

eingereicht/handed in: 19.10.2015
angenommen/accepted: 02.12.2015

Dipl.-Ing. Michael Karcher^{1,2}, M. Sc. Alexander Chaloupka², Prof. Dr.-Ing. Frank Henning^{1,2}, Dr. Stefan Schmölzer³, Dr. Elena Moukhina³

¹Institut für Fahrzeugsystemtechnik (FAST), Lehrstuhl für Leichtbautechnologie am
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), ²Fraunhofer Institut für Chemische
Technologie ICT, ³NETZSCH-Gerätebau GmbH

Bestimmung der Aushärtekinetik eines 2-stufig aushärtenden Epoxidharzes zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden

Das Fraunhofer ICT beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Direktprozesses namens InlinePrepreg zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden für die Serienproduktion. Zur Realisierung des Direktprozesses soll ein 2-stufig aushärtendes Epoxidharzsystem der Fa. Huntsman Advanced Materials zum Einsatz kommen. Ohne Kenntnis des Reaktionsverhaltens ist eine Prozessentwicklung, -optimierung und -validierung allerdings nicht umsetzbar. Die nachfolgenden Untersuchungen befassen sich daher mit der Charakterisierung des genannten Polymerwerkstoffes in Form dynamischer DSC und DEA Messungen mit anschließender Reaktionsmodellierung. Darüber hinaus werden die Ergebnisse der beiden unterschiedlichen Messverfahren miteinander verglichen und korreliert.

Determination of curing kinetics of a two-stage curing epoxy resin for high performance composites

The Fraunhofer ICT is developing a new direct-process, called InlinePrepreg, for manufacturing of high performance composites for mass production. For realizing the new process, a two-step curing epoxy resin system from the company Huntsman Advanced Materials shall be used. Without knowing the curing behavior a process development, optimization and validation is not possible. The following investigations are dealing with the characterization of the epoxy resin system by using dynamic DSC and DEA measurements and followed by modelling the curing behavior. Also the results of two different measurement methods are compared and correlated.

Bestimmung der Aushärtekinetik eines 2-stufig aushärtenden Epoxidharzes zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden

M. Karcher, A. Chaloupka, F. Henning, S. Schmölzer, E. Moukhina

1 EINLEITUNG

Im Zeichen des zunehmenden Umweltbewusstseins, schwindender Ressourcen und vor dem Hintergrund einer Effizienzsteigerung hat sich der Leichtbau in den letzten Jahren zu einer der wichtigsten Zukunftstechnologien für den Fahrzeug- und Maschinenbau sowie für die Luftfahrtindustrie entwickelt.

Insbesondere durch den Einsatz faserverstärkter Kunststoffe, im Speziellen die der Hochleistungsfaserverbunde, können deutliche Gewichtsreduzierungen bei gleichbleibenden oder verbesserten Eigenschaften erzielt werden. Zum Beispiel ist gegenüber Aluminium ein Einsparpotential von 20 – 30 % möglich [1-3].

Allerdings wird bei einem Vergleich der heutigen Fertigungsverfahren zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden ersichtlich, dass neben den hohen Materialkosten vor allem noch die Prozesskosten, welche einen ungefähren Anteil von ca. 50% ausmachen, einen Serieneinsatz in mittleren und / oder großen Stückzahlen verhindern [4]. Eines der bekanntesten Fertigungsverfahren für Hochleistungsfaserverbunde ist das Prepreg-Verfahren mit duromerer Matrix, welches vorrangig in der Luft- und Raumfahrtindustrie, im Motorsportbereich oder militärischen Anwendungen seinen Einsatz findet. Dies ist dadurch begründet, dass in diesen Sektoren die Bauteilperformance im Vergleich zu den Fertigungszeiten und die damit verbundenen Bauteilkosten klar im Vordergrund stehen. Derzeit entfallen ca. 45 % der weltweit produzierten Kohlenstofffasern auf die Herstellung von Prepreg Materialien [5]. Die Kosten des Prepreg-Materials (Halbzeug) sind üblicherweise sehr hoch, da bei der Halbzeugherstellung zwischen den Einzelprozessen die reaktive Duromermatrix mehrmals von Raumtemperatur auf -18°C tiefgekühlt werden muss, um ungewollte Reaktionsfortschritte der Matrix zu unterbinden [6]. Dies trägt neben der nachgeschalteten notwendigen Lagerung des Prepreg-Materials bei -18°C maßgeblich zu den späteren Bauteilkosten bei. Alleine die Lagerung sowie das mehrfache Tiefkühlen und Auftauen während der Halbzeugherstellung sind für mehr als 80 % des Energiebedarfs verantwortlich [6]. Die Verarbeitung des Prepreg-Materials zum fertigen Bauteil erfolgt heutzutage größtenteils immer noch manuell, in dem die Lagen zugeschnitten und entsprechend der gewünschten Faserorientierung gestapelt werden. Immer mehr an Bedeutung gewinnt jedoch das automatisierte Prepreg-Legeverfahren, welches auf Grund seiner langen Legezeiten allerdings noch nicht den

Durchbruch in der Serienfertigung mit größerer Stückzahl geschafft hat. Die finale Aushärtung findet ebenso meist noch in einem Autoklaven statt, und nur in vereinzelt Fällen in Pressprozessen. Neben der hochkomplexen Halbzeugherstellung und der aufwändigen Transportlogistik ist der Energiebedarf durch die Verarbeitung im Autoklaven extrem hoch. Bezogen auf 1 kg Bauteilgewicht muss im Autoklav-Verfahren ca. 40-mal mehr Energie als beim RTM-Verfahren aufgewendet werden [6]. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Bauteilherstellung mittels Prepreg-Material eine flexible, den Stückzahlen angepasste ökonomische und ökologische effiziente Produktion noch nicht den gewünschten industriellen Anforderungen für die Mittel- und / oder Großserie entspricht.

Abgeleitet aus dem Stand der Technik ist das Ziel des Fraunhofer Instituts für Chemische Technologie ICT, einen ressourceneffizienten Direktprozess zur serienfähigen Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden im Pressverfahren auf Basis einer Inline-Weiterverarbeitung von duromeren Prepregs zu entwickeln, auch als InlinePrepreg Prozess bezeichnet. Durch die Verkettung der Einzelprozesse, beginnend vom Rohstoff bis hin zum finalen Bauteil, sollen die oben erwähnten energie- und die damit verbundenen kostenintensiven Tiefkühl-, Auftau- und Lagerungsschritte durch eine kontinuierliche Verarbeitung substituiert werden. Die derzeit meist noch manuelle Formgebung und anschließende Aushärtung im Autoklaven wird durch einen Pressprozessschritt ersetzt. Dabei findet in einem isotherm beheizten Presswerkzeug durch das Schließen des Werkzeuges zuerst die Umformung des 2D Prepreg-Lagenstapels und anschließend die Aushärtung statt. Neben der Verarbeitung im Pressverfahren sollen zur Erzielung hoher Stückzahlen textile Faserhalbzeuge mit Heavytows, in Form von Gelegen oder Geweben, verwendet werden.

Zur Umsetzung und Validierung des Direktprozesses sollen 2-stufig aushärtende Harzsysteme zum Einsatz kommen. Um eine notwendige Imprägnierungsgüte des Halbzeuges zu erzielen, ist es von Vorteil, ein niederviskoses Harzsystem zu verwenden. Anschließend ist es erforderlich, die Matrix in eine B-Stage zu überführen, um ein Zuschneiden, Handhaben und Stapeln der vorimprägnierten Einzellagen zu ermöglichen. Als B-Stage wird der Zustand eines 2-Stufen Harzsystems bezeichnet, in welchem die erste Aushärtereaktion abgeschlossen ist und die starke Vernetzungsreaktion noch nicht begonnen hat. Das sich in diesem Zustand befindende Halbzeug ist weiterhin verform- / umformbar. Die Formgebung, die finale Konsolidierung und Vernetzung, findet dann in einem Presswerkzeug statt. Durch 2-stufige Harzsysteme und ihre besondere Charakteristik ist ein Prepreg-Direktherstellungsprozess möglich, welcher ohne notwendige Kühlsschritte auskommt. Dadurch kann auch eine zeitlich verlängerte Lagerung der Halbzeuge im B-Stage-Zustand realisiert werden, welche vor allem für die Großserie attraktiv ist.

Um die Entwicklung einer Inline-Weiterverarbeitung von duromeren Prepregs in einem ressourceneffizienten Direktprozess, dem InlinePrepreg Prozess, voranzutreiben, wird ein 2-stufig aushärtendes Epoxidharzsystem der Fa. Huntsman

Advanced Materials ausgewählt, welches bereits einigen der genannten Anforderungen genügt. Die Erzielung der B-Stage erfolgt bei diesem Harzsystem über eine chemische Vorreaktion. Die Kenntnis der Reaktionsdynamik des Harzsystems ist im ersten Schritt einer Prozessentwicklung unumgänglich. Aus diesem Grund ist das Ziel der hier vorgestellten Studie die Analyse und die Ermittlung eines geeigneten kinetischen Modells zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens des 2-stufig aushärtenden Harzsystems, um daraus Prozessanforderungen und Verarbeitungsparameter abzuleiten. Die erarbeiteten, komplexen Reaktionsmodelle erlauben in der Folge genaue Vorhersagen der Härtingsverläufe für unterschiedlichste Prozessvarianten. Die Charakterisierung erfolgt sowohl mit der konventionellen Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK), auch als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bekannt, als auch mit der online-fähigen dielektrischen Analyse (DEA). Während mittels DSC energetische Effekte betrachtet werden und Phasenänderungen in Form von Exo- bzw. Endothermie analysiert werden können, bietet die DEA die Möglichkeit, die Mikrodynamik des untersuchten Materials zu beobachten. Die beiden Messverfahren und deren Ergebnisse werden abschließend aussagekräftig miteinander verglichen.

2 GRUNDLAGEN

Zur Analyse des thermischen Verhaltens gibt es eine Reihe unterschiedlicher Verfahren, welche Informationen zur Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur und mikrodynamischen Prozessen liefern. Hierzu gehören beispielsweise die dynamische Differenzkalorimetrie, die Infrarotspektroskopie (IR) oder auch die dielektrische Spektroskopie [7]. In [8-10] wurden bereits unterschiedliche Methoden zur Bestimmung des Reaktionsverhaltens und der Aushärtekinetik von Epoxidharzen näher untersucht. Im Rahmen dieser Studie wird die dynamische Differenzkalorimetrie sowie die dielektrische Analyse angewandt.

