Charakterisierung von Harzsystemen mittels DSC und ergänzender thermoanalytischer Methoden

Dipl.-Ing. Monika v. Monkiewitsch
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)
4. Klebstoffseminar, Jena, 12.-13.09.2023

DLR

Agenda

- Motivation
- Messprinzip DSC und TMDSC
- Methoden zur Bestimmung von Aushärtegrad und Glasübergangstemperatur
- Anwendung der Prozessgrößen auf Aushärtezyklen von Prepregs
- Beschreibung ergänzender thermoanalytischer Verfahren zur Charakterisierung von Prepregs und Faserverbundwerkstoffen

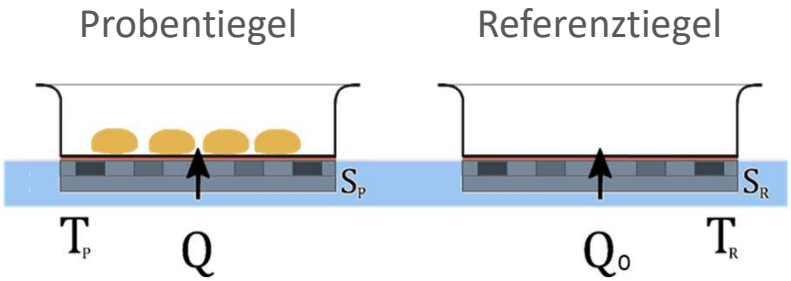
Motivation

- Im Gegensatz zu Metallen entstehen finale Materialeigenschaften erst im Herstellungsprozess
- Temperaturführung und die Verweilzeit bestimmen den Aushärtegrad des Systems und die Endeigenschaften
- Charakterisierung erfolgt über die thermoanalytischen Kenngrößen, hier überwiegend DSC
- Reaktionskinetikmodelle zur Unterstützung:
  - Substitution von Langzeitmessungen
  - Erstellung TTT oder CHT-Diagramme

Anwendung: Virtueller Autoclav

Simulation des Aushärteprozesses zur Identifikation optimaler Prozessparameter und Bauteilqualität

Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte
Meßprinzip der DSC



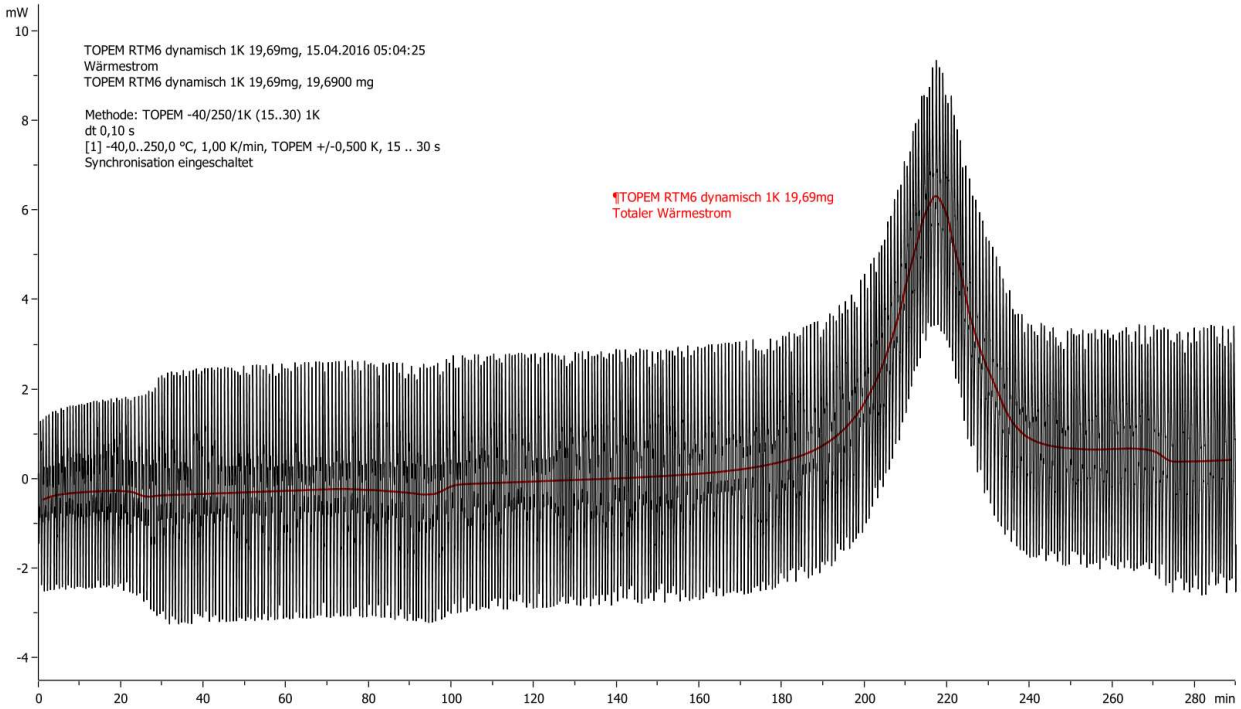
Messzelle

Probenaufnehmer

- Messung der Differenz der Wärmeströme (endotherm/exotherm)
- Dynamische Heizraten oder isotherme Haltestufen
- Lineare und nicht lineare Heizraten möglich, entspricht DSC, MDSC, TMDSC
- MDSC, TMDSC > Identifizierung von reversierenden und nichtreversierenden Effekten
- Getrennte Analyse von Vernetzungsenthalpien und Glasübergangstemperatur

