

Beschreibung von duroplastischen Zustandsänderungen während der Aushärtung mittels frequenzmodulierter DSC für die Prozessoptimierung

Dipl. Ing. Monika v. Monkiewitsch



Agenda

- Betrachtung thermoanalytischer Prozessgrößen während der Aushärtung
- Vorstellung der konventionellen und modulierten DSC
- Besonderheiten der Multifrequenzmodulation
- Charakterisierung eines Harzsystems und Bestimmung der Prozessgrößen
 - TTT-Diagramm
 - CHT-Diagramm
 - Aushärtegrad über TG
- Zusammenfassung



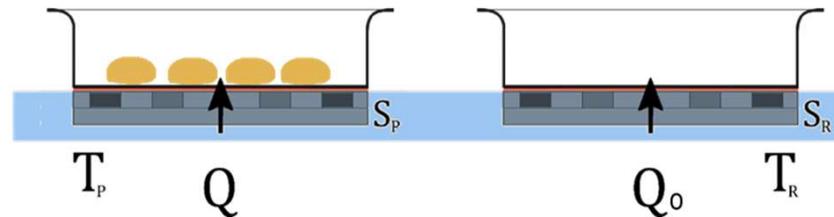
Welche Kennwerte beeinflussen meinen Prozess während der Aushärtung?

Die Betrachtung der Harzkinetik erfolgt über thermoanalytische Kenngrößen

- Bestimmung von Reaktionsenthalpien
 - über isotherme Heizraten
 - über kontinuierliche Heizraten
- Zeitpunkt des Gelierens, Gelpunkt
- Bestimmung der Glasübergangstemperaturen T_{G0} und $T_{G\infty}$
- Zusammenhang des Aushärtegrades über der Glasübergangstemperatur



Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte - konventionelles Meßprinzip der DSC -



- Ein Referenz- und ein Probeniegel werden einem gleichen Temperaturprogramm unterworfen
- Differenz der Wärmeströme (endotherm/exotherm) wird aufgenommen
- dynamische Heizraten oder isotherme Haltestufen
- Auswertung der Enthalpienströme ermöglichen die Bestimmung charakteristischer thermoanalytischer Kenngrößen
 - > Vernetzungsenthalpie, Glasübergangstemperaturen, Feuchte Schmelzen, Kaltkristallisation



Funktionsweise der temperaturmodulierten DSC

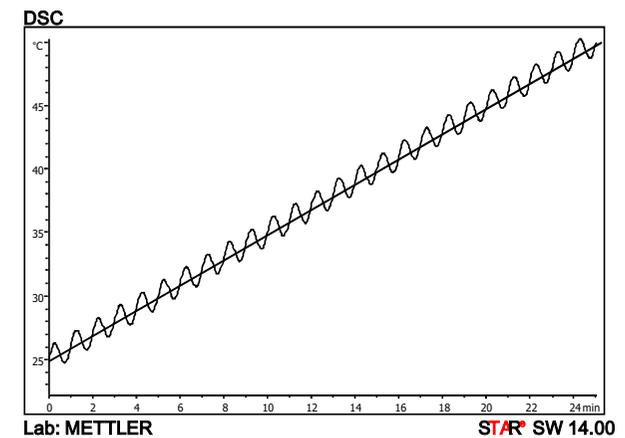
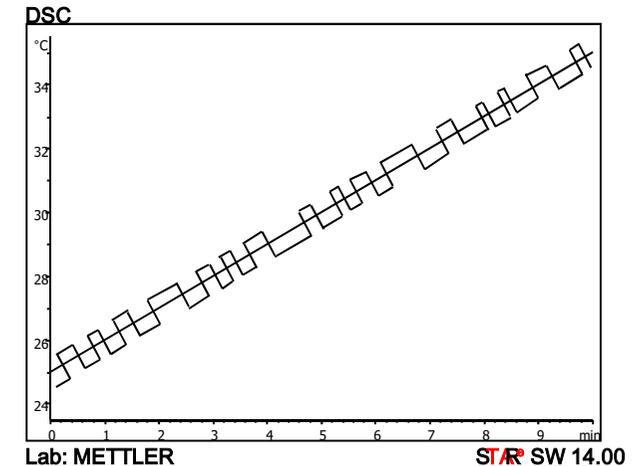
- Probe wird einem nicht-linearem Temperaturprofil unterworfen
- lineare Aufheizrate oder isotherme Haltestufe wird mit einer Temperaturmodulation überlagert
- überwiegend Verwendung zweier Modulationsarten

TMDSC

- Multifrequenzmodulation > Überlagerung durch zufällige Temperaturimpulse mit unterschiedlicher Dauer

MDSC

- sinusförmige Temperaturmodulation mit einer Frequenz von 1 Hz



Eigenschaften einer temperaturmodulierten DSC



Vorteil der modulierten DSC-Verfahren

- Die Modulation ermöglicht die Darstellung des Wärmestromes in einen reversierenden und nicht-reservierenden Anteil
- Nutzen bei der Charakterisierung der Harzkinetik
- Überlagerte Effekte wie Vernetzungsreaktionen und Glasübergänge (Vitrifikation und Devitrifikation) können getrennt werden