2.1 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) ist eines der Standard-Messverfahren in der thermischen Analyse [11]. Ihr Funktionsprinzip beruht auf der Messung von Wärmemengen, wobei diese wie im Namen beinhaltet differenziell gemessen werden. Dadurch ist es notwendig, dass ein Wärmeaustausch, also ein Wärmefluss, stattfindet, der direkt proportional zu einer Temperaturänderung des untersuchten Probekörpers ist. Der Proportionalitätsfaktor wird über die Kalibrierung des Gerätes über Standardproben definiert. Da chemische und viele physikalische Zustandsänderungen mit einer Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme einhergehen, lassen sich diese Effekte mittels DSC untersuchen. Technisch wird das Messprinzip derart umgesetzt, dass die

Temperaturdifferenz zweier Sensoren, auf denen sich die Probe und die Referenz befinden, unter einem definierten Temperaturprofil gemessen wird. Als Proben- und Referenztiegel werden aufgrund der thermischen Leitfähigkeit häufig jene aus Aluminium verwendet. Für die Untersuchungen kommt eine Netzsch 204 F1 Phoenix heat-flux DSC zum Einsatz.

2.2 Dielektrische Analyse (DEA)

Das Funktionsprinzip der dielektrischen Analyse besteht im Wesentlichen aus der Anregung einer Probe und der Detektion der daraus resultierenden Antwort. Im einfachsten Fall wird ein Plattenkondensator mit der Grundfläche A und dem Elektrodenabstand d verwendet, in deren Zwischenraum sich die zu untersuchende Probe befindet. Die resultierende Kapazität C ergibt sich somit zu

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d}, \quad \text{Formel 1}$$

wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und ε_r die relative Permittivität der Probe darstellt.

Aus Gründen der Einsatzfähigkeit in Fertigungsprozessen wird jedoch oftmals von einem Plattenkondensator abgesehen und Fingerelektroden, sog. interdigitated electrodes, verwendet, vgl. Bild 1. Das A/d -Verhältnis der Fingerelektroden wird über Kalibriermaterialien nach ASTM E2039 und ASTM D150 bestimmt.

Der Messaufbau dieser Untersuchungen bestand aus einer Netzsch DEA288 und Einweg-Fingersensoren von Netzsch Gerätebau mit einem Linespacing von 115 μm . Die Netzsch DEA288 ist ein eigenständiger, mobiler dielektrischer Analysator, der speziell für die industrielle Anwendung der Online-Prozessüberwachung, aber auch für Laboruntersuchungen in Bereichen entwickelt wurde, in denen etablierte Messverfahren wie die dynamisch-mechanische Analyse (DMA), Rheologie oder auch die Differenzkalorimetrie (DSC) aufgrund ihres Messprinzips keine Änderung der Materialeigenschaften mehr wahrnehmen können. Aufgrund des einzigartigen Funktionsprinzips einer dynamischen Signalanpassung hebt sich die DEA288 von herkömmlichen Impedanzanalysatoren ab und besticht darüber hinaus durch unterschiedlichste Sensoren, welche es ermöglichen annähernd jedes dielektrische Material in den unterschiedlichsten Einsatzbereichen zu untersuchen.

Mit einer Spannung U als Eingangssignal misst die DEA288 den durch die Probe resultierenden Strom I und die Phasenverschiebung φ . Durch diese Messgrößen sowie ein geeignetes Ersatzschaltbild lassen sich daraus charakteristische Messgrößen wie relative Permittivität ε_r , Verlustfaktor ε'' und Ionenviskosität ρ von dielektrischen Medien bestimmen.

Kunststoffe zählen üblicherweise (ohne spezielle Additive) zu den Dielektrika, in welchen die Beweglichkeit von Ionen oder Molekülen sowie Dipolausrichtungen gemessen werden können. Für die Analyse der hier dargestellten dielektrischen Messungen wird die Ionenviskosität ρ verwendet.

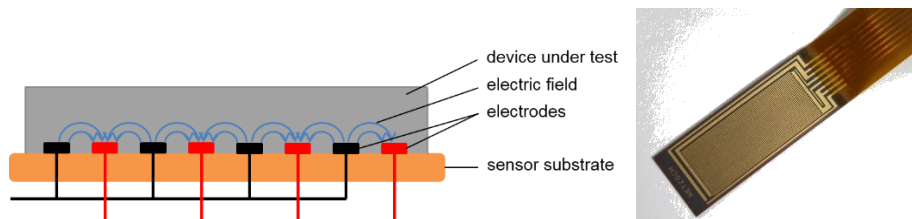


Bild 1: DEA-Sensor mit Kammanordnung [12]

Links: schematischer Aufbau, rechts: DEA-Einwegsensor

Diese sowie der Verlustfaktor ϵ'' haben sich in der Praxis als geeignete Analysegrößen zur Verfolgung von Aushärteverläufen herausgestellt. Durch ein hierfür geeignetes Parallel-Ersatzschaltbild, vgl. Bild 2, welches die Probe als eine Kapazität C_p und einen Widerstand R_p parallel dazu beschreibt, lassen sich die Messgrößen aus Spannung U , Strom I und Phasenverschiebung φ des Anregungs- und Antwortsignals bestimmen.

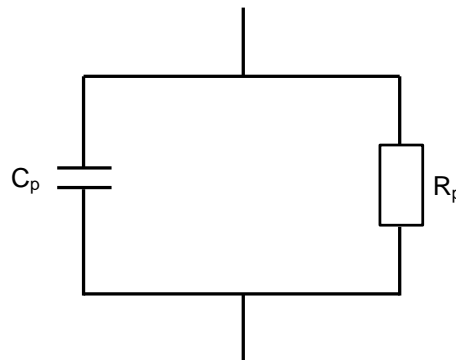


Bild 2: Parallel-Ersatzschaltbild

Die Ionenviskosität ρ ergibt sich somit zu:

$$\rho = \frac{R_p \cdot A}{d},$$

Formel 2

Die Besonderheit der DEA ist, dass es sich dabei um eine sehr sensitive Messmethode mit einer sehr hohen Datenaufzeichnungsrate < 5 ms zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens von Reaktivharzen handelt.

2.3 Aushärtekinetik

Die Aushärtekinetik ist ein Mittel der Thermoanalyse, den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion oder physikalisch-chemischer Vorgänge mit Hilfe eines mathematischen Modells annähern und beschreiben zu können. Im Detail beschreibt die Aushärtekinetik den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Temperatur und Zeit [13]. Die Reaktionsgeschwindigkeit erfasst die Stoffmengen-Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe in Abhängigkeit der Zeit [14]. Mittels des – an die Messdaten angenäherten - mathematischen Modells wird es ermöglicht, den Verlauf der jeweiligen Messgröße für beliebige Temperaturzyklen zu berechnen. Voraussetzung für die Entwicklung eines Kinetik-Modells sind Messungen nach einer der beiden folgenden Vorschriften:

- Mindestens drei dynamische Messungen mit konstanter Heizrate, wobei sich die drei gewählten Heizraten unterscheiden müssen und in einem für die Vorhersagen relevanten Bereich mit möglichst logarithmischem Abstand zueinander befinden sollten
- Mindestens drei Messungen bei unterschiedlichen isothermen Temperaturen

Diese Vorgehensweisen liefern die Grundlage, um die essentiellen kinetischen Parameter Aktivierungsenergie E_A und Präexponentialfaktor A des untersuchten Systems, welche eine Art Fingerabdruck darstellen, zu bestimmen.

Das folgende Kapitel behandelt das Verfahren der kinetischen Reaktionsmodellierung.

2.3.1 Aushärtegrad und Reaktionsgeschwindigkeit

Der Aushärtegrad α gibt Aufschluss über den Anteil der Moleküle eines duromeren Harzsystems, welche zu einem bestimmten Zeitpunkt bereits am Reaktionsprozess teilgenommen haben. Dieser wird beschrieben durch

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_{ges}}, \quad \text{Formel 3}$$

wobei $H(t)$ = freiwerdende Reaktionswärme bis zu einem bestimmten Zeitpunkt t und H_{ges} = gesamte freiwerdende Wärme des Harzsystems sind. H_{ges} wird als gesamte Reaktionsenthalpie aus der DSC Messung bestimmt.

Der Aushärtegrad kann somit theoretisch maximal den Wert 1 erreichen.

Die zeitliche Ableitung des Aushärtegrades $\frac{d\alpha}{dt}$ ergibt die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_{ges}} \frac{dH(t)}{dt}, \quad \text{Formel 4}$$

Nach [15] kann die Reaktionsgeschwindigkeit wie folgt über zwei separate Funktionen

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) \cdot f(\alpha), \quad \text{Formel 5}$$

definiert werden, wobei $K(T)$ die temperaturabhängige Umsatzrate und $f(\alpha)$ das Reaktionsmodell angeben. Üblicherweise wird die Umsatzrate einer Arrhenius-Abhängigkeit zugrunde gelegt:

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right), \quad \text{Formel 6}$$

wobei A den Stoßfaktor (Präexponentialfaktor), E_A die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die Temperatur beschreibt.

Die Arrhenius-Gleichung nimmt an, dass der Stoßfaktor A eine stoffabhängige Konstante ist. Allerdings ist mittlerweile bekannt, dass auch dieser Faktor eine Abhängigkeit von Temperatur und Aushärtegrad aufweist, jedoch sehr viel geringer als der exponentielle Anteil des Formalismus [19]. Daher wird auch heute noch üblicherweise auf die Arrhenius-Gleichung zurückgegriffen.

Durch Einsetzen in Formel 5 sowie der Beziehung $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT}$, mit der konstanten Heizrate β folgt daraus:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad \text{Formel 7}$$

Formel 7 bildet die Basis der mathematischen Beschreibung des Umsatzes bei gegebener Temperatur oder Heizrate. Es existiert eine Vielzahl von geeigneten kinetischen Modellen, welche die unterschiedlichsten Reaktionsmechanismen beschreiben.

Liegen mehrstufige Reaktionen / Aushärtestufen vor, werden die Teilaushärtungen als einstufige Mechanismen angesehen, wobei diese auch zeitlich bzw. reaktionsabhängig überlappen können [17, 19].

2.3.2 Reaktionsmechanismen

Der Reaktionsmechanismus ist ein System aus voneinander abhängigen Elementarreaktionen und beschreibt Bewegungen und Prozesse auf mikroskopischer Ebene. Ohne Berücksichtigung der Molekularität der am Mechanismus beteiligten Reaktionen kann man zwischen vier einfachen Mechanismen unterscheiden. Diese sind wie in [19] wie folgt beschrieben:

Reaktionsmechanismus	Symbolische Darstellung
Reversible Reaktion: setzt sich aus monomolekularen Reaktionen zusammen	$A \leftrightarrow B$
Parallelreaktion: zwei parallel ablaufende monomolekulare Reaktionen	$A \rightarrow B_1, A \rightarrow B_2$
Folgereaktion: zwei aufeinanderfolgende monomolekulare Reaktionen	$A \rightarrow B \rightarrow C$
Konkurrierende Reaktionen: zwei miteinander gekoppelte Reaktionen, die unterschiedliche Produkte aus gleichem Edukt liefern, konkurrieren miteinander	$A \rightarrow B, A \rightarrow C$

Tabelle 1: Reaktionsmechanismen

Neben der Kenntnis über die einzelnen Reaktionsmechanismen werden zur mathematischen Beschreibung des Aushärteverhaltens von Epoxidharzsystemen üblicherweise folgende Reaktionsmodelle $f(\alpha)$ verwendet:

$f(\alpha)$	Bezeichnung des Reaktionsmodells
$(1-\alpha)^n$	Reaktion n-ter Ordnung
$(1-\alpha)^n(1+K\alpha)$	Reaktion n-ter Ordnung mit Katalysatorkonzentration K
$(k_1+k_2\cdot\alpha^m)\cdot(1-\alpha)^n$	Kamal-Sourour-Modell; $k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_A}{R\cdot T}\right)$

Tabelle 2: Mathematische Beschreibung verschiedener Reaktionsmodelle

2.3.3 Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor

Um eine iterative Annäherung an die Aktivierungsenergie E_A und den Präexponentialfaktor A zu ermöglichen, ist es zunächst erforderlich, den Präexponentialfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A für die einzelnen Reaktionsschritte zu bestimmen. Üblicherweise werden hierfür die Methoden nach Friedmann oder Ozawa-Flynn-Wall angewendet [17]. Beide Methoden sind modellfrei, wodurch die Aktivierungsenergie E_A aus mehreren Messungen bei konstanten Werten von $f(\alpha)$ bestimmt wird. Durch Logarithmieren von Formel 7 ergibt sich eine Geradengleichung mit Ordinate $\ln \frac{d\alpha}{dT}$, der Abszisse $\frac{1}{T}$ sowie der Steigung E_A/R :

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Formel 8}$$

In der Praxis hat es sich bewährt die Friedmann-Abschätzung für differentielle Messmethoden und Ozawa-Flynn-Wall für die Absolutwertmessungen zu verwenden.