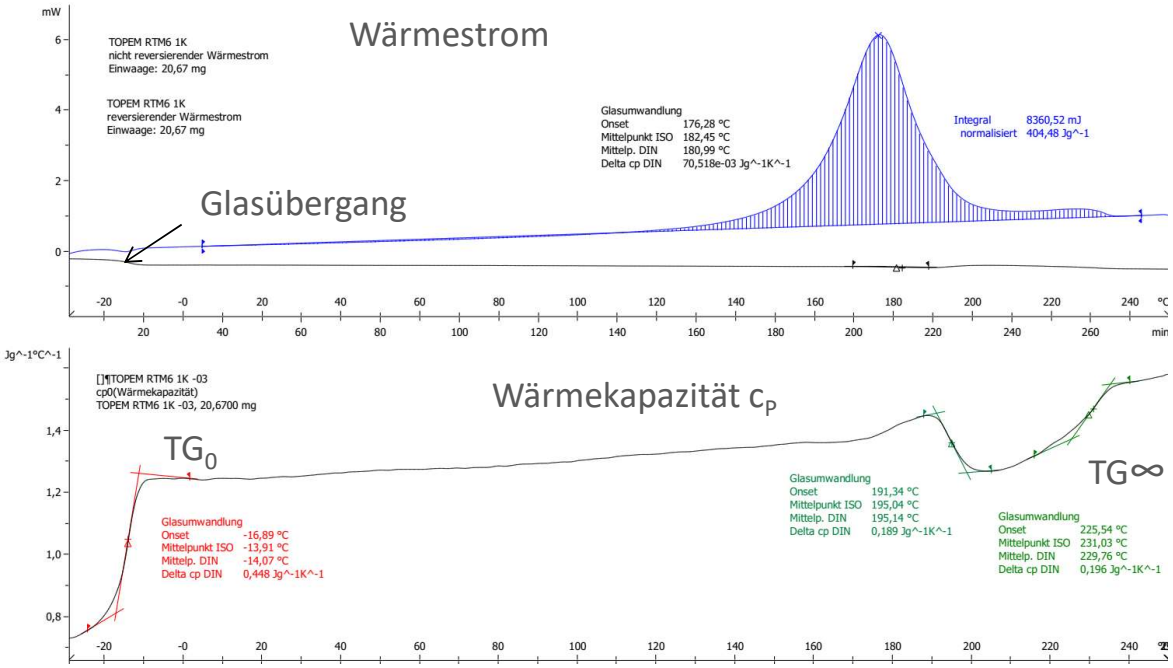
Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte Frequenzmodulation mittels TOPEM

- Dynamische Aufheizung von 1K/min, Einwaagen um die 20 mg
- Durch eine Frequenzmodulation wird die isotherme Haltestufe oder dynamische Aufheizrate überlagert
- Über Fourier-Transformation können neben dem totalen Wärmestrom auch der reversierende und der nichtreversierende Anteil berechnet werden
- Trennung von sonst sich überlagernden Effekten wie Nachvernetzung und Glasübergänge
- Bestimmung der Wärmekapazität cp

