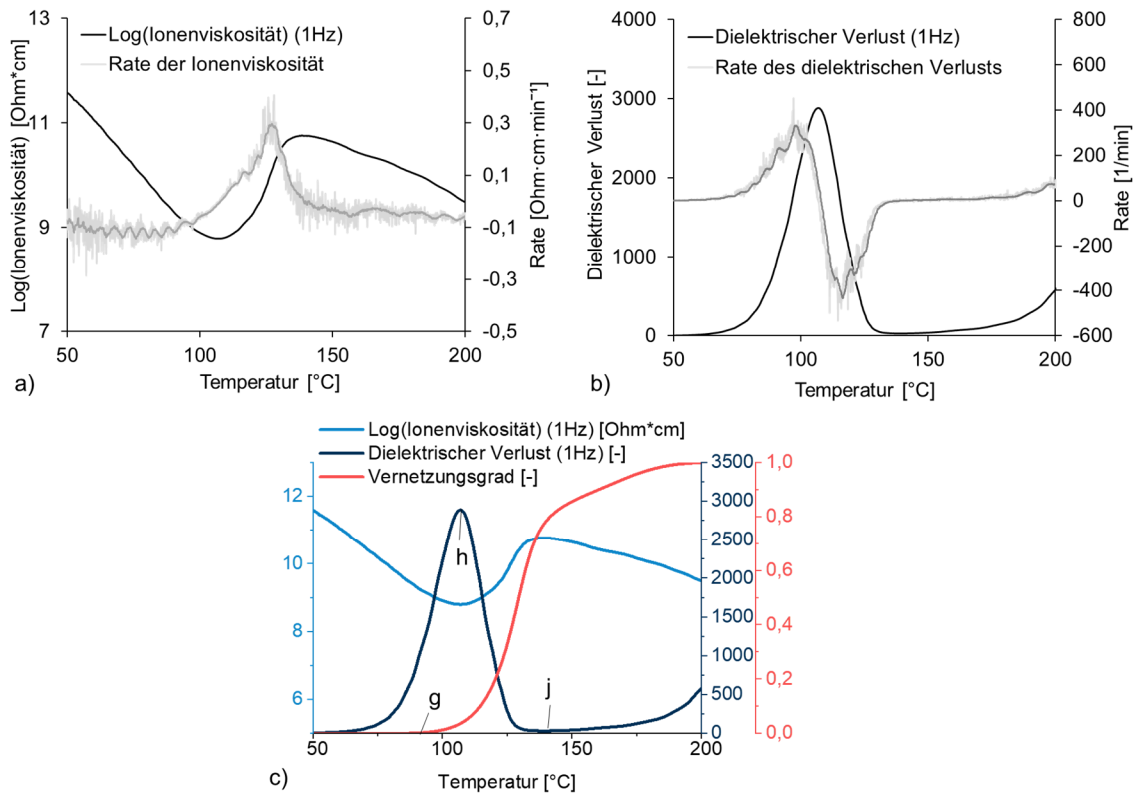


Abbildung 8-23: Änderungsrate der Ionenviskosität (a) und des dielektrischen Verlusts (b). (c) Kurven des dielektrischen Verlusts, der Ionenviskosität und des Vernetzungsgrads in Abhängigkeit von der Temperatur

In früheren Studien [76, 109] entspricht die minimale Ionenviskosität, die als Beginn der Vernetzung ($\alpha = 0\%$) definiert ist, dem maximalen dielektrischen Verlust. Bei dem hier untersuchten Material, das einen Phasenwechsel (fest-flüssig-fest) aufweist, beginnt die Vernetzung bereits in der Schmelzphase, so dass das Material eine geringe Vorvernetzung bei minimaler Ionenviskosität und maximalem dielektrischen Verlust aufweist.

Den Ergebnissen in Abbildung 8-23 zufolge kann die dielektrische Analyse (DEA) den größten Teil des Aushärtungsprozesses der untersuchten Epoxidformmasse überwachen, aber oberhalb eines Vernetzungsgrades von 80 % kann die Einsetzbarkeit nicht nachgewiesen werden. Bei einem hohen Vernetzungsgrad ($> 80\%$) wird die Formmasse hochviskos oder sogar hart und enthält eine niedrige Ionenkonzentration, die durch die weitere Aushärtung kontinuierlich abnimmt. Gleichzeitig werden die vernetzten makromolekularen Strukturen engmaschig und schränken die Ionenbewegung sehr stark ein, was zu einer geringeren Ionenleitfähigkeit führt. Die durch die verbleibenden Ionen verursachte Elektrodenpolarisation ist ebenfalls sehr gering.

Daher führen alle genannten Effekte zu schwachen dielektrischen Antworten bei der DEA-Messung, die dem weiteren Vernetzungsprozess nicht folgen können.

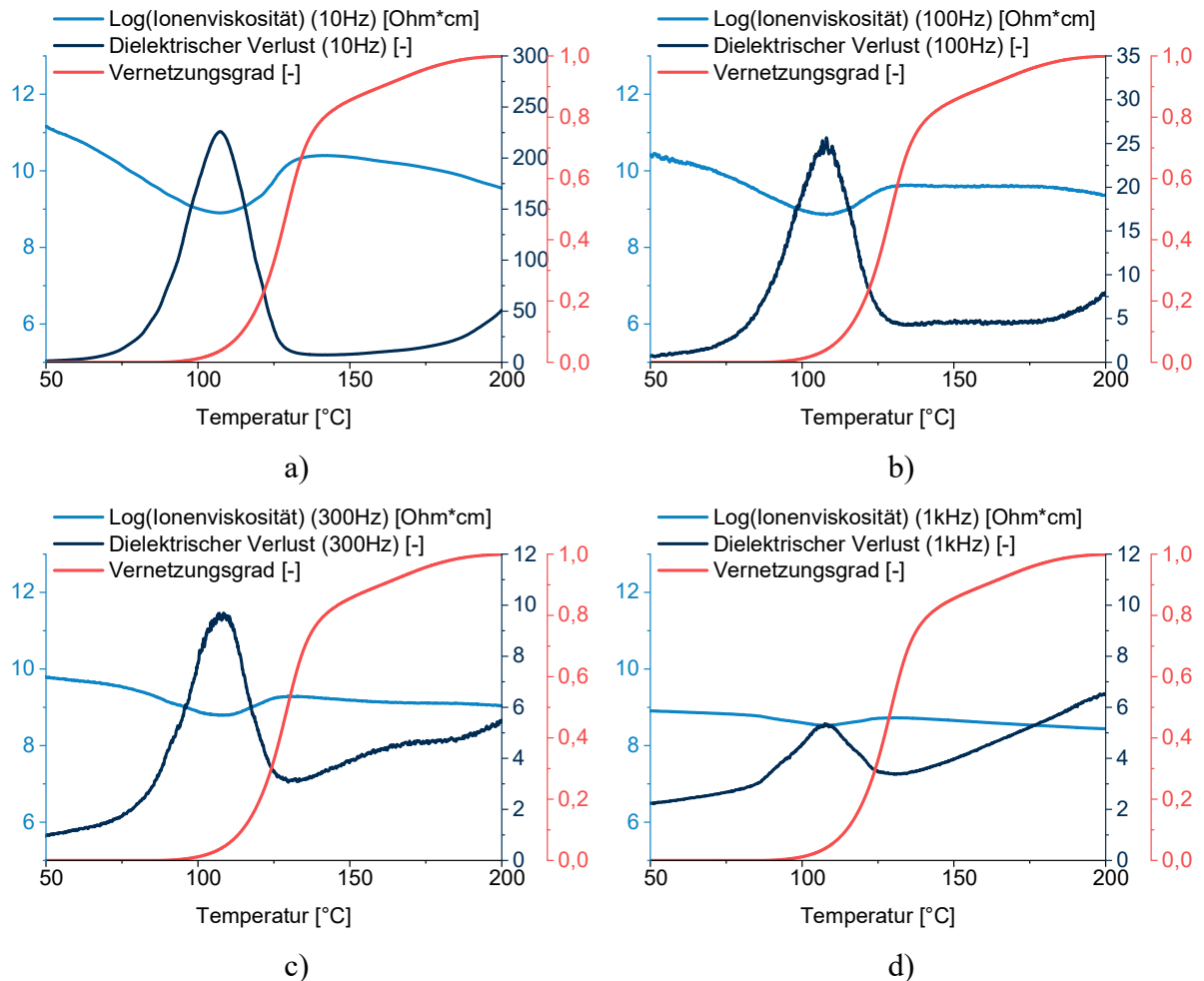


Abbildung 8-24: Überlappende Ergebnisse von DSC und DEA bei einer Frequenz von 10 Hz, 100 Hz, 300 Hz bzw. 1 kHz, in (a) bis (d)

Für DEA-Messungen unter isothermen Bedingungen wurden die EP-Proben bei einer konstanten Temperatur gemessen, um die dielektrischen Eigenschaften zu ermitteln. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wurde die Heizkammer geöffnet, um die Probe einzuführen und somit eine vorherige Aushärtung während des Aufheizens zu verhindern. Dieser Schritt ist jedoch mit einem hohen Wärmeverlust verbunden, so dass die gewünschte Verarbeitungstemperatur nicht aufrechterhalten werden kann. Dieses Problem ist bei der DSC größer als bei der DEA.

Da die DSC-Methode für isotherme Messungen nicht genau genug ist, wurde in dieser Arbeit die nicht-isotherme DSC-Methode verwendet, um den Vernetzungsgrad der EP-Proben zu bestimmen, die in der DEA-Laborpresse für 3 min, 6 min, 9 min, 11 min und 31 min bei 125

°C und 135 °C getempert wurden. Anschließend wurde die Korrelation zwischen den dielektrischen Eigenschaften und dem Vernetzungsgrad ermittelt.