3 VERSUCHSMATERIALIEN UND –DURCHFÜHRUNG

3.1 Matrixsystem

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, wird ein epoxidbasiertes 2-stufig aushärtendes Harzsystem der Fa. Huntsman Advanced Materials ausgewählt. Die B-Stage wird bei diesem Harzsystem über eine chemische Reaktion, d.h. Vorvernetzung des Gesamtsystems bis zu einem gewissen Aushärtegrad, erlangt.

Das Harzsystem besteht aus vier Komponenten:

- Epoxidharz „Araldite LY556“; nachfolgend als Komponente A benannt
- Härter „XB3471“; nachfolgend als Komponente B beschrieben
- Härterpaste „Aradur 1571“; nachfolgend als Komponente C benannt
- Beschleunigerpaste „Accelerator 1573“; nachfolgend als Komponente D beschrieben

Das Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten ist gemäß [16] folgendermaßen definiert: A : B : C : D = 100 : 14 : 23 : 7 (Angaben in Gew.-%). Die Dichte des ausgehärteten Gesamtsystems beträgt $\rho_{\text{Matrix}} = 1,157 \text{ g/cm}^3$. Die Viskosität liegt bei 25 °C im Bereich 5500-5900 mPas [16].

Beim Anmischen des Harzsystems ist die Reihenfolge der Komponenten wie folgt einzuhalten. Zuerst werden Komponente C und Komponente D miteinander homogen vermischt. Auf Grund der hohen Viskosität der beiden

Einzelkomponenten C und D können diese, falls erforderlich, auf ca. 50 °C vorgewärmt werden. Anschließend wird Komponente A hinzugegeben. Zuletzt wird Komponente B zugefügt und das Gesamtsystem homogen vermischt. Das Gesamtsystem weist am Ende einen rötlichen Farbton auf.

3.2 Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird auf die Versuchsdurchführung sowie die verwendeten Analysegeräte näher eingegangen. Obwohl der InlinePrepreg-Prozess einen isothermen Prozess darstellt, werden zur Analyse des 2-stufig aushärtenden Harzsystems dynamische DSC Messungen durchgeführt. Mit Hilfe der dynamischen DSC Messungen kann die gesamte Reaktion des 2-stufigen Epoxidharzsystems detektiert werden, wohingegen bei isothermen DSC Messungen Information des Aushärteverhaltens verloren geht, bevor das Harzsystem die definierte Endtemperatur erreicht hat. Dies gilt insbesondere für sehr reaktive Harzsysteme. Der Nachteil von Modellierungen aus dynamischen Messungen gegenüber isothermen Vorhersagen liegt in einer Überbewertung des Aushärtegrades [18]. Hingegen ermöglicht das mittels dynamischer DSC Messungen bestimmte Kinetikmodell einen Einblick in die Reaktion von isothermen Prozessführungen ohne Verlust von Probeninformation zu erhalten, um folglich ein Prozessverarbeitungsfenster einzuschränken und festzulegen.

Bei dynamischen DEA Messungen kann es zu einer Überlagerung von thermischen und reaktionsbedingten Effekten kommen. Trotz dieser Kenntnis werden die DEA Messungen unter dynamischen Bedingungen durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit zu den dynamischen DSC Messungen zu gewährleisten.

3.2.1 DSC

Zur Ermittlung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der Aushärtekinetik des Harzsystems sowie die Darstellung des Aushärtegrades über die Zeit werden vier dynamische DSC-Messungen mit Heizraten von 3, 5, 10 und 20 K/min im Temperaturbereich von 20 °C bis 250 °C unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Messungen werden in einer DSC-Messzelle der Firma Netzsch Gerätebau GmbH des Typs DSC 204 F1 Phoenix ausgeführt. Es wird der Wärmestrom [mW/mg] als Funktion der Temperatur [°C] aufgezeichnet. Die Kinetik-Modellierung erfolgt anschließend mittels Netzsch-*Thermokinetics* Software.

3.2.2 DEA

Für die dielektrische Analyse wird das Messgerät des Typs DEA288 Epsilon der Firma Netzsch Gerätebau GmbH mit einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 1 MHz eingesetzt. Insgesamt werden drei dynamische Messungen im Temperaturbereich von 20 °C bis 280 °C mit verschiedenen Heizraten (3, 5 und 10 K/min) unter N₂-Atmosphäre in einem Laborofen der Fa. Netzsch Gerätebau durchgeführt. Die kinetische Reaktionsmodellierung basiert auf dem

temperaturabhängigen Logarithmus der Ionenviskosität für die Messfrequenz 500 Hz. Diese wird ebenfalls mit Netzsch-*Thermokinetics* Software durchgeführt.

4 ERGEBNISSE

Im folgenden Kapitel wird auf die Ergebnisse der DSC und DEA Messungen sowie auf die Modellierung der Aushärtekinetik eingegangen. Ebenfalls sollen die Messkurven und die daraus quantifizierbaren Kenngrößen beider Charakterisierungsmethoden miteinander verglichen und korreliert werden.

4.1 DSC

Die Ergebnisse der dynamischen DSC-Messungen sind in Bild 3 gezeigt. Der qualitative Verlauf aller Messungen ist identisch. Durch die beiden exothermen Peaks ist zu erkennen, dass es sich bei der Vernetzung des Harzsystems um eine 2-stufige chemische Reaktion handelt. Der erste Peak spiegelt die 1. Reaktion (Erzielung B-Stage), der 2. Peak die 2. Reaktion (finale Aushärtung des Harzsystems) wieder. Beide Reaktionen zeigen ausgeprägte Reaktionsmaxima, welche eindeutig voneinander getrennt werden können ($\Delta T = \text{ca. } 40 \text{ }^\circ\text{C}$).

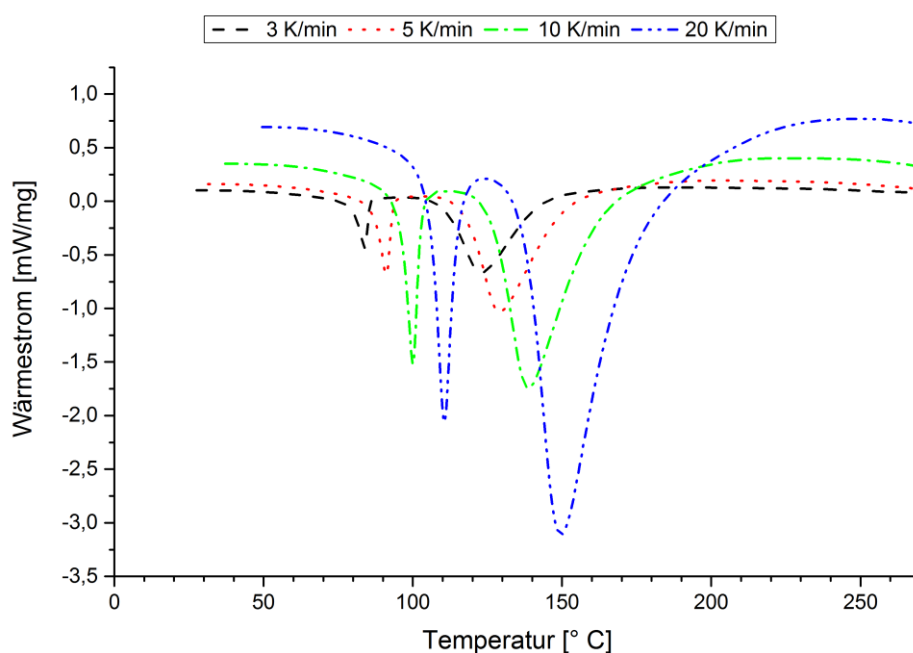


Bild 3: Ergebnisse der dynamischen DSC-Messungen des Harzsystems mit unterschiedlichen Heizraten (exotherm nach unten dargestellt)

Das Messsignal mit höheren Heizraten liegt stets über den Messsignalen mit niedrigerer Heizrate, also $\dot{Q}\left(20\frac{K}{min}\right) > \dot{Q}\left(10\frac{K}{min}\right) > \dot{Q}\left(5\frac{K}{min}\right) > \dot{Q}\left(3\frac{K}{min}\right)$. Dies kann durch die Heizratenabhängigkeit erklärt werden [11]. Ebenfalls ist ersichtlich, dass sich die Kurvenverläufe (die charakteristischen Größen, wie Onset-, Peak- und Endtemperatur) der 1. und 2. Reaktion bei höheren Heizraten in Richtung höherer Temperaturen verschieben. Das ist typisch für chemische Reaktionen, bei denen die charakteristischen Größen nicht nur von der Temperatur, sondern auch von Aushärtegrad α und Aktivierungsenergie E_A abhängig sind. Bei chemischen Reaktionen liegen die charakteristischen Größen, z.B. Peak-Maximum, bei unterschiedlichen Heizraten üblicherweise am identischen Aushärtegrad α vor. Da jedoch bei verschiedenen Heizraten und gleicher Temperatur der Aushärtegrad α variiert, sind diese Größen in der hier gewählten Darstellung heizratenabhängig verschoben. Zudem gilt: Je niedriger die Aktivierungsenergie E_A liegt, desto größer ist die Verschiebung der charakteristischen Größen mit zunehmender Heizrate [19].