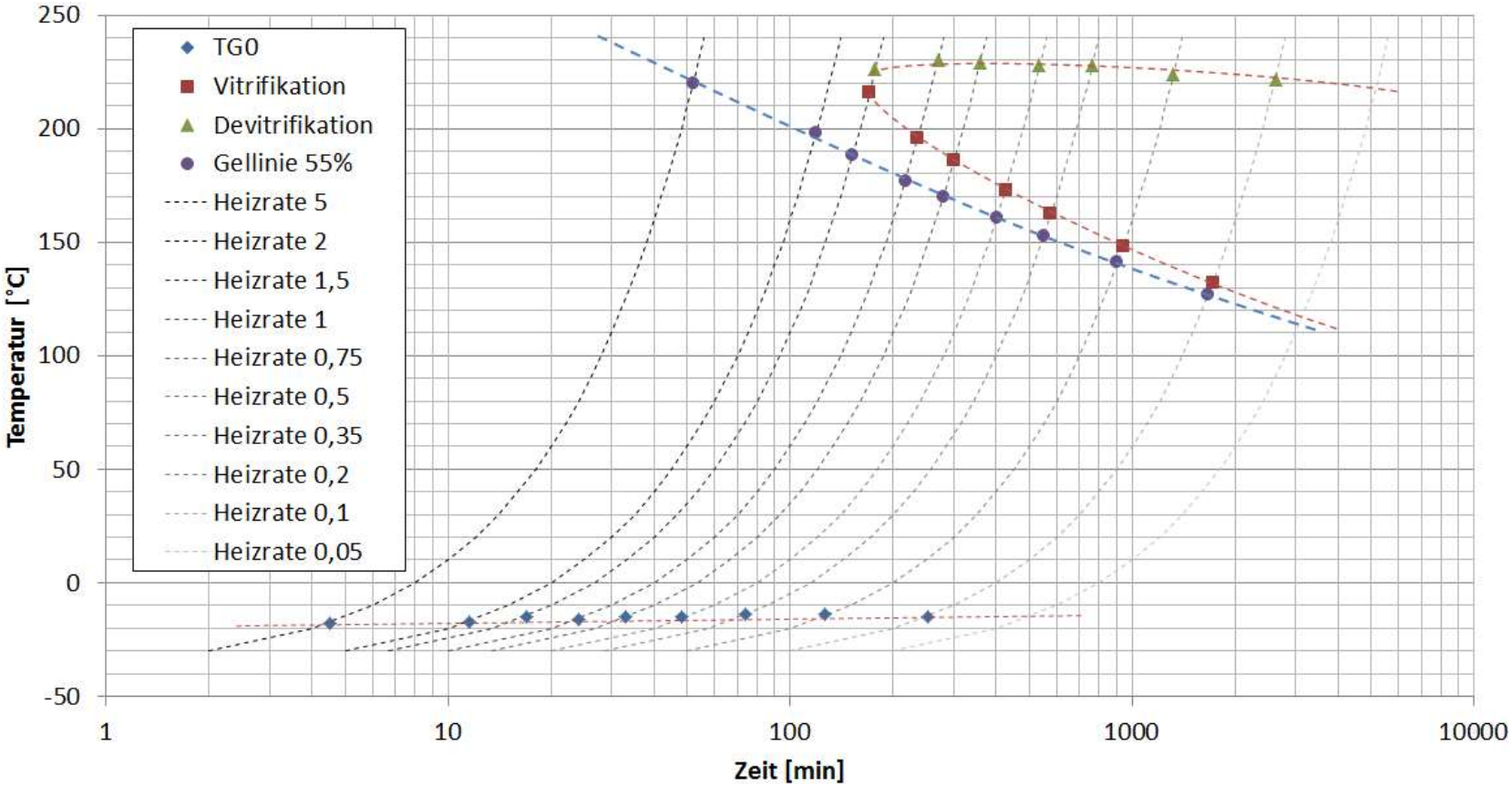


Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte Glasübergangstemperatur bei dynamischer Aufheizung

- Dynamische Aufheizrate mit 1K pro Minute
- Darstellung des reversierenden (schwarz) und nicht-reversierenden Anteils (blau)
- Vernetzung des Harzes wird im nicht-reversierende Wärmestrom bestimmt
- Glasübergangstemperatur findet sich im reversierenden Wärmestrom
- Glasübergangstemperatur TG_0 und Vitrifizierung und Devitrifizierung des Harzes
- Devitrifizierung entspricht TG∞, gummielastischer Zustand,

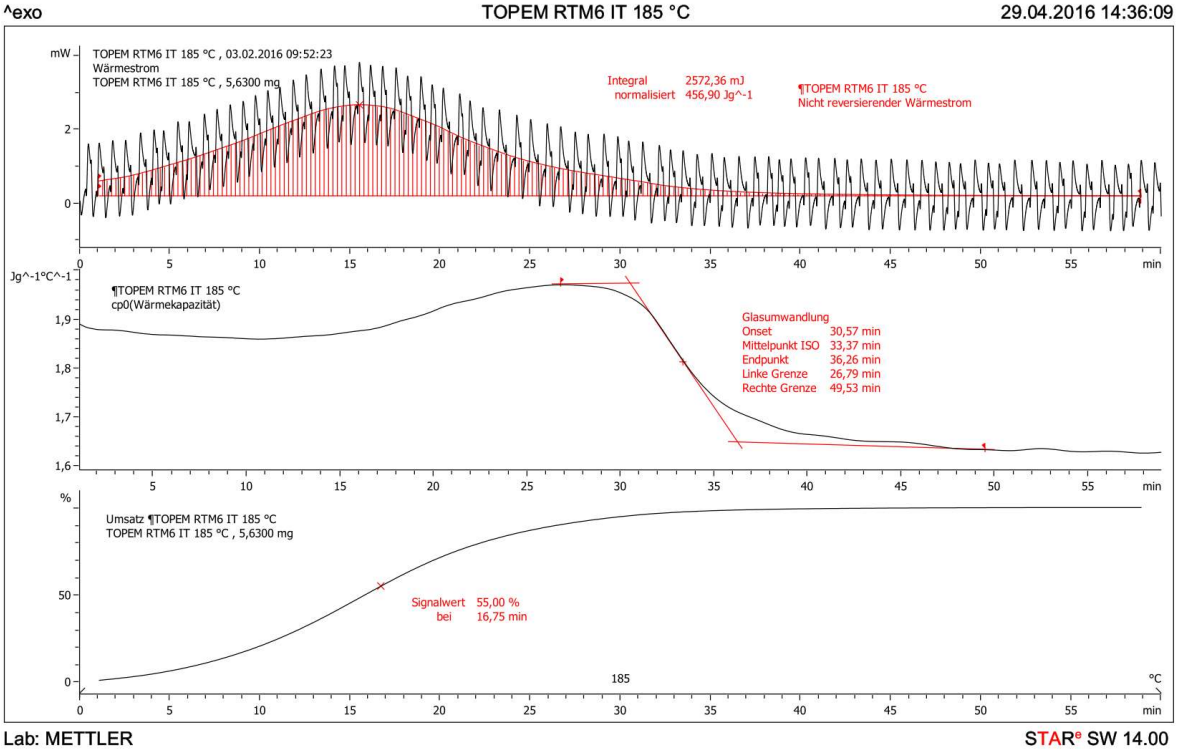


Zustandsdiagramm von Harzsystemen (RTM6)
CHT-Diagramm -Continuous-Heating-Transformation