Abbildung 8-25 zeigt die Veränderung des dielektrischen Verlusts (y-Achse: Mittelwert der Messdaten im Punkt und Kreuz mit Trendlinie) in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad (x-Achse) des untersuchten Materials. Der Fehlerbalken steht für die gemessenen Werte des dielektrischen Verlusts, der bei dem niedrigen Vernetzungsgrad sehr stark schwankt und ab einem Vernetzungsgrad von 30 % nicht mehr zu erkennen ist. Der dielektrische Verlust nimmt mit zunehmender Heizzeit von 3 min bis 31 min bei einer konstanten Temperatur nichtlinear ab. Nachdem der Vernetzungsgrad etwa 80 % erreicht hat, ändert sich der dielektrische Verlust kaum noch und erreicht ein Plateau. Es findet noch eine geringe Restreaktion statt, wobei jedoch keine Änderung der Ionenviskosität mehr messbar ist. Dieser Fall ähnelt der nicht-isothermen DEA-Messung in Abbildung 8-24c, da der Aushärtungsprozess kaum noch zu erkennen ist, nachdem das untersuchte Material einen Vernetzungsgrad von über 80 % erreicht hat.

Des Weiteren werden die Daten über den Vernetzungsgrad bei 125 °C und 135 °C, die mit DEA in diesem Schritt ermittelt wurden, verwendet, um die Reaktionskinetik in Kapitel 6.1.3 zu verifizieren.

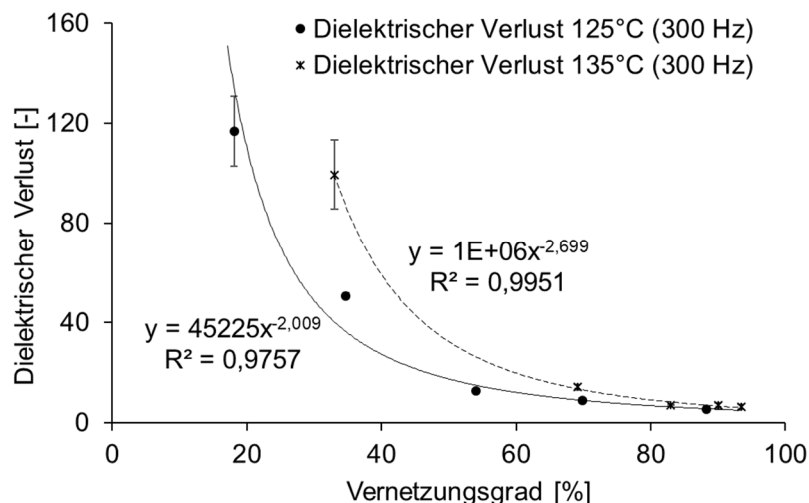


Abbildung 8-25: Änderung des dielektrischen Verlusts, gemessen mit 300 Hz, in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad bei 125 °C und 135 °C

8.6 Online-Überwachung der Aushärtung mittels DEA und IR-Spektroskopie im Spritzgießwerkzeug

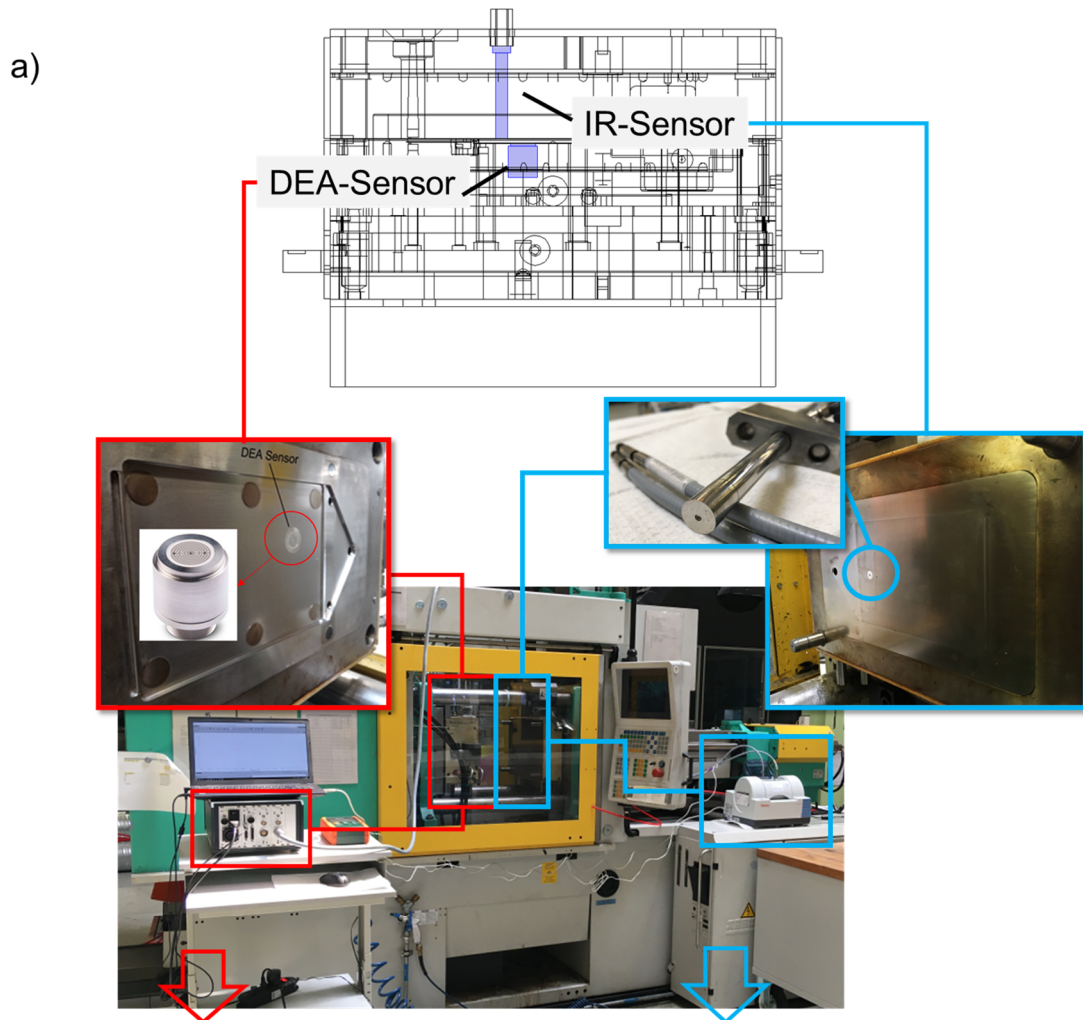
Während des Verarbeitungsprozesses im Spritzgießwerkzeug wurden Platten aus der Epoxidformmasse hergestellt. Gleichzeitig wurden die DEA- und IR-Signale aufgezeichnet. Aus den dabei gemessenen Daten wird die Korrelation zwischen den Messsignalen und dem Vernetzungsgrad ermittelt, die zur Online-Überwachung des Aushärtungsfortschritts unter Temperatureinfluss bzw. zum Vergleich mit Simulationsergebnissen (Temperatur und Vernetzungsgrad) genutzt werden kann.

In Abbildung 8-26a ist der Einbau des DEA- und IR-Sensors im Spritzgießwerkzeug dargestellt. Für die Signalaufzeichnung wurde ein DEA-Sensor (TMS 16.5/3 EU) der Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH verwendet, der im Plattenwerkzeug eingebaut ist. Dieser Tool Mount Sensor (TMS) hat eine Messfläche von 214 mm² und kann bei einer maximalen Umgebungstemperatur von 220 °C eingesetzt werden. Im Inneren des Sensors befindet sich ein Thermofühler mit einem Abstand zu der Messfläche von 5 mm. Der DEA-Sensor ist mit der DEA-Messelektronik (DEA 288 Epsilon) verbunden. Der Fortschritt der Aushärtung kann z. B. anhand der Veränderung der Ionenviskosität verfolgt werden (Abbildung 8-26b).

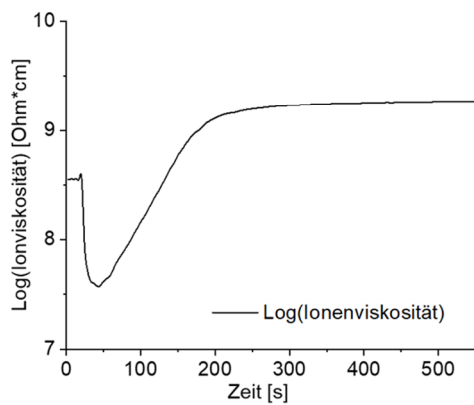
Mit der IR-Spektroskopie lassen sich die zeitlichen Veränderungen der Molekülstrukturen in der untersuchten Epoxidformmasse verfolgen. Die verwendete IR-Fasersonde (iD1 Transmission) ist an das FT-IR-Spektrometer (Nicolet iS5) der Fa. Thermo Fisher Scientific angeschlossen und hat einen messbaren Wellenzahlbereich von 1900 cm⁻¹ – 600 cm⁻¹.