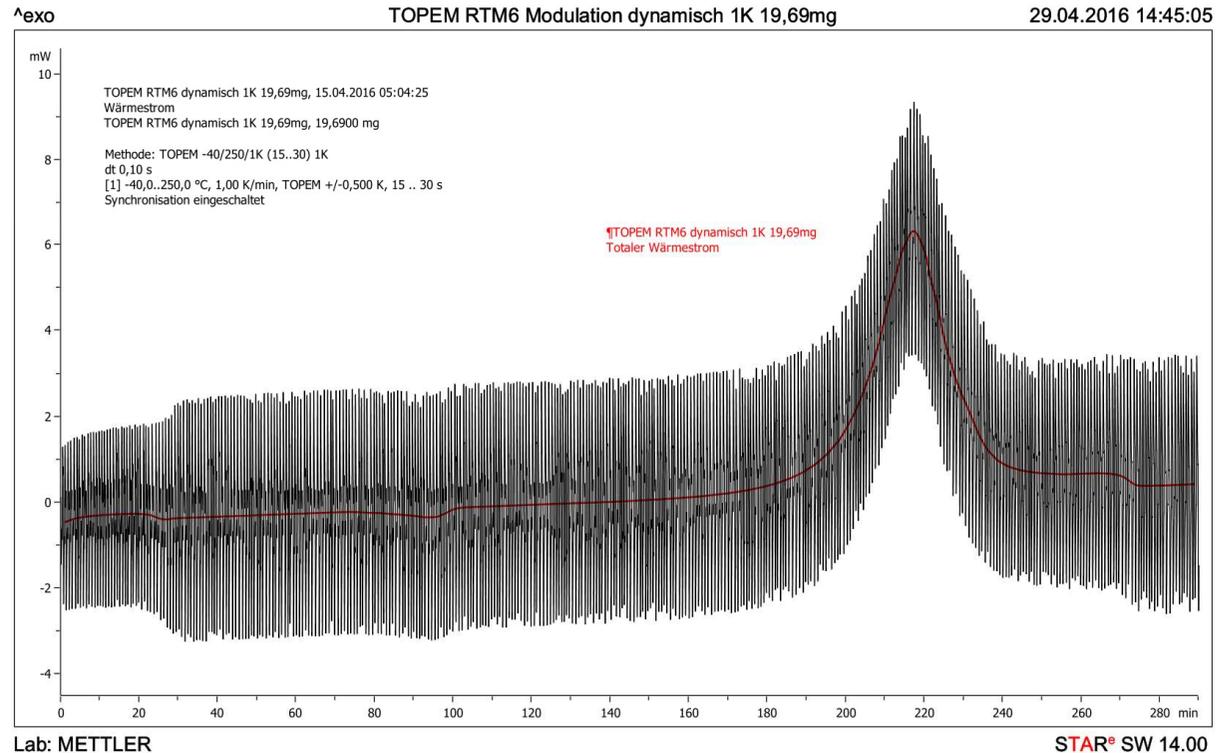
Zusätzliche Informationen über die TMDSC

- die Wärmekapazität c_p (c_p -Sprünge zeigen sehr hohe Auflösung des TGs)
- Bestimmung des Glasübergangs bei mehreren Frequenzen



Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte - Frequenzmodulation mittels TOPEM-

- Modulation als Überlagerung des Temperaturprogramms
- Hüllkurve gibt den totalen Wärmestrom wieder
- Berechnungstools (Fourier-Transformation) für die Auswertung



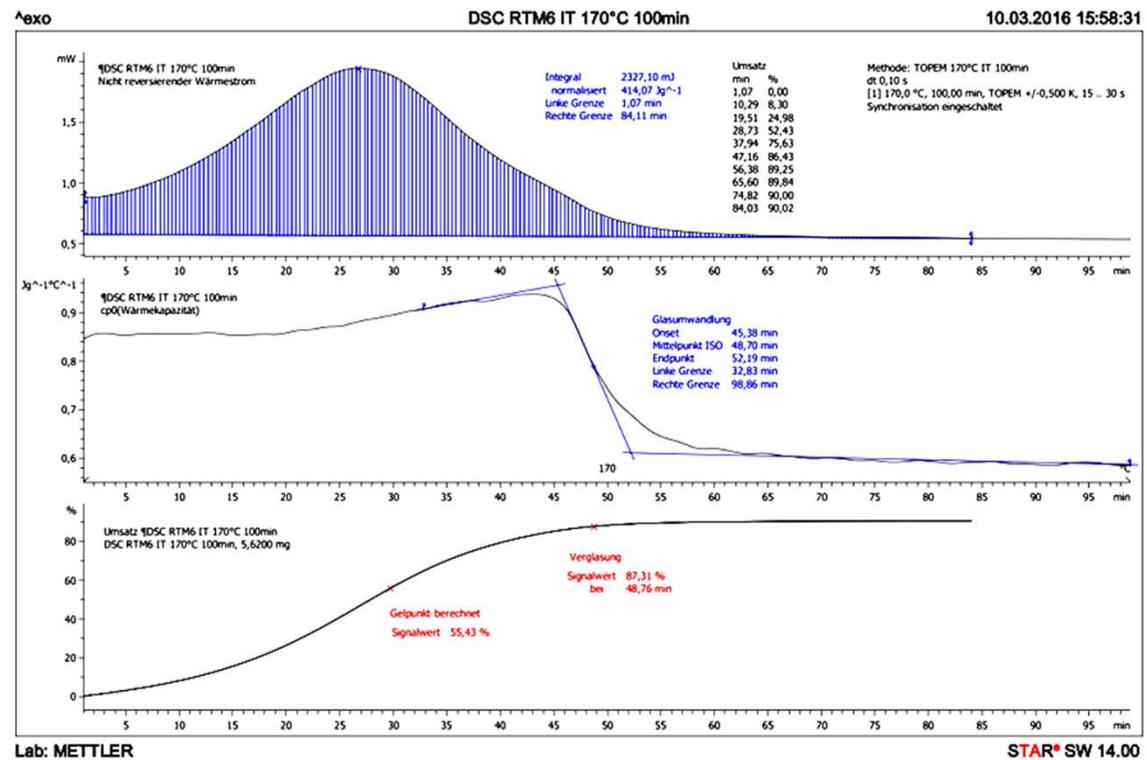
$$\phi(t) = \sum_{k=0}^q b_k \cdot \Delta T(t - k \cdot \Delta t) - \sum_{l=1}^p a_l \cdot \phi(t - k \cdot \Delta t) + \gamma_1 + \gamma_2 t + \gamma_3 t^2$$