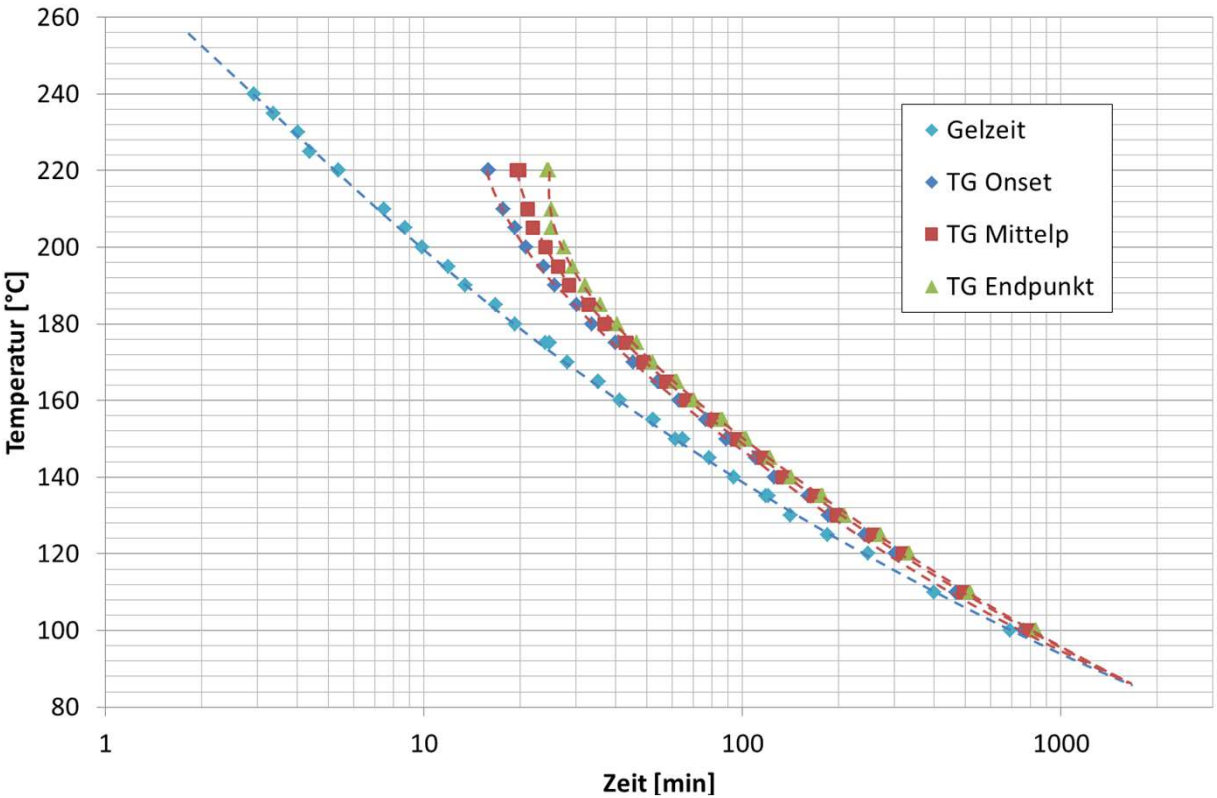


Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte Glasübergangstemperatur bei Isothermer Haltestufe

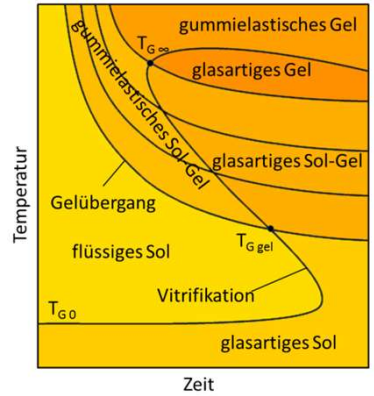
- Isotherme Haltestufe von 185° C
- Darstellung des nichtreversiblen Anteiles und Auswertung der Vernetzungsenthalpie über horizontaler Basislinie (Oben)
- Wärmekapazität cp mit Auswertung der Verglasung bei TG, Abfall um 0,3 J/gK
- Die thermische Beweglichkeit der Moleküle ist stark eingeschränkt, diffusionskontrolierte Vernetzung
- Erstellung der Umsatzkurve aus der Wärmestromkurve (Unten)
- Rechnerische Bestimmung des Gelpunktes (hier bei 55%) der Umsatzkurve basierend auf Rheometermessungen

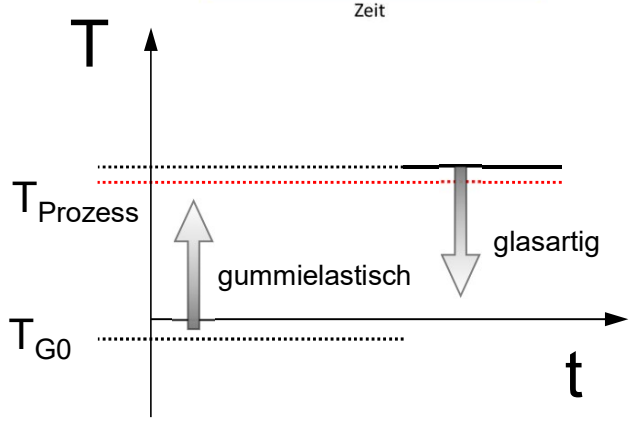


Zustandsdiagramm von Harzsystemen (RTM6)
TTT – Diagramm Time-Temperature-Transformation