Zur Auswertung der Messkurven wird eine sigmoidale (horizontal-flächenproportional) Basislinie ausgewählt. Nachdem die 1. Reaktion abgeschlossen ist, ist klar zu erkennen, dass das Plateau zwischen Endtemperatur T_{RE} der 1. Reaktion und der Onsettemperatur T_{RO} der 2. Reaktion nicht auf die Höhe der initialen Basislinie sowie der Basislinie nach Abschluss der Reaktion zurückgeht. Dies lässt vermuten, dass hier eine unterschwellige Reaktion zwischen einzelnen Komponenten des Systems vorliegt. Dies wird jedoch in Kapitel 4.2 genauer untersucht. In Tabelle 3 sind die charakteristischen Kenngrößen für die 1. und 2. Reaktion zusammengefasst dargestellt. Auf drei Reproduzierbarkeitsmessungen pro Heizrate konnte auf das Peakflächenverhältnis eine maximale Standardabweichung von 0,8 festgestellt werden.

Heizrate	Gesamtenthalpie	Onset 1. Reaktion	Peak 1.Reaktion	End 1.Reaktion	Onset 2.Reaktion	Peak 2.Reaktion	End 2.Reaktion	Peak- flächen- verhältnis
[K/min]	ΔH_{ges} [J/g]	T_{RO1}^E [°C]	T_{RP1} [°C]	T_{RE1}^E [°C]	T_{RO2}^E [°C]	T_{RP2} [°C]	T_{RE2}^E [°C]	[%]
3	471,6	79,0	83,8	85,8	110,6	122,9	144,9	21,1
5	468,8	85,9	91,0	93,5	117,5	129,1	154,1	20,9
10	475,3	95,0	100,0	102,9	126,5	138,8	165,9	21,2
20	463,1	104,5	110,6	115,2	137,3	149,6	177,8	19,7

Tabelle 3: Charakteristische Kenngrößen aus den dynamischen DSC Messungen des Harzsystems

Das Reaktionsverhältnis der 1. und 2. Reaktion wird über das Peakflächenverhältnis der 1. und 2. sichtbaren Exothermie ($\Delta H_{R1} / \Delta H_{R2}$) bestimmt und liegt im Mittel bei 20,7 : 79,3.

4.2 Modellierung der Aushärtekinetik

Die thermokinetische Modellierung der Aushärtekinetik besteht aus zwei wesentlichen Bestandteilen: Zum einen aus den Reaktionsmechanismen, siehe Tabelle 1, nach denen das Harzsystem reagiert und zum anderen aus den Reaktionsmodellen, siehe Tabelle 2.

Da die Reaktionsmechanismen des Harzsystems nicht bekannt sind, werden Exinordnungsmessungen mit unterschiedlichen Mischungskombinationen der Komponenten A, B, C und D durchgeführt, um dadurch Aufschluss über die Reaktionsmechanismen zu erhalten. Durch Kenntnis des Epoxidäquivalent der Komponente A und der H-Äquivalentmasse der Komponente B ist das Mischungsverhältnis unter Annahme einer vollständig abgeschlossenen Reaktion beider Komponenten: A : B = 38 : 14 (Angaben in Gew.-%). Die dynamischen DSC Messkurven mit einer Heizrate von 10 K/min der Mischung von Komponente A und B mit den Mischungsverhältnissen 100 : 14 und 38 : 14 sind in Bild 4 gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die Kurven der Komponente A und B mit beiden Mischungsverhältnissen zwei Peaks zeigen, diese jedoch auf Grund des unterschiedlichen Mischungsverhältnisses bei unterschiedlichen Temperaturen erscheinen. Ebenfalls stimmen die Kurven der Komponente A und B weder mit der Kurve der 1. noch der 2. Reaktion des Gesamtsystems (schwarz gestrichelt) überein, d.h. die Komponenten C und D beeinflussen die 1. und/oder die 2. Reaktion des Gesamtsystems.

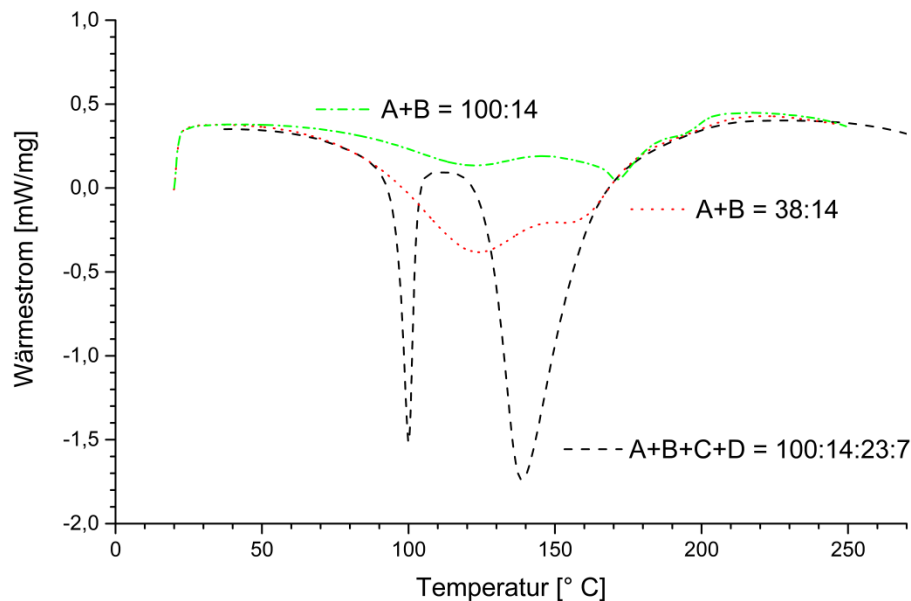


Bild 4: Ergebnis der dynamischen DSC-Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min der Komponenten A und B mit Mischungsverhältnis 100 : 14 und 38 : 14

Eine weitere Einordnungsmessung mit Hinzugabe von Komponente D (Beschleuniger) zu den Komponenten A und B wird durchgeführt. Die aufgenommene DSC Kurve entspricht nun der Form der gemessenen DSC Kurve der 1. Reaktion des Gesamtsystems mit einer geringen Temperaturverschiebung, siehe Bild 5. Das heißt, dass ein gewisser Massenanteil der Komponenten A, B und D für die 1. Reaktion des Gesamtsystems verantwortlich ist. Reaktion A+B startet bei ca. 50 °C. Reaktion A+B+D zeigt die Abweichung gegenüber A+B ab ca. 90 °C. Das bedeutet, dass im Temperaturbereich zwischen 50 °C und 90 °C lediglich Reaktion A+B abläuft, und anschließend ab 90 °C Reaktion A+B+D.

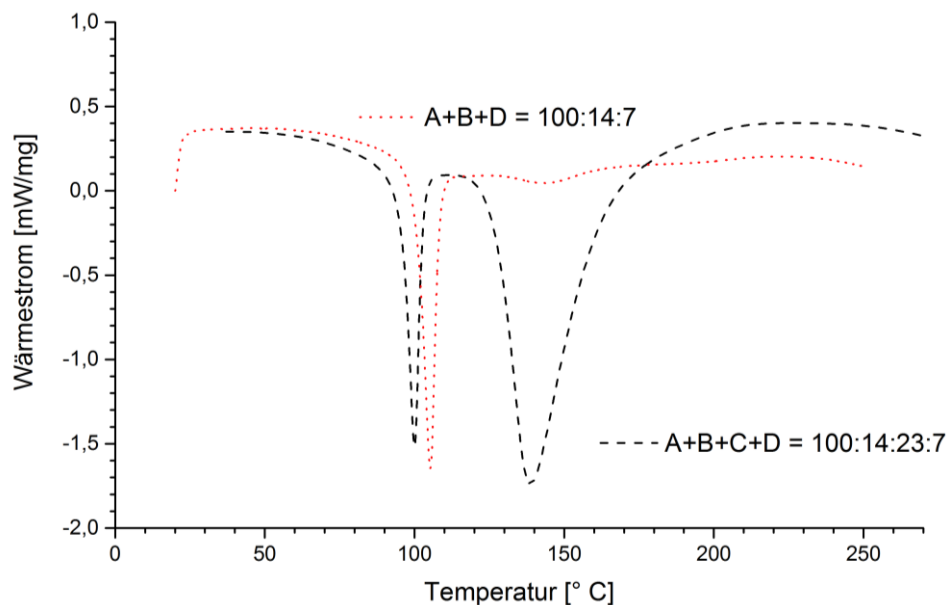


Bild 5: Ergebnis der dynamischen DSC Messung mit einer Heizrate von 10 K/min der Komponenten A, B und D mit Mischungsverhältnis 100 : 14 : 7

Für die 2. Reaktion des Gesamtsystems werden Einordnungsmessungen mit den Komponenten A und C (Mischungsverhältnis 100 : 23), mit den Komponenten A, C und D mit einem Mischungsverhältnis von 100 : 23 : 7 und 62 : 23 : 7 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 6 gezeigt.

Bei Betrachtung der Messergebnisse kann festgehalten werden, dass die Kurve der Komponenten A und C nicht der Kurve der 2. Reaktion des Gesamtsystems entspricht. Die Kurven der Messungen der Komponenten A, C und D hingegen schon, was zeigt, dass die Komponenten A, C und D allein für die 2. Reaktionsstufe verantwortlich sind. Die exotherme Reaktion der Komponenten A, C und D mit einem Mischungsverhältnis 100 : 23 : 7 ist geringer als bei einem Mischungsverhältnis 62 : 23 : 7, was darauf schließen lässt, dass ein Teil der Komponenten untereinander noch reagieren oder hier eine Behinderung durch den erhöhten Anteil an Komponente A vorliegt.

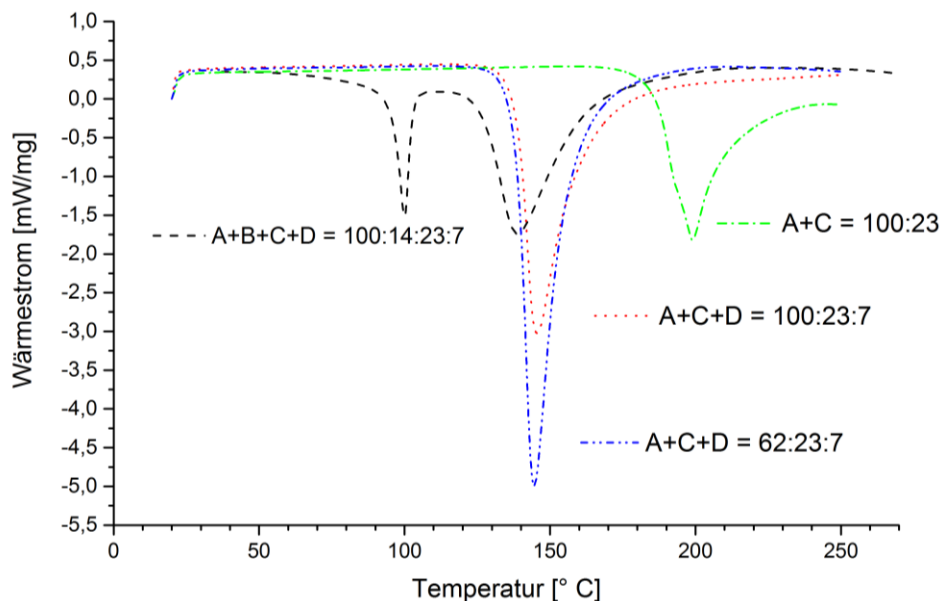


Bild 6: Ergebnis der dynamischen DSC Messungen mit einer Heizrate von 10 K/min der Komponenten A und C sowie der Komponenten A, C und D

