

Schlussbericht vom 12.12.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 21030N

Thema

Analyse des Aushärteverhaltens hochreaktiver Harzsysteme unter prozessnahen Bedingungen zur besseren Auslegung von Fertigungsprozessen

Berichtszeitraum

01.03.2020 bis 31.07.2022

Forschungsvereinigung

Kunststoffverarbeitung

Forschungseinrichtung(en)

Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen - IKV
Seffenter Weg 201, 52074 Aachen

Gefördert durch:

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung	3
2	Danksagung	5
3	Einleitung.....	6
4	Stand der Technik	8
4.1	Anwendung schnell reagierender Harzsysteme	8
4.2	Chemische Grundlagen der Aushärtereaktion	9
4.3	Prozesseinflüsse auf die Aushärtereaktion	11
4.4	Methoden zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens.....	13
4.4.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	13
4.4.2	Dielektrische Analyse	15
5	Darstellung der Problemstellung bei DSC-Messungen von schnell härtenden Harzen.....	16
6	Forschungsziel und Lösungsweg.....	19
7	Entwicklung einer Messzelle zur kalorimetrischen Analyse schnell reagierender Polymere	20
7.1	Anforderungsliste.....	20
7.2	Funktionsstruktur	22
7.3	Morphologischer Kasten	22
7.4	Nutzwertanalyse	23
7.4.1	Zielkriterienbestimmung, Gewichtung und Nutzwertberechnung	24
7.5	Einzelgestaltung der Komponenten und Baugruppen	25
7.5.1	Messbrücke mit Mess- und Referenzkammer.....	26
7.5.2	Ofen	28
7.5.3	Druckeinheit	29
7.5.4	Dosiersystem	30
7.6	Steuerung- und Messtechnik	30
8	Inbetriebnahme und Validierung der Messzelle	32
8.1	Kalibrierung	32
8.2	Messsystemanalyse	33
9	Charakterisierung schnell reagierender Polyurethansysteme	36

9.1	Nicht-isotherme Messungen	37
9.2	Isotherme Messungen und Analyse des Reaktionsumsatzes	37
9.2.1	Bestimmung des Reaktionsumsatzes.....	38
9.2.2	Analyse von Additiven und Lagerzeit.....	39
9.3	Dielektrische Analyse des Reaktionsverhaltens.....	41
10	Modellierung der Reaktionskinetik	42
10.1	Ansätze zur Modellierung der Reaktionskinetik.....	42
10.2	Modellierung des Reaktionsverhaltens mit Daten der entwickelten Messzelle	43
10.2.1	Modellierung des Reaktionsverhaltens eines langsam reagierenden EP	45
10.2.2	Modellierung des Reaktionsverhaltens hochreaktiver PUR.....	46
11	Wirtschaftliche Bedeutung für kmU.....	49
11.1	Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse	49
11.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU.....	50
11.3	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der F&E-Ergebnisse nach Projektende	51
12	Verwendung der Zuwendungen.....	53
13	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	54
14	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	55
15	Fazit und Ausblick	60
16	Durchführende Forschungsstellen	61
17	Literatur	62
18	Anhang.....	66
18.1	Veröffentlichungen und Vorträge	66
18.1.1	Abschlussveröffentlichung	66
18.1.2	Weitere Veröffentlichungen und Vorträge	66
18.2	Studentische Arbeiten.....	66
18.2.1	Zusammenfassung der Masterarbeit von Herrn Neumann.....	66
18.2.2	Zusammenfassung der Masterarbeit von Herrn Kasinikota.....	67
18.2.3	Zusammenfassung der Bachelorarbeit von Herrn Buhse.....	67
18.2.4	Zusammenfassung der Bachelorarbeit von Herrn Backes	68

18.3	Anforderungsliste für die Messzelle (vgl. Kapitel 7).....	69
------	---	----

1 Kurzzusammenfassung

Deskriptoren: Additive, DSC, Isokonversionsmethode, Reaktionsanalyse, Systementwicklung

Schlagworte: Hochreaktive Harze, Modellierung, prozessnahe Materialcharakterisierung, Reaktionskinetik

Bei der Verarbeitung reaktiver Kunststoffe, wie Polyurethanen oder Epoxidharzen, in diskontinuierlichen Verfahren nehmen die Werkzeugfüll- und Aushärtephasen einen signifikanten Teil der Gesamtzykluszeit ein. Industrielle Entwicklungen tendieren daher zum Einsatz schnell härtender Systeme mit Reaktionszeiten von unter einer Minute, die hohe Anforderungen an die Prozessauslegung und Materialmodellierung stellen. Dabei hängt die Modellgenauigkeit stark von den experimentell ermittelten Reaktionsdaten ab. Es muss sichergestellt werden, dass die exotherme Aushärtungsreaktion der betrachteten Materialien mittels Thermoanalyse präzise erfasst werden kann. Die Charakterisierung des Reaktionsprozesses ist insbesondere bei schnell härtenden Systemen herausfordernd. Im Gegensatz zu konventionellen Systemen weisen schnell härtende Harze keine signifikante Inhibierungszeit auf oder reagieren bereits weit unter Raumtemperatur. Die Zeitdifferenz zwischen Probenpräparation und Messstart ist mit dem Beginn der Vernetzungsreaktion überlagert, sodass der Reaktionsverlauf nicht vollständig erfasst werden kann. Dadurch ist die Qualität der Messdaten reduziert.

Vor diesem Hintergrund wurde am IKV eine Messzelle zur ganzheitlichen Charakterisierung des Reaktionsverhaltens schnell härtender Harz-Systeme unter isothermen sowie nicht-isothermen Bedingungen entwickelt. Die Messzelle beruht auf dem Prinzip der Dynamischen Differenzkalorimetrie (eng.: Differential Scanning Kalorimetrie (DSC)). Anders als bei den konventionellen Methoden erfolgt eine direkte Dosierung des reaktiven Materials in die auf bis zu 200 °C vorgeheizte Messkammer, sodass die Reaktionsenthalpie maximal 10 Sekunden nach der Vermischung erfasst wird. Über mechanische Stempel kann ein Messdruck von bis zu 100 bar aufgebracht werden, um das Reaktionsverhalten unter prozessnahen Bedingungen zu charakterisieren. Zusätzlich zum Einfluss variierender Prozessparameter können durch eine Niederdruck-Kolbendosieraggregat der Einfluss variierender

Materialbedingungen, wie z. B. Lagerzeit, Materialtemperatur, Prozessgase, sowie die Zugabe von Additiven auf das Reaktionsverhalten hochreaktiver Materialien analysiert werden. Die gewonnenen Messergebnisse der Messzelle zeigen bei einem langsam reagierenden Epoxidharz eine gute Übereinstimmung verglichen mit einer konventionellen DSC. Darauf aufbauend konnten zwei beispielhafte schnell härtende PUR Systeme mit Reaktionszeiten von unter zwei Minuten erstmals vollständig unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen charakterisiert und die Daten zur Modellierung des Reaktionsfortschritts mittels Isokonversionsmethoden genutzt werden.

Aufbauend auf den erzielten Erkenntnissen und mittels der entwickelten Messzelle sollen die generierten Materialdaten in einem Nachfolgeprojekt zur verbesserten Prozesskontrolle anhand der Modellierung des Reaktionsfortschritts genutzt werden. Mittels dieser Modelle soll anschließend eine Systematik zur robusten Qualitätssicherung anhand der Beschreibung der Reaktionskinetik im PUR-RIM-Prozess aufgebaut werden. Wesentliche Untersuchungsaspekte sind die Signifikanz der relevanten Messgrößen zur Erfassung von Chargenschwankungen sowie die Identifizierung und Kontrolle optimaler Prozessfenster. Zu diesem Zweck sollen offline Daten zum thermorheologischen Materialverhalten mit den Prozessdaten während der Bauteilherstellung korreliert werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

2 Danksagung

Die nachfolgend beschriebenen und erläuterten Untersuchungen wurden im Rahmen des IGF-Forschungsvorhaben 21030 N der Forschungsvereinigung Vereinigung zur Förderung des Instituts für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen e.V. über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Die Projektergebnisse wurden von wissenschaftlichen Mitarbeitern und von Studierenden der RWTH Aachen in Zusammenarbeit mit einem projektbegleitenden Ausschuss von Industrieunternehmen erarbeitet. Dem Deutschen Bundestag, dem BMWK und der AiF-Mitgliedsvereinigung Vereinigung zur Förderung des Instituts für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen e.V. gilt unser Dank. Darüber hinaus danken wird den Firmen des projektbegleitenden Ausschusses und ihren Mitarbeitern für die konstruktive Diskussion und inhaltliche Teilnahme.

3 Einleitung

Reaktive Harzsysteme, wie beispielsweise Polyurethane (PUR) oder Epoxide (EP), werden als Matrixmaterial in Faserverbundkunststoffen (FVK) verwendet oder zu kompakten Formteilen in der Transport- und Automobilindustrie, dem Bausektor, der Luft- und Raumfahrt, der Medizintechnik oder im Bereich der regenerativen Energiegewinnung verarbeitet [Aus20, AH17, LAB+17].

Im Fokus industrieller Entwicklungen stehen hochreaktive Systeme mit Reaktionszeiten von wenigen Minuten oder sogar Sekunden [Boe15, BKH16]. Diese Systeme ermöglichen zwar kurze Zykluszeiten, stellen jedoch eine große Herausforderung für eine robuste Prozessauslegung und zuverlässige Qualitätssicherung dar. Zur Identifizierung optimaler Prozessparameter, zur Analyse von Schwankungen zwischen Materialchargen oder Entwicklung neuer Materialien ist die Charakterisierung des Reaktionsverlaufes ein wichtiges Werkzeug für Materialhersteller und Verarbeiter. Die verbreitetste Methode zur Charakterisierung reaktiver Materialien ist die Dynamische Differenz-Kalorimetrie [SS18]. Die Aushärtung hochreaktiver Harzsysteme mit Reaktionszeiten von wenigen Minuten kann hiermit bislang jedoch nur eingeschränkt erfasst werden, da bereits die Probenvorbereitung mehr als zwei Minuten in Anspruch nehmen kann und Messgeschwindigkeiten durch das Aufheizen der kalten Probe limitiert sind. Zudem ist der Einfluss der Prozessparameter auf den Reaktionsverlauf mit herkömmlichen Analysemethoden bisher häufig nicht abbildbar.

Hierdurch wird gerade kleinen und mittelständischen Unternehmen (kmU) der Umstieg auf schnell härtende Systeme zur Steigerung der Prozesseffizienz oder die Auslegung von Fertigungsprozessen erschwert. Wesentlich zur Ermittlung stabiler Prozessparameter ist die detaillierte Kenntnis des thermischen und rheologischen Materialverhaltens im Formwerkzeug. In der Literatur können hierzu eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung des Reaktionsfortschrittes gefunden werden [SS18, Vya15]. Die Qualität dieser numerischen Modelle hängt stark von den experimentell erfassten Eingangsdaten ab, sodass auch hier für schnell härtende Materialien grundlegende Daten zur Modellentwicklung fehlen, welche zur Prozessauslegung und -simulation genutzt werden können.

Vor diesem Hintergrund untersuchte das Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) Möglichkeiten zur Analyse des thermischen Reaktionsverhalten und realisierte eine

Messzelle zur Charakterisierung hochreaktiver Harzsysteme unter prozessnahen Bedingungen. Nach der Kalibrierung mit etablierten Referenzmaterialien wurde die Eignung der Messzelle für quantitative Messungen anhand eines langsam reagierenden Materials in einer Messsystemanalyse bewertet und mit Messungen einer konventionellen DSC verglichen. Letztlich wurde die entwickelte Messzelle zur Charakterisierung schnell reagierender Harze unter variierenden Bedingungen genutzt und auf der Grundlage der gewonnenen Daten Modelle zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes bestimmt.

4 Stand der Technik

Formteile aus reaktiven Harzsystemen sowie aus FVK werden primär in diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. Dabei wird ein niedrigviskoses Gemisch aus den reaktiven Einzelkomponenten (z. B. Polyol und Isocyanat) in ein geschlossenes Werkzeug injiziert, in dem die Aushärtereaktion stattfindet. Die fertigen Bauteile können je nach eingesetztem PUR-System nach ca. 30 Sekunden bis hin zu wenigen Minuten entformt werden. Einsatzgebiete für schnell härtende Materialien sowie konventionelle Ansätze zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens werden im Folgenden erläutert.

4.1 Anwendung schnell reagierender Harzsysteme

Die Verarbeitung reaktiver Materialien (Harze), wie z. B. Epoxide (EP), Polyurethane (PUR) oder Polyesterharze (UP), für kompakte oder faserverstärkte Bauteile ist aufgrund der einstellbaren Materialeigenschaften, geringen Werkstoffdichte und der herausragenden Verarbeitungs- und Gestaltungsmöglichkeiten ein wichtiges Segment der deutschen Industrie [ABC+19, WM20]. Für die Bauteilherstellung werden zwei oder drei Ausgangskomponenten (z. B. Polyol/Harz und Isocyanat/Härter) vermischt und mit verschiedenen Hilfs- und Zusatzstoffen (z. B. Katalysatoren, Inhibitoren, Treibmittel) kombiniert [BBO+13, Lep12, Szy12, Uhl06]. Weitverbreitete Verarbeitungsverfahren sind das Resin Transfer Moulding (RTM) und Reaktion Injektion Moulding (RIM), die durch einen hohen Automatisierungsgrad einen effizienten Prozessablauf mit hoher Prozesssicherheit und Reproduzierbarkeit gewährleisten. Dosier- und Reaktionszeit nehmen bei der Bauteilherstellung mit bis zu 75 % den größten Teil der Gesamtzykluszeit ein [Cab21, DLB+11, YSB+21], stellen somit den größten Hebel zur Optimierung der Prozesseffizienz dar und werden maßgeblich durch die verwendeten Reaktionskunststoffe bestimmt. Zur Effizienzsteigerung bei der diskontinuierlichen Verarbeitung reaktiver Polymersysteme führen industrielle Bestrebungen daher zum Einsatz schnell reagierender Systeme [LS22, RCK+14].

Wichtige industrielle Anwendungsbeispiele für schnell reagierende Materialsysteme sind PUR-Lacksysteme und FVK-Bauteile, die mit Hochdruckdosieraggregaten hergestellt werden. Der Einsatz von Hochdruckdosieraggregaten ermöglicht die Verarbeitung immer schnellerer Systeme, die teilweise in unter 5 Sekunden aushärten

[LS22, RCK+14]. PUR-Lacksysteme zeichnen sich durch optisch und haptisch besonders hochwertige Oberflächen aus. Neben dem hohen Glanz und Brillanz zeichnen sich Zweikomponenten-Lacke zudem durch eine hohe Härte (> 90 ShoreD) und gute Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien, Bewitterung oder mechanischen Belastungen aus [BW16]. Das wichtigste Marktsegment nimmt hierbei mit 28 % Weltmarktanteil die Fahrzeugbranche ein [NN18]. Hier werden Lacke vermehrt nicht mehr nur für Zierteile verwendet, sondern mit Blick auf das autonome Fahren, auch in Funktionsteilen, wie versteckten Sensoren, eingesetzt. Die Verarbeitung der Lacksysteme erfolgt dabei unter anderem durch die Überflutung spritzgegossener Bauteile. Zur Erreichung kurzer Zykluszeiten wird der Spritzgieß-Prozess hierzu mit dem Reaktions-Injektions (RIM)-Prozess gekoppelt [BW16, LS22]. Hierbei besteht die Herausforderung, der im Vergleich zur Reaktion des PUR kurzen Zykluszeiten des Spritzgieß-Prozesses. Daher werden vermehrt schnell reagierende PUR-Systeme mit Verarbeitungszeiten von wenigen Sekunden eingesetzt [LS22].

Damit FVK mit alternativen Leichtbaumaterialien konkurrieren können, besteht die Notwendigkeit zur Kostenreduzierung im Verarbeitungsprozess, um die höheren Materialkosten zu kompensieren. Potential zur Kostenreduzierung im Verarbeitungsprozess liegen in der Reduktion von Druck, Temperatur und Zykluszeit, wobei die erforderte Bauteilqualität weiterhin erhalten bleibt. Bei der Herstellung von Faserverbundwerkstoffen im Resin Transfer Molding (RTM) hat die Aushärtereaktion einen Anteil von bis zu 80 % an der Gesamtzykluszeit. Hier liegt ein Einsparpotential durch die Verwendung schnell reagierende Harzsysteme vor [DLB+11, YSB+21].

4.2 Chemische Grundlagen der Aushärtereaktion

Nach ISO 4618/3 sind synthetische Harzsysteme durch Polyaddition und Polykondensation erzeugte Zwischenprodukte für die Herstellung von Polymeren höherer Molmassen [Ull90]. Die Verwendung von niedermolekularen Harzen, die im Gegensatz zu den duroplastischen Kunststoffen schmelzbar oder (zäh-)flüssig sind, ermöglicht dem Hersteller des Endproduktes die Verarbeitung [DHM21, Kai21]. Die Reaktionsharzmassen werden getrennt vom Härter in einzelnen Gebinden an den Produzenten geliefert und können in einem definierten Zeitraum nach Angaben des Herstellers durch eine Vermischung von Harz, Härter und Katalysator weiterverarbeitet werden [BHM19, Kai21]. Die in dieser Arbeit beispielhaft betrachteten PUR- und EP-

Typen unterscheiden sich grundlegend in ihrer Vernetzungsreaktion. PUR entstehen in einer Additionsreaktion, bei der ein Poly-Isocyanat mit einem Polyol zu der namensgebenden Urethangruppe reagiert [DM20, GFB18].

Die Vernetzungsreaktion eines EP, welches auf Bisphenol-A mit einem Amin-Härter basiert, erfolgt über die Abspaltung des Epoxidrings von einer der beiden Epoxidgruppen, sodass sich eine Aminogruppe nach Abwanderung eines Wasserstoffatoms an das Epoxid angliedert. Der Härter besitzt in diesem Fall zwei reaktive Endgruppen in Form primärer Amine. Nach der Reaktion findet so zunächst Kettenwachstum durch alternierend gebundene Epoxid- und Aminogruppen statt. Das Stickstoffatom bindet nun zwei Kohlenstoffe und wird deshalb als sekundäres Amin bezeichnet. Wenn nun eine Epoxidgruppe mit dem sekundären Amin wie oben beschrieben reagiert, findet eine sogenannte Vernetzungsreaktion statt, nach der das Stickstoffatom drei Kohlenstoffatome bindet. Es wird anschließend als tertiäres Amin bezeichnet und bildet die Schnittstelle für nichtlineare Verzweigungen [MSH93, RW86, WG91].

Zur optimalen Auslegung robuster Fertigungsprozesse ist die Verfügbarkeit von Materialdaten, die den Reaktionsfortschritt des Materials beschreiben, ein entscheidendes Kriterium. Anhand der Materialdaten werden Prozessfenster eingestellt und Simulationen zur Auslegung kostenintensiver Anlagen- und Werkzeugtechnik aufgesetzt [SS18, Vya15]. Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion wird durch die Reaktionskinetik beschrieben. Diese ist stark von den im Verarbeitungsverfahren vorherrschenden Prozessparametern abhängig und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und die Bauteilqualität. Prozessparameter werden in material- und anlagenseitige Parameter aufgeteilt. Materialeitige Parameter beziehen sich beispielsweise auf die chemische Zusammensetzung des Polymers, sowie Additive und Füllstoffe. Die anlagenseitigen Parameter beschreiben die Bedingungen, die der Verarbeiter mit seiner Anlagentechnik einstellen kann. Dazu zählen unter anderem das Mischungsverhältnis, der Injektions- und Nachdruck sowie die Material- und Kavitätstemperatur [DLB+11, Kai21].

4.3 Prozesseinflüsse auf die Aushärtereaktion

Im Folgenden wird auf den Prozesseinfluss von Temperatur und Druck auf die Reaktionskinetik genauer eingegangen, weil sie erfahrungsgemäß besondere Bedeutung für die Verarbeitung der hier untersuchten Werkstoffe haben.

Temperatureinfluss

Bei der Vernetzungsreaktionen wird durch chemische Umwandlung freiwerdende Energie als Reaktionsenthalpie bezeichnet, die in die Energiebilanz der Reaktion eingeht. Die Reaktionsenthalpie beschreibt immer die Differenz aus den Enthalpien der Reaktions- und der Ausgangsprodukte [KS19]. Bei der Vernetzung reaktiver Polymere findet eine exotherme Reaktion statt, wobei Energie freigesetzt wird und demnach die Reaktionsenthalpie kleiner Null ist. Die Gesamtenthalpie eines Polymers unterscheidet sich bei vergleichbarem Aushärtungsgrad und unterschiedlichen Temperaturen nicht, weil die Enthalpie bei der Vernetzung der Monomere umgesetzt wird. Da jedoch, wie im Folgenden beschrieben, die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt, muss die Gesamtenthalpie in unterschiedlichen Zeiträumen umgesetzt werden. Dadurch steigen oder sinken die Wärmeströme in das Werkzeug bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen. Unter Umständen ist das Werkzeug nicht in der Lage den Wärmestrom in gleichen Maßen abzuführen, wodurch es zu Bauteilschäden oder Zersetzung kommen kann [BBO+13]. Der exotherme Wärmestrom der chemischen Reaktion kann folglich mittels Messmethoden erfasst und hierdurch der Reaktionsfortschritt beschrieben werden.

Die Kavitäts- und Materialtemperatur haben einen Einfluss auf die Reaktionstemperatur. Diese beeinflusst unter anderem den Verlauf der Reaktionsenthalpie und die Reaktionsgeschwindigkeit [KS19]. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen lässt sich näherungsweise durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben. Diese beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit v wie folgt:

$$v = i \cdot e^{\frac{-E_A}{k \cdot T_R}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

T_R beschreibt die Reaktionstemperatur, E_A ist die werkstoffspezifische Aktivierungsenergie, i der werkstoffspezifische präexponentielle Vorfaktor und k ist die Boltzmann-Konstante. Dabei sinkt die Abbildungsgüte der Gleichung mit steigender

Temperatur, da die Reaktionsgeschwindigkeit auch vom Umsatzgrad abhängig ist [ESE20, YSB+21]. Diese Umsatzabhängigkeit wird durch einen zusätzlichen Term $f(\alpha)$ beschrieben, für den in der Literatur verschiedene Modelle diskutiert werden [SS18].

Druckeinfluss

Der Prozessdruck wird durch den Injektionsdruck, Nachdruck und gegebenenfalls durch eine Volumenänderung als Folge der Vernetzungsreaktion oder ein Aufschäumen beeinflusst. Dieser beeinflusst sowohl die chemischen als auch die mechanischen Eigenschaften.

Mit steigendem Prozessdruck wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Vernetzungsreaktion von Epoxiden erhöht, bei sinkender Glasübergangstemperatur und geringerem Monomerumwandlungsgrad [RPR+05, TWP+15]. Es lässt sich ebenfalls eine Erhöhung der Biegefestigkeit, des Biegemoduls und des Speichermoduls bei verringerter Dauerfestigkeit, feststellen. Das verringerte Speichermodul ist Untersuchungen zu Folge auf die, durch den erhöhten Druck, verringerte Anzahl an Hohlräumen zurückzuführen. Diese Reduktion der Hohlräume ist auf das Auflösen flüchtiger organischer Verbindungen im Harz durch das Aufbringen eines ausreichenden Konsolidierungsdrucks zurückzuführen [DMG+17, PRD+17]. Ähnliche Effekte können ebenfalls für PUR beobachtet werden [GBP14].

Gleichung 4.1 zeigt allein den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese kann jedoch um einen Term ergänzt auch Hinweise auf den Einfluss des Druckes geben. Zusammengesetzt ergibt sich die Gleichung 4.2:

$$v = v_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k \cdot T}} \cdot e^{\left(\frac{\Delta v^*}{R \cdot T} + \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right) \cdot (P - P_0)} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Während v die Reaktionsgeschwindigkeit beim Druck p beschreibt, wird durch v_0 die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Referenzdruck p_0 ausgedrückt. Δv^* bezeichnet das Aktivierungsvolumen, also die Differenz der Volumina der Edukte und dem des Übergangszustandes. $\frac{1}{V} \cdot \frac{\partial V}{\partial P}$ bezeichnet den Kompressionsfaktor mit V als Volumen [RPR+05].

4.4 Methoden zur Charakterisierung des Aushärteverhaltens

Für die Charakterisierung des Reaktionsverlaufs von Harzsystemen stehen von der IR-Spektroskopie bis zur Rheologie eine Vielzahl an Methoden zur Verfügung. Die in der Literatur am häufigsten genutzte Methode ist die DSC [SS18], die als Maß für den Reaktionsfortschritt den exothermen Wärmestrom erfasst und im Folgenden näher erläutert wird. Zudem wird auf die dielektrische Analyse eingegangen, die als Inline-Sensor den Reaktionsfortschritt von PUR und EP im Werkzeug erfassen kann.

4.4.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC ist ein Verfahren der thermischen Analyse von Feststoffen und Flüssigkeiten, bei der die spezifische Wärme einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt wird [FS13]. Mit einer DSC-Messung können endotherme und exotherme Effekte, Reaktions- und Übergangsenthalpie sowie die spezifische Wärmekapazität von Materialien analysiert werden. Bei Duroplasten werden im speziellen die Glasübergangstemperatur, die Aushärtereaktion und -grad und die thermische Stabilität quantitativ bestimmt [Wag17]. Das Reaktionsverhalten kann in einer DSC sowohl bei isothermen als auch bei nicht-isothermen Bedingungen analysiert werden. Isotherme Messungen ermöglichen die Analyse des zeitlichen Verlaufs einer Reaktion durch die Messung der für eine konstante Temperatur freigesetzten Reaktionsenthalpie. Sie dienen folglich zur Einstellung der Systemformulierungen, zur Qualitätssicherung sowie zur Analyse optimaler Prozessparameter für die Auslegung robuster Prozesse genutzt. Nicht-isotherme Messungen dienen der Analyse des Reaktionsverlaufes über einen definierten Temperaturbereich, wodurch die Erfassung der gesamten Reaktionsenthalpie, von Reaktionsstart- und Reaktionsendtemperaturen, der Glasübergangstemperatur sowie der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht wird. Nicht-isotherme Messungen bilden die Grundlage zur Berechnung der umsatzabhängigen Aktivierungsenergie, womit Modelle zur Simulation des Reaktionsfortschritts aufgestellt werden können [PNV07]. Es existieren zwei klassische Methoden der DSC-Messung: Wärmestrom-DSC und DSC mit Leistungskompensation [Ehr20].