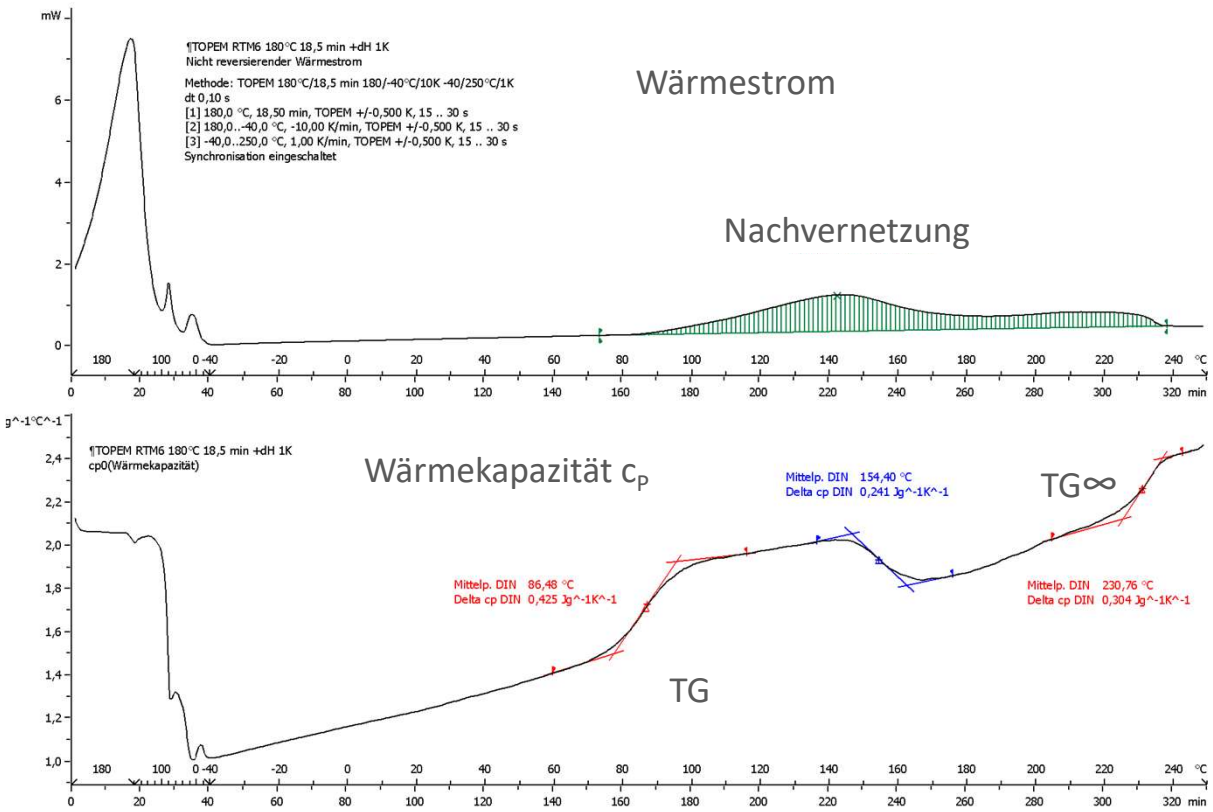
Quelle: Ehrenstein





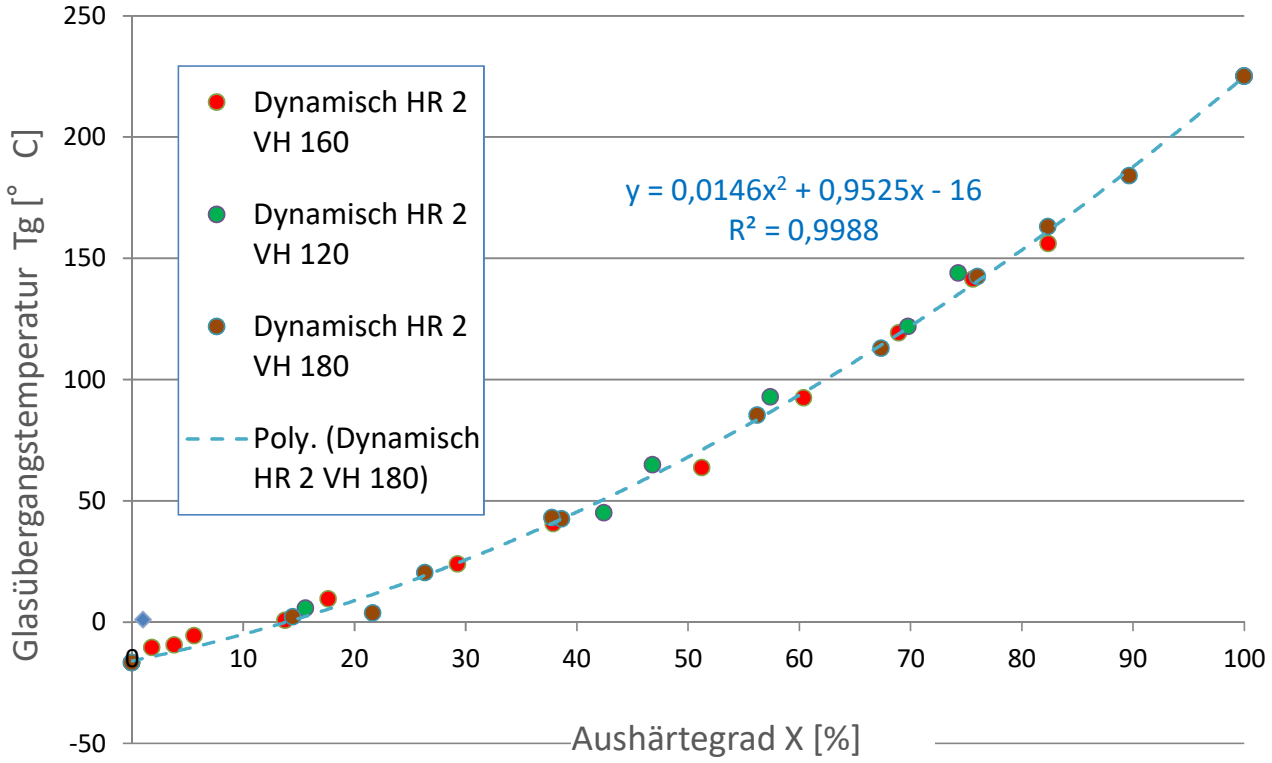
Bestimmen des Zusammenhangs zwischen TG und Aushärtegrad