Bei der IR-Spektroskopie ist die Aufnahmequalität des IR-Spektrums proportional zur Anzahl der Scans, was wiederum mit einer langen Aufnahmezeit verbunden ist. Während der IR-Messung entsteht in den Spektren Rauschen aufgrund des chemischen und instrumentellen Rauschens. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, ist die Methode der Signaldetektion in die IR-Analysesoftware integriert, wodurch das Rauschen mit zunehmender Anzahl von Scans reduziert wird. Aufgrund der hohen Fertigungsgeschwindigkeit sollte für die Prozessüberwachung mittels IR-Spektroskopie ein Kompromiss zwischen der Anzahl der Scans und der Länge der Aufnahmezeit angepasst werden. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde das IR-Spektrometer so eingestellt, dass jedes IR-Spektrum aus allen 4 Scans mit einer Gesamtaufzeichnungszeit von ca. 5,2 s erstellt wurde, so dass eine Reihe von IR-Spektren über

die gesamte Herstellungszeit einer EP-Platte im Spritzgießwerkzeug erzeugt wurde (Abbildung 8-26c).



b) DEA-Signal über die Zeit



c) IR-Spektren über die Zeit

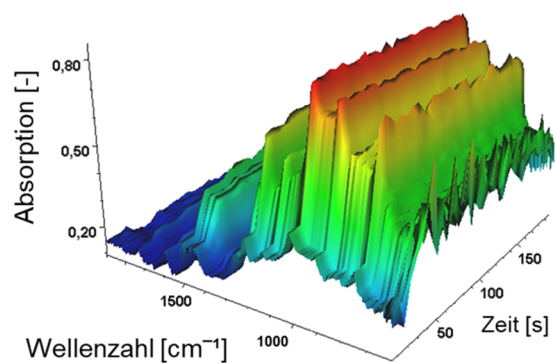


Abbildung 8-26: (a) Einbau des DEA- und IR-Sensors im Spritzgießwerkzeug, (b) DEA- und (c) IR-Signale während eines Spritzgießzyklus

Die wichtigen Spritzgießparameter für die Verarbeitung der Epoxidformmasse sind in Tabelle 8-5 zusammengestellt. Während die Parameter wie Einspritzgeschwindigkeit, Werkzeugtemperatur, und Härtezeit variiert wurden, wurden die übrigen Prozessparameter in den Untersuchungen konstant gehalten.

Tabelle 8-5: Spritzgießparameter für die Verarbeitung der Epoxidformmasse

Konstante Parameter		
Zylindertemperatur-Zone 1/2/3/4	[°C]	45/55/75/80
Umfangsgeschwindigkeit	[m/min]	10
Drehzahl	[U/min]	71
Einspritzdruck	[bar]	1670
Einspritzvolumen	[cm ³]	183
Nachdruck	[bar]	500
Düsendurchmesser	[mm]	5,5
Variable		
Einspritzgeschwindigkeit	[cm ³ /s]	47/180
Werkzeugtemperatur	[°C]	150/170/190
Härtezeit (inkl. Nachdruckzeit)	[s]	30-600

8.6.1 Dielektrische Analyse (DEA)

8.6.1.1 Messung des Vernetzungsgrads im Spritzgießwerkzeug durch DEA

Der DEA-Sensor kann verwendet werden, um die dielektrische Änderung in der Formmasse unter dem Einfluss von Temperatur und Aushärtung zu überwachen. In Abbildung 8-27a sind Temperatur, Ionenviskosität und Strom während der Aushärtung der Epoxidformmasse dargestellt. Anhand des gemessenen Stroms lassen sich die signifikanten Veränderungen der Ionenviskosität identifizieren. Die DEA-Messung wurde manuell gestartet, als die Maschinentür geschlossen war. Nach dem Messbeginn (Punkt a) dauert es etwa 16 s bei 150 °C, bis die Kavität vollständig gefüllt ist, währenddessen (Punkt a → b) werden die folgenden Teilschritte durchgeführt:

- Schließen des Werkzeugs,
- Einspritzen der Formmasse in die Kavität,
- Fließen der Formmasse über die DEA-Oberfläche.

Von Punkt b → d wird die Formmasse in der Kavität bei hoher Temperatur ausgehärtet. Zum Zeitpunkt b befindet sich das Material in einem hochviskosen Zustand mit einer

Massetemperatur von etwa 100 – 110 °C und enthält eine sehr geringe Menge an freibeweglichen Ionen, die den elektrischen Strom leiten können. Nachdem die Formmasse auf die hohe Prozesstemperatur erhitzt wurde, beginnen die Moleküle zu ionisieren, d. h. sie erhalten eine positive oder negative Ladung. Die Aminogruppen im Härter werden deprotoniert und die Epoxidgruppen im Harz werden protoniert, wodurch sich die Ionenkonzentration erhöht. Gleichzeitig schmilzt das Material und wird dünnflüssig, so dass die Bewegung der Ionen in einem niedrigviskosen Material aktiver ist. Die Ionenleitfähigkeit nimmt zu und die Elektrodenpolarisation sinkt bis zum Punkt c auf 150 °C, was mit einem hohen dielektrischen Verlust und einer niedrigen Ionenviskosität zusammenhängt. Da die Epoxidgruppen nicht wasserstoffgesättigt sind, werden sie während der Vernetzungsreaktion zu den Hydroxylgruppen protoniert. Aus diesen molekularen Änderungen resultieren die Ionenviskosität und der damit verbundene Strom.

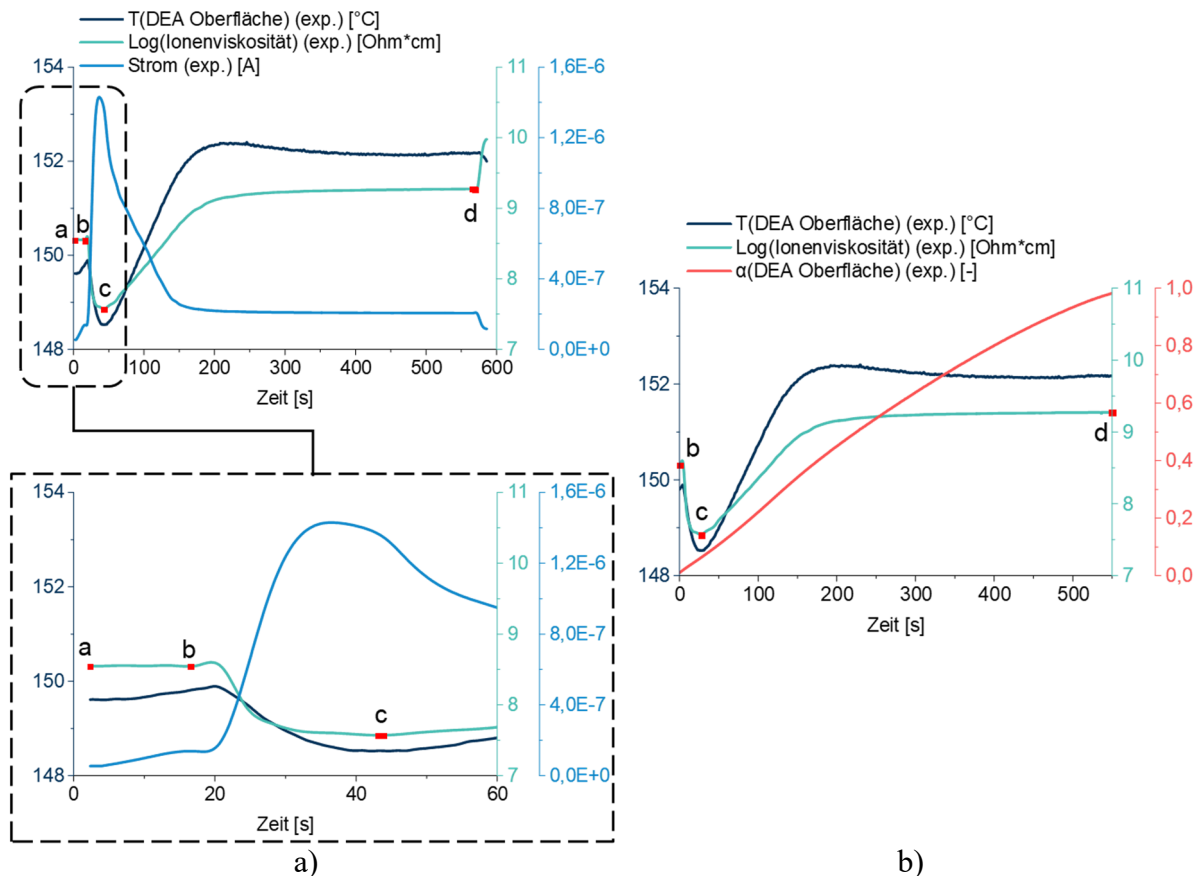


Abbildung 8-27: (a) Messkurve von Temperatur, Ionenviskosität und Strom mittels DEA-Sensor und (b) Temperatur- und Ionenviskositätsverlauf in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad bei 150 °C im Spritzgießprozess

Der im DEA-Sensor befindliche Thermofühler wurde zur Aufzeichnung der Temperaturkurve der Schmelze verwendet, aus der der Vernetzungsgrad der Formmasse an der DEA-Sensor-Oberfläche mit Hilfe der Reaktionskinetik analytisch bestimmt werden kann. In Abbildung 8-27b sind die Kurven der Ionenviskosität, der Temperatur und des Vernetzungsgrads nach dem Füllvorgang bei 150 °C dargestellt. Daraus geht hervor, dass das untersuchte Material am Punkt c, an dem die Ionenviskosität am niedrigsten ist, einen Vernetzungsgrad von etwa 10 % erreicht. Die Schmelz- und Vernetzungsphasen im Material überschneiden sich im Bereich b → c, aber die Schmelzphase dominiert und führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Ionenviskosität, bis der Minimalwert am Punkt c erreicht ist. Da die Ionenviskosität mit der dynamischen Viskosität korreliert, nimmt der Vernetzungsgrad ab Punkt c schnell zu, wodurch der Aushärtungsprozess beschleunigt wird und das Material von einem niedrigviskosen Zustand in einen festen Zustand übergeht. Während der Aushärtung der Formmasse werden die Monomere (Harz und Härter) vernetzt, woraus sich die Makromoleküle bilden. Je größer die Makromoleküle werden, desto stärker wird die Bewegung der freien Ionen eingeschränkt. Zum Beispiel ist der Strom nach 330 s bei einem Vernetzungsgrad von 70 % sehr gering und die Ionenleitfähigkeit bleibt fast unverändert.