Dr. Jürgen Schawe



Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte - Glasübergangstemperatur bei Isothermer Haltestufe -

- Isotherme Aushärtung, Auswertung durch horizontale Basislinie
- Stufenauswertung der Wärmekapazität
- thermische Beweglichkeit und die Reaktion der Moleküle ist gestoppt
- Gelpunkt rechnerisch bei 55%, Umsatzkurve, analog Rheometermessung

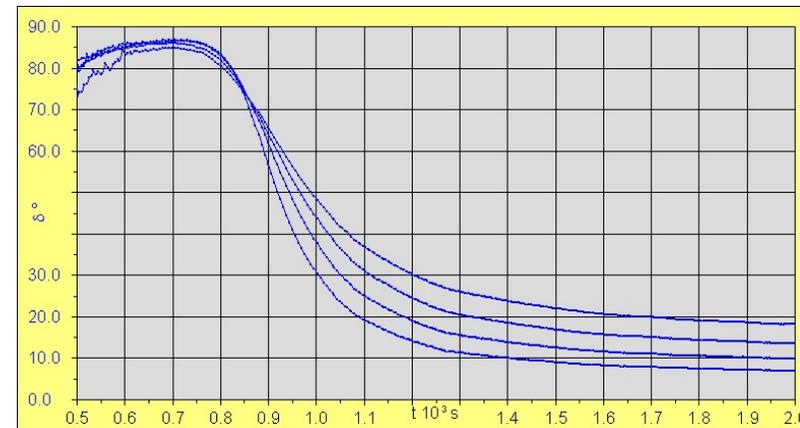
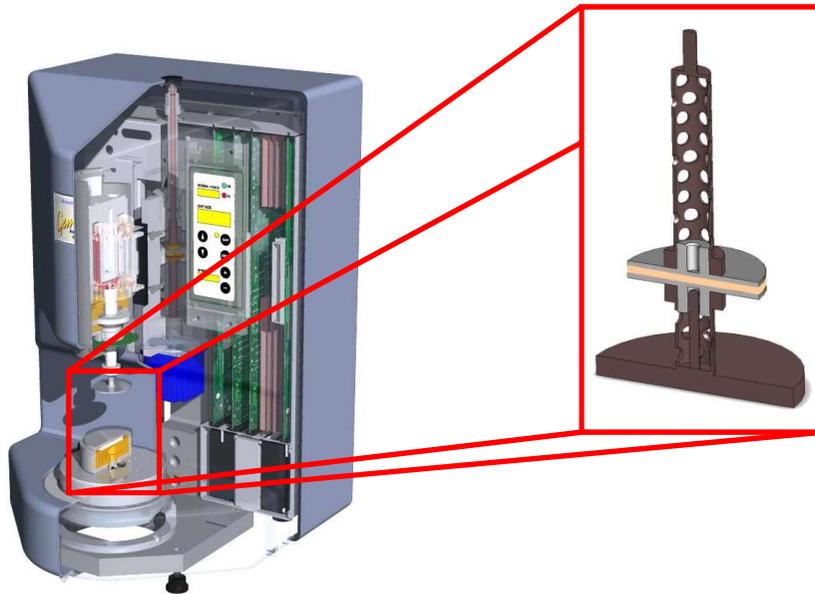


Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte - Gelpunktbestimmung durch Mehrfrequenzoszillation-

Rheologiebasierter Gelpunkt:

Verknüpfung der Cluster zu einer makroskopischen Einheit, also einer zusammenhängenden Kette, der Übergang vom Sol in das Sol-Gel.

Die Probe fließt und verformt sich nicht mehr.