Aus den Ergebnissen der Einordnungsmessungen, siehe Bild 4 bis Bild 6, kann schlussfolgernd phänomenologisch – soweit es durch die Messungen möglich war, da die chemische Zusammensetzung des Harzsystems nicht bekannt ist –, festgehalten werden, dass ein gewisser Massenanteil der Komponenten A und B für eine unterschwellige Reaktion (Hintergrundreaktion), welche über die gesamte Reaktion des Gesamtharzsystems abläuft, verantwortlich ist, ein gewisser Massenanteil der Komponenten A, B und D für die 1. Reaktionsstufe zur Erzielung der B-Stage und ein gewisser Massenanteil der Komponenten A, C und D für die 2. Reaktionsstufe zur finalen Aushärtung des Gesamtsystems. Auf Grund der reinen phänomenologischen Interpretation der Ergebnisse werden die Reaktionsmechanismen allesamt als parallele Reaktionen modelliert, siehe nachfolgend:

- Komponente A + B = Reaktionsmechanismus 1 ist $a \rightarrow b$ (Hintergrundreaktion, sichtbar von 50 bis 90 °C und in B-Stage von 110 bis 120 °C für 10 K/min)
- Komponenten A + B + D = Reaktionsmechanismus 2 ist $c \rightarrow d$ (1. Reaktion, von 80 bis 110 °C für 10 K/min)
- Komponenten A + C + D = Reaktionsmechanismus 3 ist $e \rightarrow f$ (2. Reaktion, von 120 bis 200 °C für 10 K/min).

Nach Ermittlung der Reaktionsmechanismen des Harzsystems werden nachfolgend die Aktivierungsenergie und der Präexponentialfaktor mittels der modellfreien Methode nach Friedmann näherungsweise bestimmt. Nach [17] wird davon ausgegangen, dass basierend auf den Isoumsatzmethoden jedem Punkt der Aushärtekurve eindeutig ein Aushärtegrad α zuzuordnen ist. Dies gilt allerdings nur bei unverzweigten Reaktionsabläufen oder Reaktionen, die in nur eine Richtung ablaufen. Des Weiteren dienen bei mehrstufigen Reaktionen die in der Friedmann Analyse ermittelten Werte für Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktor als Startwerte und entsprechen im Idealfall exakt den physikalischen Werten des Systems. Bild 7 zeigt die Aktivierungsenergie E_A und den Logarithmus des Präexponentialfaktor A über den Aushärtegrad.

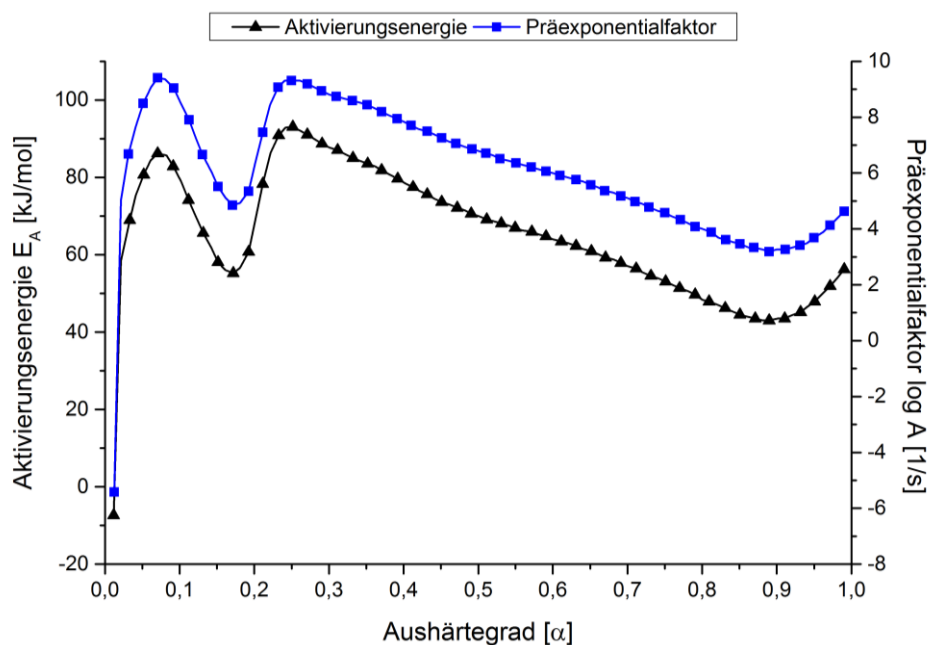


Bild 7: Aktivierungsenergie E_A / Präexponentialfaktor A über den Aushärtegrad des Harzsystems nach Friedmann

Bild 8 zeigt, dass die experimentellen Punkte zu Beginn der 1. Reaktion, d.h. im Bereich 2,85 bis 3,0 auf der X-Achse (1000 K/T – Werte), die gleiche Steigung wie die Isoumsatzgeraden haben. Zu Beginn der 2. Reaktion, d.h. im Bereich 2,55 bis 2,7 auf der X-Achse (1000 K/T – Werte), liegt ein größerer Anstieg der experimentellen Punkte im Gegensatz zu den Isoumsatzgeraden vor. Das bedeutet, dass es sich bei der 1. Reaktion um eine Reaktion n-ter Ordnung und bei der 2. Reaktion um eine Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse handelt.

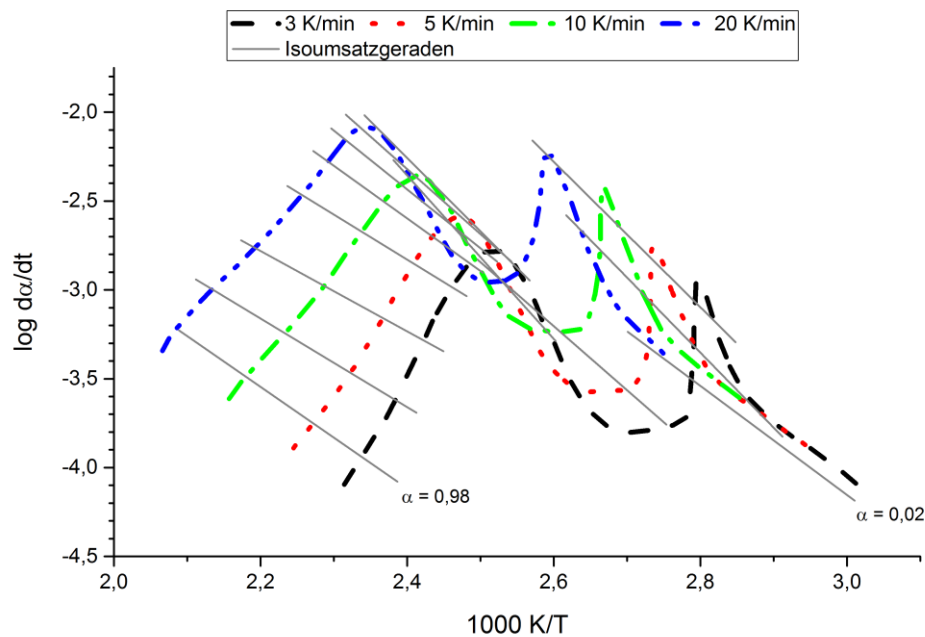


Bild 8: Modellfreie Analyse nach Friedman

Nach Abschluss der modellfreien Analyse werden für die Reaktionsmechanismen folgende Reaktionsmodelle festgelegt:

- Reaktionsmechanismus 1 ($a \rightarrow b$): Reaktion n-ter Ordnung
- Reaktionsmechanismus 2 ($c \rightarrow d$): Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse
- Reaktionsmechanismus 3 ($e \rightarrow f$): Reaktion n-ter Ordnung mit Autokatalyse

Das Ergebnis der kinetischen Analyse mit einem 3-Stufen Modell, wie oben definiert, zeigt eine noch nicht optimale Übereinstimmung der Regressionskurven und den experimentell ermittelten Werten im Bereich $170^\circ - 250^\circ \text{C}$, weshalb der Reaktionsmechanismus 3 $e \rightarrow f$ als eine zweistufige Folgereaktion definiert wird. Grund hierfür ist, dass durch die dynamische DSC Messung eine Überlagerung der thermischen und chemischen Effekte vorliegen könnte.. Hierzu wird der Mechanismus $e \rightarrow f$ mit n-ter Ordnung mit Autokatalyse und der Mechanismus $f \rightarrow g$ mit n-ter Ordnung modelliert wird.

Bild 9 zeigt das Ergebnis der thermokinetischen Modellierung mit dem 4-Stufen Modell. Die Regressionskurven sind als Linien und die experimentellen Daten als Symbole zu den jeweiligen Datenpunkten dargestellt.

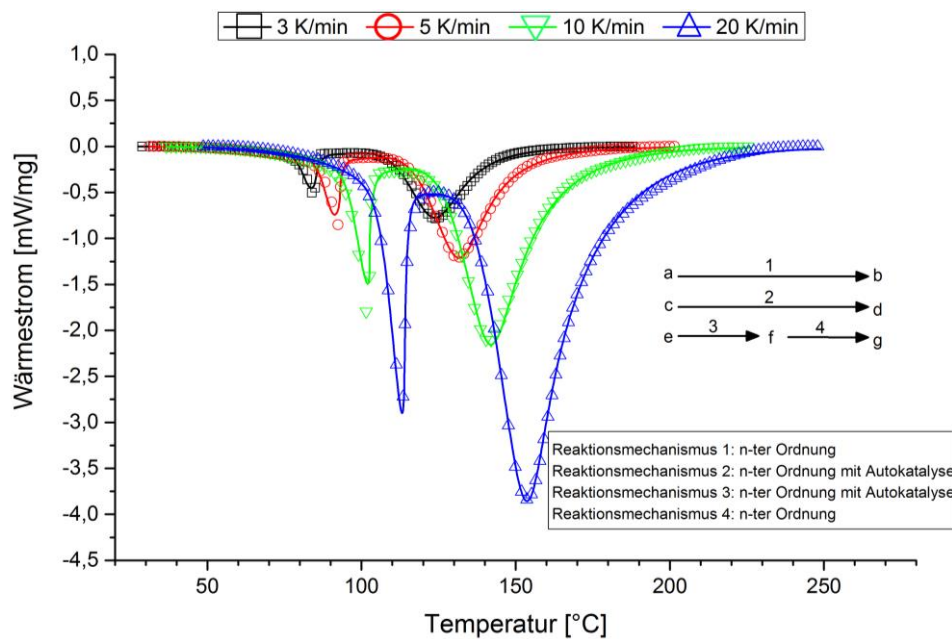


Bild 9: Ergebnis der thermokinetischen Modellierung des Harzsystems basierend auf den dynamischen DSC-Messungen

Die Modellgüte des 4-Stufen Modells beträgt 99,86 %. Mathematische Formalismen zum verwendeten Modell sind in [17, 19] zu finden.

	log Präexponentialfaktor [log(1/s)]	Aktivierungsenergie [J/g]	Reaktionsordnung	Ordnung der Autokatalyse	Kommentar
Stufe 1 a→b	7,951	71,682	0,821	---	A+B
Stufe 2 c→d	5,507	72,9519	1,007	3,696	A+B+D
Stufe 3 e→f	8,524	87,401	0,990	1,229	A+C+D
Stufe 4 f→g	5,029	55,168	1,594	---	Reaktionsende von A+C+D

Tabelle 4: Koeffizienten des Reaktionsmodells basierend auf den DSC Messungen

Unter Verwendung des mathematischen Formalismus können Vorhersagen für beliebige Temperaturprofile getroffen werden. Bild 10 veranschaulicht den somit

berechneten Aushärtegrad für unterschiedliche isotherme Temperaturen. Mittels dieser Darstellung können sinnvolle Prozessparameter hinsichtlich Temperatur und Zeit zur Erzielung der B-Stage sowie für die finale Aushärtung abgeleitet werden. Basierend auf dem Ergebnis der Reaktionsverhältnisse (ca. 20,7 : 71,9 %, siehe Tabelle 3) wird für die erste prozesstechnische Umsetzung zur Erzielung der B-Stage eine Temperatur zwischen 90 - 100 °C und eine Zeit von 4 min gewählt. Der Aushärtegrad liegt somit im Bereich zwischen 17,4 und 20,3 %. Für die finale Aushärtung werden eine Temperatur von 150 °C und eine Zeit von 10 min gewählt.