In einem realen Spritzgießprozess wird die Prozesstemperatur so hoch wie möglich gewählt, um eine kürzere Zykluszeit und niedrigere Betriebskosten zu erreichen. Allerdings sollte eine zu hohe Prozesstemperatur vermieden werden, da dies zur Beschädigung des Harz-Härter-Systems führen kann. Zusätzlich wurde die dielektrische Änderung in Korrelation mit der Aushärtung der Formmasse noch bei der Prozesstemperatur von 190 °C analysiert (Abbildung 8-28). Die Kurve der Ionenviskosität bei 190 °C ähnelt der von 150 °C, aber die Laufzeit (z. B. 330 s bei 150 °C und 90 s bei 190 °C), bis die Ionenviskosität wieder ein Plateau erreicht, nimmt stark ab. Bei der niedrigsten Ionenviskosität (Punkt c) beträgt der Vernetzungsgrad der Formmasse bei 190 °C 22 % und ist damit doppelt so hoch wie bei 150 °C. Das bedeutet, dass in dem sich überlagernden Bereich der Schmelz- und Vernetzungsphase (Punkt b → c) mehr Monomere miteinander reagiert haben. Es ist auch zu erkennen, dass der Vernetzungsgrad auf dem Plateau der Ionenviskosität bei 190 °C ($\alpha \approx 90\%$) höher ist als bei 150 °C ($\alpha \approx 70\%$). Bei einer höheren Prozesstemperatur werden die Molekularbewegungen durch die höhere Energiezufuhr stärker angeregt, so dass die Monomere mit größerer Wahrscheinlichkeit auf einen Reaktionspartner treffen. Außerdem wird der Reaktionsbeschleuniger in der untersuchten Epoxidformmasse ab ca. 150 °C aktiviert. Gemäß dem im DEA-Sensor integrierten Thermo-

fühler sinkt die Temperatur an der DEA-Oberfläche kurzzeitig unter 150 °C, während die kalte Formmasse mit ca. 100 °C in das heiße Werkzeug (> 150 °C) eingespritzt wird. Dies führt auch zu einer langsameren Aushärtung der Formmasse bei 150 °C.

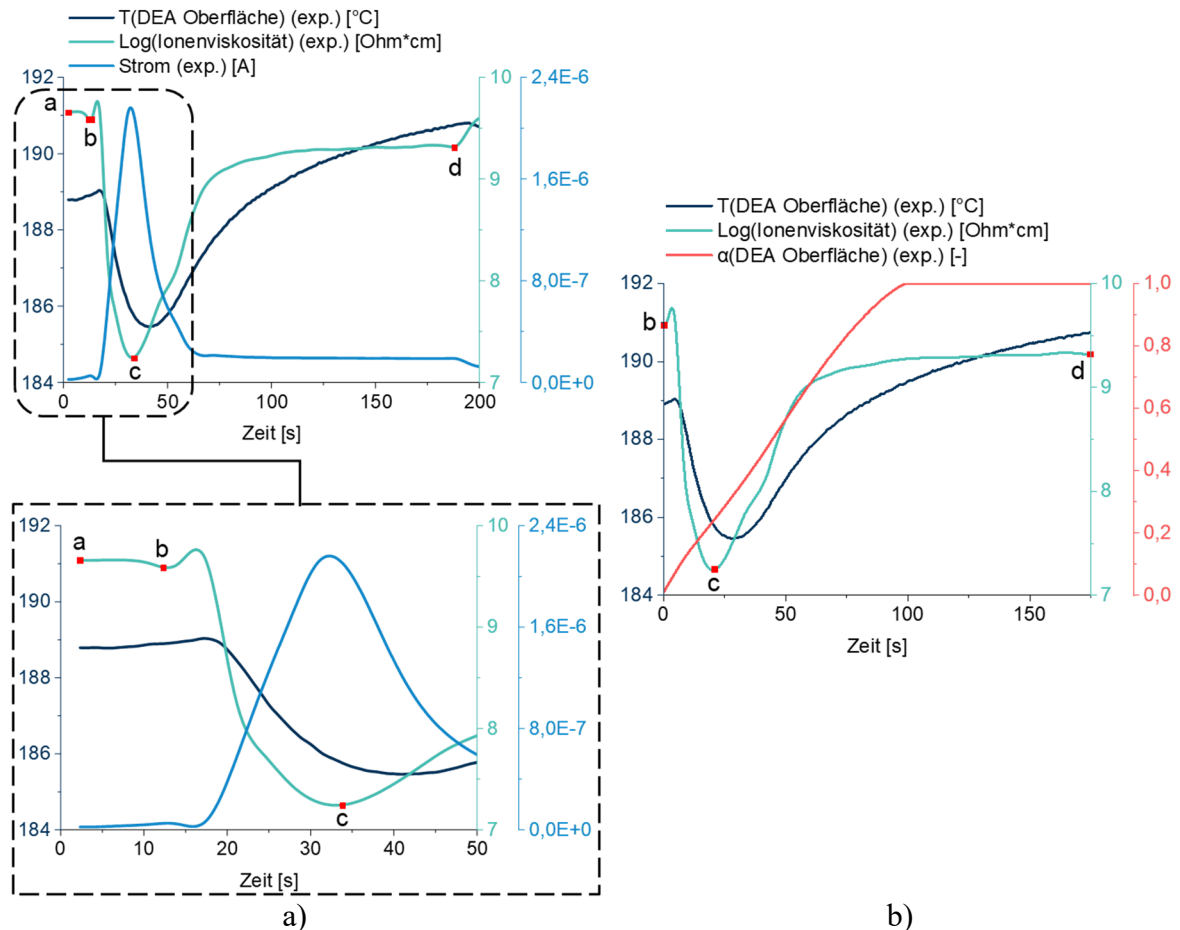


Abbildung 8-28: (a) Messkurve von Temperatur, Ionenviskosität und Strom mittels DEA-Sensor und (b) Temperatur- und Ionenviskositätsverlauf in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad bei 190 °C im Spritzgießprozess

8.6.1.2 Vergleich der mit dem DEA-Sensor ermittelten Temperatur und des Vernetzungsgrads mit dem FE-Ergebnis

Im realen Spritzgießwerkzeug gibt es wenig Messmöglichkeiten, deren erfasste Daten direkt mit den numerischen Ergebnissen der FE-Simulation verglichen werden können. Mit Hilfe des eingebauten DEA-Sensors wird während der Aushärtung der Temperaturverlauf und der Vernetzungsvorgang in der Formmasse an der DEA-Stelle aufgezeichnet. Abbildung 8-29 zeigt den Vergleich des experimentell und numerisch ermittelten Vernetzungsgrads und der Temperatur in der Epoxidformmasse am DEA-Sensor bei Prozesstemperaturen von 150 und 190 °C.

Nachdem die vorgeheizte Kavität mit der Formmasse mit niedriger Massentemperatur gefüllt wurde, sinkt die Temperatur am DEA-Sensor zunächst und steigt dann während des thermischen Ausgleichs wieder an, bis die Temperatur ein Plateau erreicht. In der Simulation erreicht die Temperatur bei beiden Prozesstemperaturen das Plateau innerhalb einer kürzeren Zeit als im Experiment. In der Simulation wird zwischen den Kontaktflächen eine ideale Wärmeleitung angenommen, was zu einer stationären Wärmeleitung mit konstanter, homogener Wärmeleitfähigkeit führt, und die Temperatur an den Kontaktpunkten ist gleich. Im Vergleich zur angenommenen idealen Kontaktfläche in der Simulation ist die technische Oberfläche im realen Prozess nicht eben. Dadurch entstehen ein Wärmeübergangswiderstand und der Abfluss des Wärmestroms findet ausschließlich an den Kontaktpunkten statt, was zu einer Temperaturdifferenz an der Kontaktstelle und einem verzögerten thermischen Gleichgewicht führt.

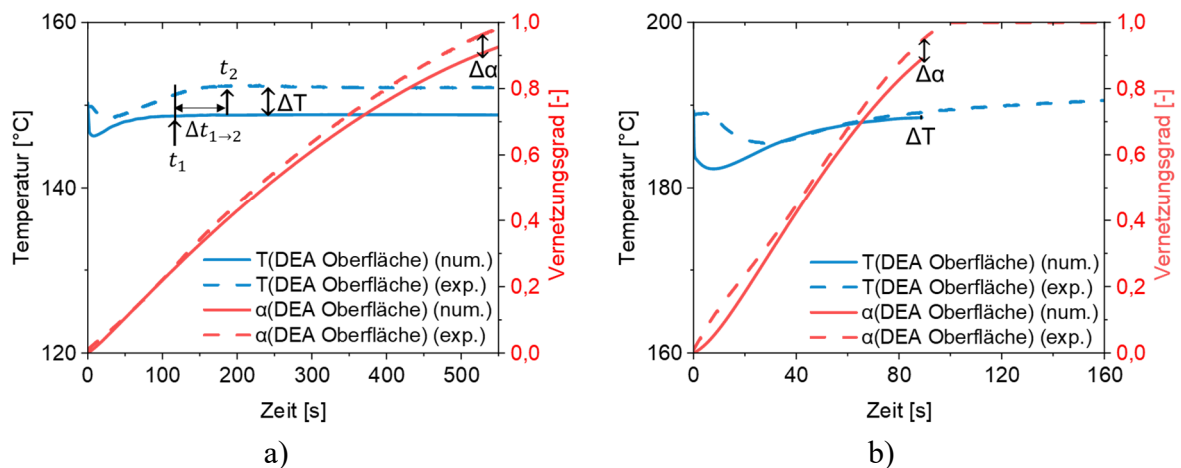


Abbildung 8-29: Vergleich der mit dem DEA-Sensor ermittelten Temperatur und des Vernetzungsgrads mit numerischen Ergebnissen bei T_{soll} von (a) 150 °C und (b) 190 °C

Die Ausgleichszeit Δt verringert sich von 90 s auf 25 s, wenn die Prozesstemperatur von 150 auf 190 °C steigt. Der Temperaturunterschied zwischen den experimentellen Ergebnissen und den numerischen Ergebnissen beträgt $\Delta T = 3,5$ °C bei $T_{soll} = 150$ °C und $\Delta T = 1,5$ °C bei $T_{soll} = 190$ °C, was zu dem Unterschied im Vernetzungsgrad $\Delta\alpha$ führt. Mit zunehmender Aushärtezeit nimmt der Unterschied des Vernetzungsgrads zu, wie bei $T_{soll} = 150$ °C, $\Delta\alpha(t = 100 \text{ s}) \approx 1$ % und $\Delta\alpha(t = 500 \text{ s}) \approx 5$ %. Trotz der obengenannten Unterschiede zeigt sich während der Aushärtung eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Durch die FE-Simulation können die wichtigen Materialzustandsgrößen (z. B. Temperatur und Vernetzungs-

grad) über die gesamte Geometrie unter dem Einfluss der Prozessbedingungen vorhergesagt und analysiert werden.