Schubspannungsmodus

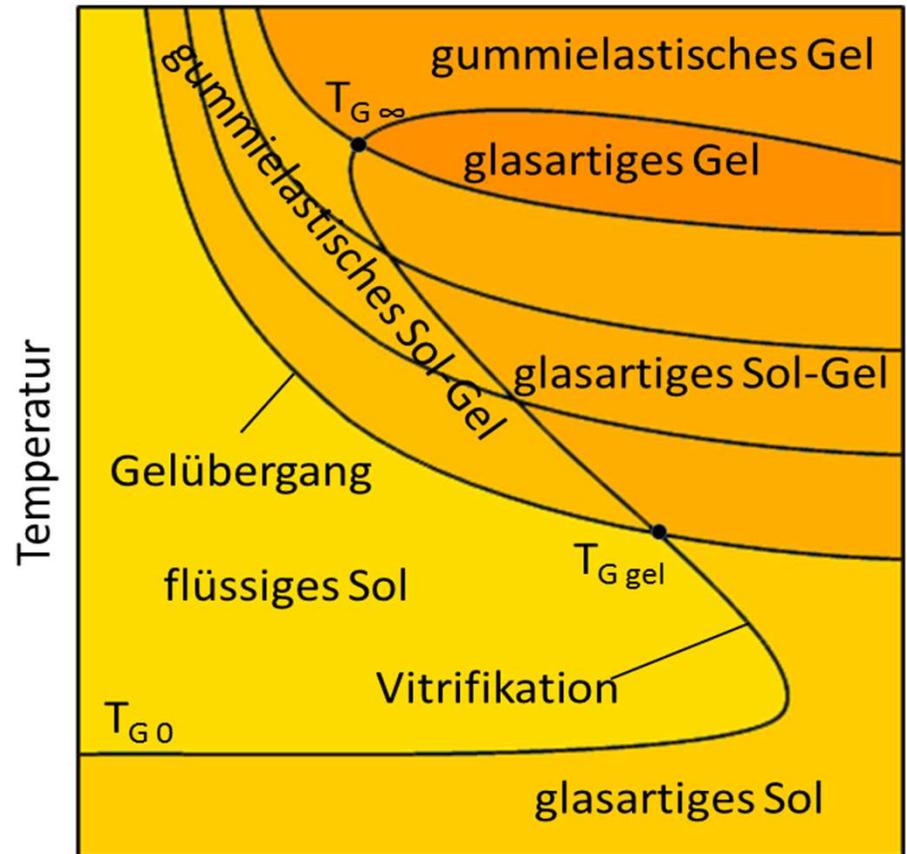
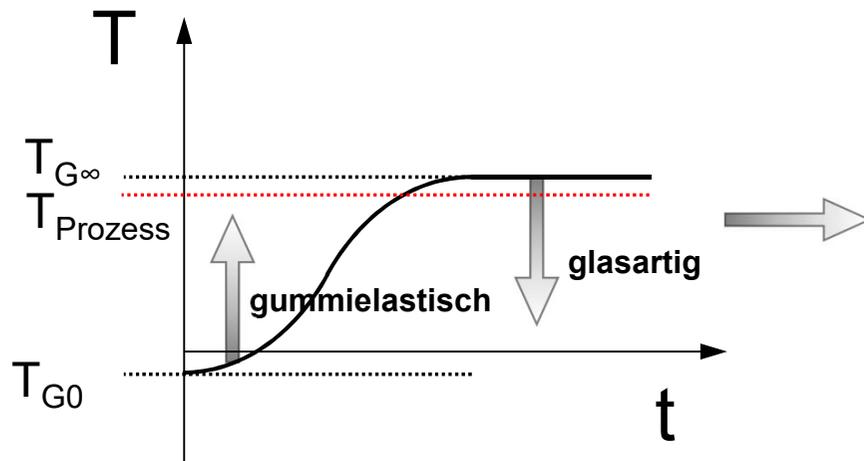
Deformation: 0,1

Frequenz: 1,2,4,8 Hz



Prozessverständnis und Materialzustand während der Aushärtung

- Energiezufuhr → Erhöhung des Aushärtegrads
- $T_G \sim$ Aushärtegrad

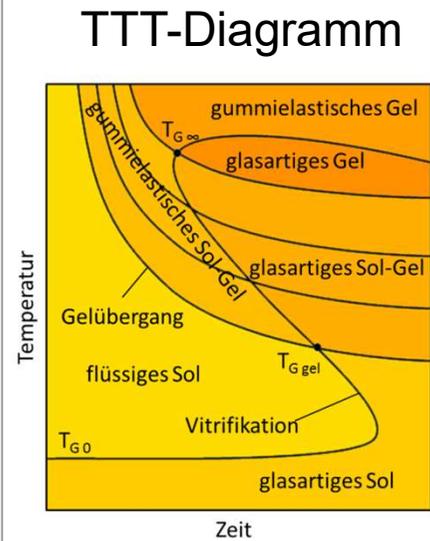
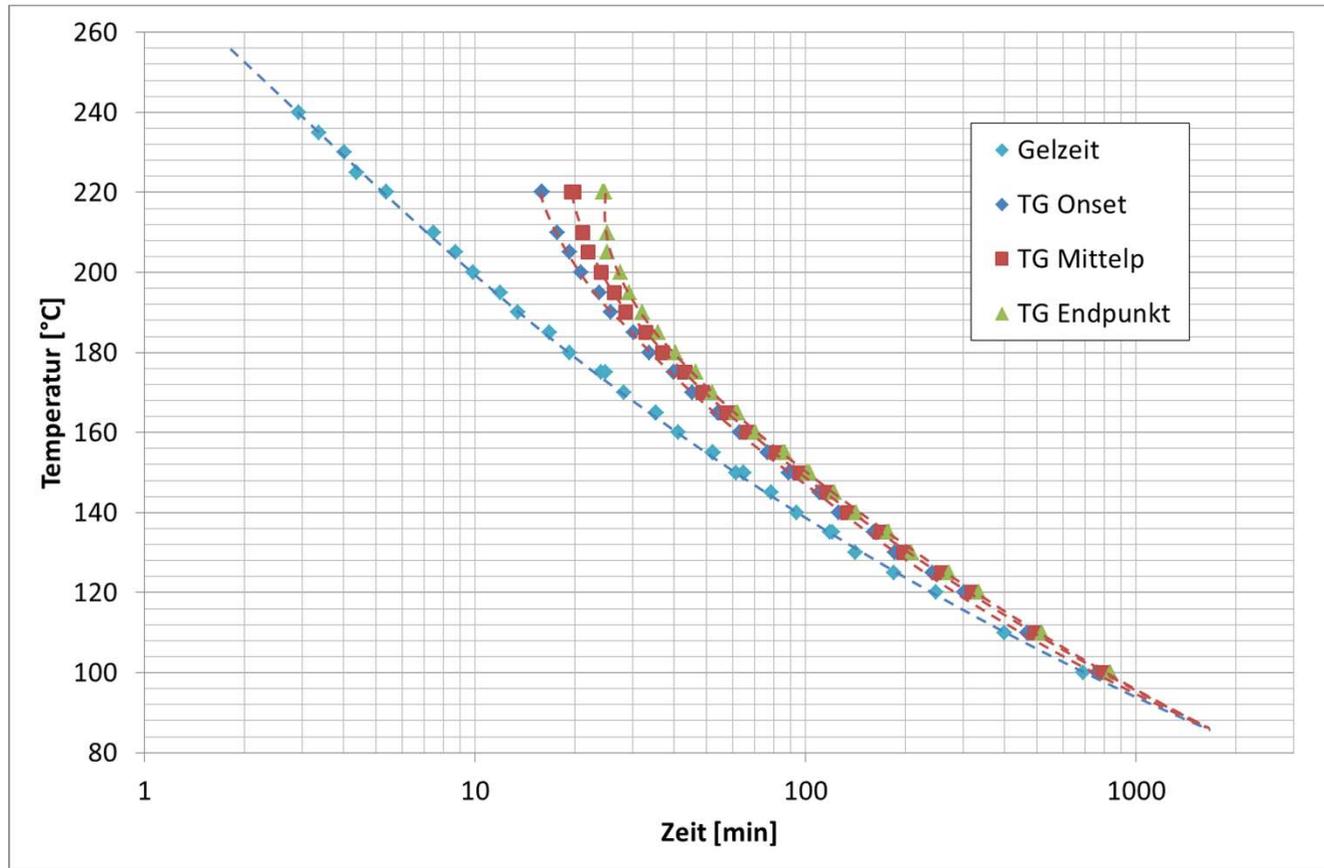