Wärmestrom DSC

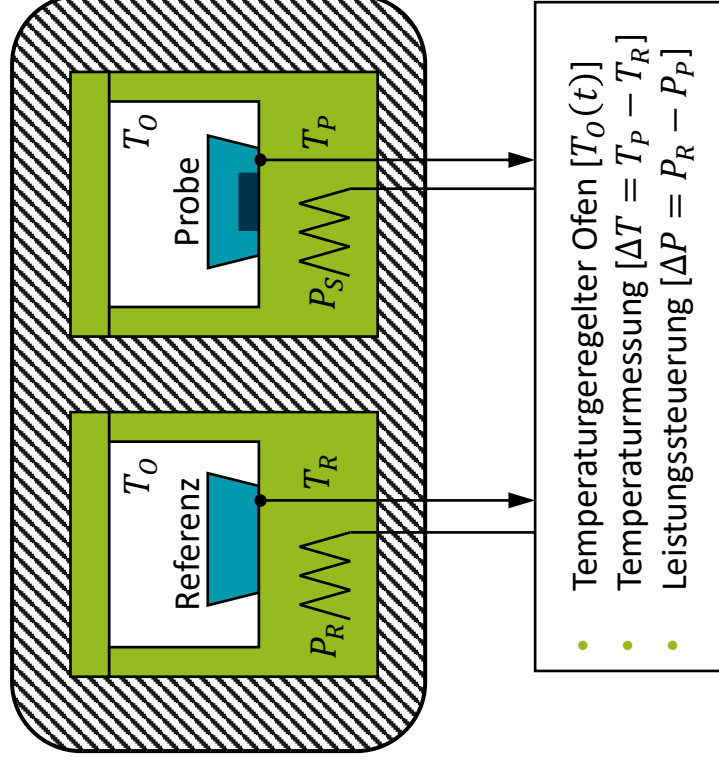
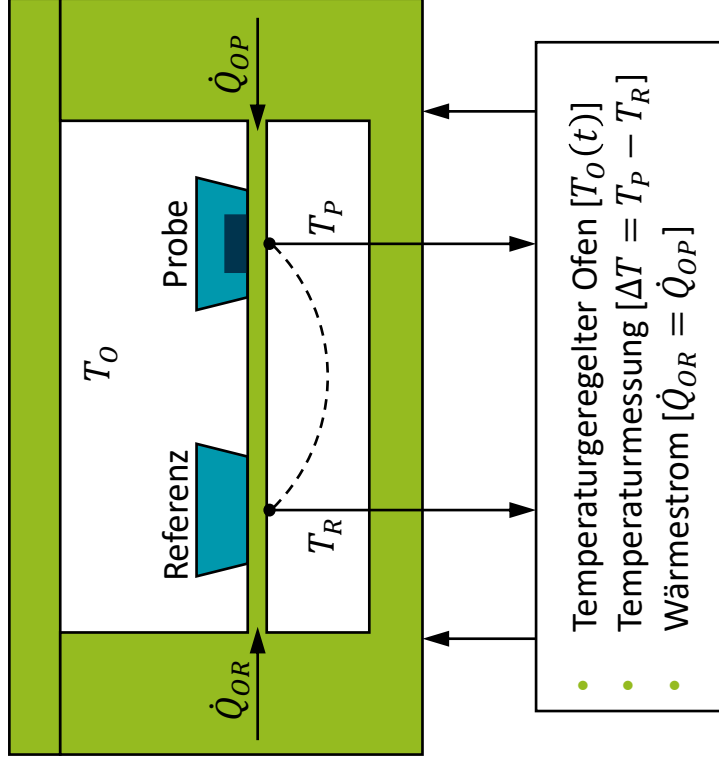
Bei der Wärmestrom DSC (Abbildung 1, links) befindet sich im Inneren eines Ofens eine integrierte, gut leitende Metallscheibe mit Temperatursensoren unterhalb der symmetrisch aufgebauten Proben- und Referenzzelle. Die Zellen selbst bestehen in der Regel aus Aluminiumtiegeln [Dan02, FS13]. Über den Ofen werden Proben- und Referenzzelle in gleichem Maße mit einem voreingestellten isothermen oder nicht-isothermen Temperaturverlauf beheizt [ERT12]. Solange Probe und Referenz gleichermaßen dem vorprogrammierten Temperaturverlauf folgen, sind die Wärmeströme vom Ofen in die Referenz (\dot{Q}_{OR}) und vom Ofen in die Probe (\dot{Q}_{OP}) konstant und damit auch die Temperaturdifferenz gleich null [Ehr20]. Vollzieht die Probe eine exo- oder endotherme Materialänderung kann diese durch die sich einstellende Temperaturdifferenz erfasst werden. Wird beispielsweise die Schmelztemperatur einer Probe erreicht, wird sich während der Aufschmelzung des Probematerials die Temperatur der Probe nicht ändern. Die Referenztemperatur folgt weiterhin gleichmäßig der vorprogrammierten Temperierung. Aus der resultierenden Temperaturdifferenz resultiert die Wärmestromänderung ($\Delta\dot{Q}_{OR}$), über die die Schmelzenthalpie ermittelt werden kann [FS13]. Der gesamte Ofen kann optional mit einem Gas gespült werden. Dadurch kann eine definiert inerte oder reaktive Atmosphäre erzeugt werden. Für eine inerte Atmosphäre wird in der Regel Stickstoff verwendet, während Luft oder Sauerstoff für eine oxidative Reaktionsatmosphäre verwendet werden.

Die Vorteile der Wärmestrom-DSC liegen neben der robusten Bauart und einfachen Handhabung im Labor in einer stabilen Basislinie, wodurch Messfehler reduziert, und die Messgenauigkeit erhöht werden. Zusätzlich lassen sich durch die Möglichkeit der Spülung mit Gas auch ausgasende Proben untersuchen [Ehr20].

DSC mit Leistungskompensation

Eine DSC mit Leistungskompensation (Abbildung 1, rechts) besteht aus einer Messzelle mit zwei getrennten Öfen, die unabhängig voneinander geheizt werden. Die Heizleistung der jeweiligen Zelle wird über die gemessenen Temperaturen präzise geregelt. Die Aufheizung der Proben- und Referenzzelle findet nach einem definierten Grundleistungsheizprogramm statt. Zur Messung exo- oder endothermer Effekte wird die Heizleistung gemessen, die notwendig ist, um beide Zellen auf der gleichen Temperatur zu halten. Hierzu werden Temperaturdifferenzen durch Anpassen der

Darstellung der Messprinzipien einer Wärmestrom DSC (links) und einer DSC durch Leistungskompensation (rechts)



[ERT04]

jeweiligen Ofenleistung kompensiert. Der Messwert wird anschließend aus der Heizleistungsdifferenz ($\Delta P = P_{prob} - P_{ref}$) abgeleitet [Ehr20, Dan02].

Vorteile liegen hier in der geringen Masse der Öfen und der daraus resultierenden geringen thermischen Trägheit des Systems. Dadurch werden Effekte, die in kurzer Zeit ablaufen besser abbildbar [Ehr20].

4.4.2 Dielektrische Analyse

Neben den bereits genannten Methoden kann der Reaktionsverlauf eines Harzes auch mittels dielektrischer Analyse (DEA) analysiert werden. Dabei wird die Reaktion über die elektrische Leitfähigkeit und die Polarisierung des Materials verfolgt, während ein elektrisches Feld auf die Probe einwirkt. Als Reaktion auf dieses elektrische Feld bewegen sich die Ionen in der Probe aus einer zufälligen Orientierung in Richtung einer Elektrode mit entgegengesetzter Polarität, und die Dipole richten sich nach dem elektrischen Feld aus. Durch Messung der resultierenden Amplitudenänderung und Phasenverschiebung lassen sich die dielektrischen Eigenschaften Dielektrizitätskonstante, Leitfähigkeit, Widerstand und Verlustfaktor berechnen, die ein Maß für den Reaktionsfortschritt sind. Neben der Reaktivität und dem Aushärtvorgang können Informationen über die dielektrischen Eigenschaften sowie das Fließverhalten des Materials abgeleitet werden. Anders als bei der DSC können DEA-Sensoren in Formwerkzeuge eingebaut und folglich zu Inline-Prozessüberwachung genutzt werden. [Cha18, Mad21]

Im Rahmen des Vorhabens wurde das Reaktionsverhalten von PUR und EP sowohl mittels thermischer als auch dielektrischer Methoden charakterisiert.

5 Darstellung der Problemstellung bei DSC-Messungen von schnell härtenden Harzen

Zur Analyse des Einflusses der Reaktionszeit auf die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens von PUR und EP-System unter Berücksichtigung der Probenvorbereitung wurden zu Beginn des Vorhabens drei Materialien unterschiedlicher Reaktivität (Tabelle 1) in einer DSC Q2000 der Firma TA Instruments, New Castle, Delaware, USA untersucht. Neben einem EP, dessen Verarbeitungs- bzw. Gelzeit eine vollständige Charakterisierung erlaubt, wurden zudem zwei PUR gewählt deren Aushärtereaktion mittels konventioneller DSC nicht komplett erfassbar sind. Die generierten Messdaten dienen als Referenzwerte zur Validierung der am IKV entwickelten Messzelle.

Tabelle 1: Übersicht der mittels konventioneller DSC charakterisierten kommerziellen PUR und EP

Bezeichnung	Material	Lieferant	Anwendung	Gelzeit bei 25 °C	Messbereich DSC/ Heizrate
EP	EPIKOTE 04976	Hexion Inc., Columbus, Ohio, USA	Herstellung von FVK im Wickel- und Pultrusions-Verfahren	24 h	20 - 200 °C 10 K/min
PUR 1	puropreg 185	Rühl Puomer GmbH, Friedrichsdorf	Herstellung von FVK im RTM-Verfahren	550 s	20 - 180 °C 20 K/min
PUR 2	PURIFLOW 992	Votteler Lackfabrik GmbH & Co. KG, Korntal-Münchingen	UV- und Wärmebeständiger Gießlack	Ca. 60 s	20 - 180 °C 20 K/min

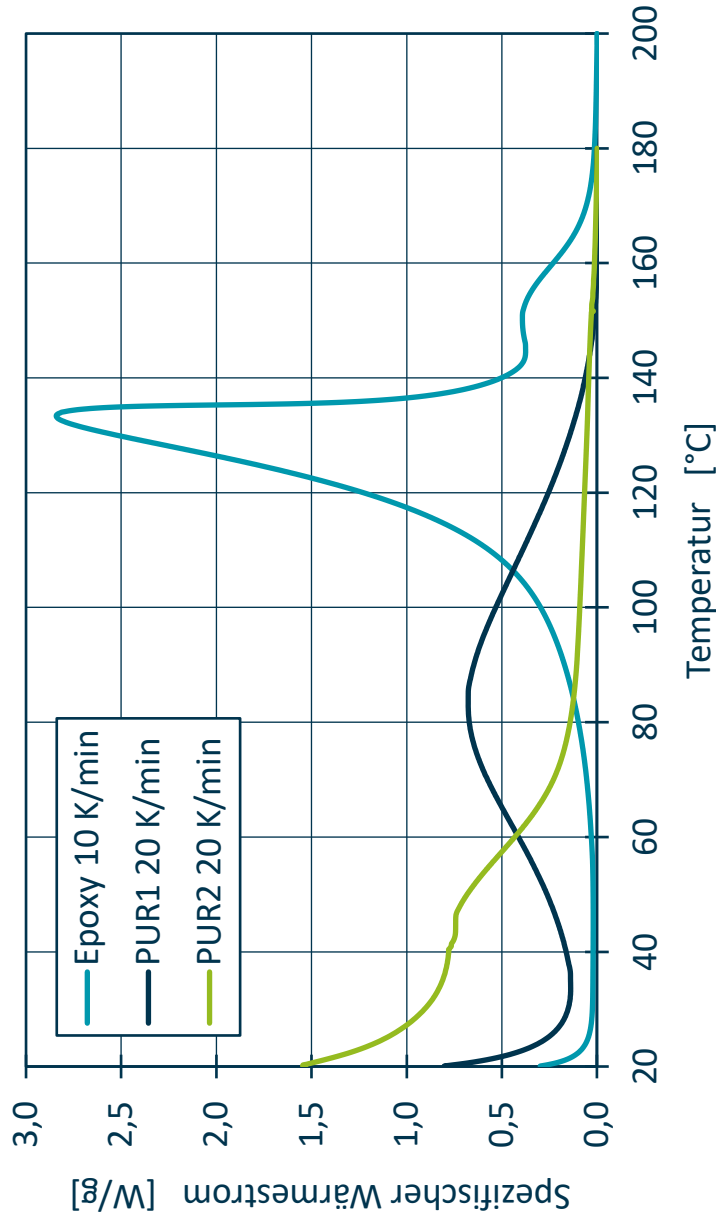
Zur Probenvorbereitung wurden die Ausgangskomponenten abgewogen und für mindestens 10-15 Sekunden manuell vermischt. Anschließend wurde ein Tropfen des Materials in einen Aluminium-DSC-Tiegel eingebracht und in der DSC positioniert. Die

Vorbereitungszeit wurde für jeden Versuch gemessen und liegt zwischen 120 und 130 Sekunden. Das Gewicht der Proben lag zwischen 20 und 23 mg.

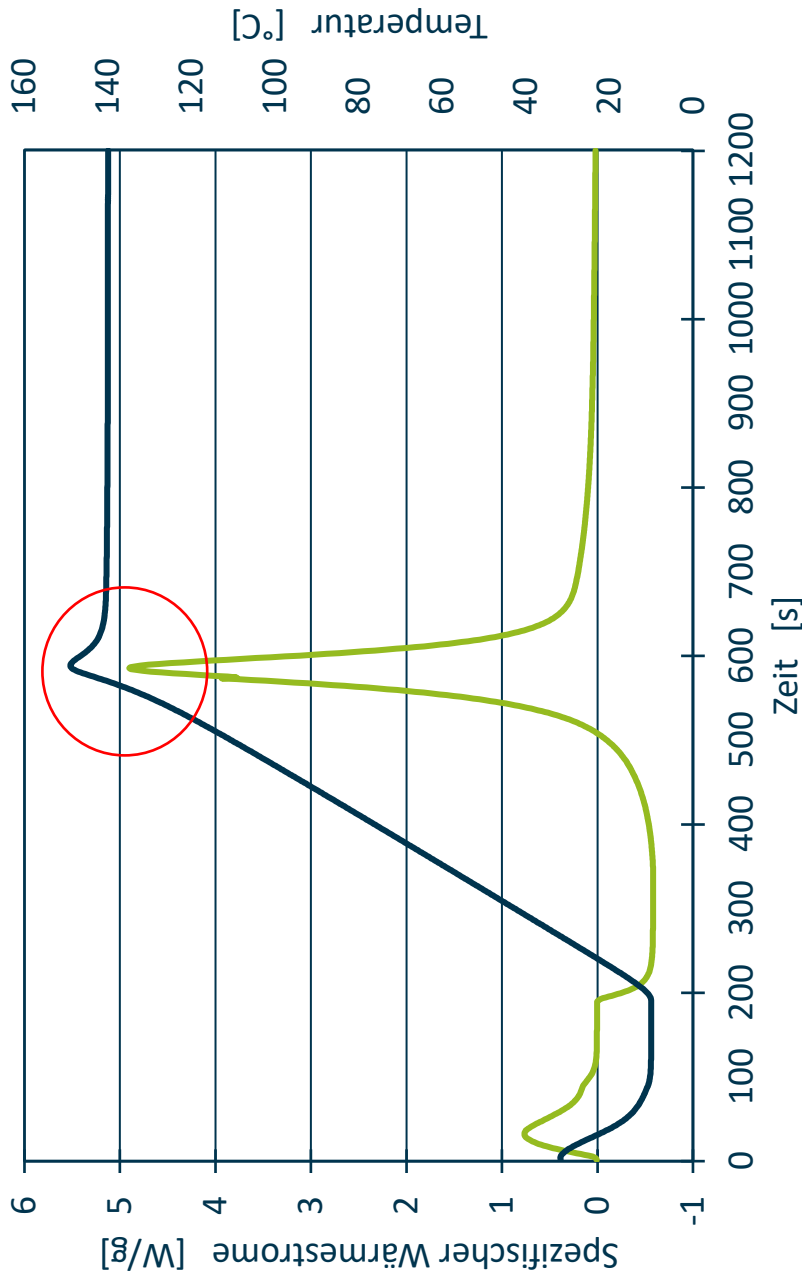
Abbildung 2 zeigt den spezifischen Wärmestrom über der Temperatur im Thermogramm der nicht-isothermen DSC-Messungen der drei untersuchten Materialsysteme für eine jeweils beispielhafte systemabhängige Heizrate. Die Kurven des EP und PUR1 zeigen den typischen exothermen Peak, wobei dieser nur beim EP vollständig ausgebildet ist und zuvor einen stationären Bereich mit konstantem Wärmestrom zeigt. Im Falle des EP kann somit von einer vollständigen Charakterisierung gesprochen werden, anhand derer Modelle zur Prozessauslegung abgeleitet werden können. Beim PUR1 beginnt die Reaktion bereits vor der Einstellung eines stationären Messbereichs mit konstantem Wärmestrom. Der resultierende Temperaturverzug aufgrund der schnellen Reaktion des PUR-Systems verhindert die vollständige Analyse der Probe. Eine Extrapolation des Thermogramms zeigt, dass die Reaktion bereits deutlich unterhalb von 20 °C beginnt, eine genaue Starttemperatur lässt sich jedoch nicht bestimmen. Darüber hinaus ist eine vollständige Charakterisierung der Reaktionsenthalpie nicht möglich, sodass Materialdaten nicht bestimmt werden können. Abschließend wurde mit dem System PUR2 ein noch deutlich reaktiveres Material untersucht. Der Verlauf der Kurve weicht erheblich von dem typischen Reaktionsverlauf ab, sodass für die Reaktionsenthalpie und charakteristische Werte, wie z. B. die Reaktionsstarttemperatur, keine Aussagen abgeleitet werden können, da sich die Einstellung des stationären Messbereiches mit dem exothermen Wärmestrom der Reaktion überlagert.

Ähnliche Herausforderungen ergeben sich für isotherme Messungen, wie beispielhaft für das EP-System in Abbildung 3 gezeigt. Dargestellt ist der spezifische Wärmestrom sowie die Messtemperatur über der Zeit. Wie in der Abbildung dargestellt, wurde die Probe nach Beginn der Messung zunächst für knapp 100 Sekunden bei 15 °C gehalten, um eine konstante Temperaturverteilung in der Probe zu gewährleisten. Es ist zu berücksichtigen, dass das EP bei dieser Temperatur noch nicht reagiert und die Homogenisierung daher keinen Einfluss auf die Messung hat. Anschließend wird eine Heizrate von 40 K/min eingestellt, um die isotherme Messtemperatur von 140 °C zu erreichen. Anhand des Wärmestrom kann beobachtet werden, dass das Material bereits vor Erreichen der isothermen Temperatur reagiert. Zudem übersteigt die

Thermogramme der Reaktion eines EP und zwei PUR unter nicht-isothermen Bedingungen



Vergleich der Aufheizung und Isothermen Messung eines beispielhaften Epoxidharzes



Temperatur die gewünschte Zieltemperatur um ca. 10 °C. Die Zieltemperatur von 140 °C wird letztlich erst 150 Sekunden nach Beginn der Aufheizung und nach dem Reaktionsmaximum erreicht. Folglich läuft ein Großteil der Reaktion nicht bei der gewünschten Messtemperatur ab. Um die isotherme Temperatur früher zu erreichen, kann eine höhere Heizrate eingestellt werden, allerdings wird dann auch die maximale Temperatur noch deutlicher überschwingen. Diese beispielhafte Messung eines langsam reagierenden EP zeigen, dass isotherme Messungen schnell reagierender Systeme einem hohen Fehlerpotenzial unterliegen.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen nicht-isothermer und isothermer Messungen, dass eine vollständige und reproduzierbare Charakterisierung des Reaktionsverhaltens vernetzender Polymere mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit mittels DSC aufgrund der zeitaufwändigen Versuchsvorbereitung der Proben und einer limitierten Messgeschwindigkeit der Analysemethoden erschwert wird. Dabei können grundsätzlich zwei Arten hochreaktiver Systeme unterschieden werden. Zum einen solche Systeme, die bei Raumtemperatur bereits unter 120 Sekunden aushärten, und zum anderen Systeme, deren Reaktion bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur einsetzt.

6 Forschungsziel und Lösungsweg

Zusammenfassend kann aus dem Stand der Technik abgeleitet werden, dass die Charakterisierung von schnell reagierenden Systemen, die keine signifikante Inhibierungszeit aufweisen, und bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur und in weniger als zwei Minuten reagieren, mit etablierten Analysemethoden bisher nicht möglich ist [SSFH22]. Zentrale Herausforderungen stellen dabei die manuelle Probenpräparation, die hohe Zeitdifferenz zwischen Mischen und Messstart sowie die fehlende Abbildung von Material- und Prozessparametern während der Messung dar. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel des Forschungsvorhabens erstmals die Exothermie und den Aushärtegrad hochreaktiver Harzsysteme unter prozessnahen Bedingungen zu analysieren und dabei den Einfluss von Material- und Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, Zusatzstoffe) zu quantifizieren und Modelle zur Vorhersage des Reaktionsfortschrittes auf Basis der Messungen zu entwickeln. Wesentliches Ergebnis dieses Vorhabens ist neben den entwickelten Reaktionsmodellen die Messmethode zur Charakterisierung schnell reagierender Harzsysteme auf Basis der DSC mittels direkter Injektion sowie Basiswissen zur Umsetzung und Nutzung der neuartigen Messmethodik.

Die Entwicklung einer geeigneten Messzelle erfolgte anhand der VDI-Richtlinien VDI 2222, VDI 2223 und VDI 2225. Im ersten Schritt wurden aus dem Stand der Technik Verbesserungspotenziale abgeleitet und eine Anforderungsliste formuliert. Das Gesamtkonzept wurde anschließend zunächst in Funktionsstrukturen aufteilt, für die jeweils konkrete Lösungen mittels morphologischem Kasten ausgearbeitet wurden. Die Lösungskonzepte wurden dann technisch und wirtschaftlich durch eine Nutzwertanalyse und Vorversuche bewertet, verglichen und das vielversprechendste Konzept konstruiert und gefertigt. In der Inbetriebnahme wurde eine präzise Messwerterfassung implementiert und die Messzelle mittels industriell etablierter Materialien kalibriert. Im Anschluss erfolgte eine umfangreiche Messsystemanalyse sowie der Vergleich zu konventionellen DSC-Messsystemen. Abschließend erfolgten umfangreiche Analysen eines schnell reagierenden PUR-Lacksystems unter variierenden Material- und Prozessbedingungen sowie die Modellierung der Reaktionskinetik auf Basis von Isokonversionsmethoden.

7 Entwicklung einer Messzelle zur kalorimetrischen Analyse schnell reagierender Polymere

Mit dem Ziel, den beschriebenen Herausforderungen zu begegnen und das Reaktionsverhalten hochreaktiver Materialsysteme besser verstehen zu können, soll der Einfluss von Druck, Temperatur und Materialkonditionierung auf die Vernetzung reaktiver Kunststoffe untersucht werden. Diese stehen im Zentrum der Untersuchungen, weil sie erfahrungsgemäß besondere Bedeutung für die Verarbeitung der hier untersuchten Werkstoffe haben.

Die Messzelle zur kalorimetrischen Messung der Vernetzungsreaktion hochreaktiver Polymere wurde nach den für die Entwicklung gängigen VDI Richtlinien zur methodischen Entwicklung erarbeitet. Ausgehend von den beschriebenen Herausforderungen konventioneller Messmethoden (Kapitel 5) wurden die zentrale Optimierungspotentiale herausgestellt. Anschließend wurde anhand der Richtlinie VDI 2222 die Grundlage für die Konstruktion der neuen Messzelle gelegt, indem eine Anforderungsliste formuliert wurde. Die Gesamtkonstruktion wurde in Funktionsstrukturen aufgeteilt, für die jeweils konkrete Lösungen mittels Morphologischen Kasten ausgearbeitet werden [NN97]. Die so erarbeiteten Lösungskonzepte wurden im Anschluss technisch und wirtschaftlich durch eine Nutzwertanalyse nach VDI 2225 bewertet und verglichen [NN98]. Das finale Lösungskonzept, das die Lösung der Nutzwertanalyse ergibt, wurde anschließend in ihren Funktionsstrukturen konstruiert. Bei dem konkreten Umsetzen wird sich an der VDI 2223 orientiert [NN04]. Abschließend wurde die Messzelle extern gefertigt, in Betrieb genommen, evaluiert und sukzessive verbessert.

7.1 Anforderungsliste

Die Anforderungen an die Messzelle werden in zwingende Anforderungen und Wunschanforderungen unterteilt. Weiter wird zwischen der Probeneinbringung, der thermischen Messtechnik und Probenverarbeitung unterschieden. Die entwickelte Anforderungsliste ist im Anhang beigelegt.

Hinsichtlich der Probeneinbringung ist zu berücksichtigen, dass maßgeblich die Vernetzungsreaktion schnell reagierender Polymere untersucht wird und folglich die reaktive Probe vor Beginn der Reaktion in die Messkammer eingebracht werden muss.

Dabei hat, wie bereits erläutert, die chemische Zusammensetzung der Einzelkomponenten, wie z. B. Polyol und Isocyanat, Einfluss auf die Vernetzungsreaktion. Demnach ist eine homogene Durchmischung bei exakter Dosierung der Einzelkomponenten innerhalb von maximal 30 Sekunden eine zwingende Anforderung für reproduzierbare Messungen.

Hinsichtlich der thermischen Messtechnik auf dem Prinzip der Wärmestrom-DSC müssen maßgeblich die Temperaturen der Mess- und Referenzkammer gemessen werden. Die Messung der Temperaturen soll möglichst genau im Bereich von 0,05 °C bis 0,1 °C und mit einer Messrate von mindestens 1 Hz aufgezeichnet werden, um die Reaktion der Polymere vollständig abzubilden. Um eine Vergleichbarkeit zu konventionellen DSC-Systemen gewährleisten zu können und Umwandlungseffekte der Proben präzise abzubilden, muss die Probenmasse zwingend im Bereich von 50 mg liegen. Wünschenswert ist eine Probenmasse von unter 20 mg. Isotherme Messtemperaturen von bis zu 200°C sind eine zwingende Anforderung, die sich aus den Prozesstemperaturen für hochreaktive Polymere ergibt. Zudem sollen Proben unter nicht-isothermen Bedingungen mit konstanten Heizraten charakterisiert werden können. Der Energieeintrag sollte demnach ausreichen, dass das Temperaturprofil mit mindestens 10 K/min ansteigt. Eine erhöhte Aufheizrate von 20 K/min ist wünschenswert. Um den Einfluss bzw. Störeffekte durch die Umgebung zu reduzieren, ist das Spülen der Messkammer mit einem Inertgas eine wünschenswerte Option, sodass beispielsweise Oxidationsvorgänge verhindert werden.

Anhand der Erfahrungen aus der industriellen Verarbeitung hochreaktiver Polymere ergeben sich die Anforderung an die Probenverarbeitung. Eine Forderung ist die Möglichkeit den Einfluss des Drucks auf die Aushärtereaktion analysieren zu können. Dabei sollen ein Druck von bis zu 100 bar auf die Probe aufgebracht werden können. Die Messung des Drucks in der Messkammer während der Untersuchung ist wünschenswert. Eine Beobachtung des Aushärtungsgrades der Probe mittels dielektrischer Sensorik soll ebenfalls in die Messzelle integriert werden können. Die Probe muss nach der Messung ohne extremen Aufwand und zerstörungsfrei wieder aus der Messzelle entfernt werden können, um eine Folgemessung durchzuführen und das Gewicht der Probe im Anschluss der Messung aufzunehmen. Um die Wartezeiten

zwischen zwei Messungen zu reduzieren, ist eine zusätzliche Kühlung der Messzelle wünschenswert.

7.2 Funktionsstruktur

Um eine strukturierte Lösung für die Konstruktion der Messzelle zu finden, wird diese in Abbildung 4 auf die grundlegenden Funktionen reduziert. Die Einteilung der Funktionen in die Kategorien Stoff, Energie und Information dient einem genaueren Verständnis der Funktionszusammenhänge. Eine Veränderung des Zustands auf stofflicher Ebene wird auf eine Energieänderung zurückgeführt. Die Informationen werden in den entsprechenden Bereichen aufgezeichnet.

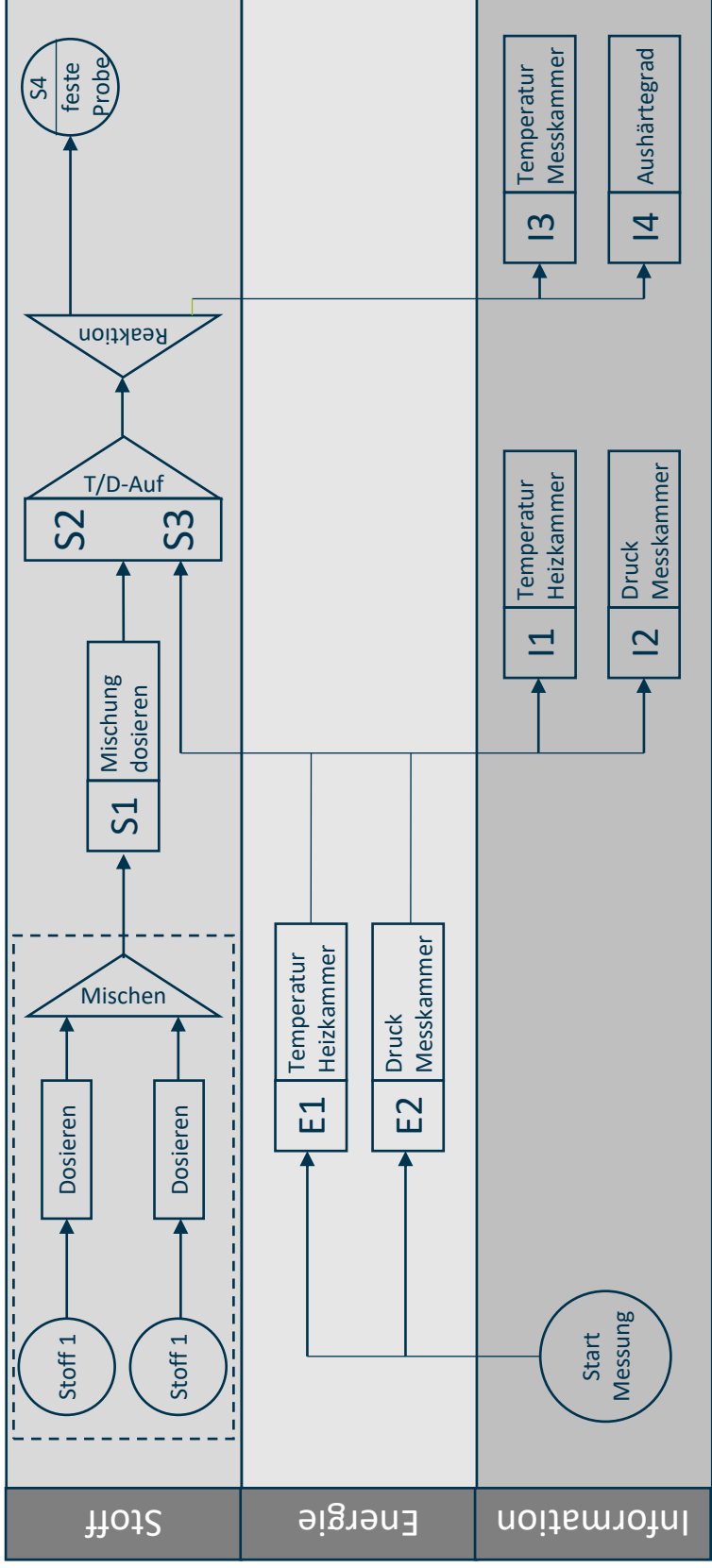
In der Messzelle sollen zwei Einzelkomponenten gemischt und anschließend dosiert werden. Diese Mischung vernetzt anschließend unter Wärmezuführung und Druckeinleitung. Die Wärmezuführung und der Druck in der Messkammer wird aus der Informationsebene eingeleitet. Die Temperatur, die sich in der Messkammer einstellt, wird überwacht. Der Vernetzungsgrad und die Temperatur, die sich während der Reaktion in der Messkammer ergeben, werden aufgezeichnet.