8.6.2 Bestimmung der Vernetzung mittels Infrarot-Spektroskopie (IR)

Während der chemischen Vernetzungsreaktionen ändern sich die Konzentrationen der beteiligten funktionellen Gruppen, deren Veränderungen durch IR-Spektroskopie erfasst werden können. In der untersuchten Epoxidformmasse verläuft die Vernetzung wie in Abbildung 6-6 gezeigt, wobei die Menge der Epoxidgruppe $-CO$ und der primären Aminogruppe $-NH_2$ abnimmt und gleichzeitig mehr $C-O-C$ -Gruppen gebildet werden. Die Menge der sekundären Aminogruppe $-NH-$ steigt zunächst an und nimmt dann ab, wenn sie an weiteren Reaktionen teilnimmt. In Abbildung 8-30 sind anhand von Literaturangaben [110–112] die Wellenzahlbereiche (= Kehrwert der Wellenlänge), in denen die Molekülschwingungen unter IR-Licht angeregt werden, den signifikanten funktionellen Gruppen im IR-Spektrum zugeordnet.

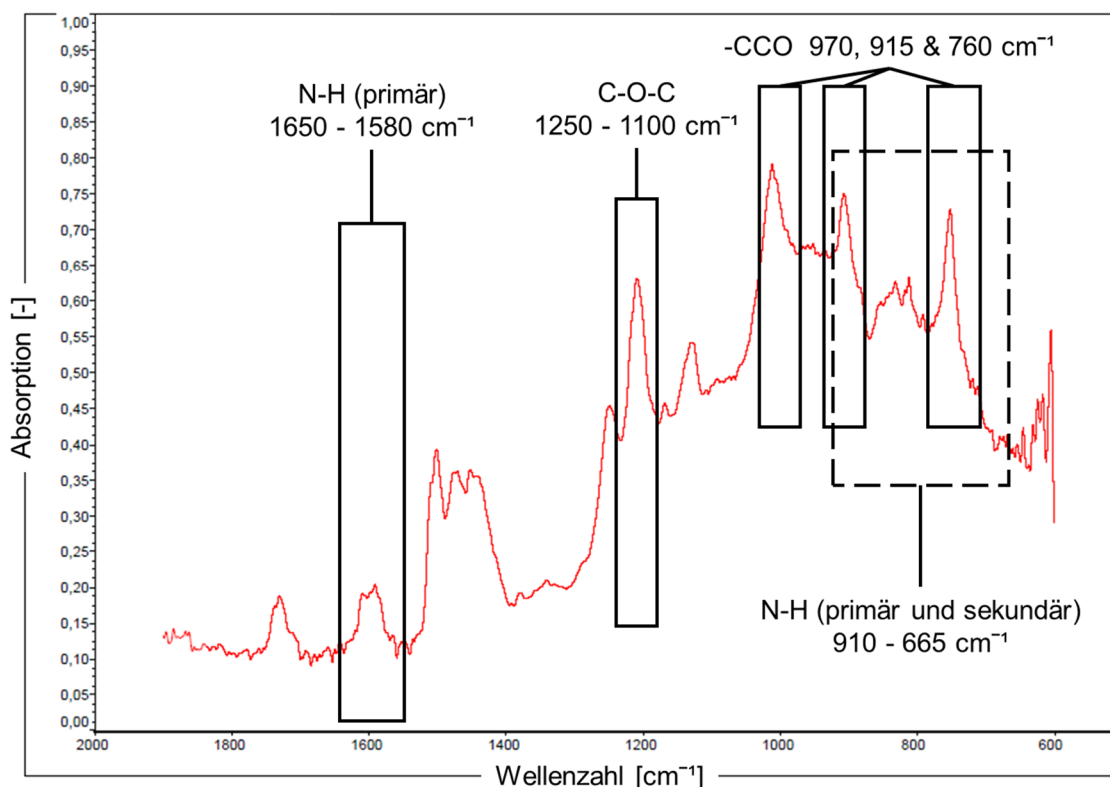


Abbildung 8-30: Zuordnung der funktionalen Gruppen im IR-Spektrum (Aushärtezeit 31 s bei 190 °C)

Die zeitlichen Verläufe der IR-Spektren während der Aushärtung des untersuchten Materials im Spritzgießwerkzeug bei 190 °C sind in 2D- und 3D-Ansicht dargestellt (Abbildung 8-31a),

wobei die Intensität des IR-Signals durch ein Farbspektrum (Farbe: blau → rot = Intensität: niedrig → hoch) interpretiert wird. Die funktionellen Gruppen (primäre und sekundäre Aminogruppen) haben entweder schwache Anregungen im Wellenzahlbereich von 1650 – 1580 cm^{-1} oder überschneiden sich im Wellenzahlbereich von 910 – 665 cm^{-1} mit den Epoxidgruppen. In Abbildung 8-31b sind die Abnahme der Peakhöhe der Epoxidgruppen –CCO und die gleichzeitige Zunahme des Peaks von C-O-C zu sehen, was qualitativ mit der Vernetzungsreaktion korreliert.

Eine quantitative Auswertung der spektroskopischen Veränderungen als Funktion des Vernetzungsgrads ist jedoch schwierig. Die Gründe, warum die quantitative Analyse der Vernetzung durch IR-Spektroskopie für die untersuchte Epoxidformmasse noch nicht möglich ist, werden im Folgenden kurz beschrieben:

1. Beschichtung der Füllstoffe:

Die untersuchte Epoxidformmasse enthält einen hohen Anteil an Füllstoffen (75 % und überwiegend Glaskugeln), deren Ausgangssubstanz hauptsächlich Siliziumdioxid SiO_2 ist und deren Oberflächen beschichtet sind. Die IR-Spektren der Beschichtung auf Füllstoffen und die mögliche Überlappung ihrer IR-Spektren mit denen der Reaktionspartner, die gleichzeitig in der Polymermatrix und auf der Beschichtung der Füllstoffe vorhanden sind, erschweren die quantitative Auswertung.

2. Die unbekannt Zusammensetzung der Polymermatrix:

Die untersuchte Epoxidformmasse, die ein gängiges industrielles Material ist, wird in dieser Arbeit als Black-Box-Material bezeichnet, da ihre Zusammensetzung vom Materialhersteller nicht offengelegt wird. Die Peakhöhe beschreibt die Intensität einer bestimmten molekularen Schwingung, die proportional zur Konzentration der vorhandenen molekularen Bindungen ist. Es ist möglich, dass die funktionellen Gruppen, die entweder an der Vernetzungsreaktion teilnehmen oder nach der Reaktion entstehen, auch in den Zusatzstoffen vorhanden sind. Das bedeutet, dass der Referenzwert der Peakhöhe, der den Vernetzungsgrad von 0 % interpretiert, nicht direkt bestimmt werden kann, wenn die Zusammensetzung unbekannt ist.

Die Ergebnisse der In-situ-Messung im realen Spritzgießprozess beweisen jedoch eine hervorragende Messqualität und die Anwendbarkeit der IR-Spektroskopie für die qualitative Online-Überwachung der Vernetzung eines duroplastischen Materials. Für eine quantitative Anwendung muss in Zukunft auch eine Zusammenarbeit mit dem Materialhersteller erreicht

werden, um mehr Transparenz über die Materialzusammensetzung oder jede einzelne Substanz in der Polymermatrix und dem Füllstoff zu schaffen, damit ein geeigneter Referenzwert abgeleitet werden kann.