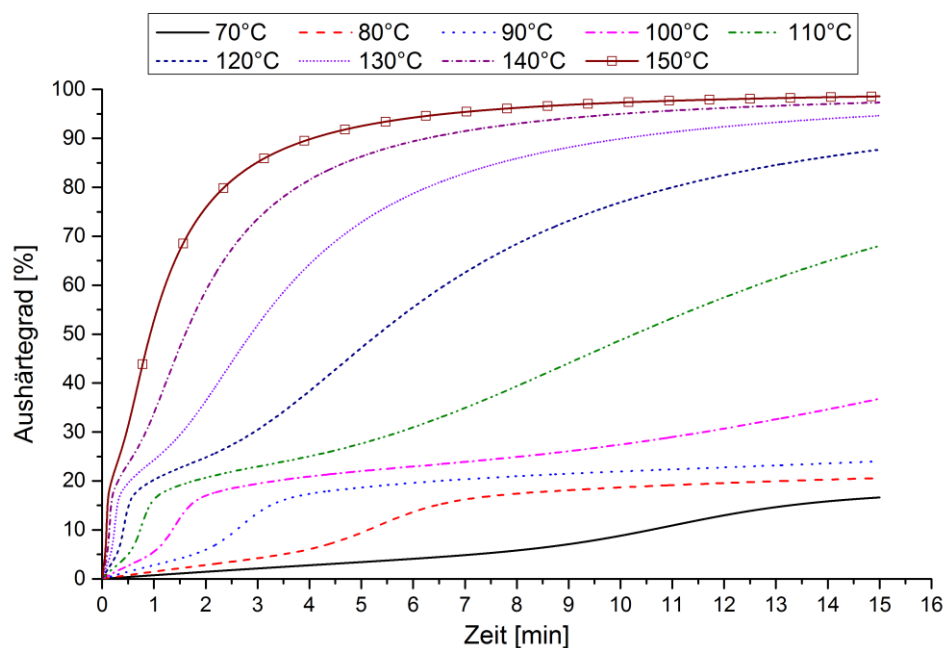


Bild 10: Vorhersage des Aushärtegrades α über Zeit t bei unterschiedlichen isothermen Temperaturen des Harzsystems basierend auf der thermokinetischen Modellierung der DSC

4.3 DEA-Messungen

Im Gegensatz zur DSC, in welcher der Wärmeumsatz gemessen wird, misst die DEA die Beweglichkeit von freien Ladungsträgern und Molekülen. Dies hat zur Folge, dass die Ionenviskosität mit steigender Temperatur abfällt. Während eines chemischen Vernetzungsvorganges überwiegt die Vernetzung gegenüber der Beweglichkeit üblicherweise und folglich nimmt die Ionenviskosität in diesem Bereich zu (ausgenommen sind schwache Reaktionen). Nach Aushärtung nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger mit kontinuierlich steigender Temperatur wieder zu, sodass die Ionenviskosität abnimmt.

Die Ergebnisse der dynamischen DEA Messungen sind in Bild 11 gezeigt.

Auf Grund des Funktionsprinzips überlagern thermische, physikalische und chemische Effekte, sodass bei den dynamischen DEA Messungen die zwei Reaktionsstufen des Harzsystems nicht so eindeutig zu identifizieren sind wie es bei den dynamischen DSC Messungen der Fall ist.

Exemplarisch wird der DEA Kurvenverlauf an der Messkurve mit 3 K/min (schwarz gestrichelt) kurz erläutert. Zwischen den Temperaturen 25 °C und etwa 40 °C fällt die Ionenviskosität aufgrund der Zunahme der Ionen- und Molekülbewegung (Ladungsträger) durch die steigende Temperatur ab. Ab ca. 40 °C flacht der Abfall der Ionenviskosität ab, was der Beginn der ersten Reaktion, d.h. Kettenbildung, bedeutet. Bei ca. 80 – 90 °C ist ein erneuter starker Abfall der Ionenviskosität zu erkennen, was auf das Ende der 1. Reaktion hindeutet bzw. die Beweglichkeit der Ladungsträger den Reaktionsumsatz gegen Ende der 1. Reaktion völlig überwiegt. Der Abfall der Ionenviskosität geht bis ca. 120 °C, da der Temperaturanstieg und somit die Ionenbeweglichkeit trotz voranschreitender Vernetzung des Harzsystems vorerst dominiert. Erst bei ca. 120 °C überwiegt die Vernetzung des Harzsystems und die Ionenviskosität nimmt drastisch zu. Bei ca. 140 °C fällt die Ionenviskosität bei nahezu vollständig abgeschlossener Vernetzung des Harzsystems aufgrund der erneut zunehmenden Ionenbeweglichkeit durch die steigende Temperatur ab. Der Abfall der Ionenviskosität von 140 °C bis zum Wendepunkt bei etwa 180 °C deutet auf ein „Abklingen“ der 2. Reaktion hin und geht nach dem Wendepunkt in seinen physikalisch zugrundeliegenden exponentiellen Abfall mit steigender Temperatur bei Abwesenheit eines chemisch-physikalischen Vorganges über.

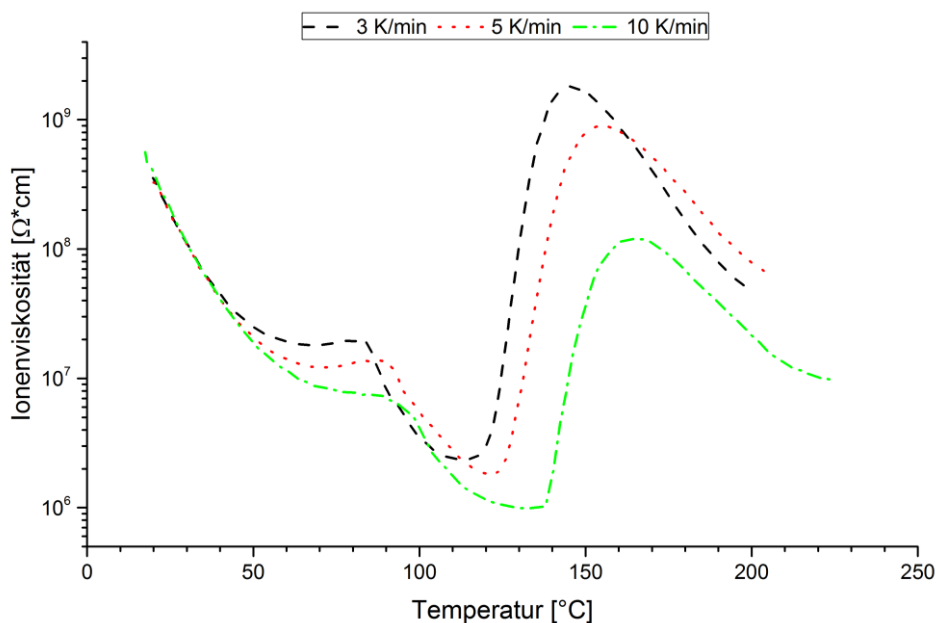


Bild 11: Ergebnisse der dynamischen DEA Messungen des Harzsystems mit unterschiedlichen Heizraten

Die Kurven mit 5 und 10 K/min zeigen die gleichen Kurvenphänomene wie die eben beschriebene Messkurve von 3 K/min und lassen somit eine Deutung der 2-stufigen Aushärtereaktion zu. Beim Vergleich der DEA-Kurven mit den DSC-Kurven kann auch hier eine Verschiebung der Reaktionsstufen mit zunehmenden Heizraten zu höheren Temperaturen hin beobachtet werden, was für chemische Reaktionen typisch ist, siehe auch Kapitel 4.1.

4.4 DEA-Modellierung

Analog zur thermokinetischen Modellierung der Aushärtekinetik basierend auf den DSC-Messungen wird die Modellierung der DEA-Messungen durchgeführt. Es wird zum Ende der Vernetzungsreaktion eine zusätzliche n-stufige Reaktion hinzugefügt (bisher $e \rightarrow f \rightarrow g$), welche keinen chemisch-physikalischen Hintergrund aufweist, jedoch dazu führt, dass das Ausklingen der 2. Reaktion besser erfasst werden kann. Die Modellgüte liegt bei 99,55 %. Die Stufe war notwendig, da auf Grund mehrerer sich überlagernder Effekte in der dielektrischen Messung, die Modellierung der DSC nicht ohne Anpassungen übertragbar ist. In Bild 12 ist das Ergebnis der Modellierung abgebildet. Die Regressionskurven sind als Linien und die experimentellen Daten als Symbole zu den jeweiligen Datenpunkten dargestellt.