7.3 Morphologischer Kasten

In einem morphologischen Kasten werden den aus dem Funktionsschema abgeleiteten Teilfunktionen und Mechanismen Teillösungen zugeordnet. Daraus lassen sich dann Gesamtlösungen ableiten. Eine Bewertung findet hier nicht statt. Es ist jedoch auf eine sinnvolle Kombination zu achten. In Abbildung 5 ist der morphologische Kasten für die Konstruktion der Messzelle sowie die Teillösungen zu drei sinnvollen Gesamtkonzepten dargestellt.

Die erste Funktion, die die Messzelle erfüllen muss, ist die Dosierung der gemischten Einzelkomponenten. Dies kann manuell durch eine Spritze durchgeführt werden, oder durch ein automatisches Dosieraggregat. Im nächsten Funktionsbereich wird die Temperaturführung beschrieben. Zuerst wird der Mechanismus des Wärmeübergangs festgelegt. Die Wärme kann durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung oder Konvektion übertragen werden. Die Wahl der Wärmequelle ist abhängig von dem gewählten Mechanismus. Mögliche Wärmequellen sind ein Öl-Temperierer, eine elektrische Heizmanschette oder eine elektrische Heizpatrone. Für die Regelung der Heizkammertemperatur wird in jedem Fall ein PID-Regler verwendet. Der Druck kann

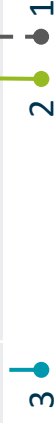
Funktionsstruktur für die Entwicklung der Messzelle aufgeteilt in die Segmente Information, Energie und Stoff



Morphologischer Kasten sowie drei sinnvolle Lösungskonzepte für die Entwicklung der Messzelle

Morphologischer Kasten

Funktion		Geeignete Teillösungen		
Nr.		1	2	3
1	S1 Mischung dosieren	Spritze	Pneumatik-Dosierzylinder	Hydraulikzylinder
2	S2 Temperatur einbringen	Wärmeleitung	Wärmestrahlung	Konvektion
3	E1 Temperaturquelle	Öl-Temperierer	Heizmanschette	Heizpatrone
4	I1 Temperaturreglung	PID-Reglung	Extern	
5	S3 Druck einbringen	Hydraulisch	Mechanisch	
6	E2 Druckquelle	Schrittmotor	Hydraulikzylinder	Mantel
7	I2 Druckmessung	Keine Messung	Drucksensor	Kraftsteuerung
8	I3 Temperaturmessung	Thermoelement	Platinwidestandsdraht	
9	I4 Vernetzungsgrad messen	DEA-Monotrode	Einweg-DEA-Sensor	
10	S4 Entformung	Werkzeugintegriert	Wiederverwendbare Hülsen	



hydraulisch oder mechanisch in die Messkammer eingebracht werden. Die Druckquellen für eine mechanische Druckeinleitung sind zum einen ein Schrittmotor und zum anderen eine mechanische Kraft-/ Druckübersetzung. Für eine hydraulische Druckeinleitung kann ein Hydraulikzylinder verwendet werden. Um den realen Druck zu messen, kann ein separater Drucksensor verwendet werden. Alternativ kann der Druck in der Messkammer aus einer Kraftsteuerung der Druckquelle und die Auflagefläche bestimmt werden. Die Temperatur kann durch ein Thermoelement oder durch ein Platinwiderstandsthermometer gemessen werden. Die dielektrische Messung des Vernetzungsgrades kann durch einen Monotrodensensor oder durch einen Einweg-Sensor vorgenommen werden. Zum Entfernen der ausreagierten Probe steht ein automatisierter, werkzeuginterner Mechanismus oder das Verwenden von wiederverwendbaren Hülsen zur Auswahl.

Lösungskonzept 1 stellt hier die Summe der am wenigsten komplexen Teillösungen. In Lösungskonzept 2 wird ein höherer Automatisierungsgrad gewählt. In Lösungskonzept 3 wird ein vergleichbarer Automatisierungsgrad wie in Konzept 2 gewählt. Die Komponenten, die keinen Einfluss auf die Automatisierbarkeit haben, werden entgegengesetzt zu Lösungskonzept 2 ausgewählt.

7.4 Nutzwertanalyse

Die Nutzwertanalyse ist eine Technik des Innovationsmanagements zur analytischen Bewertung von Objekten auf Basis subjektiver Nutzwerte von Einzelfunktionen beziehungsweise Eigenschaften und deren Verwirklichung in Lösungskonzepten. Wenn ein Vergleich von mehr als zwei Lösungskonzepten benötigt wird, eignet sich die Nutzwertanalyse, um nicht quantifizierbare Anforderungen in die Entscheidungsfindung einzubeziehen.

Bei der Nutzwertanalyse wird davon ausgegangen, dass sich der Gesamtnutzen eines Lösungskonzepts aus der Summe voneinander unabhängiger Teilnutzen ergibt. Diese Teilnutzen lassen sich an einem Erfüllungsgrad von einer Idealerfüllung bemessen.

Die Vorgehensweise bei der Nutzwertanalyse lässt sich in fünf Schritte einteilen. Zuerst werden die Zielkriterien bestimmt und anschließend gewichtet. Danach werden die Werte des Erfüllungsgrads der Teilfunktionen bestimmt. Daraus wird dann die gewichtete Summe der Teilnutzen zu einem Gesamtnutzen errechnet. Abschließend

wird optional das Ergebnis der Nutzwertanalyse in den Kontext weiterer Analysen gestellt [Lit07, MD11].

7.4.1 Zielkriterienbestimmung, Gewichtung und Nutzwertberechnung

In Abbildung 6 ist die Nutzwertanalyse dargestellt. Es werden für die in dieser Arbeit zu entwickelnde Messzelle sieben Zielkriterien definiert. Die Erfüllung der Zielkriterien wird durch einen Wert von Null bis Fünf beschrieben, wobei der Wert Fünf eine ideale Erfüllung des Zielkriteriums beschreibt und der Wert Null eine Nichterfüllung. Diese werden anschließend in einer Gewichtung normiert, sodass die Summe der Gewichtungsfaktoren aller Zielkriterien Eins ergibt.

Das erste Zielkriterium ist die erwartete Genauigkeit der Messergebnisse. Darunter ist die Auflösung der Messergebnisse und die erwartete Abweichung innerhalb einer einzelnen Messreihe zu verstehen. Die erwartete Reproduzierbarkeit von Ergebnissen bezogen auf eine höhere Anzahl von Messreihen bei sich eventuell unterscheidenden Umweltbedingungen oder Prüfern wird im zweiten Zielkriterium betrachtet. Beide Kriterien lassen sich naturgemäß nicht vor der Inbetriebnahme quantifizieren und lediglich aus Expertengesprächen und Literaturrecherchen abschätzen. Da beide Kriterien eine hohe Relevanz für quantifizierbare und präzise Messungen haben, werden sie als besonders wichtig angenommen und erhalten den Wert Fünf, woraus sich der normierte Faktor 0,24 ergibt. Im dritten Zielkriterium wird der Einsatzbereich der Messzelle bewertet. Dieser beinhaltet sowohl die Bandbreite der untersuchbaren Materialien wie auch die Anzahl der variierbaren Messparameter. Für dieses Zielkriterium wird eine Wertigkeit von Vier festgesetzt. Der normierte Faktor liegt demnach bei 0,19. Um Teilsysteme der Messzelle zukünftig einfach optimieren zu können oder für Folgeprojekte anzupassen, wird der Modularität, dem vierten Zielkriterium, eine mittlere Wichtigkeit zugeordnet, in Zahlenwerten 3 (normiert 0,14). Eine geringere Bedeutung wird der Anwenderfreundlichkeit der Messzelle zugeschrieben, da diese nur durch eingewiesenes Personal bedient wird. Zusätzlich kann die Anwenderfreundlichkeit in späteren Anpassungen verbessert werden. Unter das sechste Zielkriterium, die Kosten, fallen die Kosten für die Konstruktion, Material, Fertigung und jegliche Peripheriekosten sowie Unterhaltskosten. Diesem wird ein geringer Wert von Eins zugeordnet, da die Funktionalität im Rahmen des zuvor geplanten Budget nicht durch finanzielle Rahmenbedingungen eingeschränkt werden

Nutzwertanalyse zur Identifizierung des vielversprechendsten Lösungskonzeptes für die Messzelle

Nutzwertanalyse

Zielkriterium	Lösungskonzept											
	1			2			3					
	Wert	Faktor	Gew. Wert	Wert	Gew. Wert	Wert	Gew. Wert	Wert	Gew. Wert	Wert	Gew. Wert	
Erwartete Genauigkeit	5	0,24	0,48	2	0,48	3	0,72	4	0,96			
Erwartete Reproduzierbarkeit	5	0,24	0,24	1	0,24	4	0,96	3	0,72			
Einsatzbereich	4	0,19	0,38	2	0,38	3	0,57	2	0,38			
Modularität	3	0,14	0,14	1	0,14	3	0,42	3	0,42			
Anwenderfreundlichkeit	2	0,09	0,27	3	0,27	2	0,18	1	0,09			
Fertigung	1	0,05	0,20	4	0,20	2	0,10	1	0,05			
Programmieraufwand	1	0,05	0,20	4	0,20	2	0,05	1	0,05			
Bewertung/Summe	21	1	1,91	17	1,91	18	<u>3,05</u>	19	2,72			

soll und darüber hinaus kein gewerblicher Vertrieb stattfindet. Das letzte Zielkriterium ist der Programmieraufwand für die Software. Darunter fallen alle Softwareaufgaben die nötig sind, um die Messzelle in Betrieb zu nehmen. Diesem wird ebenfalls ein geringer Wert von Eins zugeordnet.

Die Berechnung der Einzel- und Gesamtnutzwerte sind ebenfalls in Abbildung 6 dargestellt. Im Vergleich der Gesamtnutzwerte lässt sich feststellen, dass das Lösungskonzept 2 mit einem Wert von 3,05 den höchsten Gesamtnutzen hat. Dieser ist um 1,14 Punkte höher als der Gesamtnutzen des ersten Lösungskonzeptes. Mit 0,33 Punkten mehr liegt der Gesamtnutzen von Lösungskonzept 2 nur knapp über dem von Lösungskonzept 3. Der höhere Nutzen liegt in der höheren zu erwartenden Reproduzierbarkeit, dem breiteren Einsatzbereich, der Anwenderfreundlichkeit und dem Gesamtaufwand. Die erwartete Genauigkeit ist jedoch um einen Punkt geringer. Dennoch bietet Lösungskonzept 2 das beste Gesamtkonzept aus diesen Alternativen.

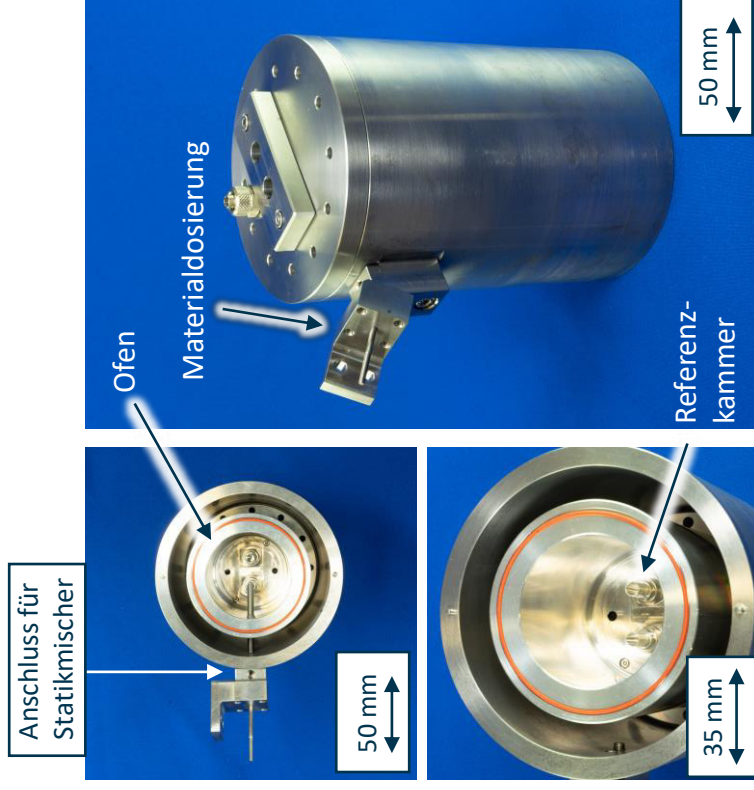
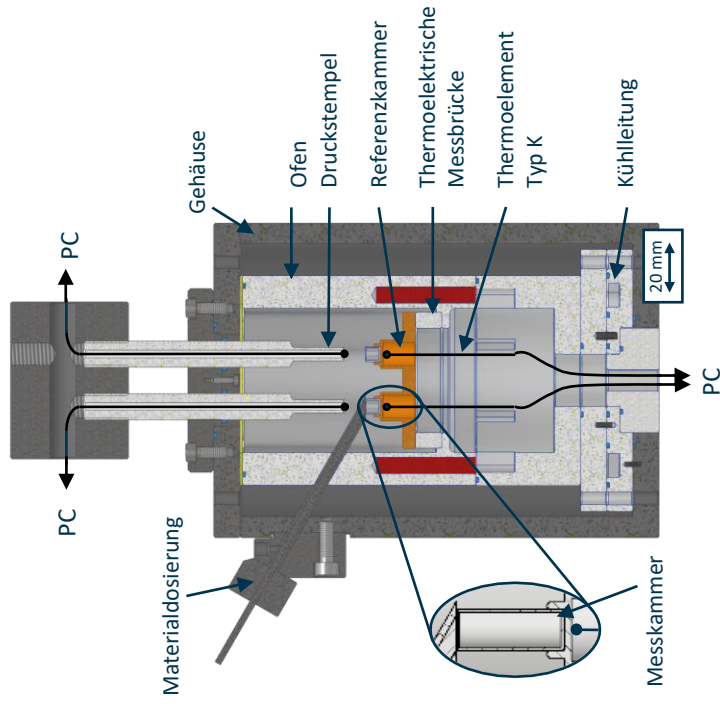
7.5 Einzelgestaltung der Komponenten und Baugruppen

Im Folgenden werden die Einzelkomponenten sowie relevanten Bautgruppen des in der Nutzwertanalyse identifizierten Lösungskonzeptes im Detail erläutert. Für ein besseres Verständnis wird zunächst eine Übersicht der entwickelten Messzelle gegeben.

Abbildung 7 zeigt die neuartige, automatisierbare Messzelle, die auf dem Prinzip der DSC basiert. Die Zelle besteht aus einem Aluminiumofen, in dem eine Mess- und eine Referenzkammer symmetrisch auf einer Brücke angeordnet sind, sodass Wärmeströme vom Ofen gleichmäßig in beide Kammern fließen. Der Aufbau erlaubt sowohl für isotherme Bedingungen als auch für Heizraten zwischen 2 und 50 K/min eine quantitative Messung exothermer Effekte in der Probe. Anders als bei herkömmlichen DSC erfolgt eine direkte Dosierung des reaktiven Materials in die vorgeheizte Messkammer ($T = 10\text{-}200\text{ °C}$), sodass die Reaktionsenthalpie maximal 10 Sekunden nach der Vermischung erfasst wird. Die Dosierung erfolgt über ein im Rahmen dieses Vorhabens entwickeltes Kolbendosieraggregat mit Statikmischer. Über mechanische Stempel kann ein Messdruck von $p \leq 100\text{ bar}$ aufgebracht werden, um das Reaktionsverhalten unter prozessnahen Bedingungen zu charakterisieren. Des Weiteren kann in den Boden der Messzelle eine dielektrische Monotrode

Darstellung der entwickelten Messzelle zur thermischen Charakterisierung schnell reagierender Harze

Schnittansicht der Messzelle



eingebaut werden, die den Aushärtezustand des reaktiven Materials durch Messung der Ionenviskosität bestimmt.

7.5.1 Messbrücke mit Mess- und Referenzkammer

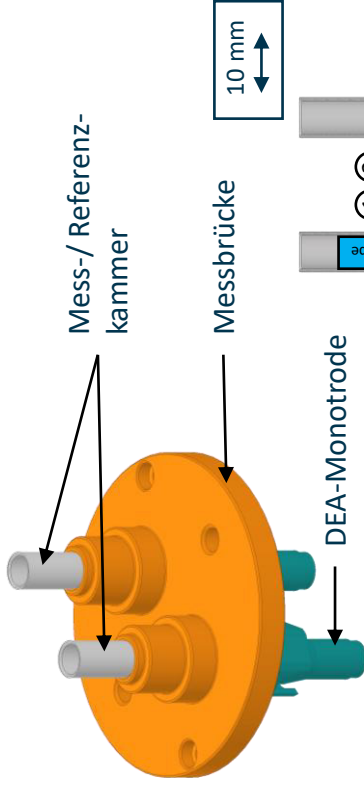
Die Messbrücke hat die Aufgabe die beiden Kammern sicher zu positionieren, die Wärmeströme schnell und symmetrisch vom Ofen in die Kammern und von den Kammern in die Thermoelemente zu leiten sowie die benötigte Sensorik aufzunehmen. Zusätzlich müssen beide Kammern so weit auseinander liegen, dass Vorgänge in der Messkammer nicht zu Wechselwirkungen mit der Referenzkammer führen. Um eine symmetrische Wärmeleitung in die beiden Kammern zu garantieren, wird die Messbrücke kreisrund aufgebaut. Zudem werden zwei symmetrische Bohrungen vorgesehen, sodass die Messzelle mit Spülgas geflutet werden kann.

Es wurde zwei Varianten der Messbrücke entwickelt. Die erste Variante dient ausschließlich der thermischen Analyse und ist in Abbildung 8 (rechts) dargestellt. Die zweite Variante dient der Kombination der thermischen Analyse mit der dielektrischen Analyse und ist in Abbildung 8 (links) gezeigt. Beide Messbrücken besitzen den gleichen Grundaufbau. In der ersten Variante besitzt die Messbrücke einen Boden auf den Mess- und Referenzkammer platziert werden. An der Unterseite des Bodens sind zentral Thermoelement zur Erfassung der Wärmeströme positioniert. Zur Ergänzung der thermischen um die dielektrische Analyse kann bei der zweiten Variante in den Boden der Kammern jeweils eine DEA-Monotrode eingeschraubt werden. Die Thermoelemente werden bei der zweiten Variante seitlich an der Kammerhalterung positioniert. Für beide Varianten wird die obere Fläche des Tiegels durch einen beweglichen Druckdorn begrenzt, wodurch die Höhe der Messkammer variabel eingestellt werden kann. Die Messkammern werden vor der Messung von oben in die Aufnahme eingesetzt. Durch die seitliche Halterung werden die Wärmeströme in die Kammern übertragen.

Eine simulative Betrachtung der Wärmeströme in der Messzelle zeigte, dass die DEA-Monotrode durch ihre hohe Masse verglichen zum Probekörper einen signifikanten Einfluss auf die Wärmeverteilung in der Zelle besitzt und hierdurch die Genauigkeit der thermischen Analyse signifikant reduziert wird. Die erste Messbrücke, welche keine Monotrode beinhaltet, hat den Vorteil einer geringen thermischen Masse. Zudem

Darstellung der Messbrücke mit DEA-Monotrode (links) und ohne DEA-Monotrode (rechts)

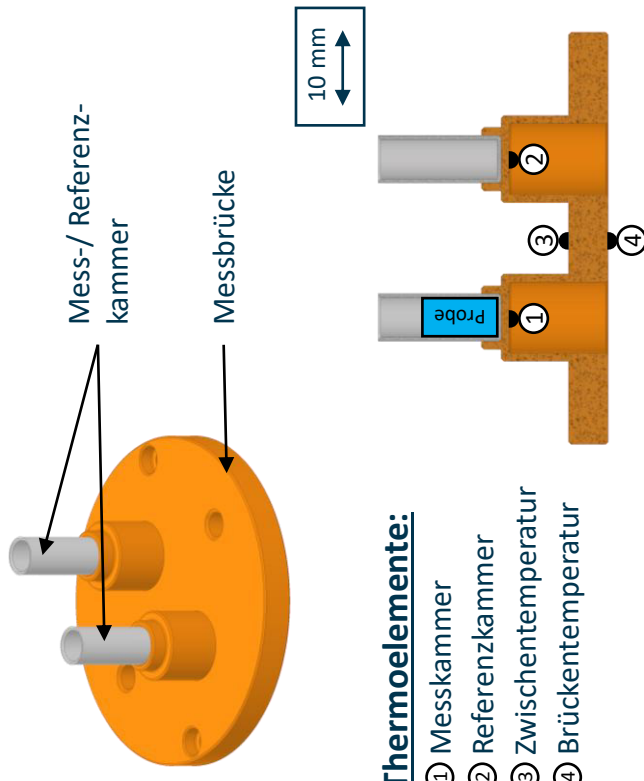
Aufbau Messbrücke mit DEA-Monotrode



Thermoelemente:

- ① Messkammer
- ② Referenzkammer
- ③ Zwischentemperatur
- ④ Brückentemperatur
- ⑤ ⑥ Integriertes Thermoelement

Aufbau Messbrücke ohne DEA-Monotrode



Thermoelemente:

- ① Messkammer
- ② Referenzkammer
- ③ Zwischentemperatur
- ④ Brückentemperatur

können die Thermoelemente zentral unter den Kammern positioniert werden, sodass Genauigkeit und Sensitivität weiter gesteigert werden. Das Material für die Brücken soll seine thermischen und elektrischen Eigenschaften im betrachteten Temperaturbereich nicht ändern, um Messfehler aufgrund von Nichtlinearitäten zu verhindern. Aus diesem Grund wurden die Brücke aus der Nickel-Kupfer-Legierung Alloy 400 des Herstellers VDM Metals, Wehrdohl, gefertigt.

Ein sich aus den Anforderungen ergebendes Ziel ist die möglichst geringe Probekörpermasse. Diese soll unter 50 mg liegen, um eine homogene Temperaturverteilung im Probenkörperquerschnitt, kurze Aufheizzeiten der Probe sowie bestmögliche Vergleichbarkeit zu Messungen konventioneller DSC zu ermöglichen. Die reaktive Materialprobe wird zur einfachen Entformung in einen zylindrischen Tiegel dosiert. Die Messkammer für das zweite Brücken-Design wurde aus dem ersten abgeleitet, besitzt jedoch eine offene Unterseite. Da der Probekörper in zylindrischer Form vorliegt, lässt sich aus dem Ziel der Zusammenhang zur Geometrie wie folgt beschrieben: Der Radius der Kammer (r_k) wird durch die Geometrie der DEA-Monotrode begrenzt und muss demnach größer als 2,5 mm sein. Mit m_z von 50 mg und einer angenommenen Dichte ρ_{Probe} von $1,1 \text{ mg/mm}^3$ ergibt sich eine minimale Messkammerhöhe h_k von etwa 2,32 mm.

Für das Messkammermaterial wurde Aluminium aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit λ von etwa 220 W/mK bei einer Temperatur von 200 °C gewählt [Bar22]. Die Dicke der Außenwände der Messkammer wurde in einer iterativen Strukturanalyse zu 0,5 mm festgelegt. Um die thermische Masse des Systems zu reduzieren sind die Wanddicken so gering wie möglich zu wählen. Gleichzeitig müssen sie dem Kammerinnendruck von bis zu 100 bar standhalten.

Zukünftig soll mit der entwickelten Messzelle erstmals auch die thermische Charakterisierung schäumender Materialien mittels DSC-basierten Verfahren untersucht werden. Aus diesem Grund können sowohl Tiegel mit einer Höhe von 5 mm als auch Varianten mit einer Höhe von 10 mm in die Messzelle eingesetzt werden. Bei den Messungen muss jedoch berücksichtigt werden, dass es während der Expansion zu einer Vergrößerung der Wärmeübergangsfläche und folglich zu einer Verfälschung

des Sensorsignals kommt. Die Betrachtung dieses Einflusses ist Teil zukünftiger Untersuchungen.