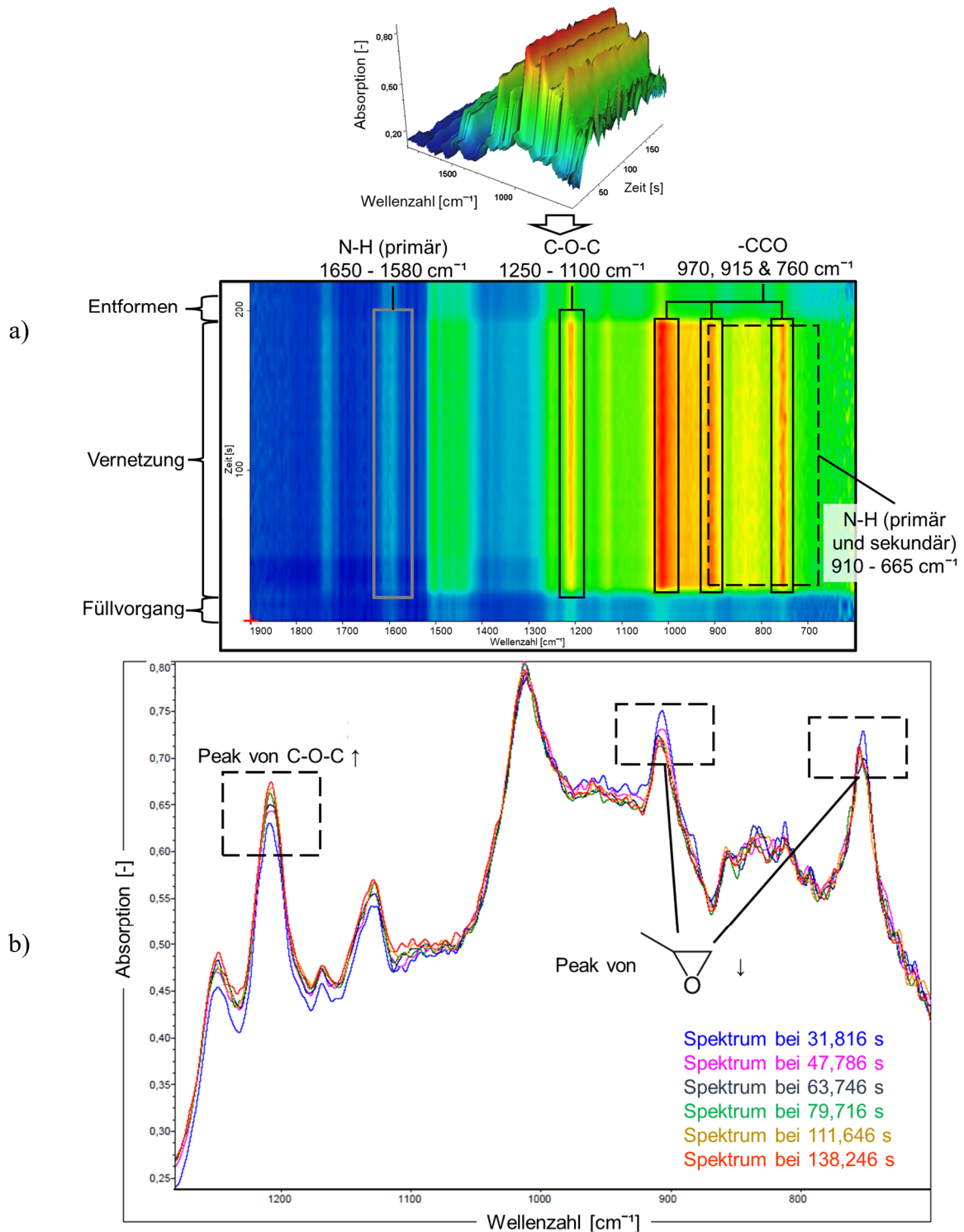


Abbildung 8-31: Zeitliche Änderungen der IR-Spektren in Korrelation mit den molekularen Bindungen und damit der Vernetzung bei $T_{\text{soll}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$: (a) Umwandlung von 3D in 2D der Spektren und (b) Änderungen der Peakhöhe

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die quantitative Beschreibung der interagierenden Materialzustandsgrößen einer duroplastischen Formmasse während der Spritzgießverarbeitung, um das Materialverhalten im Prozess vorherzusagen und damit die zukünftige Bauteilqualität zu gewährleisten.

Im Simulationsteil dieser Arbeit wurden zwei Methoden verwendet: Die FE-Methode zur Abbildung des Aushärtungsprozesses auf der Makroebene und die Molekulardynamik (MD-Methode) zur Modellierung des Aushärtungsmechanismus auf der atomaren Ebene.

In der FE-Software COMSOL Multiphysics wurde das Vorheizen eines Spritzgießwerkzeugs und der Aushärtungsprozess einer Epoxidformmasse unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung simuliert, um die Materialeigenschaften wie Vernetzungsgrad und Temperatur im zu untersuchenden Epoxidharz zu analysieren und vorherzusagen. Die simulierte Temperaturverteilung im Werkzeug wurde mit den experimentellen Daten verglichen, die eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zeigten. Bei der gekoppelten Simulation von thermochemischen Prozessen zeigt sich, dass selbst bei einer einfachen Bauteilgeometrie eine sehr hohe Inhomogenität der Temperatur und des damit verbundenen Vernetzungsgrads im Material besteht. Mit dem aktuellen Simulationsmodell lassen sich zum einen die Einflüsse von Prozess- und Materialparametern auf das Materialverhalten bei der Verarbeitung eines Duroplasts analysieren und vorhersagen. Zum anderen können die gewonnenen Erkenntnisse in Zukunft zu einer plausiblen Simulation der Faserorientierung in einer komplexen Bauteilgeometrie mit dem Duroplastmaterial führen, die stark von der Veränderung des Aushärtungszustands und der Viskosität abhängig ist, welche einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ausübt.

Mit Hilfe der Molekulardynamik wird in dieser Arbeit die Machbarkeit der numerischen Ableitung des Reaktionsmodells für ein Modellepoxidharz (Bisphenol-A-Diglycidylether) mit dem Härter (Ethylendiamin) analysiert, was eine plausible Vergleichbarkeit mit dem experimentellen Ergebnis ergab. Die Reaktivität und die damit verbundene Reaktionsgeschwindigkeit wurden durch Variation der Cutoff-Abstände verändert, während das klassische Kraftfeld (PCFF) für einen guten Kompromiss zwischen Simulationsaufwand und Genauigkeit der Ergebnisse verwendet wurde. Das Ergebnis zeigt deutlich, dass ein geeigneter

Cutoff-Abstand geprüft und gewählt werden muss, um eine plausible Abbildung der Reaktionskinetik des untersuchten Werkstoffs zu gewährleisten.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden verschiedene Messmethoden sowohl in der Laborumgebung als auch im realen Spritzgießprozess eingesetzt, um die folgenden Punkte zu untersuchen:

Zum einen wird das für die Simulation erforderliche Materialgesetz abgeleitet, z. B. die Reaktionskinetik in Abhängigkeit der Temperatur mit Hilfe der dynamischen DSC-Methode. Da es sich bei dem betrachteten Material um ein industriell genutztes Material handelt, dessen Zusammensetzung nicht offengelegt wird, wird ein empirisches Modell der Reaktionskinetik verwendet, um die Aushärtung des Black-Box-Materials zu beschreiben. Als Bestandteil der Reaktionskinetik kann die materialspezifische Aktivierungsenergie mit der Kissinger-Methode und das Reaktionsmodell mit der Regressionsmethode berechnet werden. Es gibt verschiedene empirische Gleichungen für das Reaktionsmodell, die zu unterschiedlichen Verläufen des Vernetzungsgrads führen. Bei der DEA-Messung wurde der Vernetzungsgrad beim bestimmten DEA-Signal wie Ionenviskosität mittels anschließender DSC-Messung ermittelt und damit die Korrelation zwischen Ionenviskosität und Vernetzungsgrad bestimmt.

Andererseits wurden die Testreihen mit DEA und IR-Spektroskopie sowohl in der Laborumgebung als auch im realen Spritzgießprozess durchgeführt, um ihre Anwendbarkeit für die Analyse und die Überwachung der Aushärtung der Epoxidformmasse im Spritzgießprozess zu prüfen. Dabei sind sowohl ein DEA-Sensor als auch ein IR-Sensor in dem betrachteten Spritzgießwerkzeug implementiert.

In der Laborumgebung wurden die Einflüsse der Prozessparameter (Druck, Temperatur und Frequenz) auf die DEA-Signale untersucht. Es stellt sich heraus, dass Temperatur und Frequenz die wichtigen Einflussfaktoren sind und die Ionenviskosität ein geeigneter dielektrischer Parameter ist, um den Aushärtungsfortschritt des untersuchten Materials zu verfolgen. Es zeigt sich jedoch, dass die Aushärtung bei der Verarbeitung der rieselfähigen Epoxidformmasse bereits in der Schmelzphase beginnt und ab einem Vernetzungsgrad von 80 % durch die Phasenumwandlung von viskos zu fest der Formmasse nicht mehr über das DEA-Signal verfolgt werden kann. Der im realen Spritzgießwerkzeug implementierte DEA-Sensor wird zur quantitativen Überwachung des Vernetzungsfortschritts der Formmasse verwendet, deren Daten ebenfalls zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen herangezogen werden.

Die IR-Spektroskopie wird als gängige Analysemethode im Labor eingesetzt, um die chemischen Umwandlungen in einem Material, in diesem Fall die Aushärtung eines reinen Harzes (Reaktionsharz und Härter) zu untersuchen. Der erste Einsatz der IR-Spektroskopie im Spritzgießprozess zur Verfolgung der Aushärtung einer Epoxidformmasse zeigt als Ergebnis eine sehr gute Messqualität und eine erfolgversprechende Anwendbarkeit im Herstellungsprozess. Allerdings ist die Online-Überwachung einer Formmasse, die das Harz, die Additive und den Füllstoff enthält, noch nicht reif für eine quantitative Aussage, insbesondere für die Analyse eines Black-Box-Materials.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf die Prozesssimulation zur Vorhersage der Materialzustandsgröße und auf die Prozessüberwachung des Aushärtungsfortschritts bei der Verarbeitung beliebiger duroplastischer Materialien übertragen. Es bietet ein Lösungskonzept in einer Entwicklungskette von der Charakterisierung des Rohmaterials, der Prozesssimulation und der Prozessüberwachung für die Verwendung eines neuen Materials in einem Herstellungsprozess. Es gibt jedoch noch einiges an Potenzial für weitere Forschungsthemen.

Die Aktivierungsenergie der untersuchten Formmasse wurde in dieser Arbeit mit der Kissinger-Methode anhand der DSC-Messungen berechnet. Aktuelle Forschungen zeigen eine Möglichkeit, die Aktivierungsenergie einer molekularen Bindung z. B. mit Hilfe von Ab-Initio-Molekulardynamik-Simulation (DFT-Ansatz) zu bestimmen.

Die bisherige Arbeit zeigt eine Eignung der Molekulardynamiksimulation zur Ableitung der Reaktionskinetik, wobei die Topologie der vernetzten makromolekularen Strukturen des Epoxidharzes durch die Parameterstudien variiert werden kann. Die Einflüsse der Topologie auf die mechanischen Eigenschaften können in Zukunft mittels der Molekulardynamiksimulation analysiert werden.