Zeit *Ehrenstein, 2003



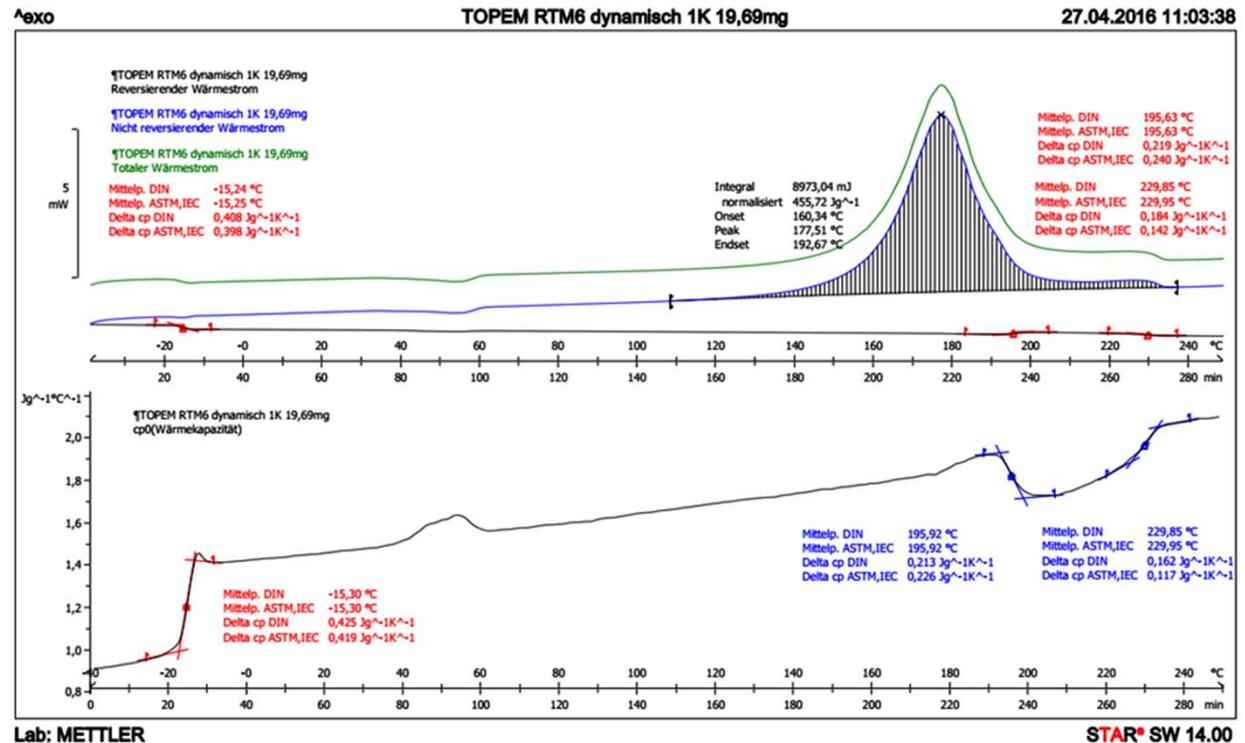
Zustandsdiagramm von Harzsystemen (RTM6)