- Analyse einer unvernetzten Probe mit Teilaushärtung
- Bestimmt wird die Reaktionsenthalpie und mit der zugehörigen Glasübergangstemperatur
- Aushärtegrad $X = \frac{dH(t)}{dH_{Total}} = 1 - \frac{dH_{Rest}}{dH_{Total}}$
- Es wird immer bei einer gleichen relativ hohen Temperatur (bezogen auf die Verträglichkeit des Harzsystems) vorgehärtet
- Durch eine vorhergehende Umsatzabschätzung von 10%, 20%, 30% etc….werden für die Vorhärtung Stützstellen angestrebt
- Variation der Aushärtezeit



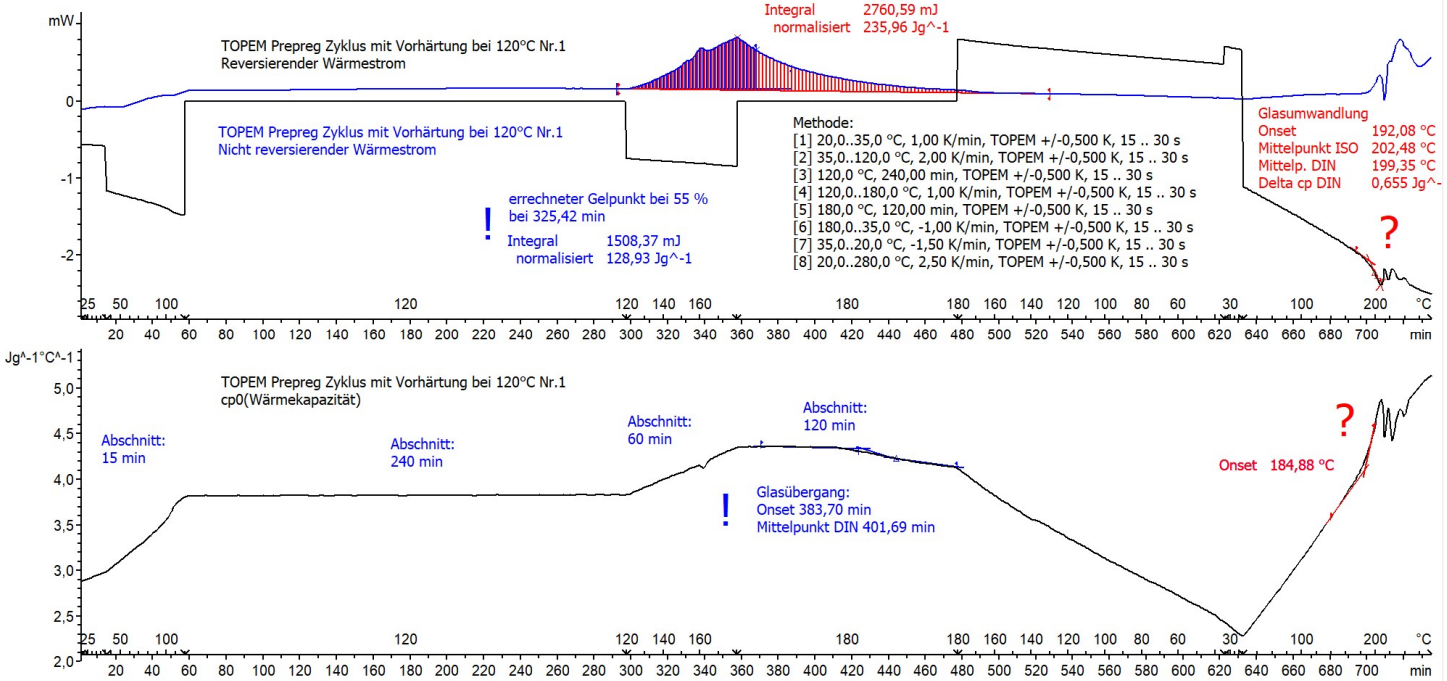
Bestimmen des Zusammenhangs zwischen TG und Aushärtegrad