Mit geeigneten KI-Methoden kann das in dieser Arbeit abgeleitete Verfahren zur Ermittlung der Reaktionskinetik und zur Überwachung der Materialzustandsgröße (aus den verschiedenen experimentellen Daten) im Fertigungsprozess optimiert und automatisiert werden.

10 Literaturverzeichnis

- [1] G. Becker, D. Braun, W. Woebcken, Kunststoff-Handbuch. - 10: Duroplaste, 2nd ed., Hanser, München, 1988.
- [2] W. Kaiser, Kunststoffchemie für Ingenieure: Von der Synthese bis zur Anwendung, 4th ed., CARL HANSER Verlag, München, 2016.
- [3] H. Schürmann, Konstruieren mit Faserverbundwerkstoffen, 1st ed., Springer, Berlin, 2004.
- [4] K. Moser, Faser-Kunststoff-Verbund: Entwurfs- und Berechnungsgrundlagen, 1st ed., Springer, Berlin u.a., 2013.
- [5] H. Saechtling, E. Baur, Saechtling Kunststoff Taschenbuch, 31st ed., Hanser, München, 2013.
- [6] P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, 6th ed., Springer, Berlin, 2005.
- [7] G. Abts, Kunststoff-Wissen für Einsteiger, 3rd ed., Hanser, München, 2016.
- [8] M. Neitzel, P. Mitschang, U.P. Breuer (Eds.), Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, 2nd ed., Hanser, München, 2014.
- [9] W. Hellerich, G. Harsch, E. Baur, Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte, 10th ed., Hanser, München, 2010.
- [10] H. Frohne, F. Moeller, Moeller Grundlagen der Elektrotechnik: Mit 182 Beispielen, 22nd ed., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [11] J. Hugel, Elektrotechnik: Grundlagen und Anwendungen, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1998.
- [12] G. Menges, W. Michaeli, P. Mohren, Spritzgiesswerkzeuge: Auslegung, Bau, Anwendung, 6th ed., CARL HANSER Verlag, München, 2007.
- [13] C. Hopmann, W. Michaeli, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 8th ed., CARL HANSER Verlag, München, 2017.
- [14] O. Schwarz, F.-W. Ebeling, B. Furth, Kunststoffverarbeitung, 11th ed., Vogel, Würzburg, 2009.
- [15] C. Hopmann, W. Michaeli, H. Greif, L. Wolters, Technologie der Kunststoffe: Lern- und Arbeitsbuch für die Aus- und Weiterbildung, 4th ed., CARL HANSER Verlag, München, 2015.
- [16] Schötz Andreas, Abmusterung von Spritzgusswerkzeugen: Strukturierte und analytische Vorgehensweise, Hanser, München, 2013.
- [17] F. Johannaber, W. Michaeli, Handbuch Spritzgießen, 2nd ed., CARL HANSER Verlag, München, 2014.
- [18] M. Höer, Einfluss der Material- und Verarbeitungseigenschaften von Phenolharzformmassen auf die Qualität spritzgegossener Bauteile. Zugl.: Chemnitz, Techn. Univ., Diss., 2014, Univ.-Verl., Chemnitz, 2014.

- [19] A. Kuhn, M. Rabe (Eds.), *Simulation in Produktion und Logistik: Fallbeispielsammlung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998.
- [20] B. Klein, *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau ; mit ... 12 Fallstudien und 20 Übungsaufgaben*, 10th ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015.
- [21] J.D. Russell, M.S. Madhukar, M.S. Genidy, A.Y. Lee, A New Method to Reduce Cure-Induced Stresses in Thermoset Polymer Composites, Part III: Correlating Stress History to Viscosity, Degree of Cure, and Cure Shrinkage, *Journal of Composite Materials* 34 (2000) 1926–1947.
- [22] A.C. Loos, G.S. Springer, Curing of Epoxy Matrix Composites, *Journal of Composite Materials* 17 (1983) 135–169.
- [23] T.A. Bogetti, J.W. Gillespie, Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites, *Journal of Composite Materials* 25 (1991) 239–273.
- [24] H.C. Park, S.W. Lee, Cure Simulation of Thick Composite Structures Using the Finite Element Method, *Journal of Composite Materials* 35 (2001) 188–201.
- [25] M.R. Kamal, M.E. Ryan, The behavior of thermosetting compounds in injection molding cavities, *Polym. Eng. Sci.* 20 (1980) 859–867.
- [26] B. Zink, J.G. Kovács, Enhancing Thermal Simulations for Prototype Molds, *Period. Polytech. Mech. Eng.* 62 (2018) 320–325.
- [27] H.-S. Park, X.-P. Dang, D.-S. Nguyen, S. Kumar, Design of Advanced Injection Mold to Increase Cooling Efficiency, *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.* 7 (2020) 319–328.
- [28] C. Shen, M. Zhai, Algorithm to optimise number of gates and locations in an injection mould, *Plastics, Rubber and Composites* 33 (2004) 330–334.
- [29] M. Zhai, Y.C. Lam*, C.K. Au, D.S. Liu, Automated Selection of Gate Location for Plastic Injection Molding Processing, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 44 (2005) 229–242.
- [30] K. Wilczyński, P. Narowski, Simulation Studies on the Effect of Material Characteristics and Runners Layout Geometry on the Filling Imbalance in Geometrically Balanced Injection Molds, *Polymers* 11 (2019).
- [31] H.-S. Kim, S.-H. Chang, Simulation of compression moulding process for long-fibre reinforced thermoset composites considering fibre bending, *Composite Structures* 230 (2019) 111514.
- [32] M. Li, C.L. Tucker, Modeling and simulation of two-dimensional consolidation for thermoset matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 33 (2002) 877–892.
- [33] A. Cheung, Y. Yu, K. Pochiraju, Three-dimensional finite element simulation of curing of polymer composites, *Finite Elements in Analysis and Design* 40 (2004) 895–912.
- [34] E. Abisset-Chavanne, F. Chinesta, Toward an optimisation of the reactive resin transfer molding process: thermo-chemico-mechanical coupled simulations, *Int J Mater Form* 7 (2014) 249–258.

-
- [35] J.A. García-Manrique, R. Hoto, L. Gascón, J. Andrés, A numerical simulation of woven/anionic polyamide 6 composite part manufacturing using structural reactive injection moulding process, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 29 (2016) 219–233.
- [36] F. Wittemann, R. Maertens, A. Bernath, M. Hohberg, L. Kärger, F. Henning, Simulation of Reinforced Reactive Injection Molding with the Finite Volume Method, *J. Compos. Sci.* 2 (2018) 5.
- [37] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molekulardynamik: Grundlagen und Anwendungen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 1995.
- [38] Lechner, *Einführung in die Quantenchemie: Aufbau der Atome und Moleküle, Spektroskopie*, Springer Berlin Heidelberg, 2017.
- [39] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7th ed., Springer Spektrum, Berlin, 2017.
- [40] P.W. Atkins, J. Paula, *Physikalische Chemie*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [41] A. Bandyopadhyay, P.K. Valavala, T.C. Clancy, K.E. Wise, G.M. Odegard, Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties, *Polymer* 52 (2011) 2445–2452.
- [42] J.S. Bermejo, C.M. Ugarte, Chemical Crosslinking of PVA and Prediction of Material Properties by Means of Fully Atomistic MD Simulations, *Macromol. Theory Simul.* 18 (2009) 259–267.
- [43] H.B. Fan, M.M. Yuen, Material properties of the cross-linked epoxy resin compound predicted by molecular dynamics simulation, *Polymer* 48 (2007) 2174–2178.
- [44] L. Gao, Q. Zhang, H. Li, S. Yu, W. Zhong, G. Sui, X. Yang, Effect of epoxy monomer structure on the curing process and thermo-mechanical characteristics of tri-functional epoxy/amine systems: a methodology combining atomistic molecular simulation with experimental analyses, *Polym. Chem.* 8 (2017) 2016–2027.
- [45] K. Hagita, H. Morita, H. Takano, Molecular dynamics simulation study of a fracture of filler-filled polymer nanocomposites, *Polymer* 99 (2016) 368–375.
- [46] D.R. Heine, G.S. Grest, C.D. Lorenz, M. Tsige, M.J. Stevens, Atomistic Simulations of End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Networks: Structure and Relaxation, *Macromolecules* 37 (2004) 3857–3864.
- [47] C. Li, E. Coons, A. Strachan, Material property prediction of thermoset polymers by molecular dynamics simulations, *Acta Mech* 225 (2014) 1187–1196.
- [48] C. Li, G.A. Medvedev, E.-W. Lee, J. Kim, J.M. Caruthers, A. Strachan, Molecular dynamics simulations and experimental studies of the thermomechanical response of an epoxy thermoset polymer, *Polymer* 53 (2012) 4222–4230.
- [49] C. Li, A. Strachan, Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers, *Polymer* 51 (2010) 6058–6070.
- [50] C. Li, A. Strachan, Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA, *Polymer* 52 (2011) 2920–2928.