7.5.2 Ofen

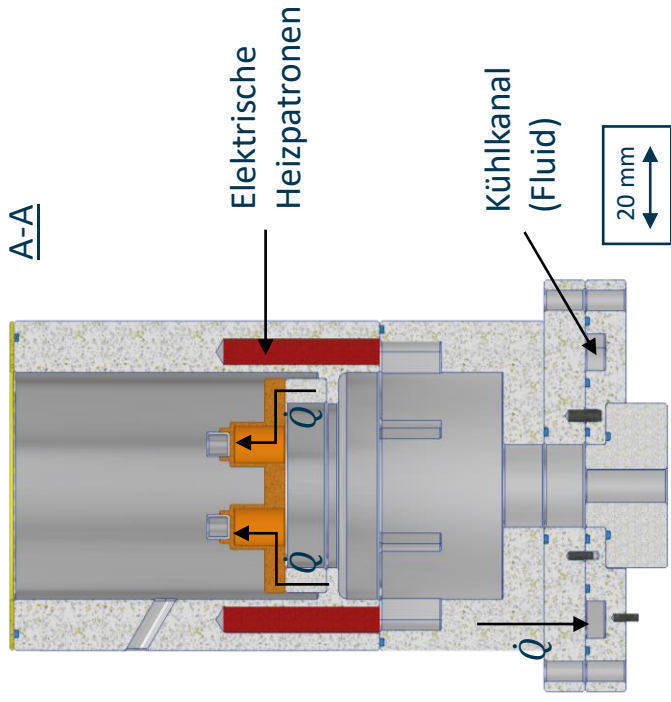
Eine zentrale Komponente der Messzelle stellt der Aluminium-Ofen dar, der die isothermen und nicht-isothermen Messbedingungen vorgibt und symmetrisch in Mess- und Referenzkammer einleitet (Abbildung 9). Der Ofen basiert auf Wärmeübergang durch Wärmeleitung und besteht aus zwei Einzelkomponenten. Im oberen Teil wird die notwendige Heizleistung durch sechs symmetrisch im Kreis angeordnete elektrische Heizpatronen erzeugt. Die von den Heizpatronen zu erzeugende Heizleistung lässt sich wie folgt berechnen:

$$P_{\text{Heiz}} = \frac{m \cdot c_{\text{spez}} \cdot \Delta T}{t_{\text{Heiz}}} \quad \text{Gl. 7.1}$$

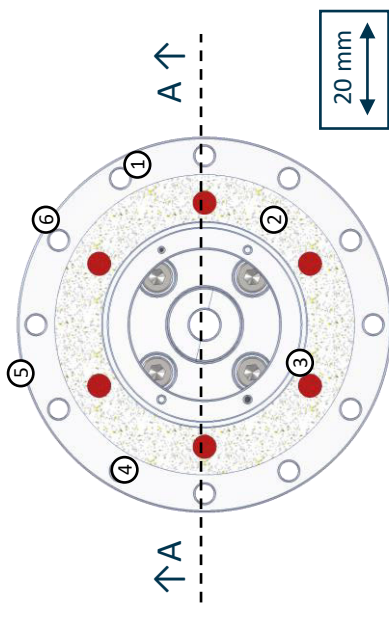
Die aufzuheizende Masse m , die sich aus der Masse des Ofens und der Messbrücke zusammensetzt, ergibt sich etwa zu 1,426 g. Die spezifische Wärmekapazität c_{spez} von Aluminium beträgt 0,888 kJ/kgK. Aus den Anforderungen ergibt sich eine Heizrate von mindestens 20 K/min auf 200°C. Für die Berechnung der benötigten Heizleistung ergibt sich dann die zu heizende Temperatur ΔT zu 180 K, da von einer Raumtemperatur von 20 °C auf 200 °C geheizt wird. Die Aufheizzeit t_{Heiz} ergibt sich demnach zu 9 Minuten. Daraus resultiert eine benötigte Heizleistung von etwa 422 W. Laut Literatur sollte bei kleinen Werkzeugen eine Verlustleistung von 30 % eingerechnet werden. Bei sechs Heizelementen ergibt sich eine notwendige Leistung von etwa 92 W. Um für höhere Heizraten ausgestattet zu sein und die Komponenten nicht über längere Zeit bei voller Leistung zu betreiben, werden 200 W Heizpatronen, die mit 230 V Spannung betrieben werden, verwendet. Vor dem Einbau werden die Widerstände der Heizpatronen gemessen, da diese um bis zu 2% vom Nennwert 270 Ω abweichen können. Die daraus entstehenden Ungenauigkeiten in der Symmetrie der Heizleistung, wurde durch eine passende Anordnung ausgeglichen. Die Regelung der Ofenleistung erfolgt mit einer PI-Reglung über eine Anpassung des Stroms durch die Heizelemente. Als Regler wird ein nanodac Eurotherm der Schneider Electric GmbH, Ratingen, verwendet. Die Eingangsgröße bildet das Signal eines Thermoelements vom Typ K, welches an der Ofen-Innenseite zentral zwischen zwei

Darstellung des Ofens mit dem Kühlkanal und Position der Heizpatronen

Schnittansicht des Ofens



Draufsicht und Position der Heizpatronen:



Heizpatronennummer	Widerstand [Ω]
1	273,3
2	269,0
3	271,3
4	269,9
5	266,6
6	273,8

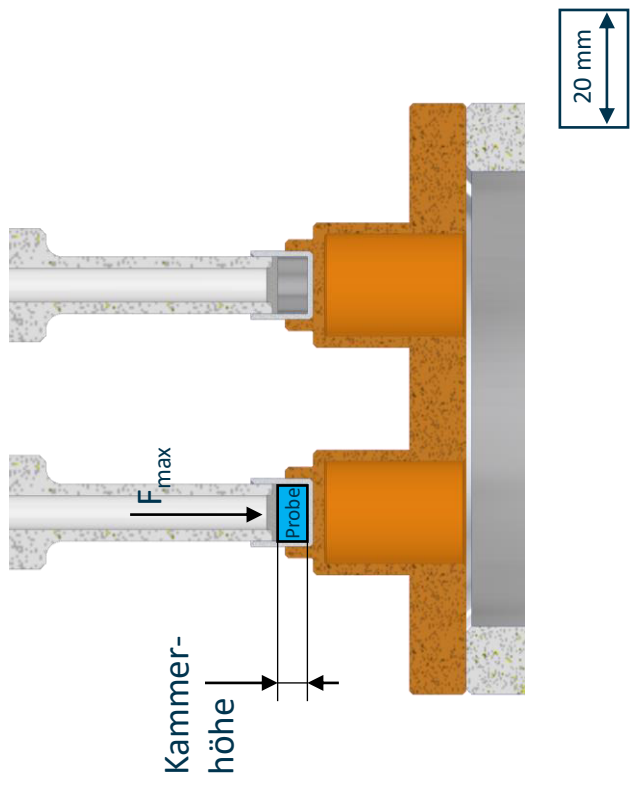
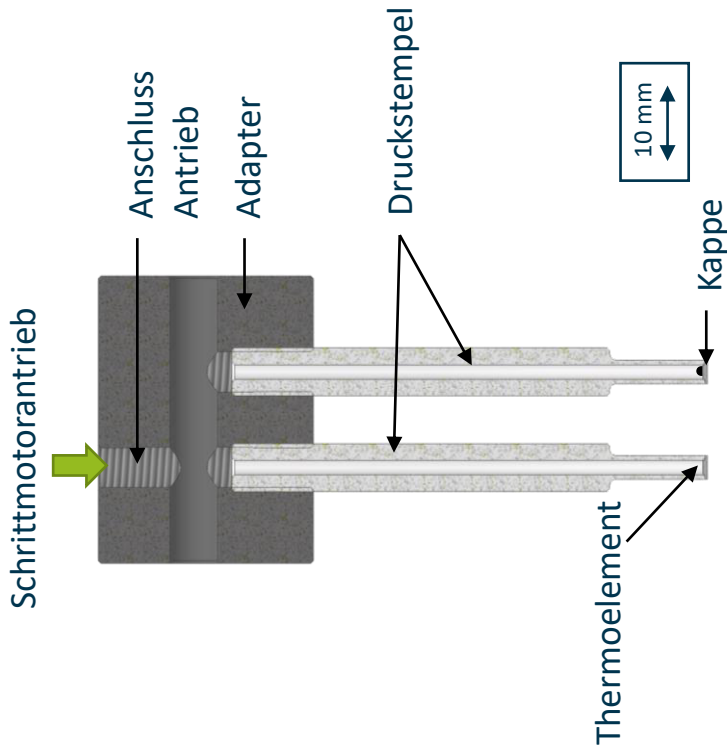
Heizpatronen positioniert ist, so dass die mittlere Ofentemperatur gemessen wird. Die Konfiguration der einzelnen Glieder des PI-Reglers sowie der Regelkreisunterbrechungszeit (LBT) wurden über einen gerätinternen Autotune-Modus ermittelt. Diese Werte müssen für jede Heizrate und isotherme Messtemperatur einzeln ermittelt werden.

Im unteren Teil des Ofens ist eine Fluidkühlung vorgesehen, um Messtemperaturen unter 0 °C zu ermöglichen, die Eintragswärme zu glätten und den Ofen zwischen Versuchen schneller auf eine homogene Starttemperatur abzukühlen. Um auch bei der Kühlung eine symmetrische Ableitung der Wärmeströme zu gewährleisten, wurde auch der Kühlkanal kreisrund ausgelegt und zentral unterhalb der Ofenwand positioniert. Bei der Auslegung der Kanalgeometrie wurde berücksichtigt, dass der maximale abführbare Wärmestrom mit der Oberfläche des Kanals ansteigt, die Oberfläche jedoch durch den verfügbaren Bauraum begrenzt wird. Gleichzeitig sollen Fluide mit einem Druck von bis zu 100 bar gasdicht durch den Kanal gefördert werden können. Zukünftig soll die Regelung durch eine Einstellung der Temperatur und des Volumenstroms des Kühlfluides ergänzt werden.

7.5.3 Druckeinheit

Über ein Stempelsystem kann während der Reaktionsmessung ein Druck eingestellt werden. Die Druckeinheit ist in Abbildung 10 aufgeführt und besteht aus zwei Stempeln, die mittels eines Schrittmotors vom Typ EMMS-ST-42-S-SE-G2 der Firma Festo Vertrieb GmbH & Co. KG, Esslingen, mechanisch einen Druck von bis zu 100 bar auf die Probe aufbringen. Durch den Antrieb wird die gesamte Druckeinheit vertikal verschoben. Dadurch wird sowohl die Messkammerhöhe eingestellt als auch der Messkammerinnendruck. Zur Reduzierung der thermischen Masse der Stempel wurden diese als Rohr ausgeführt und verjüngen sich in Richtung Messkammer. Hierdurch können zudem zusätzliche Thermoelemente durch die Stempel zur Messstelle geführt werden. Zur Minimierung von Wärmestromverlusten aus der Messkammer und zur Übertragung der hohen Drücke wurden die Stempel aus einer Keramik vom Typ Macor des Herstellers MCI GmbH, Neumünster, mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit von unter 2 W/mK gefertigt. Die Kappen der Druckstempel, die im direkten Kontakt zu den Kammern stehen und die Reaktionswärme in die Thermoelemente leiten sollen, wurden aus Aluminium gefertigt.

Aufbau und Funktionsprinzip der Druckeinheit zur Einstellung von Messdrücken bis 100 bar



7.5.4 Dosiersystem

Eine Weiterentwicklung der Messzelle im Vergleich zu konventionellen DSC-Systemen ist die direkte Dosierung des Probenmaterials in die Messkammer. Die zentralen Herausforderungen liegen in der exakten Dosierung der geringen Masse von unter 50 mg und dem schnellen Eintrag des Gemischs in unter 10 Sekunden. Zusätzlich muss der thermische Einfluss der Dosierung auf die Messkammer minimal sein.

Das Dosiersystem besteht aus einem Dosieraggregat und einem Dosierkolben. Aufbau und die Funktionsweise des Dosierkolbens sind in Abbildung 11 dargestellt. Vor jeder Messung wird die Dosiereinheit zuerst durch einen Antrieb vom Typ EGSS-BS-32-75 der Festo Vertrieb GmbH & Co. KG, Esslingen, über die Messkammer verfahren. Die Probe wird manuell oder über ein im Rahmen des Vorhabens entwickeltes Niederdruckdosieraggregat durch eine Öffnung in die Dosiereinheit eingetragen. Der Volumenstrom wird dabei von dem externen Dosieraggregat bestimmt. Die dosierte Masse definiert sich aus dem Volumenstrom und der Dosierzeit. Nach Ablauf der Dosierzeit wird über einen Pneumatikzylinder vom Typ APN-12-70 der Festo Vertrieb GmbH & Co. KG, Esslingen, der innere Kolben verfahren und das Gemisch durch das Dosierrohr in die Messkammer gedrückt. Anschließend wird die gesamte Dosierung aus der Messzelle gefahren, um den Platz für die Druckeinheit freizumachen und den thermischen Einfluss zu minimieren. Die Dosiereinheit wird auf Grund der einfachen Bearbeitung und guten Gleiteigenschaften aus Stahl gefertigt.

7.6 Steuerung- und Messtechnik

Zur Erfassung und Verarbeitung von Messdaten, sowie der Steuerung der Antriebe sind teilweise komplexe Hardware und Software nötig. Diese werden in diesem Kapitel beschrieben und dessen Auswahl begründet. Die Messtechnik wird hierbei in Temperaturmessung, -regelung und Messung des Vernetzungsgrades aufgeteilt. Im Kapitel Antriebe werden die für die Bewegungen nötigen Komponenten diskutiert.

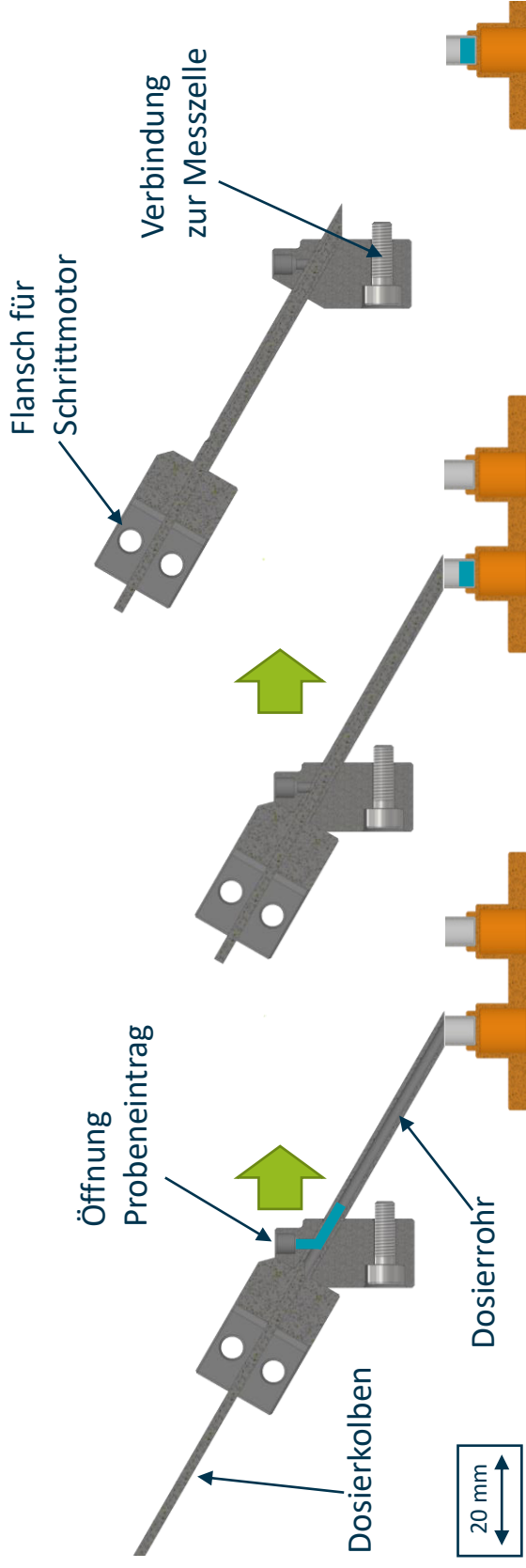
Die Steuerung der Temperaturmesstechnik, der Ofenregelung sowie der Schrittmotoren für die Dosierung und den Messdruck erfolgen über einen zentralen Messrechner. Die Kommunikation ist über ein lokales Netzwerk realisiert, in dem alle Komponenten durch eine jeweilige Ethernet-Verbindung miteinander verknüpft sind. Im Rahmen des

Aufbau und Funktionsprinzip des Dosierkolbens

Position 1: Probeneintrag in Dosiersystem

Position 2: Probeneinschub in Messkammer

Position 3: Zurückziehen des Dosiersystems



Vorhabens werden die Schrittmotoren, Regelung und Messtechnik über separate Programem angesteuert, können jedoch zukünftig in einem System kombiniert werden, um den Grad der Automatisierung zu erhöhen.

Die präzise und robuste Messung der Temperaturen an der Mess- und Referenzkammer sowie an der Ofenwand bei Temperaturen von bis zu 200 °C ist eine Kernanforderung der Messzelle zur Analyse des Reaktionsfortschrittes reaktiver Polymere. Zur Gewährleistung geringer Ansprechzeiten und niedriger inhärenter thermischer Massen werden Feindrahthermoelemente vom Typ K der Marke RS PRO der RS Components GmbH, Frankfurt am Main, mit einem Drahtdurchmesser von 0,2 mm verwendet. Es besteht aus einem Nickel-Chrom und einem Nickel-Aluminium-Schenkel. Im Bereich unterhalb von 300 °C zeichnen sich Thermoelemente vom Typ K und Genauigkeitsklasse 1 durch eine lineare Ausgabespannung und geringe Grenzwertabweichung von etwa $\pm 0,004 \times T_{\text{Mess}}$ aus. Die Thermoelemente werden mit 20 ± 5 mg eines Hochtemperatur Epoxidharzklebstoff vom Typ LOCTITE EA 9514 der Firma Henkel, Düsseldorf, zentral unter der Mess- und Referenzkammer sowie an den weiteren Messstellen befestigt.

Die Verarbeitung der Messdaten erfolgt in einem Messsystem des Typs NI 9212 der Firma National Instruments, Austin, Texas, mit einer Auflösung von 0,01 °C und einer Messrate von bis zu 95 Hz aufgeteilt auf bis zu acht angeschlossenen Thermoelementen. Als Basissoftware der Messzelle wird die grafische Programmierumgebung LabVIEW der Firma National Instruments, Austin, Texas, verwendet. Am Messrechner werden zum aktuellen Entwicklungsstand die Mess-, Referenz- und die Ofentemperatur mit einer Messrate von bis zu 5 Hz aufgezeichnet.

Zusätzlich zur Erfassung der exothermen Wärmeströme mittels Thermoelemente erfolgt die Vernetzungsgradmessung anhand dielektrischer Kennwerte mit einer DEA-Monotrode der Netzsch Gerätebau GmbH, Selb. Die Steuerung, Messdatenerfassung und Signalauswertung erfolgt über einen Analysator vom Typ DEA 288 Slim-Version, der Netzsch Netzsch Gerätebau GmbH, Selb.

8 Inbetriebnahme und Validierung der Messzelle

Die entwickelte Messzelle wird durch eine geeignete Kalibrierung zu quantitativen Messungen des Reaktionsfortschritts reaktiver Polymere, wie PUR oder EP, befähigt. Dies wird mittels einer Messsystemanalyse nachgewiesen.

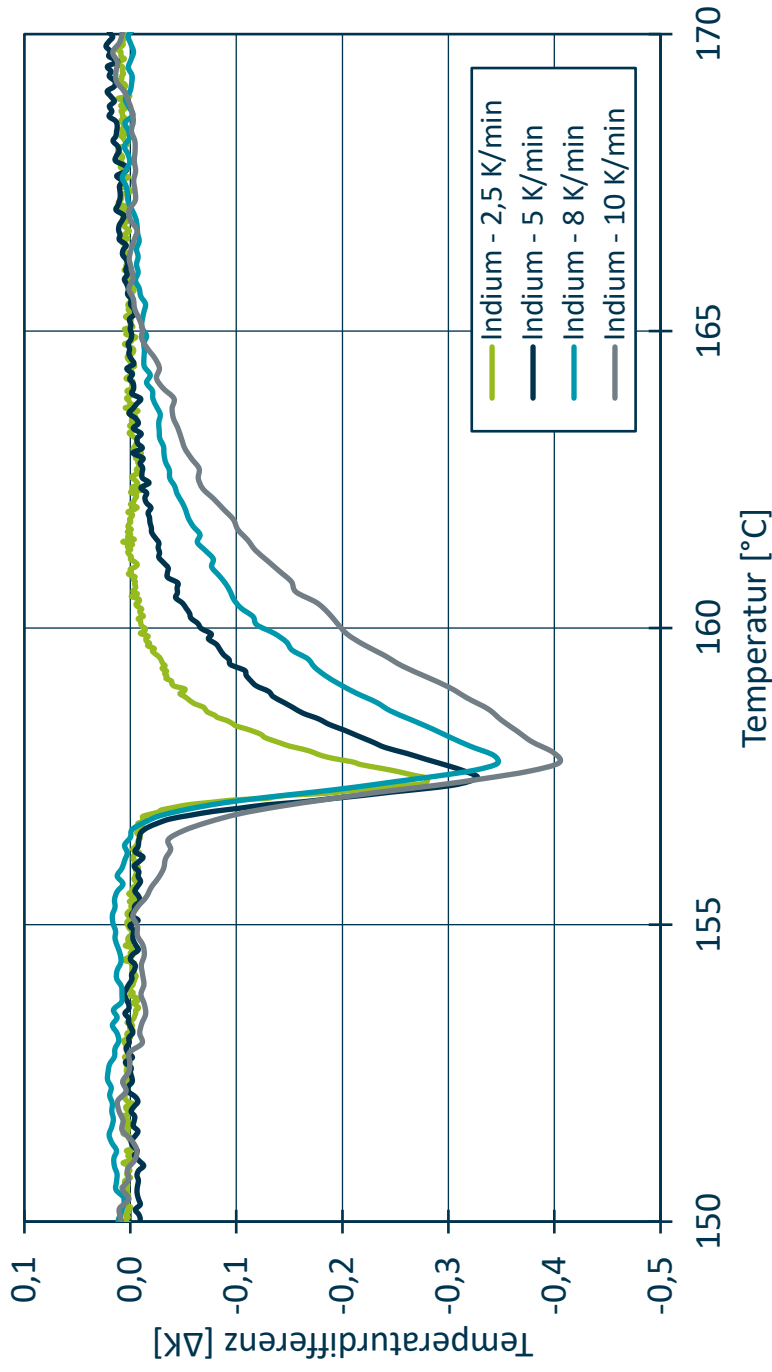
8.1 Kalibrierung

Die Inbetriebnahme der Messzelle beinhaltet sowohl eine Temperaturkalibrierung als auch eine Wärmestromkalibrierung. Bei der Temperaturkalibrierung wird die mit der Messzelle gemessene Temperatur mit einer aus Literaturdaten bekannten Temperatur eines chemischen oder physikalischen Übergangs abgeglichen. Durch die Wärmestromkalibrierung wird ein Proportionalitätsfaktor zwischen dem tatsächlich auftretenden Wärmestrom und der im Sensor entstehenden Spannung ermittelt. Es stehen eine Vielzahl verschiedener Referenzmaterialien mit einem definierten und in der Literatur beschriebenen Phasenübergang zur Verfügung. Für die hier entwickelte Messzelle kommen jedoch ausschließlich Materialien in Frage, die im Temperaturbereich zwischen 10 °C und 200 °C einen Schmelzvorgang aufweisen. Unter diesen Randbedingungen wurde Indium mit einer Reinheit von 99,99 % der Firma Strategic Elements, Deggendorf, eingesetzt. Das Medium weist eine Schmelztemperatur von 156,6 °C und eine Schmelzenthalpie von 28,5 J/g auf [Sch00].

Die Temperatur- und Wärmestromkalibrierung erfolgte bei vier Heizraten von 2, 5, 8 und 10 K/min. Die Probenmasse betrug bei allen Messungen 20 mg. Die Thermogramme sind in Abbildung 12 dargestellt, die entsprechenden Extremwerte sowie die auf die Heizrate normierten Flächeninhalte sind in Tabelle 2 genannt. Mit steigender Heizrate sinken die Minima der Kurven und verschieben sich zu höheren Temperaturen. Diese Abhängigkeit von der gewählten Heizrate ist bei der Temperaturkalibrierung zu berücksichtigen. Alle Messungen weisen eine gute Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen Schmelztemperatur auf. Anhand der ermittelten Flächen wird der Kalibrierfaktor zur Berechnung des Wärmestroms nach Gleichung 8.1 ermittelt. Die Flächen wachsen mit der Heizrate an und müssen zur Kalibrierung der Messzelle auf die jeweilige Heizrate normiert werden.

$$k(T,p) = \left| \frac{m \cdot \Delta_s^l H_m(T,p)}{A(T,p) \cdot M} \right| \quad \text{Gl. 8.1}$$

Thermogramme des Schmelzvorganges von Indium für vier Heizraten und einer Probenmasse von 20 mg



m ist die Einwaage der Kalibriersubstanz, $\Delta_s^l H_m$ ist die molare Schmelzenthalpie der Kalibriersubstanz, A ist der gemessene auf die Heizrate normierte Flächeninhalt und M ist die Molmasse der Kalibriersubstanz. Es ergeben sich die in Tabelle 2 aufgeführten Korrekturfaktoren für die betrachteten Heizraten.

Tabelle 2: Auswertung der Indium-Wärmestromkalibrierung der entwickelten Messzelle

Heizrate [K/min]	Minima [K]	Normierter Flächeninhalt [K*s]	Korrekturfaktor k(T,p) [J/(K*s)]
2	-2,17	-112,22	$7,59 \cdot 10^{-2}$
5	-2,83	-109,66	$7,77 \cdot 10^{-2}$
8	-3,23	-110,34	$7,72 \cdot 10^{-2}$
10	-3,32	-111,01	$7,67 \cdot 10^{-2}$

8.2 Messsystemanalyse

Zur Validierung der kalibrierten Messzelle wurden Indium und EP EPIKOTE 04976 (vgl. Tabelle 1) in nicht-isothermen Messungen sowie EP in isothermen Messungen im Rahmen einer Messsystemanalyse charakterisiert. Die Versuchsvorbereitung erfolgte analog zu der Messung mit der konventionellen DSC. Die Probeneinwaage beträgt 20 mg bis 30 mg.

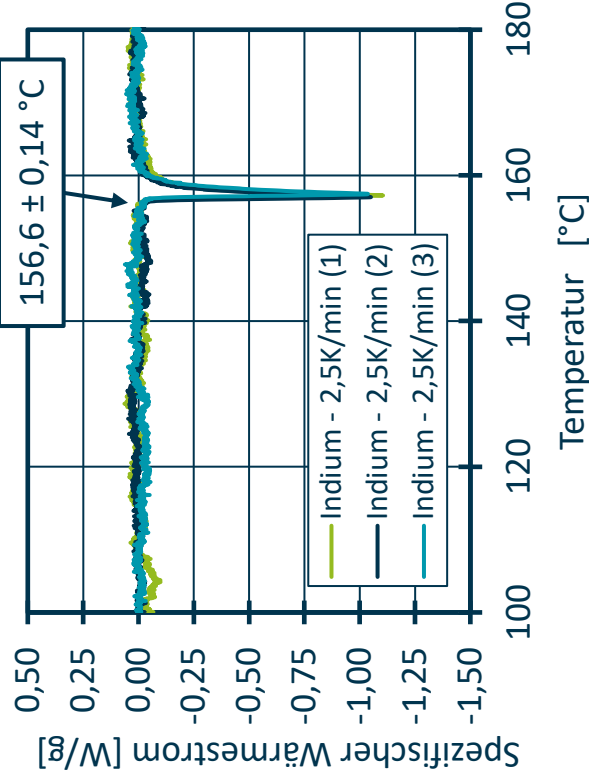
Validierung nicht-isothermer Messungen

In einer Messsystemanalyse wurde die Eignung der entwickelten Messzelle für quantitative Analysen untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Wiederholpräzision der Messzelle anhand des Schmelzvorgangs von 20 mg Indium für die Heizraten 2,5 K/min und 8 K/min (Abbildung 13) sowie die Genauigkeit der Messzelle anhand des Reaktionsvorgangs eines langsam reagierenden Epoxidharzes vom Typ Epicote 04976 der Firma Hexion, USA, für eine Heizrate von 2,5 K/min (Abbildung 14) bestimmt.

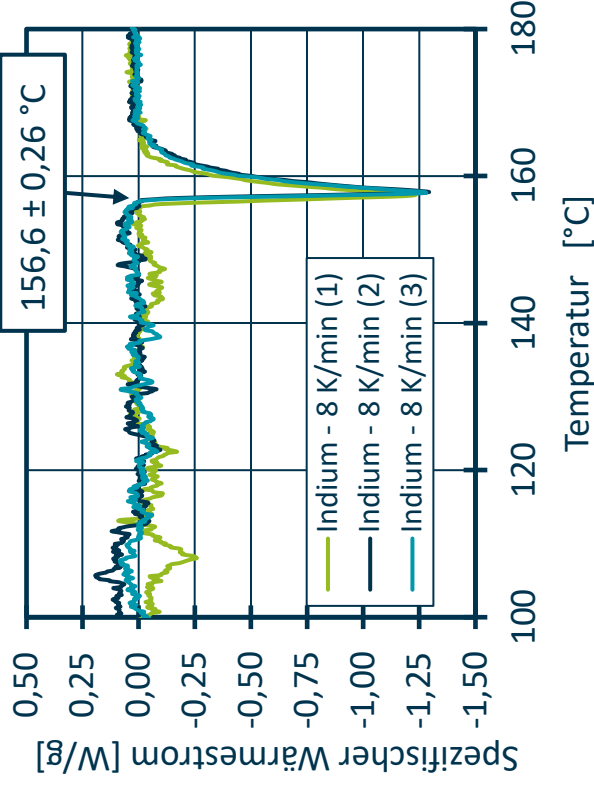
Für 2,5 K/min weisen die drei gemessenen Schmelzkurven der Indiumprobe eine hohe Reproduzierbarkeit auf. Die ermittelte Schmelztemperatur beträgt $156,6 \pm 0,14$ °C und stimmt mit Literaturwerten von 156,6 °C überein [Sch00]. Auch für eine Heizrate von 8 K/min kann die Schmelztemperatur von $156,6 \pm 0,26$ °C reproduzierbar und mit Literaturwerten übereinstimmend ermittelt werden. Es muss jedoch berücksichtigt

Ermittlung der Wiederholpräzision der Messzelle anhand des Schmelzvorganges von Indium für 2,5 K/min und 8 K/min

20 mg Indium – 2,5 K/min



20 mg Indium – 8 K/min



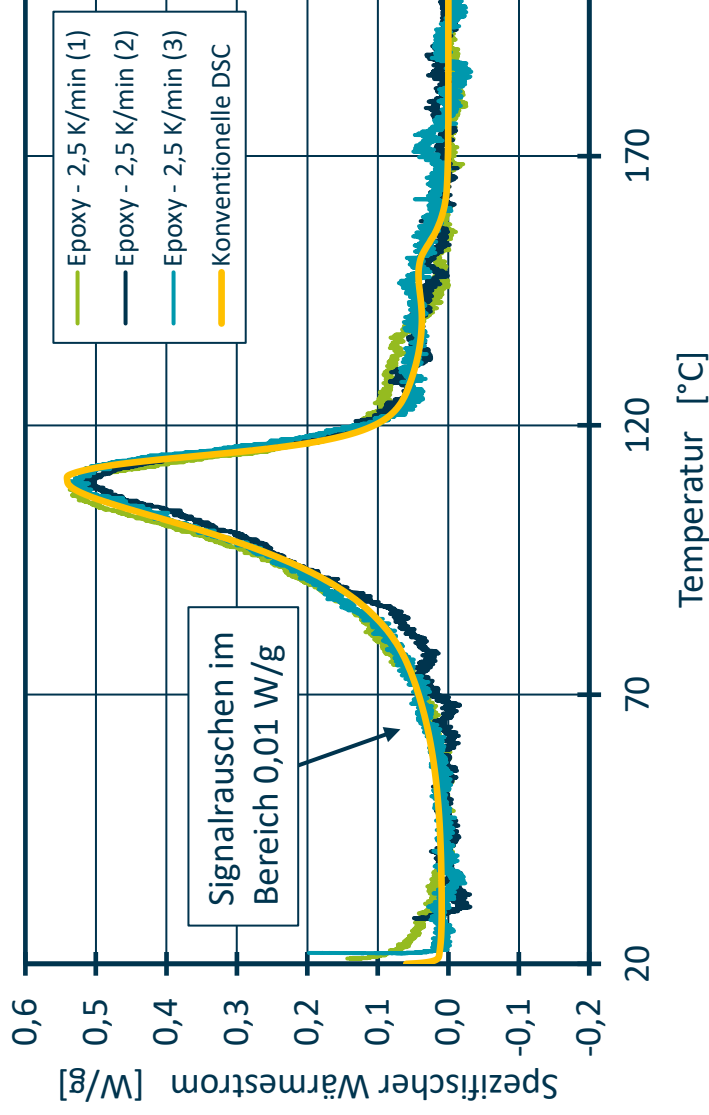
werden, dass, wie in Abbildung 13 dargestellt, mit steigender Heizrate Schwankungen im Grundsignal von 0,77 mW auf 3,9 mW zunehmen und die Genauigkeit der Messungen abnimmt. Dennoch kann eine gute Wiederholpräzision nachgewiesen werden.