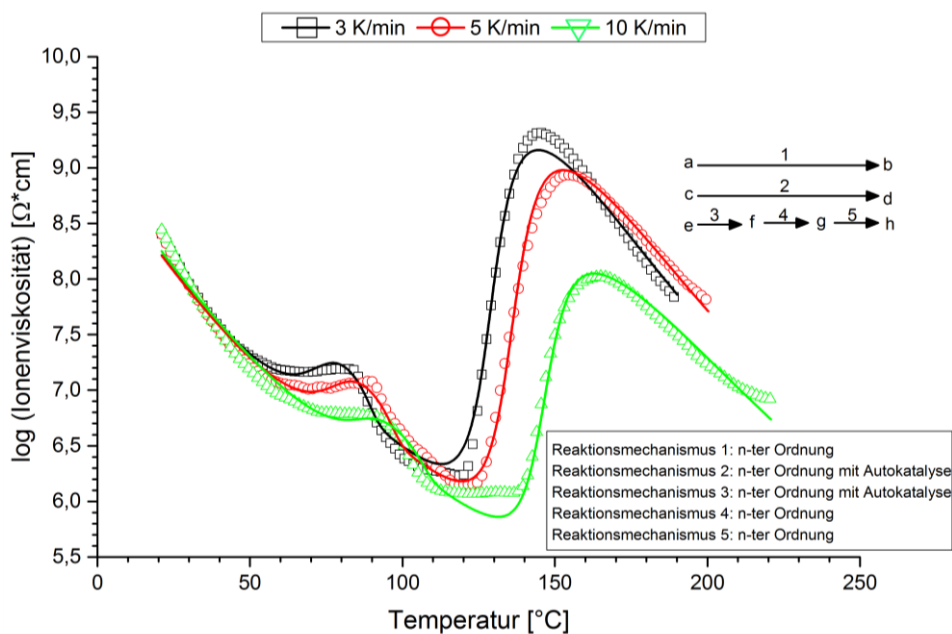


Bild 12: Ergebnis der kinetischen Analyse des Harzsystems basierend auf DEA Messungen

Tabelle 5 zeigt die entsprechenden Koeffizienten der Modellfunktion.

	log Präexpo- nentialfaktor [log(1/s)]	Aktivierungs- energie [J/g]	Reaktions- ordnung	Ordnung der Auto- katalyse	Kommentar
Stufe 1 a→b	10,284	82,0213	0,9222	---	A+B
Stufe 2 c→d	6,2068	71,6732	0,8900	2,4087	A+B+D
Stufe 3 e→f	8,8273	91,7443	1,5573	1,3205	A+C+D
Stufe 4 f→g	4,5336	63,1752	2,7921	---	Reaktions- mitte von A+C+D
Stufe 5 g→h	-24,1940	18,5341	2,3201	---	Reaktions- ende von A+C+D

Tabelle 5: Koeffizienten des Reaktionsmodells auf Basis der DEA Messungen

Die mathematischen Formeln zum Modell können in [19] gefunden werden.

4.5 Vergleich und Korrelation der DSC- und DEA-Messkurven

Bild 13 zeigt exemplarisch die Auswertung der dynamischen DSC-Messkurve mit einer Heizrate von 10 K/min zur Bestimmung der charakteristischen Kenngrößen. Aus den DSC Messkurven können die charakteristischen Kenngrößen wie Onset, Peak und End bestimmt werden.

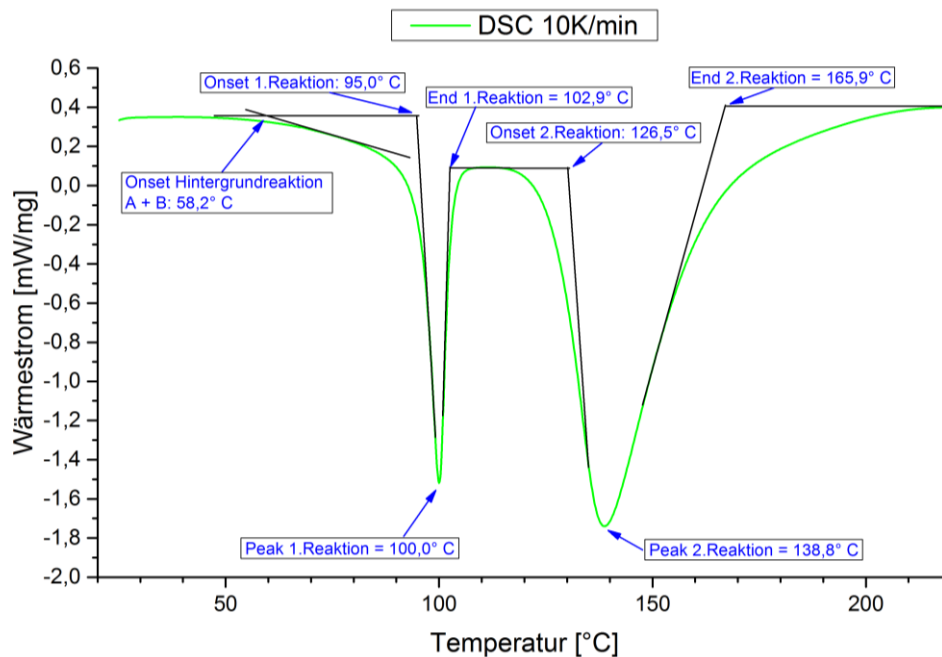


Bild 13: Darstellung der Auswertung zur Bestimmung der charakteristischen Kenngrößen am Beispiel der 10 K/min DSC-Messkurve

Die DEA-Messkurve besitzt nach heutigem Stand noch keine konkreten, charakteristischen Kenngrößen wie es sie seit Jahrzehnten bei der DSC-Messkurve gibt. Folglich wird an der DEA-Messkurve versucht, die charakteristischen Kenngrößen wie folgt zu bestimmen, siehe Bild 14:

- Onset: Schnittpunkt der extrapolierten linearen Teile der beiden unterschiedlichen Steigungen der Ionenviskosität
- Peak (im Falle der DEA als Inflection bezeichnet): anhand der Wendetangente
- End: Schnittpunkt des extrapolierten linearen Teils des Wendepunktes (Steigung = 0) mit dem extrapolierten linearen Teil der abfallenden Ionenviskosität.

Der Endpunkt wird mit Hilfe des Wendepunktes bestimmt, da dieser Wendepunkt den Übergang in den physikalisch bedingten, exponentiellen Abfall nach einer Reaktion / Vernetzung einleitet.

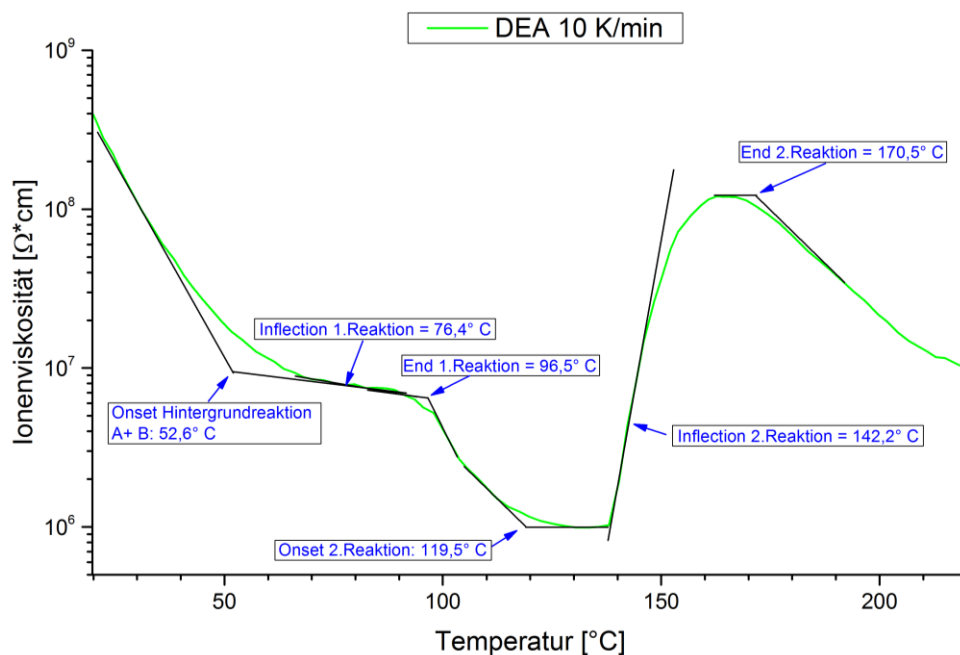


Bild 14: Darstellung der Auswertemethodik zur Bestimmung der charakteristischen Kenngrößen am Beispiel der DEA-Messkurve mit dynamischer Heizrate von 10K/min

Tabelle 6 zeigt die Gegenüberstellung der aus den DSC und DEA Messkurven bestimmten Kenngrößen bei den jeweils unterschiedlichen Heizraten.

Hintergrundreaktion (A+B)	1. Reaktionsstufe			2. Reaktionsstufe		
	Onset	Onset	Peak / Inflection	End	Onset	Peak / Inflection

3 K/min

DSC	44,3	79,0	83,8	85,8	110,6	122,9	144,9
DEA	44,5	---	75,0	85,3	101,9	127,3	153,6

5 K/min

DSC	50,8	85,9	91,0	93,5	117,5	129,1	154,1
DEA	50,0	---	77,8	91,1	116,5	133,1	163,1

10 K/min

DSC	58,2	95,0	100,0	102,9	126,5	138,8	165,9
DEA	52,6	---	76,4	96,5	119,5	142,2	170,5

Tabelle 6: Vergleich der charakteristischen Kenngrößen aus den DSC und DEA Messkurven bei gleicher Heizrate

Anhand der Auswertung der DSC-Messkurven ist zu erkennen, dass die DSC-Methode die Detektion des Onset der Hintergrundreaktion (A + B) und den Onset der 1. Reaktionsstufe (A + B + D) ermöglicht. Die Auswertung der DEA-Messkurven zeigt, dass der Onset der Hintergrundreaktion (A + B) erfasst wird, der Onset der 1. Reaktionsstufe jedoch nicht. Die dielektrische Analyse basiert auf einer viel empfindlicheren Messmethodik verglichen zur DSC und nimmt zu Beginn einer chemisch ablaufenden Reaktion viel früher Veränderungen im Material (Mikrodynamik) wahr. Da sich allerdings die Reaktion A + B und der Beginn der Reaktion A + B + D überschneiden, ist die DEA Messmethode auf Grund der empfindlicheren Methodik nicht in der Lage, den Beginn der 1. Reaktionsstufe gesondert zu erfassen. Dies ist darin begründet, dass der Einfluss dieser 1. Reaktionsstufe auf die mittels dielektrischer Analyse erfasste Ionenviskosität deutlich geringer ausfällt, da hier noch die Beweglichkeit der Ladungsträger der dominierende Faktor für die Ionenviskosität ist.

Der Peak und die Inflection der 1. Reaktion stimmen quantitativ nicht wirklich überein, da trotz einer eintretenden Vernetzung (Kettenbildung) die Beweglichkeit der Ladungsträger immer noch deutlich überwiegt.

Bei Betrachtung des End der 1. Reaktion ist zu erkennen, dass dieser quantitativ bestimmte Wert sehr gut übereinstimmt. Allerdings ist in der Ionenviskosität das End der 1. Reaktionsstufe bei den Heizraten 3 und 5 K/min als sehr kleine, ansteigende Stufe zu höherer Viskosität hin erkennbar, wohingegen in der 10 K/min-Kurve ein direkter Übergang in den physikalisch bedingten exponentiellen Abfall der Ionenviskosität mit zunehmender Temperatur stattfindet.

Bei der 2. Reaktionsstufe ist erkennbar, dass der Onset, der Peak / Inflection und das End sehr gut übereinstimmen. Dies ist darin begründet, dass mit zunehmendem Reaktionsumsatz der 2. Reaktion die Vernetzung gegenüber der Beweglichkeit der Ladungsträger dominierender wird und im Wendepunkt der DEA Messkurve überwiegt. Ein extremer Anstieg der Ionenviskosität entsteht.