- Die Ergebnisse aus dem vorgestellten Messprogramm werden in ein Diagramm übertragen
- Hier sind zur Analyse drei Aushärtetemperaturen gewählt worden, um den Zusammenhang von TG zu Aushärtegrad zu bestätigen
- TG_0 und TG∞ werden in einer separaten Analyse ermittelt und im Diagramm als Anfangs- und Endpunkt eingetragen
- Weitere Messpunkte aus den vorgehärteten Proben werden mit ihren Kennwerten ebenfalls übertragen
- Verschiedene Ansätze zur Approximation: z.B. lineare oder quadratische Funktionen, DiBenedetto-Gleichung



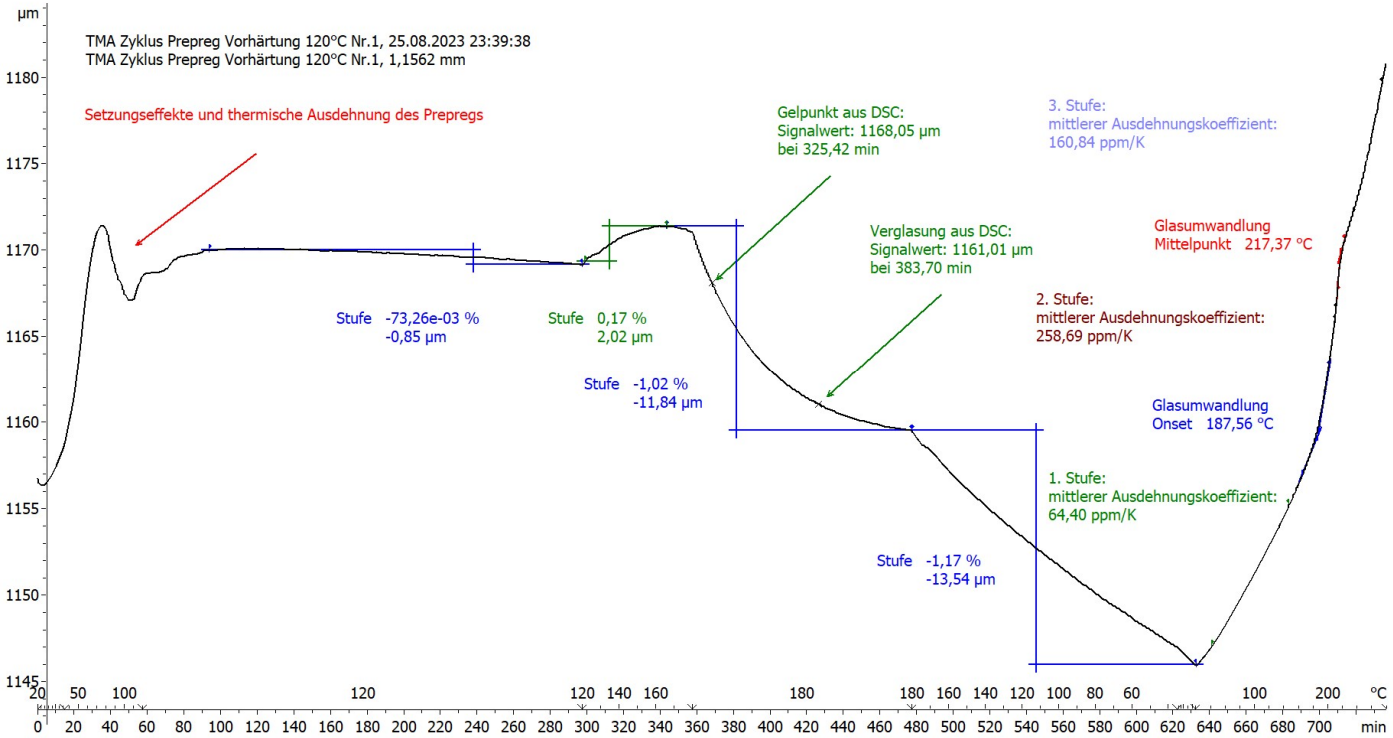
DSC - Temperaturzyklus eines Prepregs

- Komplexer Prozesszyklus mit Vorhärtestufe eines Prepregs mit thermoplastischer Modifizierung
- Vernetzung des Harzes erfolgt auf dem reversierenden Wärmestrom
- Zeitpunkt der Verglasung während der Aushärtung auf der Wärmekapazitätskurve
- die Glasübergangstemperatur ist nicht bestimmbar
- Auf der Wärmekapazitätskurve und im reversierenden Wärmestrom zeigt sich das Aufschmelzen des eingebundenen Thermoplasten



Thermische Ausdehnung und Reaktionsschrumpf

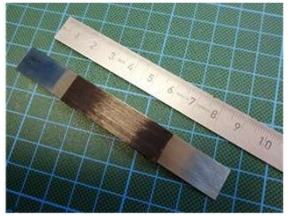
- Während der Haltestufe von 120° C erste Zusammenlagerung von Molekülketten
- Während der dynamischen Aufheizung zeigt sich eine thermische Ausdehnung der Prepregs sowie eine Überlagerung des Reaktionsschrumpfes
- Während der isothermen Aushärtung erfolgt ein durch die Vernetzung verursachter Reaktionsschrumpf
- Bei der Abkühlung zeigt sich das thermische materialbezogene Schrumpfverhalten
- Bei erneuter Erwärmung drei Ausdehnungsphasen