Zur weiteren Analyse der Genauigkeit der Messzelle sind in Abbildung 14 drei Messungen der exothermen Reaktion des Epoxidharzes bei einer Heizrate von 2,5 K/min im Vergleich zu einer entsprechenden Messung in einer konventionellen DSC vom Typ DSC Q2000 des Herstellers TA Instruments, USA, dargestellt. Die Probenmasse liegt für alle Messungen zwischen 20 mg und 30 mg. Es wurde eine Reaktionsenthalpie von $328,71 \pm 14,1$ J/g mit der Messzelle des IKV und eine Reaktionsenthalpie von 323,84 J/g mit der konventionellen DSC gemessen. Somit weist die Messzelle eine gute Genauigkeit für wissenschaftliche und industrielle Untersuchungen auf.

Validierung isothermer Messungen

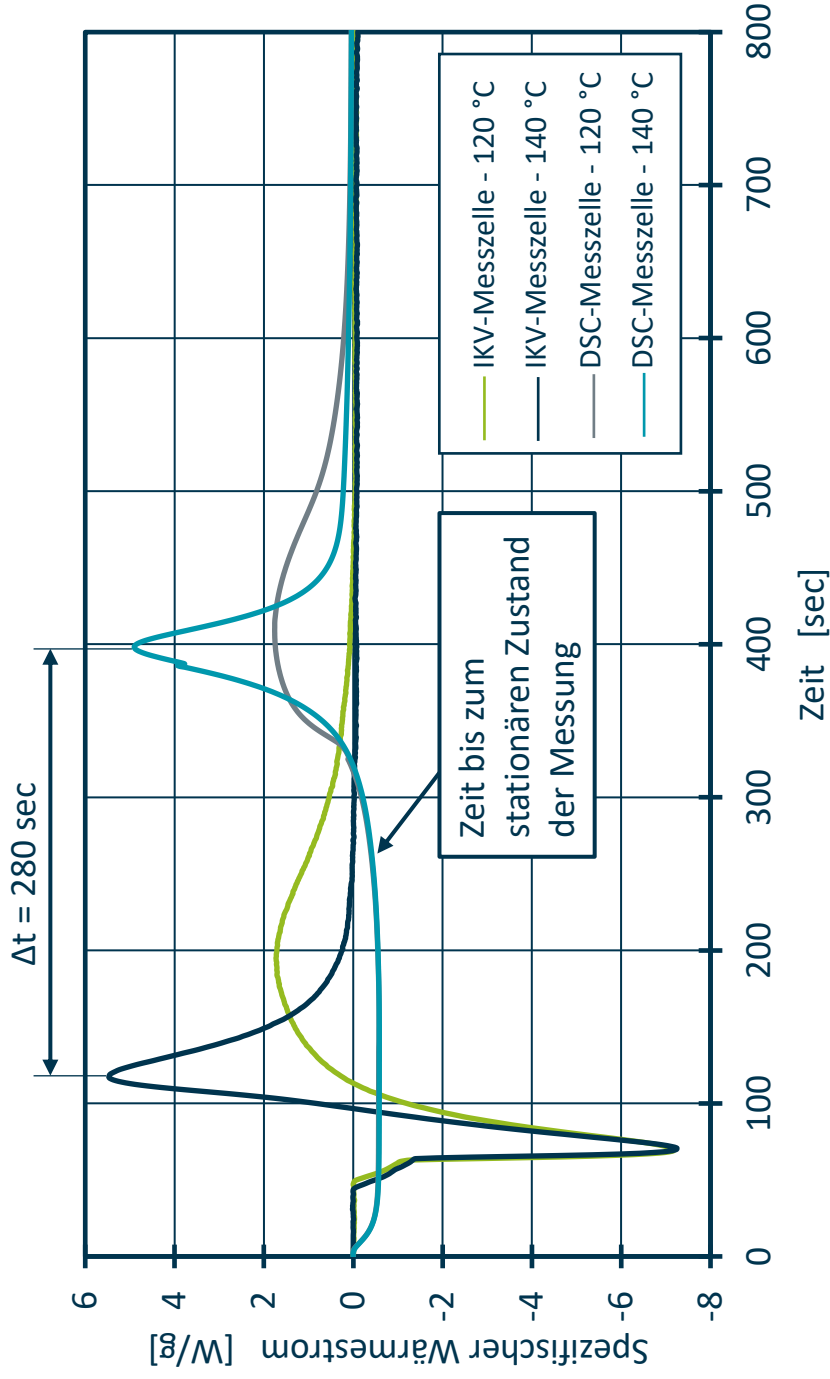
Ergänzend erfolgten isotherme Messungen der Reaktion des langsam härtenden Epoxidharzes vom Typ Epicote 04976 bei 120 °C und 140 °C, die mit Messungen in einer konventionellen DSC vom Typ DSC Q2000 des Herstellers TA Instruments, USA, verglichen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Proben in beiden Fällen bei Raumtemperatur vorbereitet und manuell vermischt. Abbildung 15 zeigt den spezifischen Wärmestrom der isothermen Messungen bei 120 °C und 140 °C. Durch die direkte Injektion wird das Reaktionsverhalten 280 s früher gemessen, da die Zeit zur Probenpräparation mit der IKV-Messzelle um bis zu 95 % reduziert werden kann und die Messkammer bei Messbeginn bereits die isotherme Messtemperatur erreicht hat. Bei der konventionellen DSC wird die Messung üblicherweise bei Raumtemperatur gestartet, so dass die Probe zunächst auf die jeweilige isotherme Temperatur aufgeheizt werden muss. Somit weist die entwickelte Messzelle auch für langsam reagierende Systeme einen Vorteil hinsichtlich der Erfassung des Reaktionsverlaufs auf. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass es bei der IKV-Messzelle zu Beginn der Messung zu einem signifikanten Abfall des Wärmestroms kommt, da die Probe bei Raumtemperatur vorbereitet wird und nach der Injektion zunächst die Temperatur der Messkammer annehmen muss. Die Überlagerung des Reaktionsstarts mit der Aufheizung der Probe erschwert die Analyse zu Beginn der Messung. Für

Ermittlung der Genauigkeit der Messzelle anhand der exothermen Reaktion eines Epoxidharzes für 2,5 K/min



Messung	Enthalpie [J/g]
1 - IKV	345,67
2 - IKV	311,14
3 - IKV	329,31
Mittelwert-IKV	328,71 ± 14,1
DSC	323,84

Vergleich der isothermen Messung der Reaktion von Epicote 04976 in einer DSC und in der IKV-Zelle bei 120°C und 140°C



zukünftige Untersuchungen wird dies durch eine weitere Reduzierung der Probenmasse auf unter 10 mg und eine Vortemperierung der Ausgangskomponenten auf die isotherme Messtemperatur optimiert.

Alternativ ist es möglich, den Aufheizvorgang der Probe ohne die Reaktion zu charakterisieren und die Referenzmessung von der Reaktionsmessung abzuziehen. Hierzu werden die Ausgangskomponenten separat in die Messzelle eindosiert und der jeweilige Aufheizvorgang einzeln gemessen. Anschließend wird die theoretische Aufheizung des reaktiven Gemisches über die Mischungsregel ermittelt.

9 Charakterisierung schnell reagierender Polyurethansysteme

Auf der Grundlage Messsystemanalyse wurde neben anderen Systemen zum ersten Mal der Reaktionsvorgang eines schnell reagierenden PUR-Systems vom Typ PURIFLOW der Firma Votteler Lackfabrik, Korntal-Münchingen, mit einer Topfzeit von 5 s bis 10 s bei 80 °C, mit einer DSC-basierten Methode vermessen. Das System kommt als Lacksystem zur Überflutung von Holz- und Kunststoffzierteilen zum Einsatz.

Das System wurde unter nicht-isothermen Bedingungen für die Heizraten von 2,5, 5, 8 und 10 K/min sowie unter isothermen Bedingungen bei den Messtemperaturen 50, 80 und 100 °C charakterisiert. Darüber hinaus wurde für isotherme Messungen der Einfluss unterschiedlicher Katalysatorgehalte, unterschiedlicher Trennmittelgehalte sowie der Einfluss der Lagerungszeit auf das Reaktionsverhalten untersucht. Sowohl der Katalysator- als auch der Trennmittelgehalt wurden ausgehend vom Referenzmaterial jeweils um 50 % erhöhte und um 50 % reduziert. Zur Analyse der Lagerungszeit wurde sowohl Neuware als auch Material, welches für 16 Monate in einem ungeöffneten Behälter unter Umgebungsbedingungen gelagert wurde, untersucht. Das Material war folglich Temperaturschwankungen zwischen 20 °C (Winter) und 28 °C (Sommer) sowie der chemisch inhärenten Alterung des Materials ausgesetzt. Für alle Versuchspunkte wurden drei Messungen durchgeführt und hieraus der Mittelwert gebildet.

Tabelle 3: Versuchsplan für die thermische Charakterisierung des Reaktionsverlaufs des PUR-Systems PURIFLOW unter nicht-isothermen und isothermen Bedingungen

	Nicht-isotherme Versuche				Isotherme Versuche		
	2,5	5	8	10	50	80	100
Heizrate [K/min]/ Temp. [°C]							
Referenz (Neuware)	3	3	3	3	3	3	3
16 Monate altes Material	3	3	3	3	3	3	3
Katalyse erhöht (+50 %)	3	3	3	3	3	3	3
Katalyse reduziert (-50 %)	3	3	3	3	3	3	3
Trennmittel erhöht (+50 %)	3	3	3	3	3	3	3
Trennmittel reduziert (-50 %)	3	3	3	3	3	3	3

9.1 Nicht-isotherme Messungen

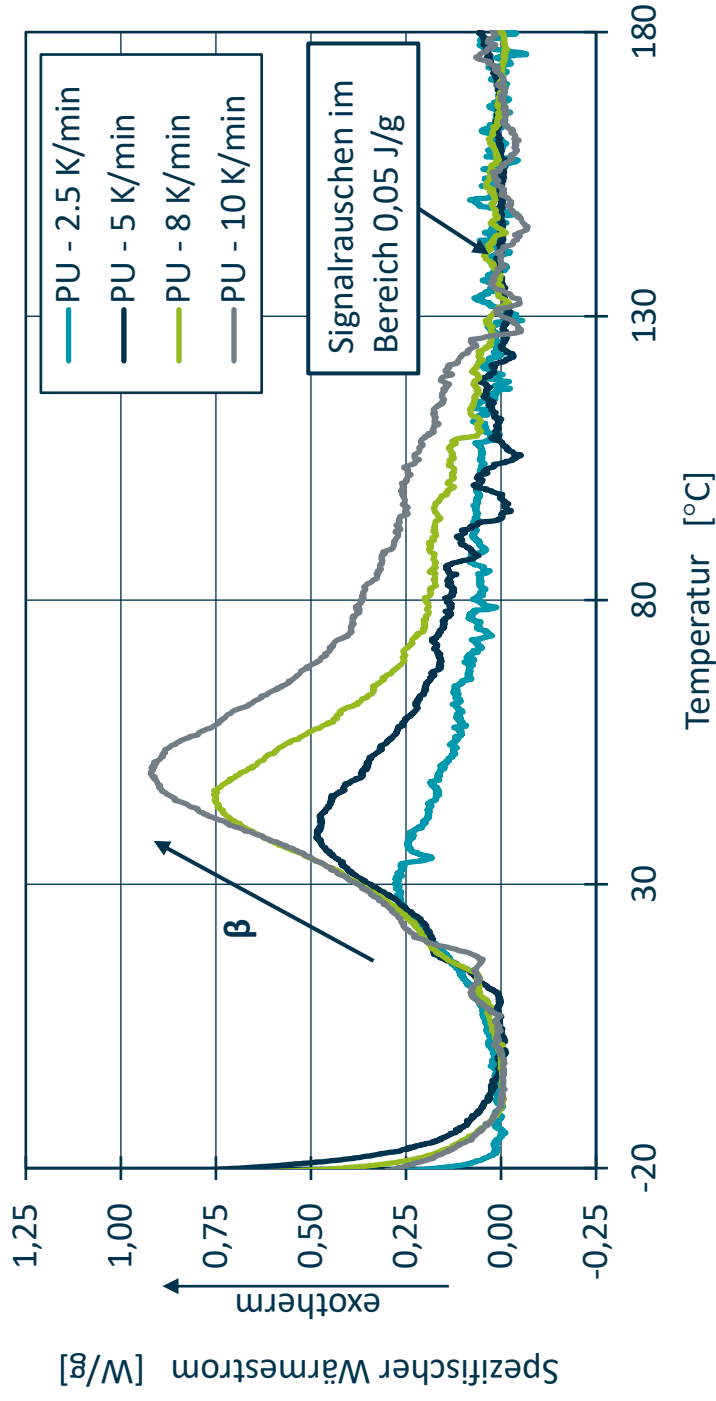
Aufgrund der hohen Reaktivität des PUR-Systems bei Raumtemperatur wird die Messzelle für nicht-isotherme Messungen mittels CO₂-Kühlung auf -20 °C abgekühlt, bevor die Probe in die Messkammer dosiert wird. Abbildung 16 zeigt die nicht-isothermen Messungen anhand des spezifischen Wärmestroms über der Temperatur. Für alle Messungen beginnt die Reaktion bereits deutlich unterhalb der Raumtemperatur. Gleichzeitig verschiebt sich der Reaktionsverlauf mit steigender Heizrate zu höheren Temperaturen und das exotherme Maximum wird größer. Bei einer Heizrate von 2,5 K/min beträgt die Reaktionsstarttemperatur ca. -5 °C, die Reaktionsenthalpie wird zu 305 J/g ermittelt und der maximale Wärmestrom von 0,27 W/g liegt bei 25 °C. Für eine Heizrate von 10 K/min beträgt die Starttemperatur ca. 0 °C, die Reaktionsenthalpie ist 295 J/g und der maximale Wärmestrom von 0,9 W/g liegt bei 50 °C.

Entsprechend den Beobachtungen der Messsystemanalyse nimmt das Messrauschen bei nicht-isothermen Messungen mit steigender Heizrate zu. Dies erschwert die Wahl einer optimalen Basislinie zur Analyse des Reaktionsverlaufes und wird in aktuellen Arbeiten durch eine zusätzliche Isolierung der Messzelle und eine sensitivere Sensorhalterung optimiert. Dennoch kann der Reaktionsverlauf dieses PUR-Systems erstmals vollständig charakterisiert werden. Die für verschiedene Heizraten gemessene Reaktionsenthalpie liegt bei $295,25 \pm 10,21$ J/g. Auf dieser Grundlage können Modelle zur Beschreibung der Reaktionskinetik entwickelt werden.

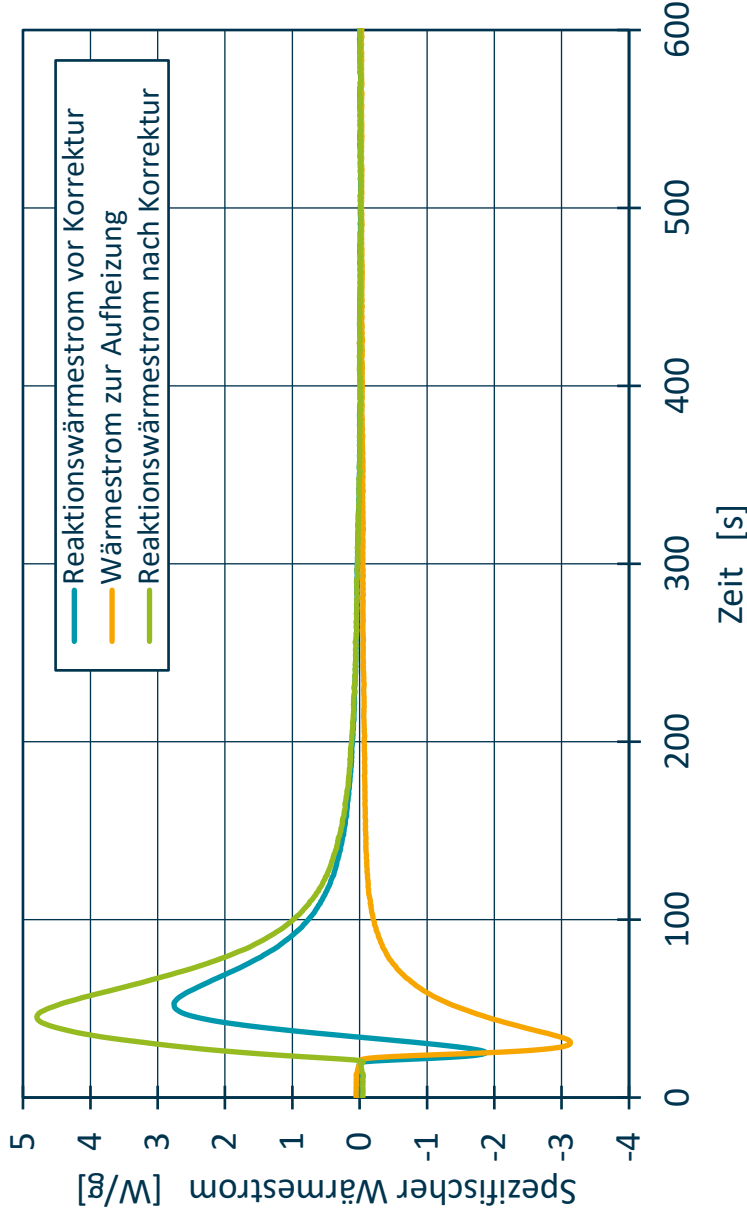
9.2 Isotherme Messungen und Analyse des Reaktionsumsatzes

Wie bereits erläutert, wurden alle Materialien im Rahmen des Vorhabens und in Rücksprache mit dem pbA bei Raumtemperatur präpariert. Hierdurch kommt es nach der Injektion des Materials in die vorgeheizte Messkammer zunächst zu einem Abfall des Wärmestroms in Folge der Aufheizung des Materials, welche sich mit dem Reaktionsbeginn überlagert. Aus diesem Grund wurden für jede Temperatur die Aufheizvorgänge der Ausgangskomponenten, Polyol und Isocyanat, ohne Reaktion vermessen und der spezifische Wärmestrom der Aufheizung von der Reaktionsmessung abgezogen. Das Vorgehen ist beispielhaft für eine Messtemperatur von 80 °C in Abbildung 17 dargestellt. Alle isothermen Messungen werden entsprechend korrigiert.

Vergleich der exothermen Reaktion Polyurethan-Klarlackes PURIFLOW für Heizraten von 2,5 K/min bis 10 K/min



Korrektur isothermer Messungen mittels Wärmestrom der Aufheizung am Beispiel einer Referenzmessung bei 80 °C



Zunächst wird auf die isothermen Messungen des Referenzmaterials bei den drei Messtemperaturen eingegangen. Abbildung 18 zeigt den Reaktionsvorgang anhand des spezifischen Wärmestroms über der Zeit für die drei isotherme Messungen bei 50 °C, 80 °C und 100 °C. Der maximale Wärmestrom steigt mit zunehmender Messtemperatur an. Die Reaktion beginnt wie beim Epoxidharz direkt nach der Injektion der Probe, allerdings weist das PUR-System eine deutlich höhere initiale Reaktionsgeschwindigkeit auf. Die Reaktionsenthalpie des PUR-Systems beträgt jeweils nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten 190 ± 13 J/g bei 50 °C, 282 ± 10 J/g bei 80 °C und 283 ± 19 J/g bei 100 °C.

Es ist ersichtlich, dass für alle betrachteten Messtemperaturen nach einer Reaktionszeit von ca. 600 Sekunden kein signifikanter Wärmestrom mehr erfasst wird. Daher werden alle weiteren Analysen auf diesen Reaktionsbereich beschränkt.

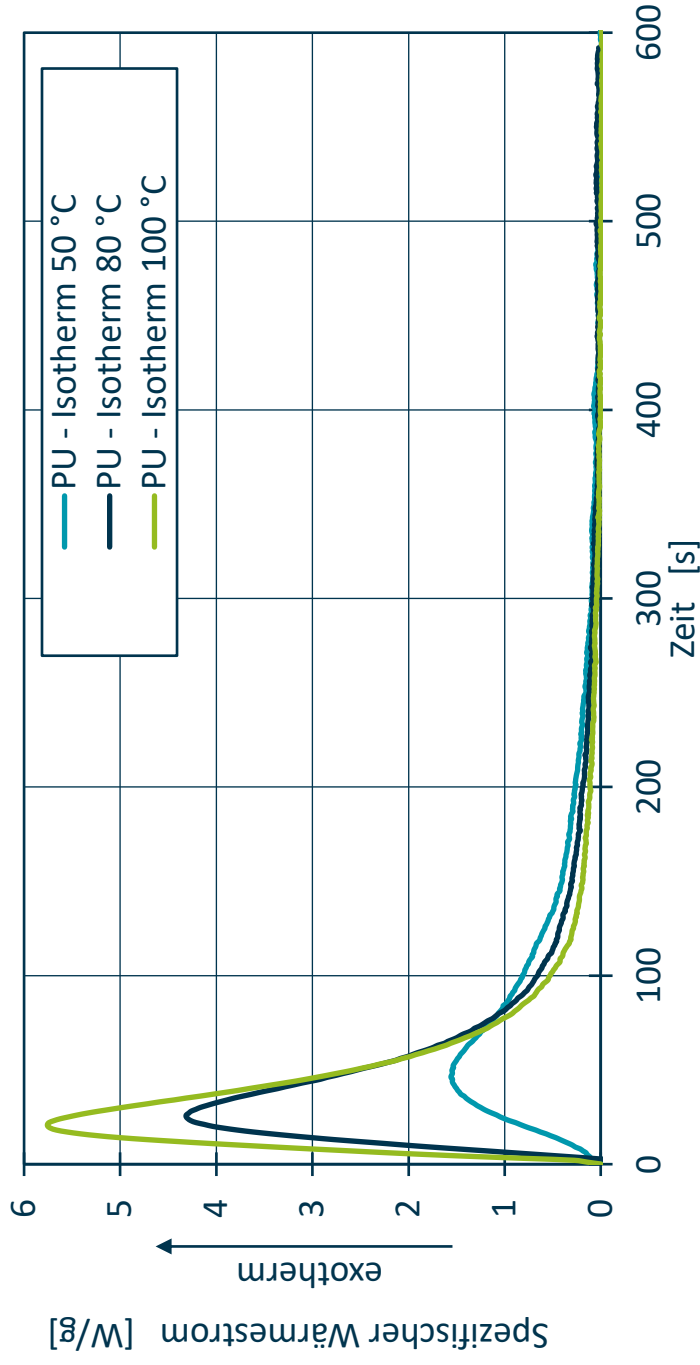
9.2.1 Bestimmung des Reaktionsumsatzes

Wie eingangs erläutert, dienen isotherme Messungen zur Materialentwicklung und Prozessauslegung. Von hoher Relevanz ist hierbei die Kenntnis über den zeitlichen Verlauf des Reaktionsumsatzes bei einer bestimmten Prozess Temperatur. Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes α wird das Thermogramm der DSC-Messung intervallweise integriert und jedes Intervall ΔH ins Verhältnis zur Gesamtreaktionsenthalpie ΔH_{tot} des Systems gesetzt, welche aus nicht-isothermen Messungen bekannt ist (Gl. 8.1). Anhand dieser Umsatzentwicklung lässt sich auch die hohe Reaktivität des betrachteten Systems feststellen.

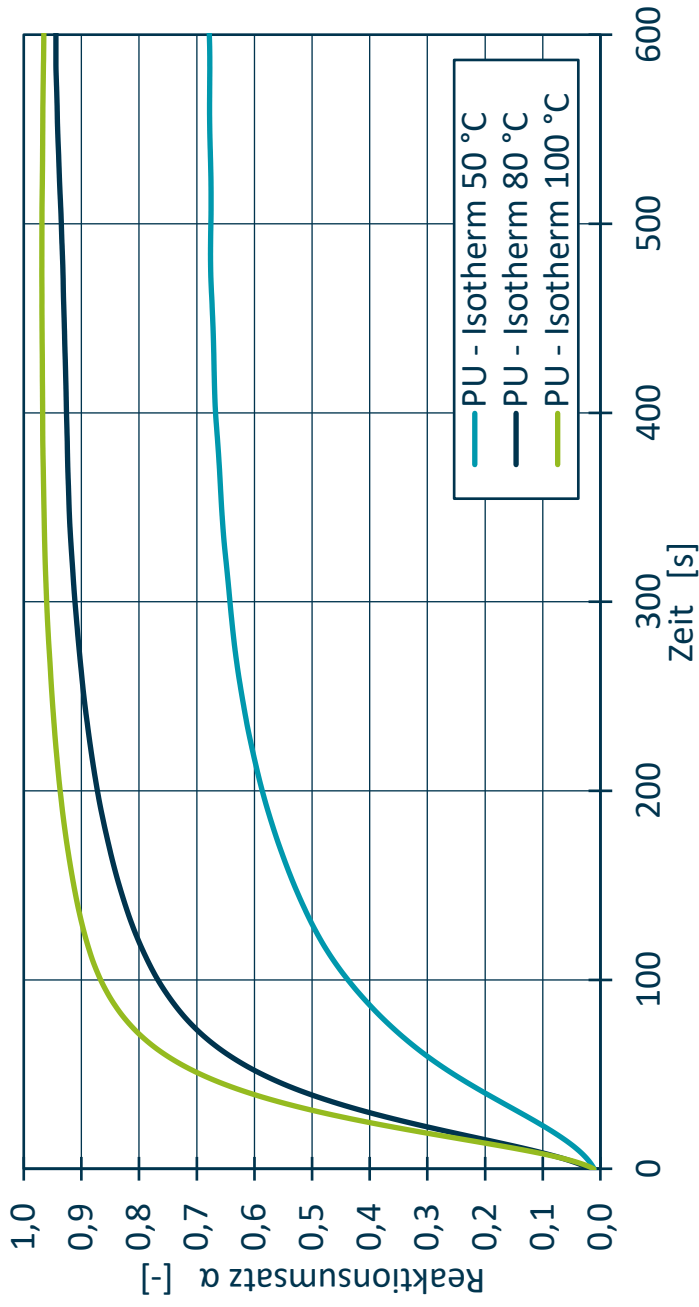
$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{tot}} \quad \text{Gl. 9.1}$$

Abbildung 19 zeigt den Reaktionsumsatz des PUR-Systems über der Zeit für die drei isothermen Messungen. Sowohl für 80 °C als auch für 100 °C wird nach weniger als 20 s ein Umsatz von ca. 30 % erreicht, nach 60 s liegt der Umsatz bereits bei knapp 70 %. In beiden Fällen wird ein maximaler Umsatz von über 90 % in weniger als 400 s erreicht. Bei 50 °C weist das PUR-System erwartungsgemäß eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf und erreicht im Rahmen der Messung einen Umsatz von knapp 68 %.