5 FAZIT

Zur Entwicklung eines neuartigen Fertigungsverfahrens zur Herstellung von Hochleistungsfaserverbunden ist die Kenntnis über das Aushärteverhalten des einzusetzenden Harzsystems unerlässlich. Im Rahmen der Untersuchungen wird ein 2-stufig aushärtendes Epoxidharzsystem mittels der dynamischen DSC und DEA Methode charakterisiert und anschließend modelliert.

Die Ergebnisse der dynamischen DSC Messungen zeigen, dass diese bereits seit langem etablierte Messmethode sehr gut für 2-stufig aushärtende Epoxidharzsysteme anwendbar ist. Ebenso kann nach Ermittlung der Reaktionsmechanismen des Harzsystems eine thermokinetische Modellierung mit den für Epoxidharzsysteme üblichen Reaktionsmodellen angewendet

werden. Allerdings ist diese Modellierung um einiges aufwändiger und komplexer als bei den klassischen 2-Komponenten-Epoxidharzsystemen, welche üblicherweise einer einstufigen Reaktion folgen. Es wird dennoch eine Modellgüte von 99,89 % erzielt.

Bei der dynamischen DEA-Messung ist bei den untersuchten Heizraten eine 2-stufig verlaufende Reaktion des Harzsystems erkennbar, jedoch ist die Deutung bzw. Interpretation des Kurvenverlaufs im Gegensatz zu den DSC-Messungen wesentlich schwieriger. Bei niedrigen Heizraten ist die 2-stufige Aushärtereaktion besser erkennbar als bei höheren Heizraten (> 10 K/min). Dies ist insbesondere durch die sehr kleine, ansteigende Stufe zu höherer Viskosität hin erkennbar. Bei einer Heizrate von 10 K/min ist dies nicht mehr so leicht möglich, da die Materialeigenschaftsänderungen auf Grund der hohen Heizrate nicht schnell genug erfasst werden können. Bei der 1. Reaktionsstufe dominiert die Beweglichkeit der Ladungsträger gegenüber der stattfindenden chemischen Reaktion. Die 2. Reaktionsstufe wird durch die Vernetzung des gesamten Harzsystems dominiert (eindeutiger Anstieg der Ionenviskosität).

Die Reaktionsmodelle aus der DSC-Modellierung sind nicht direkt auf die DEA-Modellierung übertragbar, da auf Grund des Funktionsprinzips in der DEA Überlagerungen von thermischen und chemischen Effekten gemessen werden. Zur Erzielung einer bestmöglichen Modellgüte in der DEA Modellierung ist es erforderlich, weitere Reaktionsstufen hinzuzufügen, auch wenn diese aus chemisch-physikalischer Natur und den durch die DSC bestimmten Stufen nicht erforderlich sind.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die charakteristischen Kenngrößen, welche die beiden Reaktionsstufen definieren, durch die Betrachtung von DSC und DEA - trotz der dynamischen Temperaturrampen - größtenteils korreliert werden können. Mit beiden Messmethoden kann der Beginn der chemischen Reaktion erfasst und sogar quantitativ miteinander verglichen werden. Auf Grund der komplexen chemischen Reaktion des Harzsystems wird die 1. Reaktionsstufe mittels der DEA durch eine im Hintergrund ablaufende Parallelreaktion nicht erfasst.

Zu Beginn einer chemisch ablaufenden Reaktion sind noch quantitative Diskrepanzen in den charakteristischen Kenngrößen festzustellen. Je dominierender die Vernetzung gegenüber der Beweglichkeit der Ladungsträger jedoch wird, desto mehr stimmen die charakteristischen Kenngrößen der beiden grundlegend verschiedenen Messmethoden überein.

Generell kann gesagt werden, dass eine Korrelation zwischen der klassischen DSC-Methode mit der DEA-Methode gegeben ist.

Literatur

- [1] Borchard-Tuch, C. Neue Werkstoffe für den Airbus A380
Chemie in unserer Zeit, Vol. 40, 6, S. 407 – 409,
2006; DOI: 10.1002/ciuz.200690077
- [2] Täger, O. Kunststoffe und Faserverbundkunststoffe im
Automobilbau – zukünftige Chancen und
Herausforderungen
12. Schwarzheider Kunststoffkolloquium,
Schwarzheide, 19. – 20. Sep. 2012
- [3] Beardmore, P.; Johnson, C.F. The potential for composites in structural automotive
applications
Composites Science and Technology, Volume 26,
Issue 4, Pages 251-281, 1986,
DOI: 10.1016/0266-3538(86)90002-3
- [4] Lässig, R.; Eisenhut, M; Mathias, A. et al. Serienproduktion von hochfesten
Faserverbundbauteilen – Perspektiven für den
deutschen Maschinen- und Anlagenbau
Roland Berger Strategy Consultant, VDMA, 2012
- [5] Witten, E.; Kraus, T.; Kühnel, M. Composites-Marktbericht 2015- Marktentwicklungen,
Trends, Ausblicke und Herausforderungen
Industriearbeitskreis Verstärkte Kunststoffe (AVK)
und Carbon Composites (CceV), 2015
- [6] Suzuki, T.; Jun, T. Prediction of energy intensity of carbon fiber
reinforced plastics for mass-produced passenger
cars
9th International SAMPE symposium, Tokyo, Japan,
29. Nov.– 02. Dec., 2005
- [7] Prime, R.B. Thermal characterization of polymeric materials
Academic Press, New York, p.435, 1981
DOI: 10.1016/B978-0-12-703780-6.50010-9
- [8] Barton, J. Advances in polymer sciences
Springer, Berlin, p. 111, 1985

- [9] Duswalt, A.A. The practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry
Thermochim Acta 8, p.57-68, 1974,
DOI: 10.1016/0040-6031(74)85072-0
- [10] Fava, R.A. Differential scanning calorimetry of epoxy resins
Polymer 9, p.137-151, 1968
DOI: 10.1016/0032-3861(68)90024-4
- [11] Osswald, T.A.; Menges, G.. Materials science of polymers for engineers
Carl Hanser Verlag, München, 3rd edition 2012,
p.101
DOI: 10.3139/9781569905241
- [12] Chaloupka, A. et.al. Phase change detection in neat and fiber reinforced polyamide 6 using dielectric analysis
Material Science Forum Vols. 825-826, pp. 944-951;
2015, Trans Tech Publications, Switzerland,
DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.944
- [13] Menzel, S. Zur Berechnung von Klebeverbindungen hybrider Karosseriestrukturen beim Lacktrocknungsprozess
Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011
- [14] Blumenthal, G.; Linke, D.; Vieth, S. Chemische Kinetik (Reaktionskinetik)
Chemie Grundwissen für Ingenieure, S. 197-212;
2006; DOI: 10.1007/978-3-8351-9047-4_16
- [15] Jankovic, B. ; Mentus, S. ; Jankovic, M. A kinetic study of the thermaldecomposition process of potassium metabisulfite: Estimation of distributed reactivity model
Journal of Physics and Chemistry of Solids (Impact Factor: 1.85). 08/2008; 69(8):1923-1933.
DOI: 10.1016/j.jpics.2008.01.013
- [16] N.N. Technisches Datenblatt: Araldite LY1556, Aradur 1571, Accelerator 1573, Hardener XB 3471
Fa. Huntsman Advanced Materials, 2009
- [17] Mothé, C.G.; de Miranda, I.C. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedmann and Ozawa-Flynn-Wall isoconversional methods
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry vol. 113, issue 2, pp. 497-505, 2013,
DOI: 10.1007/s10973-013-3163-7

- [18] Harper, D.;
Wolcott, M.;
Rials, T. Chemical and physical interpretation of mdi cure in saturated steam environment
2nd European Panel Products Symposium, 1998
- [19] Moukhina, E. Determination of kinetic mechanisms for reactions measured with thermoanalytical instruments
J Therm Anal Calorim (2012) 109:1203–1214;
DOI: 10.1007/s10973-012-2406-3

Bibliography

DOI 10.3139/O999.03022016
Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics
Technology 12 (2016) 2; page 80–111
© Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG
ISSN 1864 – 2217

Stichworte:

Aushärtekinetik, DSC, Dielektrische Analyse DEA, Epoxidharz, 2-stufige Aushärtung, Faserverbunde

Keywords:

cure kinetics, DSC, dielectrical analysis, epoxy resin, 2-step curing, FRP

Autor / author:

Dipl.-Ing. Michael Karcher (Autor)
 Prof. Dr.-Ing. Frank Henning (Professor)
 Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für
 Fahrzeugsystemtechnik (FAST)
 Rintheimer-Queralle 2
 76131 Karlsruhe
 Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT
 Joseph-von-Fraunhofer Str.7
 76327 Pfinztal

E-Mail: michael.karcher@ict.fraunhofer.de
 Webseite: www.ict.fraunhofer.de
 Tel.: +49 (0)721/4640 774
 Fax: +49 (0)721/4640 111

M.Sc. Alexander Chaloupka (Autor)
 Fraunhofer Institut für Chemische Technologie ICT
 Projektgruppe Funktionsintegrierter Leichtbau (FIL)
 Am Technologiezentrum 2
 86159 Augsburg

Dr. Stefan Schmölder (Autor)
 Dr. Elena Moukhina (Autor)
 NETZSCH Gerätebau GmbH
 Wittelsbacherstrasse 42
 95100 Selb

Herausgeber / Editors:Editor-in-Chief

Prof. em. Dr.-Ing. Dr. h.c. Gottfried W. Ehrenstein
 Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg
 Phone: +49 (0)9131/85 – 29701; Fax.: +49 (0)9131/85 – 29709, E-Mail: ehrenstein@lkt.uni-erlangen.de

Europa / Europe

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Drummer, verantwortlich
 Lehrstuhl für Kunststofftechnik
 Universität Erlangen-Nürnberg
 Am Weichselgarten 9
 91058 Erlangen
 Deutschland
 Tel.: +49 (0)9131/85 - 29701
 Fax: +49 (0)9131/85 - 29709
 E-Mail: drummer@lkt.uni-erlangen.de

Amerika / The Americas

Prof. Prof. hon. Dr. Tim A. Osswald,
 responsible
 Polymer Engineering Center, Director
 University of Wisconsin-Madison
 1513 University Avenue
 Madison, WI 53706
 USA
 Tel.: +1/608 263 9538
 Fax: +1/608 265 2316
 E-Mail: osswald@engr.wisc.edu

Verlag / Publisher:

Carl Hanser Verlag GmbH & Co.KG
 Wolfgang Beisler
 Geschäftsführer
 Kolbergerstraße 22
 D-81679 München
 Tel.: +49 (0)89 99830-0
 Fax: +49 (0)89 98480-9
 E-Mail: info@hanser.de

Redaktion / Editorial Office:

Dr.-Ing. Eva Bittmann
 Christopher Fischer, M.Sc.
 E-Mail: redaktion@kunststofftech.com

Beirat / Advisory Board:

Experten aus Forschung und Industrie,
 gelistet unter www.kunststofftech.com