-
- [51] C. Li, A. Strachan, Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 53 (2015) 103–122.
- [52] H. Liu, M. Li, Z.-Y. Lu, Z.-G. Zhang, C.-C. Sun, T. Cui, Multiscale Simulation Study on the Curing Reaction and the Network Structure in a Typical Epoxy System, *Macromolecules* 44 (2011) 8650–8660.
- [53] S. Masoumi, B. Arab, H. Valipour, A study of thermo-mechanical properties of the cross-linked epoxy: An atomistic simulation, *Polymer* 70 (2015) 351–360.
- [54] T. Okabe, Y. Oya, K. Tanabe, G. Kikugawa, K. Yoshioka, Molecular dynamics simulation of crosslinked epoxy resins: Curing and mechanical properties, *European Polymer Journal* 80 (2016) 78–88.
- [55] J.J. Schichtel, A. Chattopadhyay, Modeling thermoset polymers using an improved molecular dynamics crosslinking methodology, *Computational Materials Science* 174 (2020) 109469.
- [56] Y. Shudo, A. Izumi, K. Hagita, T. Nakao, M. Shibayama, Structure-mechanical property relationships in crosslinked phenolic resin investigated by molecular dynamics simulation, *Polymer* 116 (2017) 506–514.
- [57] V. Varshney, S.S. Patnaik, A.K. Roy, B.L. Farmer, A Molecular Dynamics Study of Epoxy-Based Networks: Cross-Linking Procedure and Prediction of Molecular and Material Properties, *Macromolecules* 41 (2008) 6837–6842.
- [58] C. Wu, W. Xu, Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin, *Polymer* 47 (2006) 6004–6009.
- [59] S. Wu, L. Tran, L. Crosby, RECSEM REU 2017 - Molecular Dynamics of Epoxy Resin Systems, 2017.
- [60] S. Yang, J. Qu, Computing thermomechanical properties of crosslinked epoxy by molecular dynamic simulations, *Polymer* 53 (2012) 4806–4817.
- [61] I. Yarovsky, Computer simulation of structure and properties of crosslinked polymers: application to epoxy resins, *Polymer* 43 (2002) 963–969.
- [62] D.C. Doherty, B.N. Holmes, P. Leung, R.B. Ross, Polymerization molecular dynamics simulations. I. Cross-linked atomistic models for poly(methacrylate) networks, *Computational and Theoretical Polymer Science* 8 (1998) 169–178.
- [63] Z. Diao, Y. Zhao, B. Chen, C. Duan, S. Song, ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of epoxy resin thermal decomposition with model compound, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) 618–624.
- [64] G.M. Odegard, B.D. Jensen, S. Gowtham, J. Wu, J. He, Z. Zhang, Predicting mechanical response of crosslinked epoxy using ReaxFF, *Chemical Physics Letters* 591 (2014) 175–178.
- [65] M.R. Keenan, Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate, *J. Appl. Polym. Sci.* 33 (1987) 1725–1734.
- [66] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520 (2011) 1–19.

-
- [67] M. Karcher, A. Chaloupka, F. Henning, S. Schmölzer, E. Moukhina, Bestimmung der Aushärtekinetik eines 2-stufig aushärtenden Epoxidharzes zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden, *Zeitschrift Kunststofftechnik* 12 (2016) 80–111.
- [68] TA Instruments, A Review of DSC Kinetics Methods. www.tainstruments.com/pdf/literature/TA073.pdf.
- [69] R. Hardis, J.L. Jessop, F.E. Peters, M.R. Kessler, Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49 (2013) 100–108.
- [70] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical chemistry* 29 (1957) 1702–1706.
- [71] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis.
- [72] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical chemistry* 29 (1957) 1702–1706.
- [73] J. Mijović, J. Kenny, A. Maffezzoli, A. Trivisano, F. Bellucci, L. Nicolais, The principles of dielectric measurements for in situ monitoring of composite processing, *Composites Science and Technology* 49 (1993) 277–290.
- [74] R. Raja Pandiyan K., S. Chakraborty, G. Kundu, S. Neogi, Curing kinetics of medium reactive unsaturated polyester resin used for liquid composite molding process, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 2415–2420.
- [75] J. Steinhaus, B. Hausnerova, B. Moeginger, M. Harrach, D. Guenther, F. Moegele, Characterization of the auto-curing behavior of rapid prototyping materials for three-dimensional printing using dielectric analysis, *Polym. Eng. Sci.* 55 (2015) 1485–1493.
- [76] U. Müller, C. Pretschuh, R. Mitter, S. Knappe, Dielectric analysis as a cure monitoring system for UF particle boards, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 73 (2017) 45–50.
- [77] G. Menges, E. Haberstroh, W. Michaeli, E. Schmachtenberg, *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 1st ed., Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l., 2014.
- [78] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [79] TA Instruments, A Review of DSC Kinetics Methods. www.tainstruments.com/pdf/literature/TA073.pdf.
- [80] J. Böcker, *Spektroskopie: Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*, 1st ed., Vogel, Würzburg, 1997.
- [81] H. Günzler, H.M. Heise, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 3rd ed., VCH, Weinheim, 1996.
- [82] H.D. Baehr, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [83] DIN EN ISO 1183-1:2019-09, *Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren (ISO_1183-1:2019, korrigierte*

- Fassung 2019-05); Deutsche Fassung EN_ISO_1183-1:2019, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 10.31030/3023324.
- [84] DIN EN ISO 22007-2:2015-12, Kunststoffe_ - Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturleitfähigkeit_ - Teil_2: Transientes Flächenquellenverfahren (Hot-Disk-Verfahren) (ISO_22007-2:2015); Deutsche Fassung EN_ISO_22007-2:2015, Berlin, Beuth Verlag GmbH, 10.31030/2296278.
- [85] K. Niemann, D. Heidemann, Maschineneinstellstrategie für Thermoplast-Spritzgiessmaschinen, 4th ed., Hüthig, Heidelberg, 2000.
- [86] R.C. Progelhof, J.L. Throne, R.R. Ruetsch, Methods for predicting the thermal conductivity of composite systems: A review, *Polym. Eng. Sci.* 16 (1976) 615–625.
- [87] TA Instruments, Anwendungsschulung: Dynamische Differenzkalorimetrie, Eschborn, 2007.
- [88] A. Nzihou, P. Sharrock, A. Ricard, Reaction kinetics and heat transfer studies in thermoset resins, *Chemical Engineering Journal* 72 (1999) 53–61.
- [89] Pieter J. in 't Veld, EMC: Enhanced Monte Carlo. montecarlo.sourceforge.net/emc/Welcome.html.
- [90] Sandia National Laboratories, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. lammps.sandia.gov/.
- [91] Plimpton, Steve, Roy Pollock, and Mark Stevens, Particle-Mesh Ewald and rRESPA for Parallel Molecular Dynamics Simulations, in: *Proc of the Eighth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing*.
- [92] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *Journal of Computational Physics* 117 (1995) 1–19.
- [93] H. Sun, S.J. Mumby, J.R. Maple, A.T. Hagler, An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2978–2987.
- [94] J.R. Gissinger, B.D. Jensen, K.E. Wise, Modeling chemical reactions in classical molecular dynamics simulations, *Polymer* 128 (2017) 211–217.
- [95] J.R. Gissinger, B.D. Jensen, K.E. Wise, REACTER: A Heuristic Method for Reactive Molecular Dynamics, *Macromolecules* 53 (2020) 9953–9961.
- [96] H. Sun, COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7338–7364.
- [97] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1988.
- [98] R. Unger, U. Braun, J. Fankhänel, B. Daum, B. Arash, R. Rolfes, Molecular modelling of epoxy resin crosslinking experimentally validated by near-infrared spectroscopy, *Computational Materials Science* 161 (2019) 223–235.
- [99] COMSOL Inc, COMSOL Multiphysics®-Software: Material Library.
- [100] Stauber GmbH, 1.1730 - Werkstoff 1.1730 Datenblatt. www.stauberstahl.com/werkstoffe/11730-werkstoff-datenblatt/.

- [101] Stauber GmbH, 1.2379 - Werkstoff 1.2379 Datenblatt.
www.stauberstahl.com/werkstoffe/12379-werkstoff-datenblatt/.
- [102] Stauber GmbH, 1.2210 - Werkstoff 1.2210 Datenblatt.
www.stauberstahl.com/werkstoffe/12210-werkstoff-datenblatt/.
- [103] Stauber GmbH, 1.7131 - Werkstoff 1.7131 Datenblatt.
- [104] Stauber GmbH, 1.2312 - Werkstoff 1.2312 Datenblatt.
www.stauberstahl.com/werkstoffe/12312-werkstoff-datenblatt/.
- [105] Kern GmbH, Phenolharz PF 31. www.kern.de/de/technisches-datenblatt/phenolharz-pf-31?n=2701_1.
- [106] COMSOL Inc, COMSOL Multiphysics Reference Manual: Version 5.4.
doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf.
- [107] C.F. Curtiss, J.O. Hirschfelder, Integration of Stiff Equations, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 38 (1952) 235–243.
- [108] P.R. Amestoy, I.S. Duff, J.-Y. L'Excellent, Multifrontal parallel distributed symmetric and unsymmetric solvers, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering 184 (2000) 501–520.
- [109] H. Park, Dielectric cure determination of a thermosetting epoxy composite prepreg, J. Appl. Polym. Sci. 134 (2017) 55.
- [110] E.C. Vázquez, A. Jover, F. Fraga, J.V. Tato, J.A. Seijas, Study of the Crosslinking Reaction between Bisphenol A Diglycidyl ether (BADGE) and a Zinc Porphyrin by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Unpublished, 2015.
- [111] F.S. Parker (Ed.), Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine, Springer US, Boston, MA, 1971.
- [112] F.S. Parker, Amides and Amines, in: F.S. Parker (Ed.), Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine, Springer US, Boston, MA, 1971, pp. 165–172.

Veröffentlichungen

Aus der Arbeit entstanden die folgenden Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

- S. Yan, W. Verestek, H. Zeizinger & S. Schmauder: *Characterization of cure behavior in epoxy using molecular dynamics simulation compared with dielectric analysis and DSC*. *Polymers*, 2021. <https://doi.org/10.3390/polym13183085>
- S. Yan, H. Zeizinger, C. Merten & S. Schmauder: *In-situ investigation of dielectric properties and reaction kinetics of a glass-fiber-reinforced epoxy composite material using dielectric analysis*. *Polymer Engineering and Science*, 2021. <https://doi.org/10.1002/pen.25691>
- 2020 P. Bian, W. Verestek, S. Yan, X. Xu, H. Qing & S. Schmauder: *A multiscale modeling on fracture and strength of graphene platelets reinforced epoxy*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107197>