Isotherme Messung der Reaktion des Polyurethan-Klarlackes PURIFLOW in der IKV-Zelle für 50°C bis 100°C



Entwicklung des Reaktionsumsatzes während der Aushärtung des PUR-Lackes PURIFLOW bei 50 °C, 80 °C und 100 °C



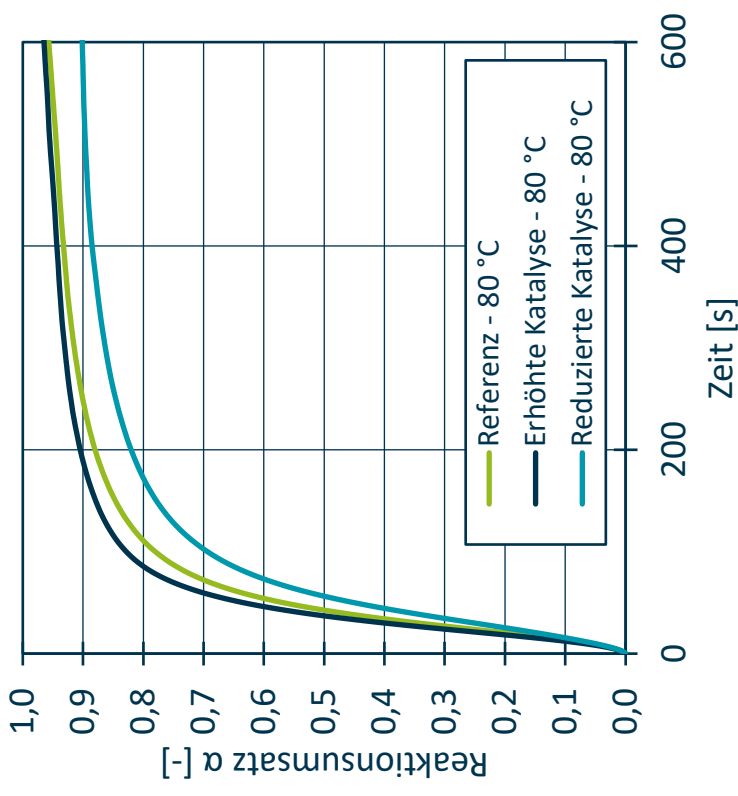
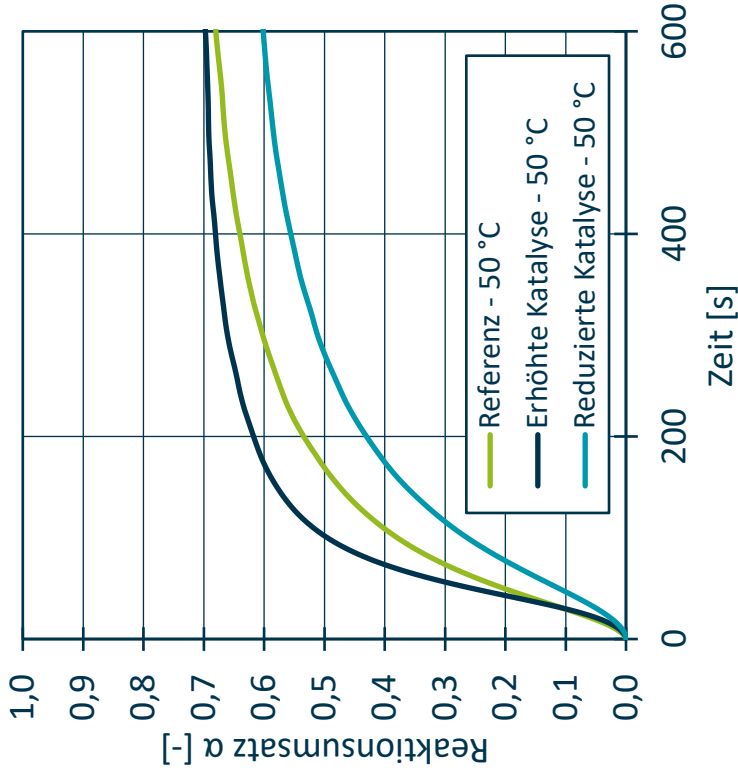
Für die Auswertung der weiteren isothermen Messungen werden nur noch die Verläufe der Reaktionsumsätze diskutiert.

9.2.2 Analyse von Additiven und Lagerzeit

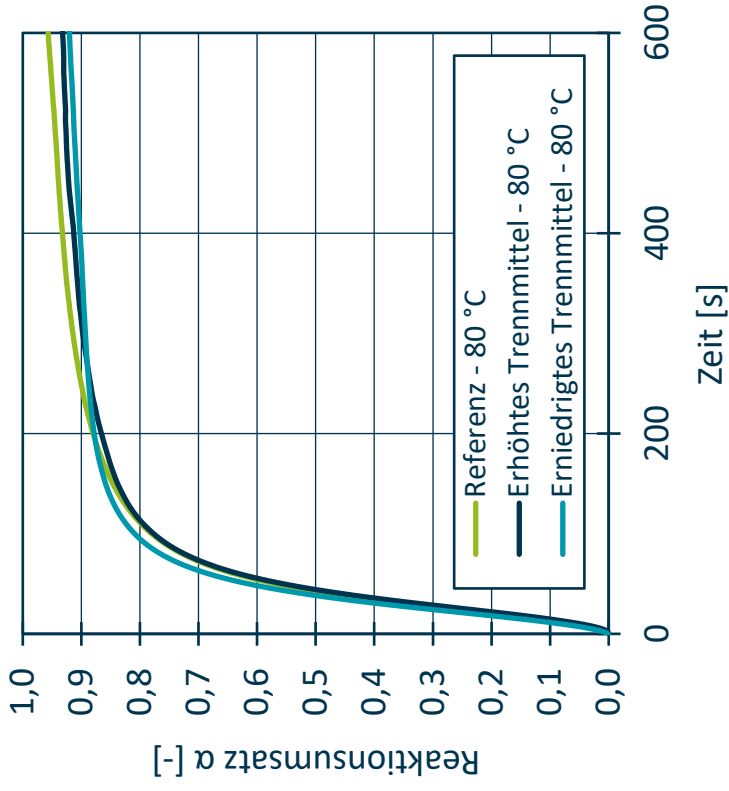
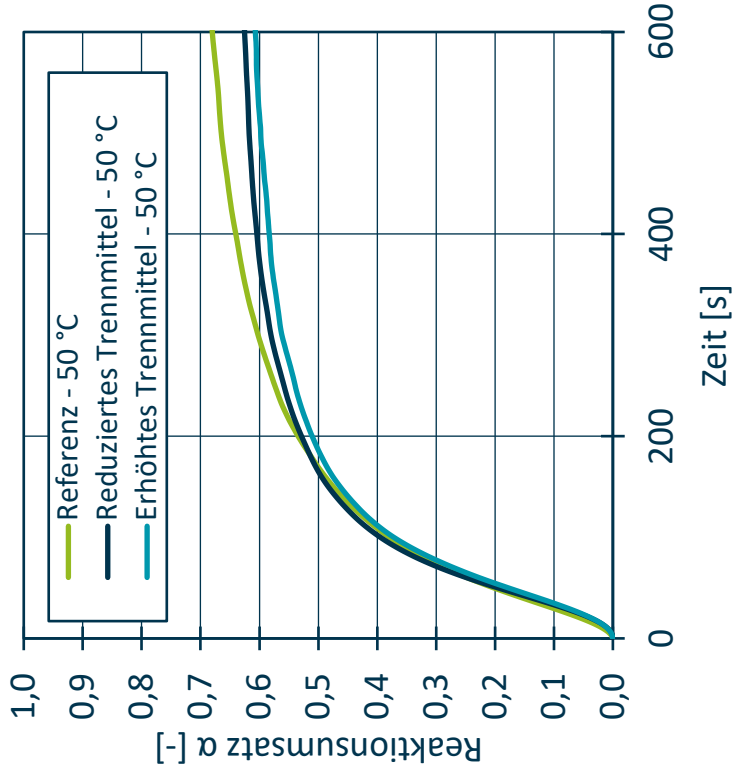
Der Einfluss der Katalyse auf eine chemische Reaktion ist in der Literatur umfangreich diskutiert [Els17, Son21] und spiegelt sich auch in den im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Untersuchungen wider. Abbildung 20 zeigt den Einfluss des Katalysatorgehaltes auf die Reaktion des PUR-Systems für zwei beispielhafte Messtemperaturen von 50 °C und 80 °C. Für beide Temperaturen führt eine Erhöhung des Katalysatorgehaltes zu einer Beschleunigung der Reaktion. Dabei zeigen die Messungen einen ausgeprägteren Einfluss bei der niedrigeren Temperatur. So wird bei 50 °C und erhöhter Katalyse ein Reaktionsumsatz von 30 % nach ca. 55 Sekunden erreicht, während bei reduzierter Katalyse ein entsprechender Umsatz erst nach ca. 115 s erreicht wird. Bei 80 °C und erhöhter Katalyse wird ein Reaktionsumsatz von 30 % bereits nach ca. 24 s und bei reduzierter Katalyse nach ca. 34 Sekunden erreicht. Anhand des Vergleiches der Referenzmessung mit der Messung der erhöhten Katalyse ist zudem ersichtlich, dass die Gesamtreaktionsenthalpie nicht durch den Katalysatorgehalt beeinflusst wird, da beide Messungen nach 10 Minuten dem gleichen Grenzwert von ca. 70 % bei 50 °C und ca. 97 % bei 80 °C entgegenstreben. Bei reduzierter Katalyse ist die Reaktionsgeschwindigkeit so weit herabgesetzt, dass ein entsprechender Umsatz, wie bei den anderen Messungen, erst nach deutlich längeren Reaktionszeiten erreicht wird und im Rahmen der Messungen dieses Vorhabens nicht abgebildet werden konnten.

Neben Katalysatoren werden in der Verarbeitung reaktiver Kunststoffe interne Trennmittel als Additiv zugegeben, die im Verlauf der Aushärtung an die Bauteiloberfläche migrieren und eine zerstörungsfreie Entformung der Komponenten aus dem Formwerkzeug gewährleisten [Ash07, Küb10]. Diese Trennmittel werden vor der Vermischung dem Polyol beigefügt und können abhängig vom gewählten Typ Einfluss auf den Reaktionsfortschritt nehmen [Kar98]. Abbildung 21 zeigt den Einfluss des Trennmittlgehaltes für zwei beispielhafte Messtemperaturen von 50 °C und 80 °C. Anders als bei der Katalyse wird die initiale Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch den Trennmittlgehalt beeinflusst. Alle Varianten erreichen bei 50 °C einen Reaktionsumsatz von 30 % nach ca. 75 s und bei 80 °C nach ca. 30 s. Auch für

Analyse des Einflusses des Katalysatorgehaltes auf die Reaktion des PUR am Beispiel von 50 °C und 80 °C



Analyse des Einflusses des Trennmittelgehaltes auf die Reaktion des PUR am Beispiel von 50 °C und 80 °C

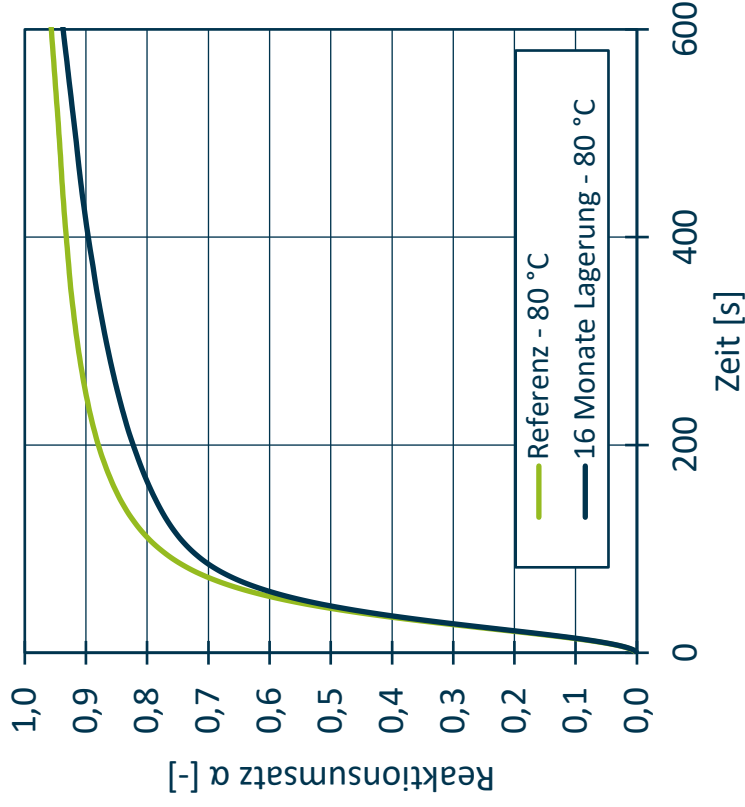
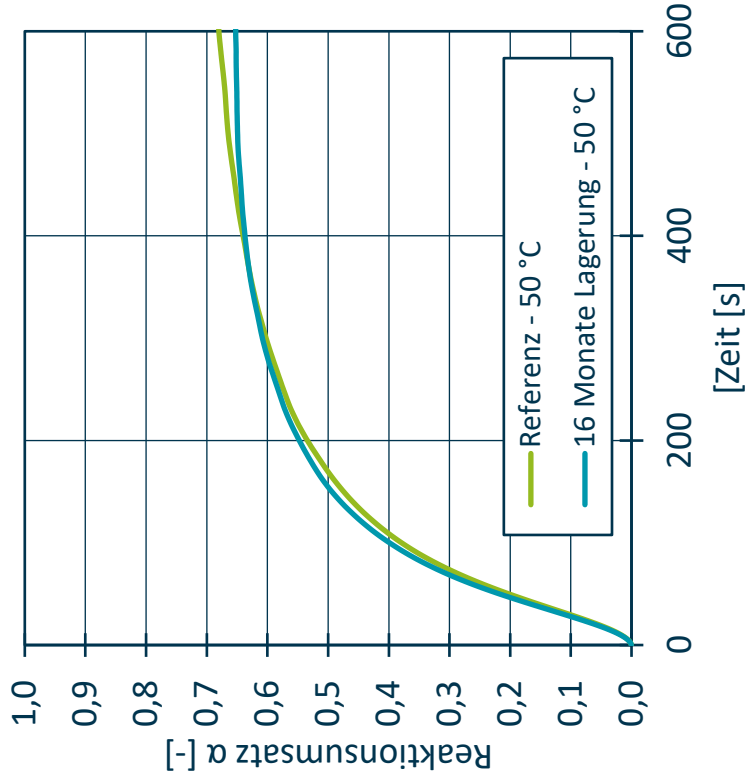


längere Reaktionszeiten ist für 80 °C kein Einfluss durch das Trennmittel ersichtlich und der maximale Reaktionsumsatz liegt für die drei Messungen bei $93,6 \pm 1,5$ %. Im Gegensatz dazu weicht die Referenzmessung nach 600 Sekunden mit einem Umsatz von ca. 67 % um ca. 7 Prozentpunkte von den Messungen mit erhöhtem und reduziertem Trennmittelgehalt ab. Dieses Verhalten kann im Rahmen des Vorhabens nicht abschließend erklärt werden, ist jedoch Teil zukünftiger Untersuchungen, die gemeinsam mit Teilnehmern des PbA durchgeführt werden.

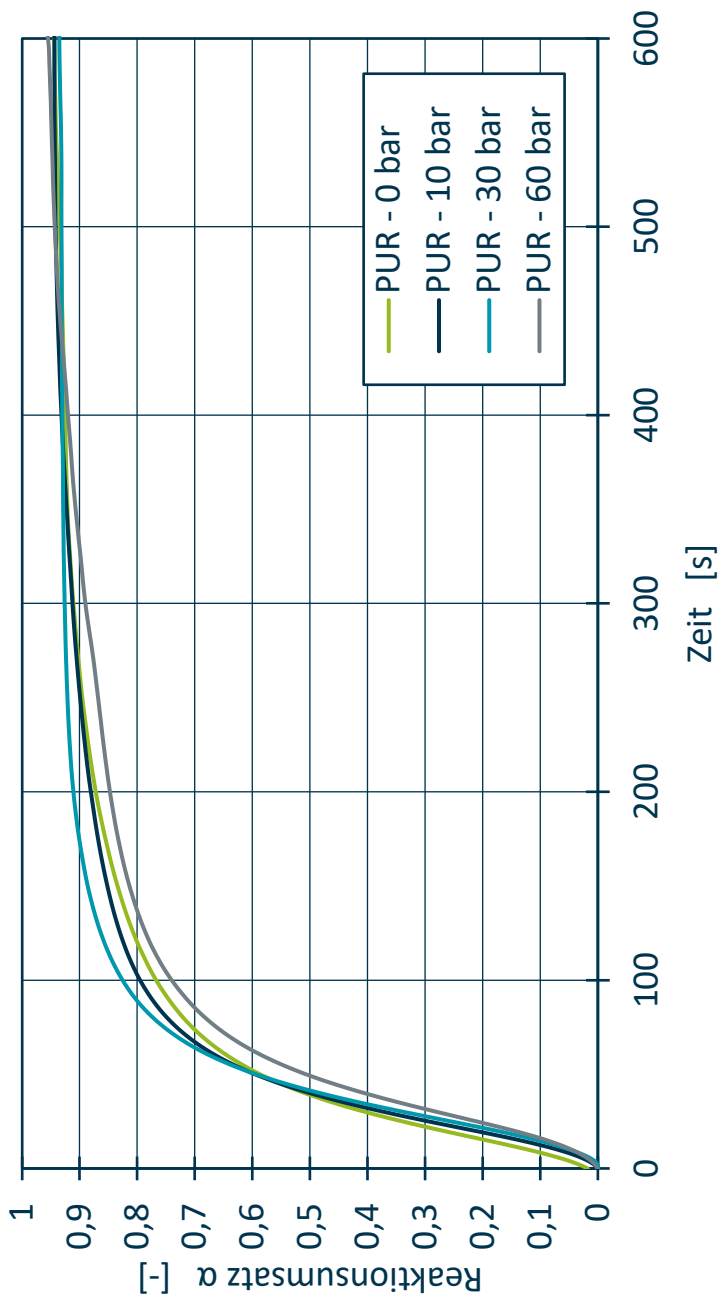
Darüber hinaus wurde der Einfluss einer Lagerungszeit von 16 Monaten auf das Reaktionsverhalten untersucht. Nach der Herstellung und Abfüllung reaktiver Systeme kommt es auch bei vollständiger Abschirmung von äußeren Einflüssen zu einer alterungsbedingten Veränderung der Ausgangskomponenten. Im Falle der hier betrachteten PUR-Lacksysteme kommt es zum Beispiel zu einer Oligomerisierung des Isocyanates, wodurch maßgeblich die Viskosität des Materials erhöht und somit die Verarbeitung erschwert wird. Gleichzeitig kann diese chemische Veränderung zu einer Abnahme der Reaktivität führen. Für die betrachteten PUR-Systeme geben Hersteller maximale Lagerungszeiten von 6 bis 12 Monaten an. Zwar kann die Alterung thermisch beschleunigt werden, jedoch wurde im Rahmen im PbA entschieden die Alterung unter industriell relevanten Bedingungen zu simulieren. Folglich wurden die ungeöffneten Behälter zwischen 01/2021 und 04/2022 für 16 Monate ausschließlich den jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen von 20 bis 28 °C im Lager des Technikums des IKV ausgesetzt. Abbildung 22 zeigt den Einfluss der Lagerungszeit auf die Reaktion am beispielhaft für 50 °C und 80 °C. In beiden Fällen unterscheiden sich die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht. Für 50 °C wird ein Reaktionsumsatz von 30 % nach ca. 67 s und für 80 °C nach ca. 27 s erreicht. Auch für längere Reaktionszeiten kann bei 50 °C keine Veränderung der Reaktivität festgestellt werden. Bei 80 °C dagegen weist das gealterte Material eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf, welche jedoch nicht signifikant ist und sich nach 600 s lediglich um 2 Prozentpunkte unterscheidet.

Abschließend wurde darüber hinaus der Einfluss des Drucks auf die Reaktion des PUR-Systems betrachtet. Neben dem Umgebungsdruck wurde ein Messdruck von 10, 30 und 60 bar eingestellt. Abbildung 23 zeigt den Reaktionsumsatz über der Zeit für die Messungen bei den vier Drücken. Alle Messungen zeigen grundsätzlich den

Analyse des Einflusses der Lagerungszeit auf die Reaktion des PUR am Beispiel von 50 °C und 80 °C



Analyse des Einflusses des Drucks auf die Reaktion des PUR am Beispiel von 80 °C

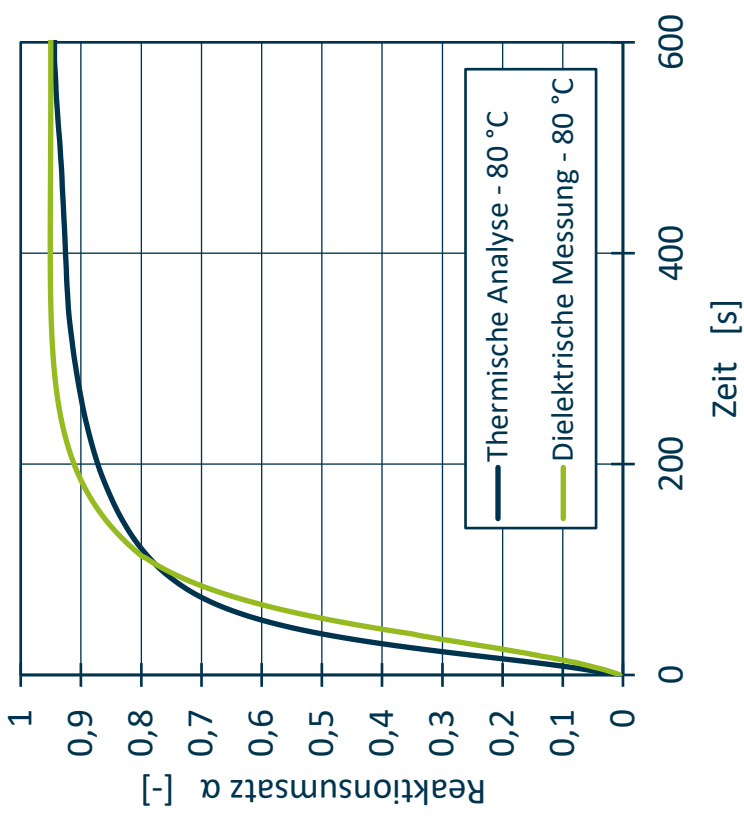
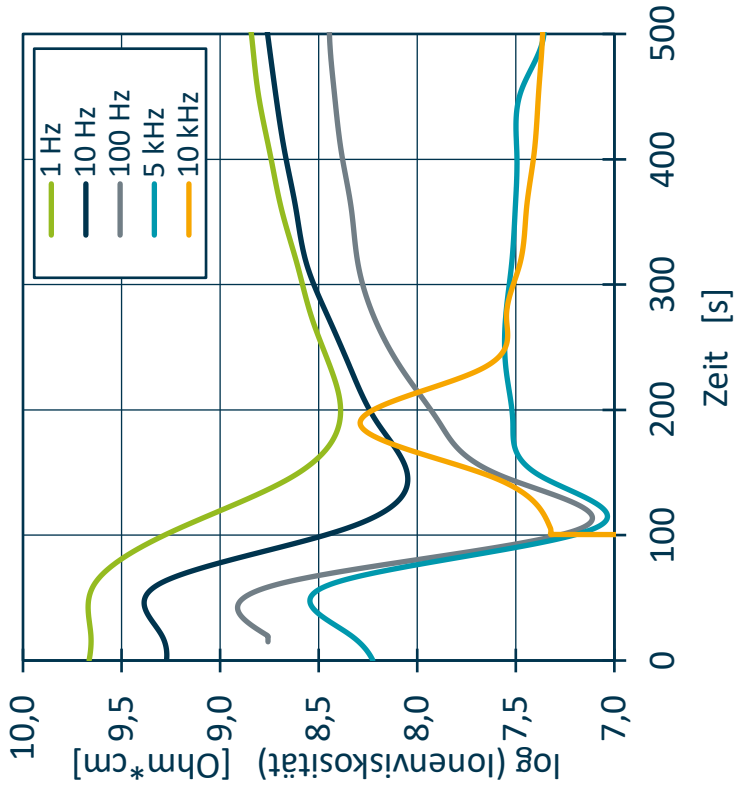


gleichen Reaktionsverlauf und erreichen nach 600 Sekunden einen Reaktionsumsatz von ca. 0,94. Auffällig ist, dass die Reaktionen bei 60 bar scheinbar etwas langsamer und bei 30 bar etwas schneller als bei 0 bar und 10 bar ablaufen. Dabei zeichnet sich kein Trend ab und es wird geschlussfolgert, dass kein Einfluss des Druckes auf den Reaktionsfortschritt des PUR-Systems besteht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollen in zukünftigen Arbeiten weitere Untersuchungen zum Einfluss des Drucks auf die Reaktion verschiedener Polymere erfolgen.

9.3 Dielektrische Analyse des Reaktionsverhaltens

Neben der thermischen Analyse kann mit der entwickelten Messzelle das Reaktionsverhalten auch mittels eines dielektrischen Sensors erfasst werden. Die Untersuchungen im Projekt haben allerdings gezeigt, dass eine simultane Analyse nicht sinnvoll ist, da die hohe thermische Masse der DEA-Monotrode die Genauigkeit der thermischen Analyse erheblich reduziert und insbesondere Wärmeströme bei hohen Umsatzgraden nicht mehr vollständig erfasst werden können. Folglich erfolgten die dielektrischen und thermischen Analysen des Reaktionsfortschritts des PUR-Systems unabhängig voneinander. Abbildung 24 (links) zeigt die beispielhafte dielektrische Analyse des PUR-Systems für eine isotherme Messung bei 80 °C für fünf Messfrequenzen zwischen 1 Hz und 10 kHz. Dargestellt ist der Logarithmus der Ionenviskosität über der Zeit. Die Messungen für die Frequenzen 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz zeigen einen ähnlichen Verlauf, der mit Messungen aus der Literatur für andere reaktive Polymere vergleichbar ist [Mad21]. Die Messung bei 5 kHz zeigt dagegen ein Plateau nach 150 s und die Messung bei 10 kHz zeigt keinen sinnvollen Verlauf. Für die Auswertung des Reaktionsfortschritts wurde die Messung bei 1 Hz gewählt und der Reaktionsumsatz nach dem in der Literatur [Cha18, Mad21] beschriebenen Vorgehen ermittelt. Abbildung 24 (rechts) zeigt den Vergleich der dielektrischen Analyse mit der thermischen Analyse für eine isotherme Messung bei 80 °C anhand des Reaktionsumsatzes über der Zeit. Beide Messungen zeigen einen ähnlichen Verlauf und erreichen nach ca. 600 s einen Reaktionsumsatz von ca. 0,94. Im Anschluss an das Vorhaben soll die Übertragung der Messungen mit Inline-Messungen während des Herstellungsprozesses für weitere reaktive Polymere verglichen werden, um eine robuste Qualitätssicherung und Prozesssicherung für den PUR-RIM-Prozess mittels dielektrischer und thermischer Kennwerte zu etablieren.

Ionenviskosität für die Frequenzen 1 Hz bis 10 kHz (links) sowie Vergleich der DEA mit thermischen Analyse bei 80 °C (rechts)



10 Modellierung der Reaktionskinetik

Die Optimierung des Aushärtungsprozesses und die Untersuchung der idealen Prozessparameter auf der Grundlage der Prozessanforderungen durch empirische Studien ist kostenintensiv, zeitaufwendig und kompliziert. Um den Aufwand für die Durchführung von Experimenten zu reduzieren und folglich den Bewertungsaufwand zu minimieren, ist die Möglichkeit der Simulation des Aushärtungsverhaltens bei jeder gewünschten Temperatur und Heizrate von großer Bedeutung.

10.1 Ansätze zur Modellierung der Reaktionskinetik

Die Umsatzrate $\frac{d\alpha}{dt}$ der exothermen Reaktion eines PUR- oder EP-Systems kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [Vya15]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Gl. 10.1}$$

Gleichung 10.1 ist das Produkt einer temperaturabhängigen Funktion $k(T)$ und einer umsatzabhängigen Funktion $f(\alpha)$. Hierbei kann der temperaturabhängige Term durch den exponentiellen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Gl. 10.2}$$

E_a ist die Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion, A ist ein präexponentieller Faktor, R ist die allgemeine Gaskonstante und T ist die Temperatur des Systems.