TTT – Diagramm Time-Temperature-Transformation

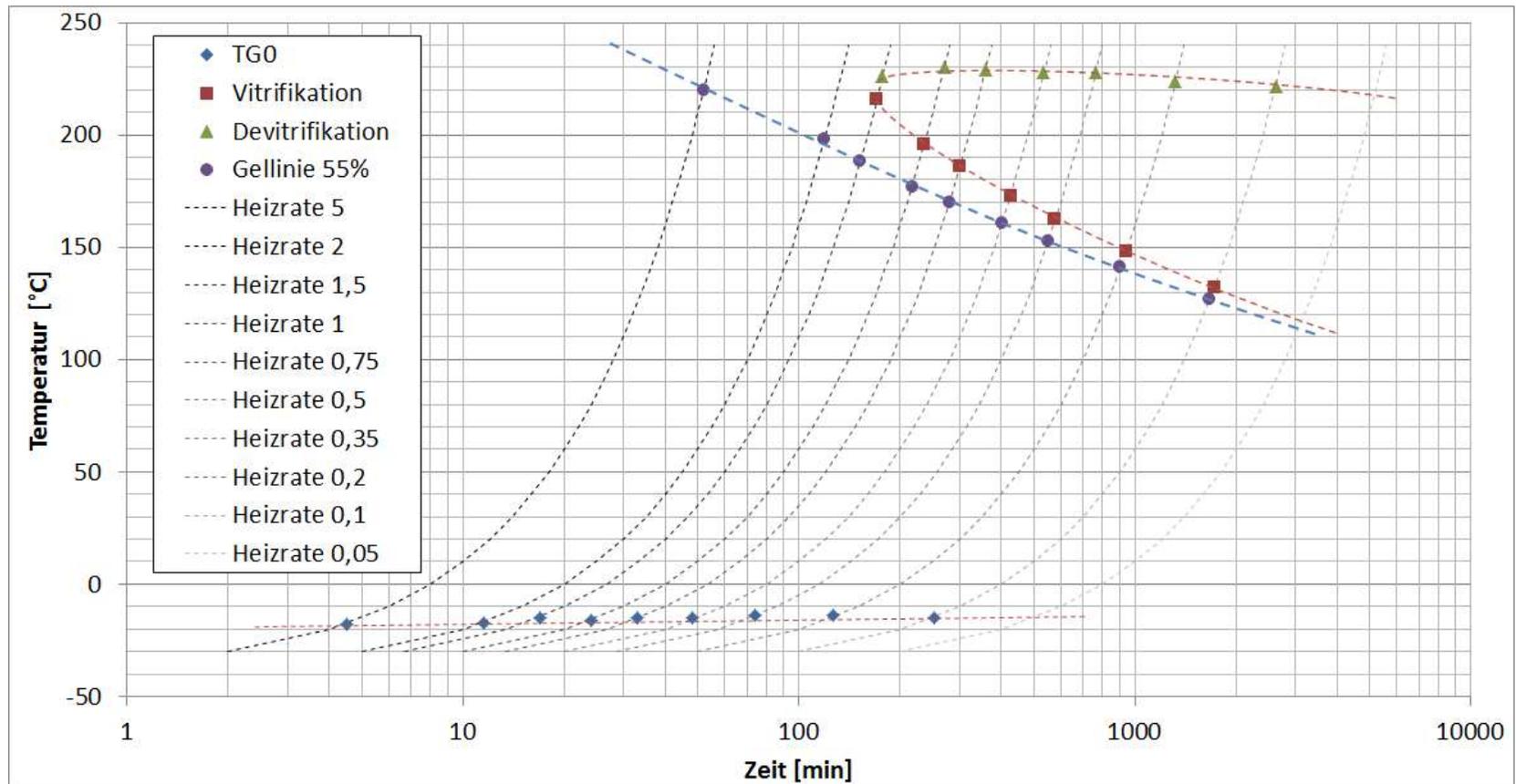


Methoden zur Bestimmung der Materialkennwerte - Glasübergangstemperatur bei dynamischer Aufheizung -

- Umsatzkurve aus Vernetzungsenthalpie
- Verglasung aus Wärmekapazitätskurve
- Kettensegmentbeweglichkeit gestoppt
- Entglasung TG_{∞} gummiartiger Zustand
- kooperative Umlagerungen
- Relaxationsprozess ist kinetisch kontrolliert