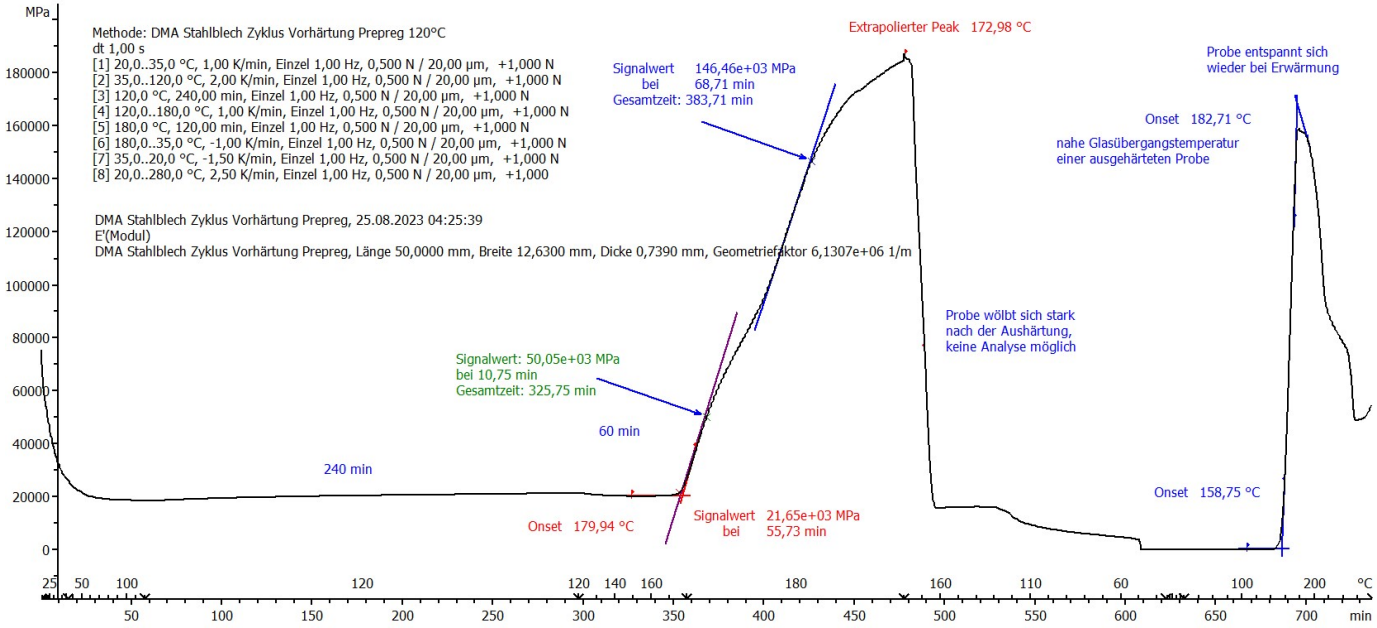


DMA – nicht ausgehärtetes Prepreg auf Stahlblech

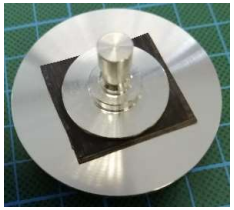
- Unausgehärtetes Prepreg wird auf Stahlband aufgebracht, 2 Lagen in 0° -Richtung
- Modul: 3-Punkt-Biegung
- Probekörper: (100x12x1)mm
- Frequenz: 1 Hz

- Für die Bauteilauslegung ist es wichtig, wann die Effekte beginnen
- Der reale E-Modul kann zu jedem Zeitpunkt durch den Zusammenhang von Aushärtegrad und TG sowie Beginn und Ende des E-Modul-Anstieges simuliert werden
- andere Parameter können zusätzlich, wenn auch nicht normgerecht ermittelt werden

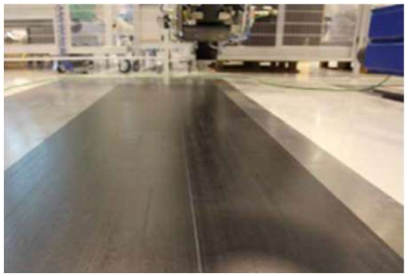




Ausblick



- mit modulierten DSC-Analysen lässt sich über thermoanalytische Kenngrößen die komplette Aushärtekinetik von Harzsystemen beschreiben (TTT- und CHT- Diagramme und TG über Aushärtegrad)
- Simulationsalgorithmen können die Anzahl der Analysen merklich verkürzen
- Neben der DSC lassen sich andere thermoanalytische Analysegeräte wie DMA und TMA sehr gut zum besseren Verständnis des Prozessgeschehens nutzen
- Konstrukteure können thermoanalytische Kennwerte aus der DMA und TMA sehr gut für ihre Simulationen nutzen
- Prozessgrößen können durch Kopplung weiterer Messsysteme wie Dieelektrische Analyse, etc. in die Fertigung übertragen werden



Prepregmaterial

Autoklav mit Bauteil

Vielen Dank!
Fragen?

Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt
Dipl.-Ing. Monika v. Monkiewitsch
Institut für Systemleichtbau
Multifunktionswerkstoffe

Telefon: 0531-295-2381
E-Mail: monika.monkiewitsch@dlr.de