Zur Beschreibung des umsatzabhängigen Terms $f(\alpha)$ werden in der Literatur eine Vielzahl an Kinetikmodellen diskutiert. *Stanko und Stommel* geben eine ausgewählte Übersicht dieser Modelle [SS18].

Alternativ zu den modellbasierten Beschreibungen erlauben Isokonversionsmethoden eine modell-freie Beschreibung der Reaktionskinetik. Diese Methoden besagen, dass die Umsatzrate einer Reaktion für einen bestimmten Umsatz nur eine Funktion der Temperatur ist. Wird Gleichung 10.2 in Gleichung 10.1 eingesetzt und der Logarithmus gebildet, ergibt sich die Gleichung der Friedman Differenzialmethode [Fri64]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad \text{Gl. 10.3}$$

Zur Ermittlung geeigneter Modellparameter werden Thermogramme, die in DSC-Messungen für unterschiedliche Heizraten ermittelt wurden, in der Form $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ über

$1/T$ aufgetragen. Neben den Differenzialmethoden existieren zudem integrale Methoden der Isokonversionsanalyse, wie zum Beispiel der Ansatz nach Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [AS71]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = -\frac{E_\alpha}{RT} + \ln\left(\frac{AR}{E_\alpha g(\alpha)}\right) \quad \text{Gl. 10.4}$$

β ist die Heizrate in der DSC-Messung und $g(\alpha)$ ein integrale Modellfunktion. Wie für die Methode von Friedman ermöglicht die geeignete Auftragung der Thermogramme unterschiedlicher Heizraten die Ermittlung der Modellparameter aus Gleichung 10.4.

Die Güte der vorgestellten Methoden zur Modellierung der Reaktionskinetik hängt folglich stark von der Qualität der DSC-Messungen ab. Daher soll im Folgenden aufgezeigt und diskutiert werden, inwiefern die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend für die Ermittlung von Modellparametern ist.

10.2 Modellierung des Reaktionsverhaltens mit Daten der entwickelten Messzelle

Die Enthalpien aus den experimentellen Ergebnissen sowie die entsprechende Analyse des Reaktionsumsatzes sind die Eingangsgrößen für die Analyse des Aushärtungsverhaltens durch kinetische Modellierung. Für die hier betrachtete kinetische Modellierung wird die in den vorherigen Kapiteln erläuterten Ergebnisse der isothermen und nicht-isothermen Analysen verwendet. Es wird zunächst das Reaktionsverhalten des langsam reagierenden EP sowohl auf Basis von Daten der entwickelten Messzelle als auch auf Basis von Daten einer konventionellen DSC modelliert. Auf diese Weise kann zunächst beurteilt werden, ob die Genauigkeit der Messungen der entwickelten Messzelle für die Modellierung von Reaktionen ausreicht. Anschließend wird zum ersten Mal das Reaktionsverhalten des schnell härtenden PUR modelliert. Alle Modelle werden zur Vorhersage von Reaktionsverläufen unter isothermen Bedingungen genutzt und mit isothermen Messungen verglichen.

Obwohl verschiedene Autoren die Verwendung von modell-fittenden Methoden zur Modellierung von isothermen Aushärtereaktionen beschreiben [KA25, You66], stellt *Vyazovkin et al.* fest, dass diese Methoden die Realität teilweise zu sehr vereinfachen und die experimentellen Daten nicht genau mit den Modellen übereinstimmen. Es wird auch beobachtet, dass die experimentellen Daten meist zwischen zwei Modellen

liegen oder ein Modell mit einem anderen Modell bei niedrigeren oder höheren Umsätzen übereinstimmt, und es besteht auch die Möglichkeit, dass keines der bestehenden Reaktionsmodelle eingehalten wird. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie mit solchen Modellen kann zu ungenauen oder fehlerhaften Gesamtergebnissen führen [Vya05, Vya15]. Daher wurden in diesem Projekt integrale Isokonversionsmethoden nach KAS zur Modellierung des Reaktionsfortschrittes ausgewählt.

Das Vorgehen zur Modellierung mittels Isokonversionsmethoden ist beispielhaft in Abbildung 25 dargestellt und erfordert zunächst die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens in nicht-isothermen DSC-Messungen für mehrere Heizraten. Aus diesen Messungen wird die temperaturabhängige Entwicklung des Reaktionsumsatzes ermittelt. Anschließend werden Isokonversionslinien aufgestellt anhand derer die umsatzabhängige Aktivierungsenergie als Steigung der Geraden bestimmt wird. Die Isokonversionslinien ergeben sich, wenn Gleichung 10.4 als Geradengleichung und der Kehrwert der Temperatur auf der Abszisse und $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$ auf der Ordinate der nicht-isothermen Daten betrachtet werden. In diesem Vorhaben wurden die Isokonversionslinien mit einer Schrittweite von 0,025 zwischen einem Umsatzgrad von 0,025 % bis 0,975 % bestimmt.

Die Vorhersage der Reaktionskinetik für eine beliebige Prozesstemperatur erfolgt bei bekannter Aktivierungsenergie nach Gleichung 10.5 anhand einer beliebigen nicht-isothermen Referenzmessung [Vya15]:

$$t_{\alpha} = \sum_{i=1}^k t_{\alpha,i} = \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^k \frac{I(E_{\alpha,i}, T_{\alpha,i})}{\exp\left(\frac{-E_{\alpha,i}}{RT_0}\right)}, \quad \text{Gl. 10.5}$$

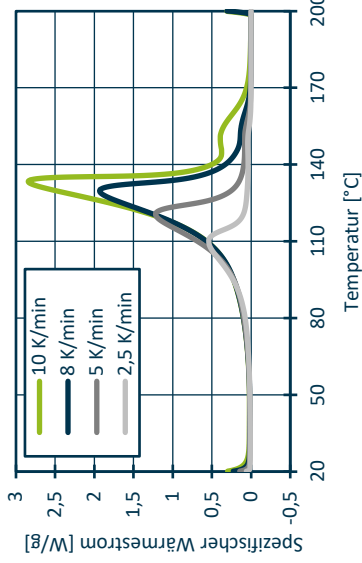
wobei

$$I(E_{\alpha,i}, T_{\alpha,i}) = \int_{T_{\alpha,i-1}}^{T_{\alpha,i}} \exp\left(\frac{-E_{\alpha,i}}{RT}\right) dT \quad \text{Gl. 10.6}$$

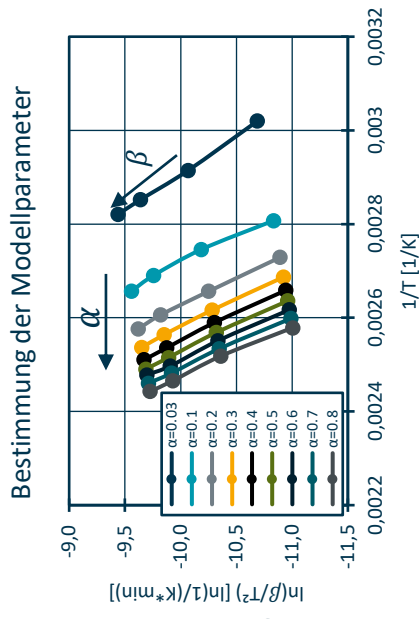
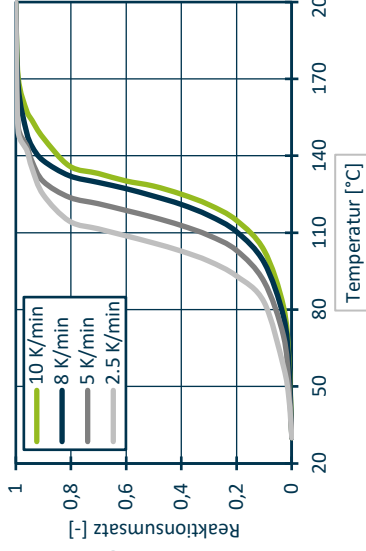
Die Güte der Vorhersage wird durch den Vergleich mit isothermen DSC-Messungen ermittelt. Für die Modellierung wurden die vorgestellten Gleichungen in diesem Vorhaben in Python implementiert. Die Analyse experimenteller Ergebnisse und der

Vorgehen bei der Modellierung von Reaktionskinetiken mittels Isokonversionsmethode nach KAS

DSC-Analyse des Epoxidharzes Epikote 04976 der Firma Hexion



Bestimmung des temperaturabhängigen Reaktionsumsatzes α



Vorschlag von Prozessparametern für einen Herstellungsprozess können sind zukünftiger Anwendungsbereich dieser kinetischen Modelle.

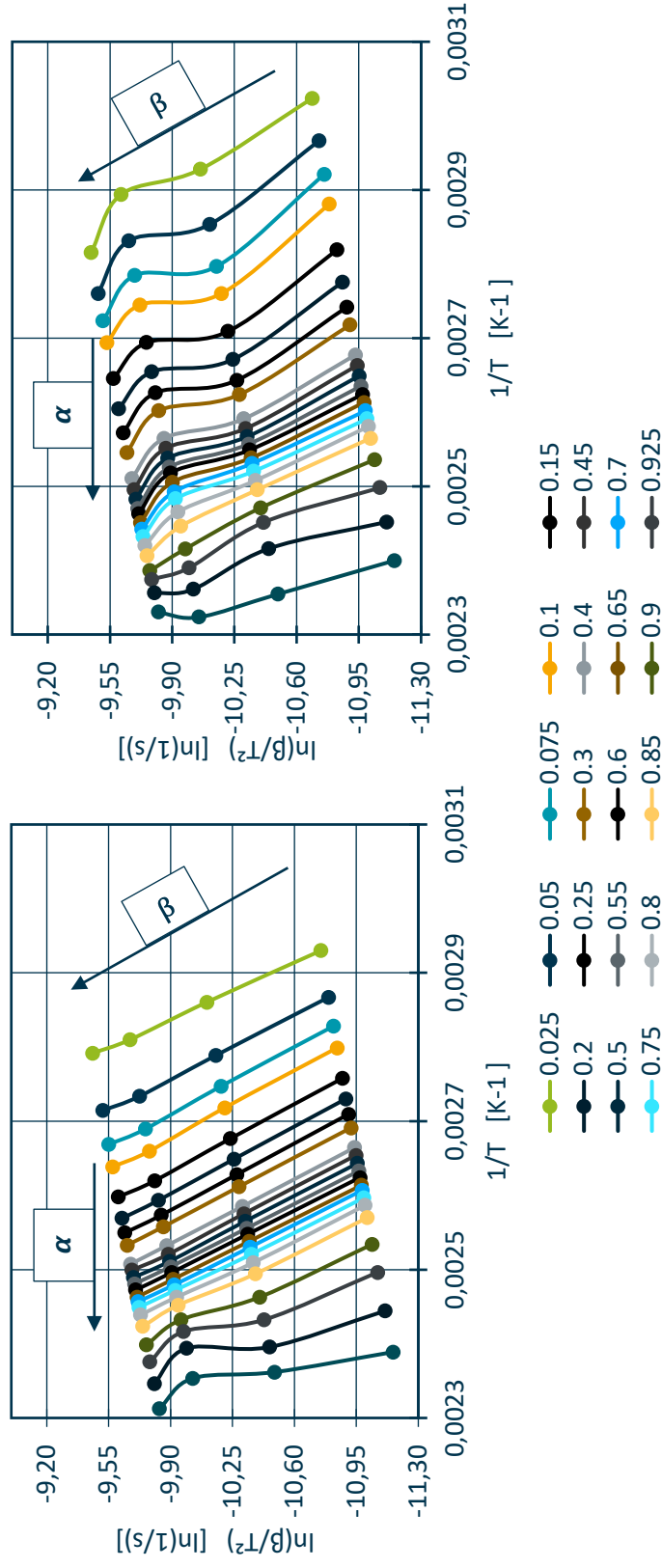
10.2.1 Modellierung des Reaktionsverhaltens eines langsam reagierenden EP

Wie bereits erwähnt, erfordert die Aushärtungsanalyse mit Hilfe kinetischer Modelle hochpräzise DSC-Ergebnisse. Daher wurden Messungen des EP, die mit der konventionellen DSC durchgeführt wurden, zum Vergleich des Aushärtungsverhaltens der IKV-Messzelle herangezogen.

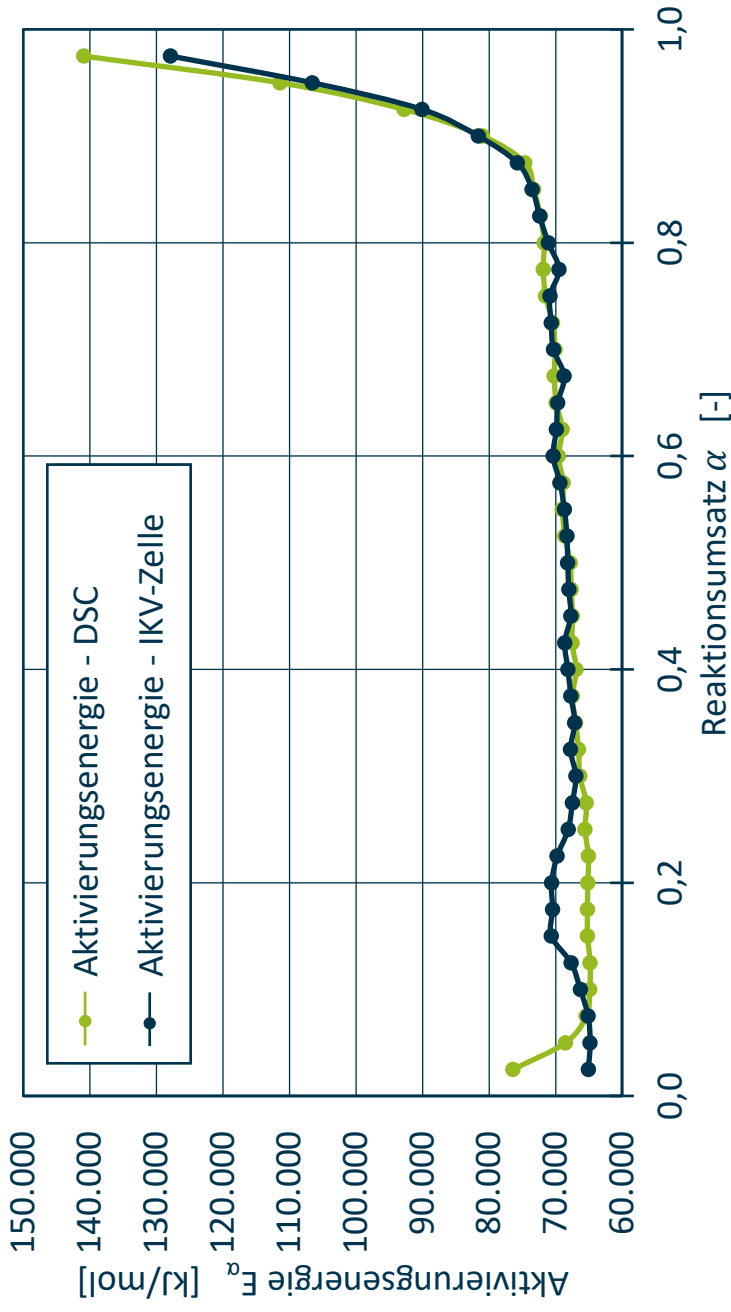
Zur Berechnung und Darstellung der Isokonversionslinien und der Aktivierungsenergie wurde eine integrale Isokonversionsmethode nach der KAS verwendet. Abbildung 26 zeigt die ermittelten Linien auf Basis von Messungen mittels konventioneller DSC (links) und auf Basis von Messungen mit der IKV-Messzelle (rechts). Die Isokonversionslinien aufgetragen als $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$ über die reziproke Temperatur $1/T$ zeigen in beiden Fällen einen ähnlichen Verlauf mit negativer Steigung. Dabei zeigen die Linien der IKV-Messzelle für niedrige Aushärtegrade α eine geringe Abweichung vom linearen Verlauf. Dagegen weichen die Linien der konventionellen DSC bei hohen Aushärtegraden vom linearen Verlauf ab. Die hohe Übereinstimmung beider Graphen bestätigt die Eignung der im Vorhaben entwickelten Messzelle zur Ermittlung von Eingangsdaten für Reaktionsmodelle. Noch besser ersichtlich ist dies durch den Vergleich der Aktivierungsenergien. Hierzu werden die Isokonversionslinien an eine Gerade gefittet. Nach Gleichung 10.4 werden die Steigungen anschließend mit der universellen Gaskonstante multipliziert, um die umwandlungsabhängigen Aktivierungsenergien E_α zu erhalten, welche in Abbildung 27 dargestellt sind. Bis auf eine Abweichung unterhalb eines Umsatzgrades von 0,27 weisen beide Verläufe eine hohe Übereinstimmung auf und wachsen bis zum einem Umsatzgrad von 0,8 langsam an, um oberhalb von 0,8 exponentiell zuzunehmen.

Für beide Messzellen kann die erhaltene umsatzabhängige Aktivierungsenergie zur Vorhersage der umsatzabhängigen Aushärtezeit und der Gesamtreaktionszeit unter Verwendung nicht-isothermer Daten nach Gleichung 10.5 und 10.6 verwendet werden. Die Vorhersagen mittels KAS-Methode und die Umsatzentwicklung aus Kapitel 9 vorgestellten isothermen Messungen sind in Abbildung 28 für die konventionelle DSC (links) und für die IKV-Messzelle (rechts) dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen

Isokonversionslinien des EP nach KAS unter Verwendung konventioneller DSC (links) und IKV-Messzelle (rechts)

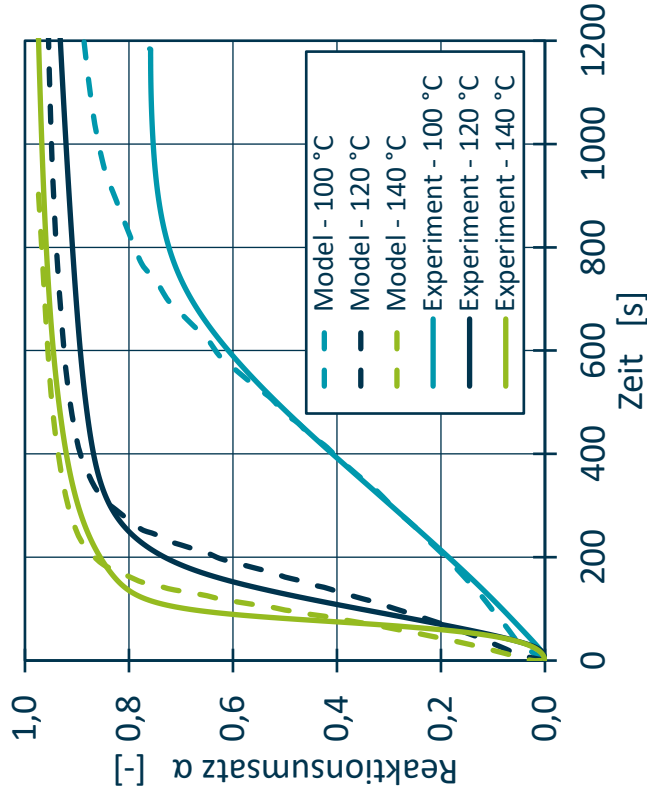


Vergleich der umsatzabhängigen Aktivierungsenergie des EP für die konventionelle DSC und IKV-Messzelle

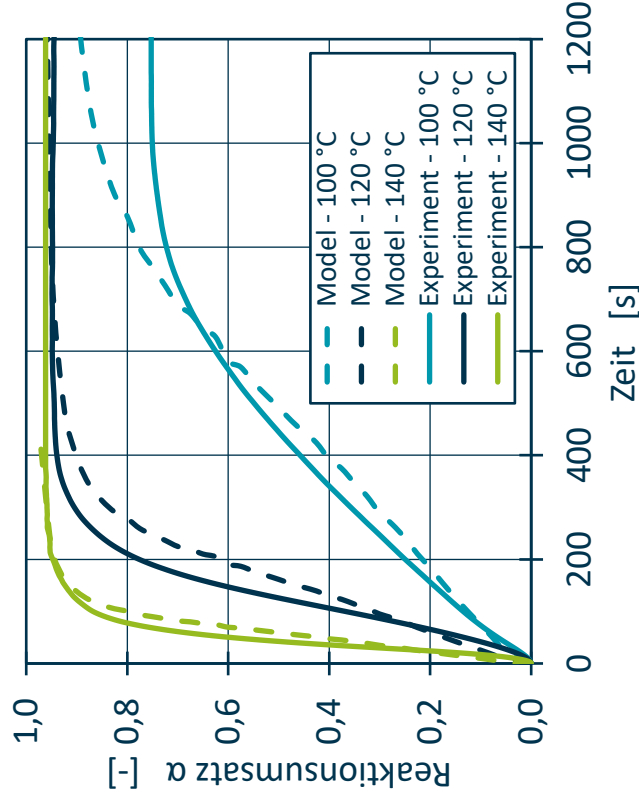


Vorhersagen der Aushärtungszeit des EP und Vergleich mit isothermen Messungen mittels DSC und IKV-Messzelle

Konventionelle DSC



IKV-Messzelle



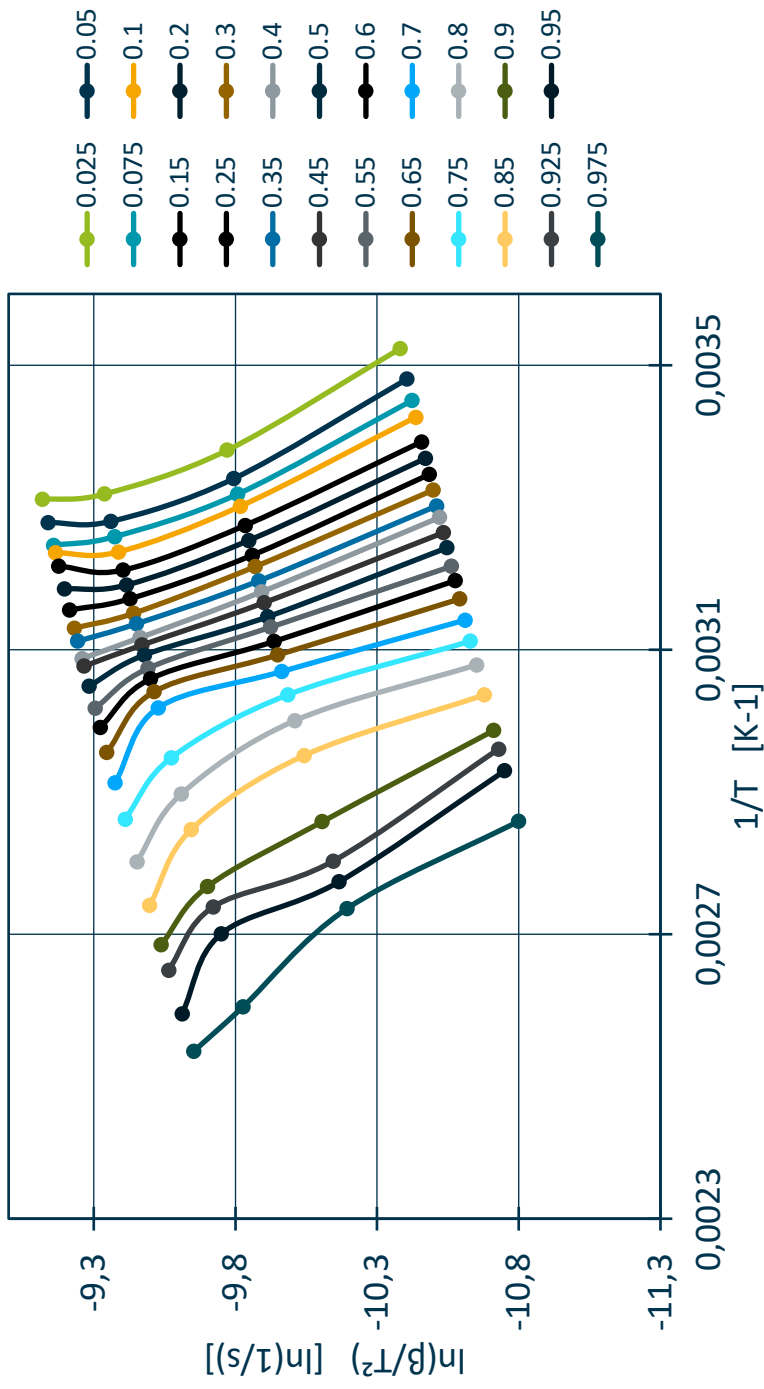
die Aushärtezeit dar, die durch die kinetischen Vorhersagen ermittelt wurden, die durchgezogenen Linien stellen die experimentellen Daten dar. Die anhand nicht-isothermer DSC-Messungen aufgestellte Reaktionskinetik wurde zur Modellierung des zeitabhängigen Aushärtegrades für verschiedene isotherme Temperaturen zwischen 100 °C und 140 °C genutzt. Für eine Prozesstemperatur von 120 °C wird der Reaktionsumsatz von 95 % nach ca. 16 Minuten erreicht. Mit fallender Prozesstemperatur steigt die Reaktionszeit exponentiell an und liegt bei einer Temperatur von 90 °C bereits bei mehreren Stunden. Der Vergleich mit isothermen Messungen der konventionellen DSC sowie der IKV-Messzelle zeigen eine gute Übereinstimmung der Reaktionsfortschrittes, allerdings werden die Aushärtegrade bei Temperaturen weit unterhalb der Glasübergangstemperatur ($T_g = 132 \text{ °C}$) zum jetzigen Stand noch deutlich unterschätzt. Es wird vermutet, dass der Einfluss der Vitrifizierung ursächlich für die Abweichungen ist. Zur Steigerung der Vorhersagegenauigkeit wird in zukünftigen Untersuchungen die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Aushärtegrad bestimmt.

10.2.2 Modellierung des Reaktionsverhaltens hochreaktiver PUR

Im Rahmen dieses Vorhabens wurde wie zuvor für das EP das Reaktionsverhalten eines schnell härtenden PUR mittels integraler Isokonversionsmethode nach KAS modelliert. Hierzu erfolgte die nicht-isotherme Charakterisierung des Aushärteverhaltens für die vier Heizraten 2,5, 5, 8 und 10 K/min, wie in Kapitel 9 vorgestellt. Die mit steigender Heizrate zunehmenden Messschwankungen stellten dabei eine Herausforderung für die Wahl der Basislinie sowie die Berechnung der Reaktionsenthalpie dar.

Wie bereits für das EP-System beschrieben, wurden die in Kapitel 9 vorgestellten Umwandlungs- und Temperaturdaten für die reaktionskinetische Analyse mittels Python zur Ermittlung der Isokonversionslinien, der Aktivierungsenergie und der Aushärtungszeitvorhersagen verwendet. Die Isokonversionslinien des PUR nach der KAS-Methode sind in Abbildung 29 aufgeführt. Die Linien weichen ab einer Umsatzrate von ca. 0,75 leicht von den erwarteten Geraden ab, was auf die erhöhten Schwankungen der nicht-isothermen Messungen mit der IKV-Messzelle zurückzuführen ist. Trotz der Abweichungen bei hohen Umsatzraten können die Isokonversionlinien an eine Geradengleichung gefittet werden, um die Steigung zu

Isokonversionslinien des PUR-Systems nach der KAS-Methode

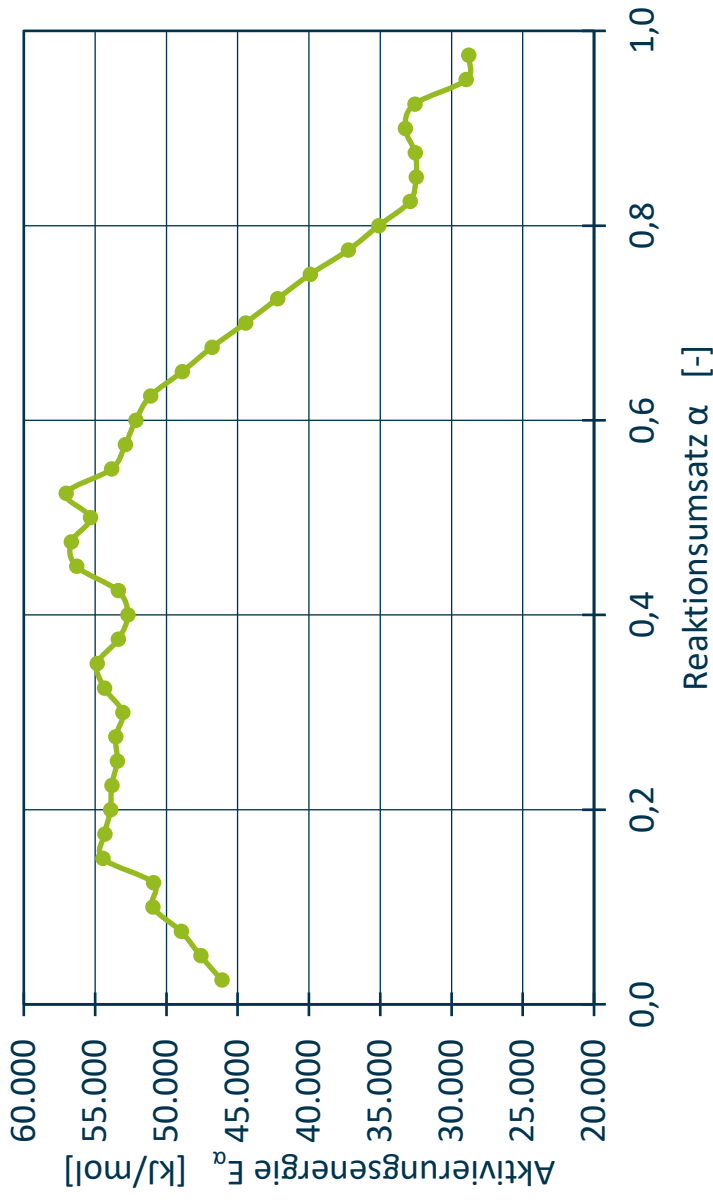


ermitteln und die Aktivierungsenergie, wie in Abbildung 30 gezeigt, zu analysieren. Für das PUR-System wächst die Aktivierungsenergie mit steigender Umsatzrate an. Ab einer Umsatzrate von ca. 0,6 fällt die Aktivierungsenergie dann anders als beim EP stark ab. Die Modellierung des Reaktionsfortschrittes mittels der ermittelten Aktivierungsenergie und der Vergleich mit isothermen Messungen soll Aufschluss darüber geben, ob der Abfall der Aktivierungsenergie das tatsächliche Reaktionsverhalten abbildet oder durch die Messschwankungen hervorgerufen wird.