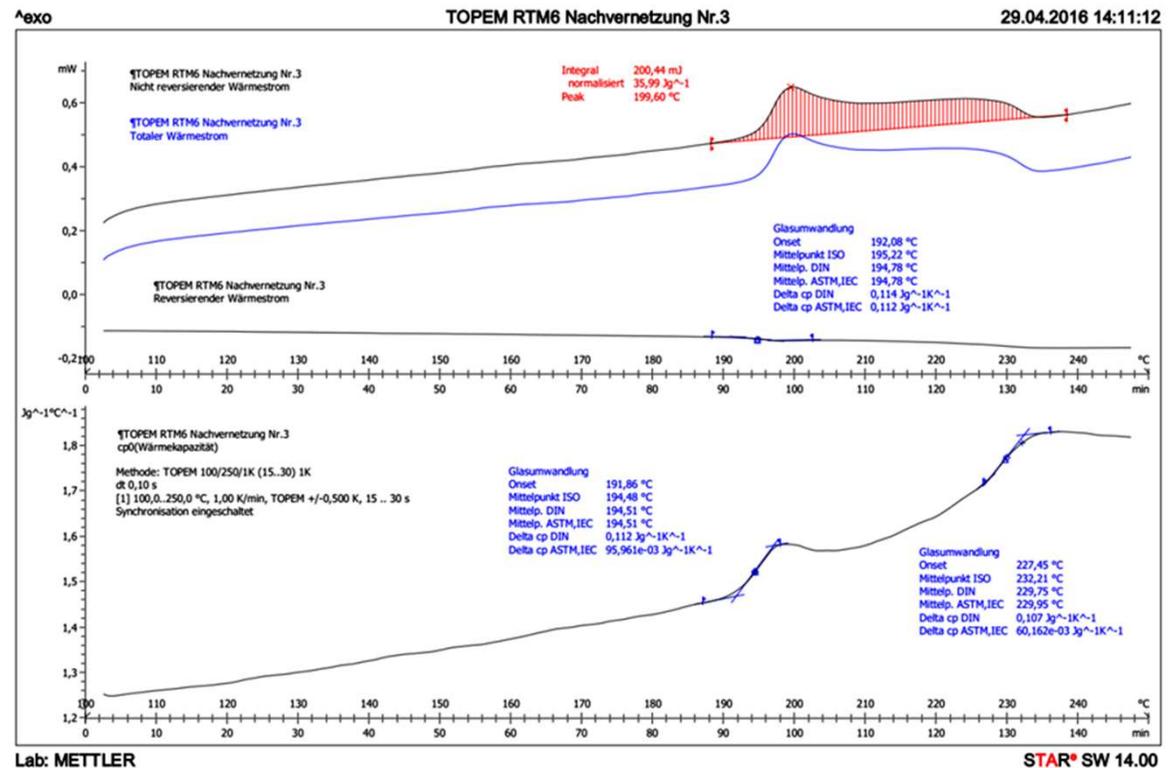


Zustandsdiagramm von Harzsystemen (RTM6) CHT-Diagramm -Continuous-Heating-Transformation-



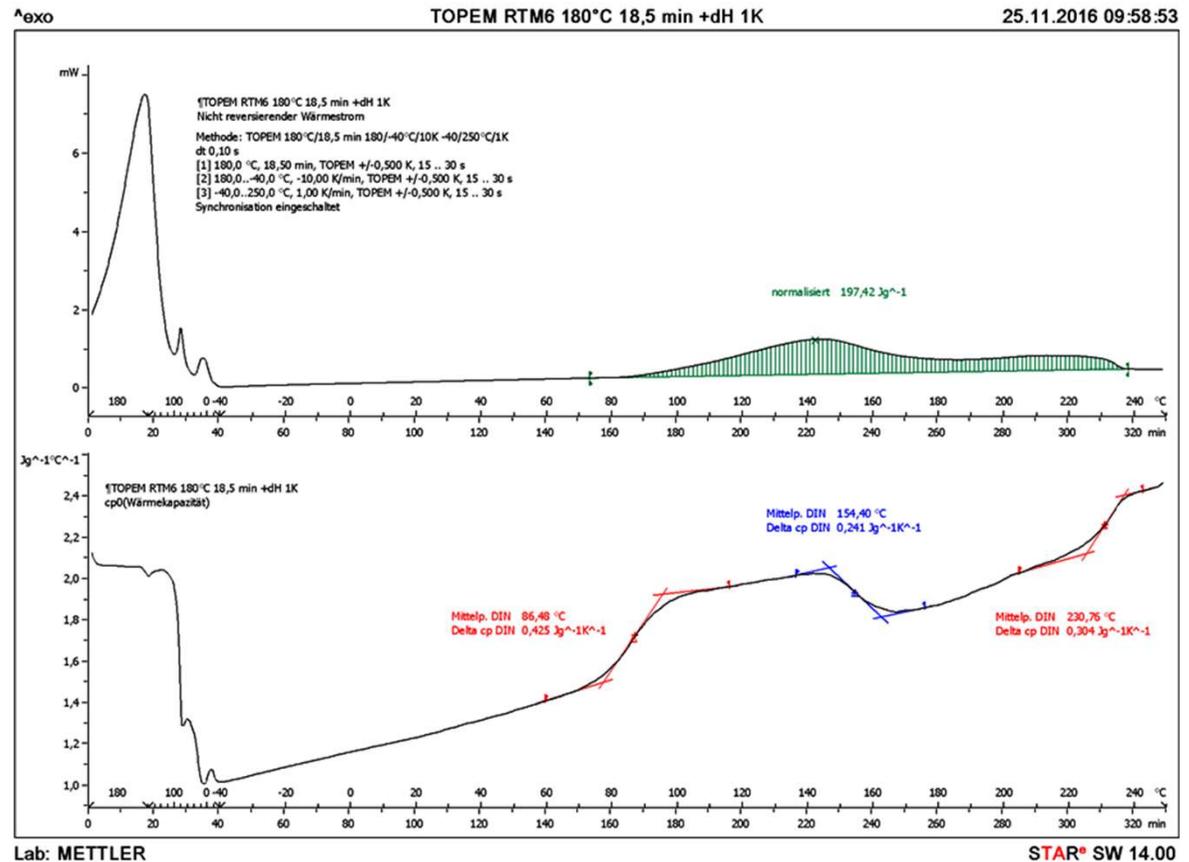
Nachvernetzung eines Harzsystems

- Harz nach Prozesszyklus ausgehärtet
- Nachvernetzung auf dem nicht-reversierenden Wärmestrom
- Entglasung ab ca. 180°C, ist aktueller TG der Probe
- Verschiebung des TGs durch Reaktionsfortschritt
- TG_{∞} nach vollständiger Nachvernetzung erreicht



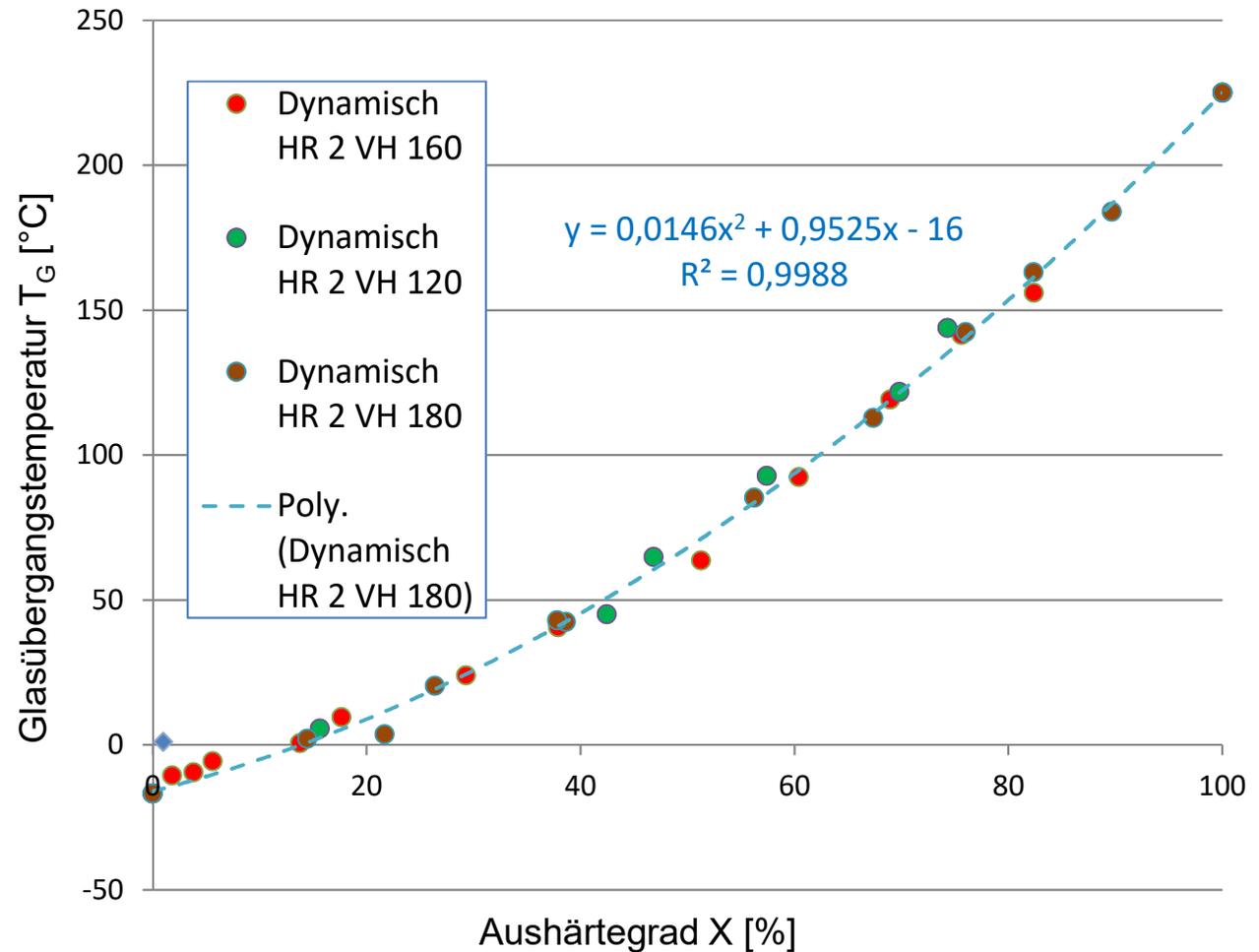
Bestimmen des Zusammenhangs zwischen TG und Aushärtegrad

- Messprogramm mit unvernetzten Proben
- Umsatzkurve mit komplett ausgehärtetem Harz erstellen
- Isotherme Vernetzung der Proben bei Umsatzabschätzung von 10%, 20%, 30%, anschließend TG bestimmen
- Auswertung von TG und NV im letzten Abschnitt



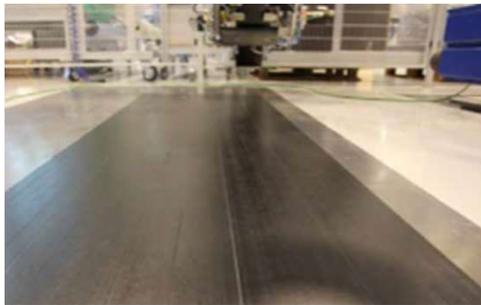
Bestimmen des Zusammenhangs zwischen T_G und Aushärtegrad

- Vorhärtung in TOPEM bei angestrebtem Umsatz
- Isotherme Aushärtung erfolgt bei unterschiedlichen Temperaturen
- Bestimmung der Nachvernetzung und der Glasübergangstemperatur
- Zusammenhang aus Trendlinie/ DiBenedetto-Gleichung



Zusammenfassung

- mit modulierten DSC-Analysen lässt sich über thermoanalytische Kenngrößen die komplette Aushärtekinetik von Harzsystemen beschreiben
- Darstellung der Kennwerte erfolgt über TTT und CHT- Diagramme sowie ein Diagramm von TG über Aushärtegrad
- Prozessgrößen können durch Kopplung weiterer Messsysteme wie Dielektrische Analyse, etc. in die Fertigung übertragen werden
- Simulationsalgorithmen können die Anzahl der Analysen merklich verkürzen



Prepregmaterial



Autoklav mit Bauteil



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !

Dipl.Ing. Monika von Monkiewitsch	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Multifunktionswerkstoffe	Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik
	Lilienthalplatz 7 38108 Braunschweig
	Telefon 0531 295-2381 Telefax 0531 295-2838 E-Mail monika.monkiewitsch@dlr.de Internet DLR.de