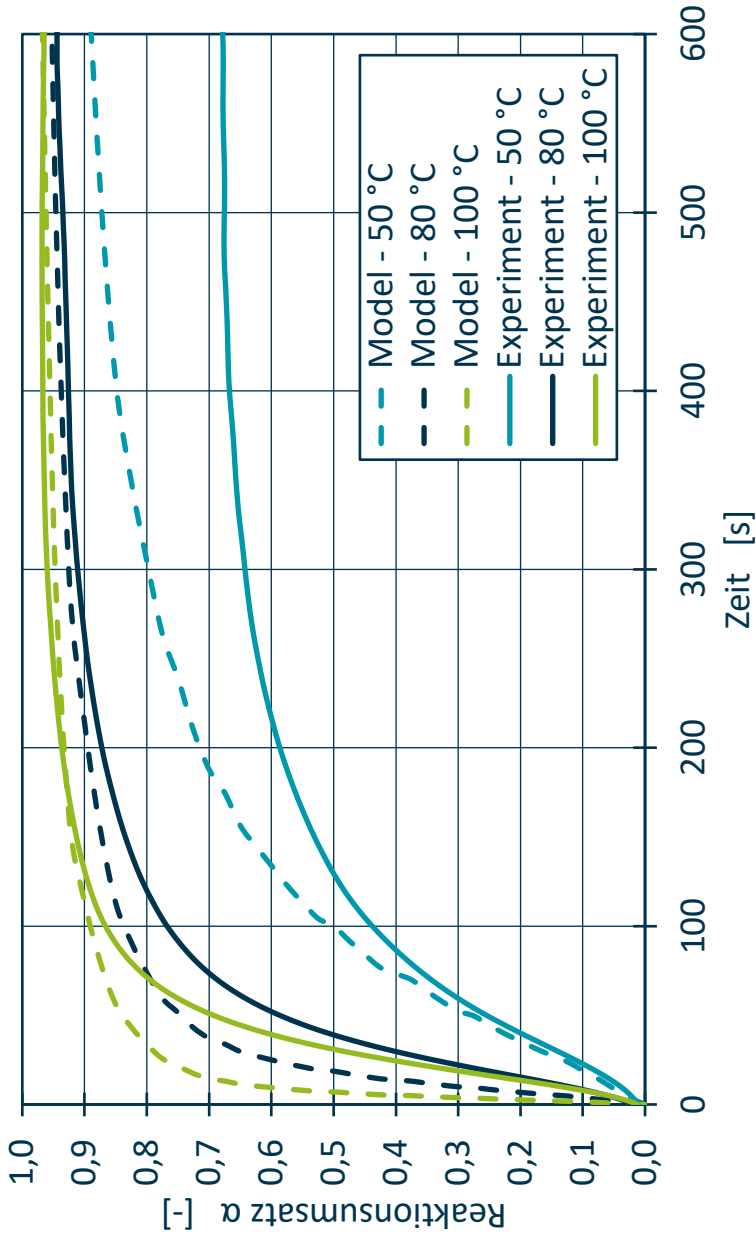
Die Aushärtezeit des schnell härtenden PUR wurde mit dem kinetischen Modell von KAS anhand der experimentellen Ergebnisse der IKV-Messzelle für die isothermen Temperaturen von 50 °C, 80 °C und 100 °C vorhergesagt. Abbildung 31 zeigt den modellierten Reaktionsverlauf für die drei Temperaturen sowie die isothermen Messungen über der Zeit. Mit steigender Messtemperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Erwartungen zu. Für alle Temperaturen weicht die initiale Reaktionsgeschwindigkeit von den experimentell ermittelten Werten ab. Beispielsweise wird ein Reaktionsumsatz von 30 % bei 80 °C ca. 8 s früher vorhergesagt als dieser in den Experimenten tatsächlich eingetreten ist. Der maximale Reaktionsumsatz nach 600 s wird für 80 °C und 100 °C durch das Modell dagegen sehr gut getroffen. Für 50 °C weicht auch der maximale Reaktionsumsatz ab, was wie beim EP durch den Effekt der Vitrifizierung erklärt wird. Untersuchungen aus der Literatur [Ber19, MM93, SS18], beschreiben für den Vergleich von Isokonversionsmethoden mit experimentellen Messungen ähnliche Ergebnisse für langsamer reagierende Materialien und unter Verwendung konventioneller DSC. Daher wird davon ausgegangen, dass die in diesem Vorhaben entwickelten kinetischen Modelle gute Vorhersagen auf der Grundlage der Messungen der IKV-Messzelle liefern.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichen zum ersten Mal die realitätsnahe Kalibrierung eines Simulationsmodells des Reaktionsverhaltens eines hochreaktiven PUR mit Verarbeitungszeiten von weniger als 10 s. Dies ermöglicht Rohstofflieferanten eine verbesserte Materialentwicklung auf der Grundlage quantitativer Messungen, Verarbeitern die effiziente Ermittlung optimaler Prozessparameter sowie eine vereinfachte Prozesseinrichtung und Werkzeugbauern die robuste Simulation des Füllverhaltens. In aufbauenden Untersuchungen sowie durch eine Optimierung der

Umsatzabhängige Aktivierungsenergie des PUR-Systems



Modellierung des isothermen Reaktionsfortschrittes des PUR-Systems PURIFLOW für 50 °C bis 100 °C



IKV-Messzelle sollen die Messschwankungen bei erhöhten Temperaturen reduziert werden und somit die Datenbasis für die Modellierung schnell härtender Systeme verbessert werden.

11 Wirtschaftliche Bedeutung für kmU

Die Produzenten von Formteilen aus reaktiven Materialsystemen und FVK-Bauteilen sind zu großen Teilen kleine und mittelständische Unternehmen (kmU), die als Zulieferer für die Branchen Automobil und Transportwesen, Luftfahrt, Medizintechnik und dem technischen Gerätebau agieren. Die Implementierung von Methoden der Digitalisierung, wie eine Inline-Prozessüberwachung oder die Automatisierung der Fertigungsprozesse, durch Produzenten und Verarbeiter reaktiver Formmassen stellt insbesondere kmU nicht nur wirtschaftlich, sondern auch technisch vor große Herausforderungen. Dabei ist die genaue Kenntnis und Abstimmung der Materialeigenschaften und des Fertigungsprozesses wesentlicher Kompetenztreiber zur Ermittlung stabiler Prozessparameter, zum Verständnis des thermischen und rheologischen Materialverhaltens im Formwerkzeug sowie zur Materialentwicklung. Vor allem kmU verfügen oft nicht über die Mittel zur Charakterisierung der chemischen, thermischen und rheologischen Zustände im Formwerkzeug. Auch der Zugang zu numerischen Methoden für die Werkzeugauslegung und Materialentwicklung wird kmU aufgrund wirtschaftlich-technischer Hürden meist erschwert.

11.1 Voraussichtlicher Nutzen der Forschungsergebnisse

Durch die entwickelte Messmethode, dem generierten Materialverständnis sowie den Reaktionsmodellen, die für schnell reagierende Systeme validiert wurden, werden Rohstoffhersteller, Systemhäuser, Verarbeiter und Dienstleister für reaktive Systeme über ein verbessertes Material- und Prozessverständnis bei der Einrichtung und Optimierung der Produktionsprozess sowie der Materialentwicklung unterstützt. Dabei ermöglichen die prozessnahen Messungen eine unmittelbare Übertragung der Materialdaten auf die realen Fertigungsprozesse und bieten ein signifikantes Potenzial zur Effizienzsteigerung bei der Entwicklung und Produktion. Insbesondere bei der Entwicklung schnell reagierender Systeme stehen kmU bisher keine quantitative Analysemethoden zur Verfügung, sodass neu entwickelte oder optimierte Materialien in aufwändigen Iterationsschleifen in den Produktionen der Verarbeiter erprobt werden müssen. Dass hochreaktive Materialsysteme mit Reaktionszeiten von unter zwei Minuten nun erstmals vollständig charakterisiert werden können, ermöglicht es Entwicklungsprozesse zu optimieren. Durch eine erweiterte Kenntnis der Einflussfaktoren, wie z. B. Temperatur, Druck und Additive, auf den

Reaktionsfortschritt, können Prozesszykluszeiten durch die zielgerichtete Anpassung der Prozessparameter reduziert werden.

Dieses Materialwissen sowie die Anwendung der prozessnahen Analysemitmethode mit direkter Injektion ermöglichen des Weiteren eine verbesserte Wareneingangskontrolle und Bewertung von Chargenschwankungen auf der Grundlage quantitativer Kennwerte. Vor allem kmU setzen zur Qualitätssicherung in der Verarbeitung meist auf Becherversuche, bei denen eine Materialprobe mittels Mischkopf in einen offenen Becher dosiert wird und die Materialqualität subjektiv optisch oder halb-objektiv über den exothermen Temperaturanstieg bewertet wird. Rückschlüsse auf potenzielle material- oder prozessseitige Fehlerquellen sind hierdurch gar nicht oder nur mit umfangreichem Erfahrungswissen möglich. Das in diesem Vorhaben generierte Basiswissen zur Umsetzung und Nutzung der neuartigen Messtechnik ermöglicht kmU eine zielgerichtete Prozesskorrektur bei Chargenschwankungen oder eine einfache Materialprüfung bei längeren Lagerzeiten.

Neben dem Materialverständnis ist die Vorhersage und Modellierung des Reaktionsfortschrittes für die Simulation von Prozessen ein immer wichtigeres Werkzeug für Unternehmen zur Verringerung praktischer Untersuchungen und iterativer Entwicklungen. Zur Implementierung zuverlässiger Simulationen für schnell reagierende Materialsysteme fehlte bisher die Datengrundlage mit robusten bzw. realistischen Materialkennwerten. Die im Vorhaben entwickelte Messzelle ermöglicht erstmals die Generierung dieser Materialdaten für schnelle Systeme. Auch die im Vorhaben validierten Reaktionsmodelle auf der Basis von Isokonversionsmethoden können von Systemhäusern, Verarbeitern, Werkzeugbauern und Simulationsdienstleistern für Füllstudien und numerischen Analyse von Prozesseinflüssen genutzt werden.

11.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von kmU kann mittel- und langfristig signifikant gesteigert werden. Das verbesserte Materialverständnis unter Berücksichtigung prozessnaher Bedingungen ermöglicht Materialherstellern eine zielgerichteter Materialentwicklung sowie -anpassung an individuelle Produktionsprozesse. Hierdurch bietet sich ein hohes Kostensenkungspotenzial

aufgrund einer effizienteren Prozesseinstellung, geringeren Ausschussraten bei der Einrichtung und weniger Entwicklungsaufwänden. Zudem können bestehende Datenblätter als Alleinstellungsmerkmale gegenüber Konkurrenten um prozessnahe Materialkennwerte erweitert werden und hierdurch ein Mehrwert für den bestehenden Kundenstamm sowie Anreize für neue Kunden erzeugt werden. Verarbeiter ermöglichen die Projektergebnisse eine schnelle Übertragung prozessnaher Analysen auf ihre Produktionsprozesse, wodurch Entwicklungs- und Einrichtungsaufwände deutlich reduziert werden können. Durch die gesteigerte Qualitätssicherung auf Basis quantitativer Werte können sich Verarbeiter mittels der erzielten Ergebnisse dauerhaft von Wettbewerbern abheben und die Wirtschaftlichkeit ihrer Prozesse steigern. Zusätzlich wird Verarbeitern der Umstieg auf schneller härtende Materialsysteme aufgrund des erweiterte Materialverständnis sowie der Möglichkeit das Reaktionsverhalten schnell reagierender Systeme vorherzusagen erleichtert, wodurch Zykluszeiten eingespart und Produktionseffizienzen gesteigert werden können. Neben den Materialherstellern und Verarbeitern wird die Wettbewerbsfähigkeit von Werkzeugbauern und Simulationsdienstleistern durch die verbesserte Modellierung schnell reagierender Systeme gesteigert. Die verbesserte Datenbasis ermöglicht genauere und verlässlichere Simulationen sowie eine bessere Auslegung von Formwerkzeugen. Somit können Entwicklungsiterationen und Ausschuss gesenkt und Kosten eingespart werden.

11.3 Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Umsetzung der F&E-Ergebnisse nach Projektende

Zur Umsetzung der beschriebenen F&E-Ergebnisse und zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit deutscher kmU in der Verarbeitung duroplastische Formmassen und FVK-Bauteile steht die entwickelte Messzelle unmittelbar nach Projektende Unternehmen zur Verfügung, um ihre Materialien hinsichtlich des Reaktionsverhaltens unter prozessnahen Bedingungen zu charakterisieren. Es wird erwartet, dass ab voraussichtlich 12 bis 18 Monaten nach Projektende Unternehmen das bereitgestellte Basiswissen zur Umsetzung und Nutzung der neuartigen Messtechnik genutzt haben, um selbst entsprechende Messapparaturen aufzubauen oder bereits vorhandene Apparaturen anzupassen. In diesem Zusammenhang profitieren auch Sensor- und Messzellenhersteller durch die Weiterentwicklung und Optimierung von Sensor- und

Analysetechnologien. Unmittelbar nach Projektende können ebenfalls die validierten Materialmodelle zur Optimierung von Simulationen schnell härtender Materialien genutzt werden. Diese werden nach Projektende durch das IKV in Zusammenarbeit mit dem PbA kontinuierlich weiterentwickelt und um die Validierung weiterer Modelle ergänzt. Es wird erwartet, dass Werkzeugbauer und Verarbeiter voraussichtlich 24 Monate nach Projektende die im Projekt validierten Materialmodelle zur verbesserten Auslegung von Werkzeugen nutzen. Voraussichtlich 6 Monate nach Projektende nutzen Materialhersteller und Verarbeiter das generierte Verständnis über den Einfluss von Material- und Prozessparametern zur Prozessauslegung, Prozessoptimierung sowie zur Behebung von Bauteilfehlern. Voraussichtlich 18 Monate nach Projektende werden die Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsverhaltens neuer Materialsysteme von Materialherstellern genutzt, um bestehende Systeme hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der Zugabe von Additiven zu optimieren und parallel neue innovative Systeme zu entwickeln. So können voraussichtlich 24 Monate nach Projektende den verarbeitenden Unternehmen der FVK- und PUR-Branche, die vornehmlich kmU sind, neue Materialsysteme zur Reduktion von Zykluszeiten und für eine Erweiterung des Produktionsspektrums bereitgestellt werden.

12 Verwendung der Zuwendungen

- Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans)

Seitens des IKV war ein Angestellter (HPA A, TVL-13) mit abgeschlossener, wissenschaftlicher Universitäts- oder Hochschulausbildung mit 100 % Beschäftigungsgrad über 23 Monate Projektlaufzeit verantwortlich für die Koordination des Projekts innerhalb und außerhalb des IKV. Seine Aufgaben beliefen sich maßgeblich auf das Projektmanagement, die Entwicklung, Konstruktion und Inbetriebnahme der Messzelle, die Definition von Versuchsplänen, der Überwachung und Auswertung der Versuche zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens sowie die Implementierung und Auswertung der Reaktionsmodelle. Durch die Erarbeitung von Veröffentlichungen und Fachvorträgen gewährleistete er den Transfer der erarbeiteten Ergebnisse in die Industrie. Darüber hinaus war er zuständig für die theoretische Einarbeitung und Betreuung der studentischen Hilfskräfte. Zwei studentische Hilfskräfte unterschützten den wissenschaftliche Mitarbeiter während der Projektlaufzeit gemäß Antrag.

- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)

Gemäß Einzelansatz B des Finanzierungsplans ist folgendes Gerät beauftragt:

Es wurde eine Messapparatur zur thermischen Charakterisierung des Reaktionsverhaltens schnell härtender Harze unter prozessnahen Bedingungen konstruiert und durch die Firma HAKU GmbH, Alsdorf, gefertigt. Die Lieferung und Inbetriebnahme am IKV erfolgte in 09/2021. Die Spezifikationen und Eigenschaften der Messapparatur werden ausführlich in Abschnitt 6 dieses Berichtes beschrieben. Die Kalibrierung und Validierung der Messapparatur werden in Abschnitt 7 und die mit der Messapparatur durchgeführten Untersuchungen in Abschnitt 8 vorgestellt.

- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)

Zur Erweiterung der Funktionalität der Messapparatur wurde ein DEA-Sensor zur Bestimmung des Aushärtegrades in der Messkammer integriert. Für die Auswertung der dielektrischen Daten wurde eine entsprechende Auswerteeinheit (Dielektrischer Analysator) während der Projektlaufzeit von der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb, gemietet.

13 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sind in ihrem Umfang angemessen und notwendig. Aufgrund der Verzögerung bei der Konzeptionierung und Erprobung der Einzelkomponenten der Messzelle, durch die zusätzliche Integration einer Simulation der Wärmeströme in der entwickelten Messzelle sowie Verzögerungen durch die internationale Knappheit von Industrierohstoffen wurde das Projekt, entsprechend dem Verlängerungsantrag, kostenneutral um fünf Monate verlängert.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

14 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Zur Sicherstellung des Transfers der Forschungsergebnisse sind verschiedene Maßnahmen bereits durchgeführt worden bzw. nach Abschluss des Projektes geplant. Diese werden im Folgenden dargestellt.

<p>Maßnahme: Projektbegleitender Ausschuss</p>	<p>Zeitraumen: 1. PbA-Sitzung: 04.06.2020 2. PbA-Sitzung: 09.03.2022 3. PbA-Sitzung: 27.07.2022</p>
<p>Ziel des Projektbegleitenden Ausschusses ist es, im Rahmen des Forschungsvorhabens einen intensiven Dialog seiner Mitglieder mit den Forschungsreinrichtungen zu führen. Um eine breite Umsetzung der Projektergebnisse zu erzielen, spiegelt der Ausschuss den potenziellen Nutzerkreis der im Projekt zu erzielenden Ergebnisse wider. Auf Basis dieses intensiven Dialogs können die Firmen das erworbene Wissen in ihre betriebliche Praxis übernehmen.</p> <ul style="list-style-type: none"> - <i>In der ersten pbA-Sitzung, welche als digitales Projekttreffen mittels der Kollaborationssoftware Zoom am 04.06.2020 durchgeführt wurde, wurde den 15 externen Teilnehmern das Forschungsvorhaben vorgestellt. Es wurden intensive Diskussionen zu Zielsetzung und Lösungsansätzen sowie zur besonderen Herausforderung des Forschungsprojekts geführt.</i> - <i>In der zweiten pbA-Sitzung, welche als digitales Projekttreffen mittels der Kollaborationssoftware Zoom am 09.03.2022 durchgeführt wurde, wurde den 18 externen Teilnehmern die Messzelle zur prozessnahen Charakterisierung des thermischen Reaktionsverhaltens schnell härtender Harze sowie die Kalibrierung und Validierung vorgestellt. Zudem wurde der abschließende Versuchsplan zur Analyse schnell härtender Harze diskutiert und festgelegt.</i> - <i>In der dritten pbA-Sitzung, welche als digitales Projekttreffen mittels der Kollaborationssoftware Zoom am 27.07.2022 durchgeführt wurde, wurde den 9 externen Teilnehmern eine erweiterte Messsystemanalyse, die Ergebnisse zur Analyse schnell härtender Harz-Systeme sowie die validierten Ansätze zur Modellierung dieser Systeme vorgestellt und diskutiert. Abschließend wurden durch die Untersuchungen aufgeworfene Fragestellungen und zentralen Aspekte eines aufbauenden Nachfolgeprojektes diskutiert.</i> 	
<p>Maßnahme: Fachbeiratsgruppe „PUR-Technologie“ & „Composites“</p>	<p>Zeitraumen: 08.12.2020 09.-10.11.2021 08.-09.11.2022</p>
<p>In den jährlich stattfindenden Fachbeiratsgruppen des IKV wird den Mitgliedern der Fördervereinigung des Instituts für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen e. V. das Forschungsprojekt in Fachbeiratsgruppen PUR-Technologie und Composites vorgestellt und gemeinsam diskutiert. Somit wird der potenzielle Nutzerkreis des Vorhabens direkt angesprochen.</p>	

<p><i>Durchgeführt:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Vorstellung auf der Fachbeiratsgruppensitzung Composite am 08.12.2020 (33 Teilnehmer), am 10.11.2021 (20 Teilnehmer) sowie am 09.11.2022 (24 Teilnehmer) und Präsentation auf der Fachbeiratsgruppensitzung PUR-Technologie am 08.12.2020 (31 Teilnehmer), am 09.11.2021 (28 Teilnehmer) sowie am 08.11.2022 (23 Teilnehmer) 	
<p>Maßnahme: Dialog mit Fachpersonal der Wirtschaft</p>	<p>Zeitraumen: Kontinuierlich während der Laufzeit</p>
<p>Der Dialog mit Fachpersonal der Wirtschaft erfolgt über verschiedene Plattformen: Kunststofftechnisches Kolloquium des IKV (zweijährig), Messen, wie z. B. „JEC Paris“ und „K-Messe“ (jährlich/ dreijährig), Fachtagungen und Seminare des IKV (jährlich).</p> <p><i>Durchgeführt:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Aufgrund der Corona-Pandemie konnten die oben beschriebenen Plattformen im Jahr 2020 und 2021 nicht adressiert werden. Stattdessen erfolgten zahlreiche bilaterale Projektvorstellungen und Diskussionen mit interessierten Unternehmen über Online-Dienste wie Zoom und MS Teams - Vorstellung des Projektes auf der Fachtagung Trends in der PUR-Verarbeitung des IKV (30.09.2021) - Vorstellung des Projektes auf der Workgroup „Advanced Thermoset Production“ der AZL Aachen GmbH (16.02.2022) - Vorstellung des Projektes und zentraler Ergebnisse auf der JEC World 2022 in Paris, Frankreich (03.-05.05.2022) - Vorstellung des Projektes auf dem International Kolloquium Kunststofftechnik des IKV (07.-08.09.2022) - Vorstellung des Projektes auf der K-Messe 2022 in Düsseldorf (19.-26.10.2022) 	
<p>Maßnahme: Wissenschaftliche Publikationen</p>	<p>Zeitraumen: Während der Projektlaufzeit und nach Projektende</p>
<p>Die Ergebnisse des Forschungsprojekts werden in Form von Veröffentlichungen in Fachzeitschriften.</p> <p><i>Durchgeführt:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Scharfer Blick auf reaktive Harze – Messzelle zur Charakterisierung von schnell reagierenden Polyurethanen und Epoxidharzen. <i>Kunststoffe 112 (2022) 02, S. 50-53</i> - Sharp Look at Reactive Resins – Measuring Cell Enables Characterization of Fast-Reacting Polyurethanes and Epoxy Resins. <i>Kunststoffe international 112 (2022) 04, pp. 58-61</i> - <i>Schnell reagiert und dennoch gemessen – Materialcharakterisierung von hochreaktiven PUR-Systemen. Kunststoffe 122 (2022) 12, S. 80-83</i> 	

Maßnahme: Hinweise in der Fachpresse	Zeitraumen: Kontinuierlich während der Laufzeit
<p>Über die IKV eigene Abteilung für Öffentlichkeitsarbeit wird das Projekt in Form von Pressemitteilungen (kontinuierlich) und Fachartikeln einer breiten Öffentlichkeit bekannt gemacht.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Vorstellung des Projektes im Jahresbericht 2021 des IKV - Vorstellung des Projektes im Jahresbericht 2022 des IKV - Vorstellung des Projektes in der IKV.Insight 55 (2020) 03 - Vorstellung des Projektes im Plastverarbeiter 72 (2021) 04 	
Maßnahme: Vorträge und Poster-Präsentationen	Zeitraumen: Während der Laufzeit / nach Abschluss
<p>Durch Vorträge und Posterpräsentationen sowohl auf intern organisierten Seminaren, Fachtagungen sowie Konferenzen (z. B. dem zweijährig durchgeführten Internationalen Kunststofftechnischen Kolloquium) als auch externen Tagungen (z. B. der jährlich stattfindenden Fachtagung des Fachverbands Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V.) wird das Fachpublikum direkt angesprochen.</p> <p><i>Durchgeführt:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Vortrag zu dem Projekt auf der Fachtagung Trends in der PUR-Verarbeitung des IKV (30.09.2021) - Vortrag zu dem Projekt auf der Workgroup „Advanced Thermoset Production“ der AZL Aachen GmbH (16.02.2022) - Posterpräsentation zu dem Projekt auf dem International Kolloquium Kunststofftechnik des IKV (07.09.2022) <p><i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i></p> <p><i>Aufgrund der hohen Relevanz der untersuchten Technologie werden die Projektergebnisse in Form von Kurzvorträgen bei Treffen mit Unternehmen vorgestellt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse 03/2022 auf der Fachtagung „Trends in der PUR-Industrie“ des IKV vorgestellt. Die Umsetzung erfolgt verteilt über das Jahr 2023 und die Transferwirkung wird als hoch eingeschätzt.</i></p>	
Maßnahme: Forschungsbericht	Zeitraumen: 2. Quartal nach Abschluss des Forschungsvorhabens
<p>Die Ergebnisse des Forschungsprojekts werden in einem detaillierten Forschungsbericht dokumentiert. Dieser Forschungsbericht wird nach Abschluss des Forschungsvorhabens den potenziellen Anwendern und weiteren interessierten Unternehmen zur Verfügung gestellt. Somit kann das erarbeitete Vorgehen und die gewonnenen Erkenntnisse von den Firmen in die betriebliche Praxis transferiert werden.</p> <p><i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i></p>	

<i>Der Forschungsbericht wird nach der Freigabe durch die AiF allen Teilnehmern des pbA und weiteren interessierten Unternehmen zur Verfügung gestellt. Die Umsetzung findet somit zeitnah statt und die Transferwirkung wird als hoch eingeschätzt.</i>	
Maßnahme: Beratung von Unternehmen	Zeitraumen: Während der Laufzeit / nach Abschluss
<p>Das im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erarbeitete Wissen fließt in die Beratungstätigkeit des IKV ein. Interessierten Unternehmen wurde schon während der Projektlaufzeit die Möglichkeit gegeben, ergänzende bilaterale Projekte mit den entsprechenden Forschungsstellen durchzuführen, die die Fragestellung der konkreten Umsetzung berücksichtigen. Dabei umfasst die Beratung der Unternehmen alle Bereiche, welche im Rahmen des Projekts bearbeitet und erforscht werden. Mit den Firmen für Materialherstellung, Verarbeitern sowie Simulationsdienstleistern können auf diese Weise unmittelbar nach Projektabschluss die Materialcharakterisierung zur Effizienzsteigerung in der Material- und Prozessentwicklung sowie die Reaktionsmodelle in der Praxis erprobt und im Erfolgsfall frühzeitig auf KMU-Ebene implementiert werden.</p> <p><i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i></p>	
Maßnahme: Akademische Lehre / Personaltransfer	Zeitraumen: Während der Laufzeit / nach Abschluss
<p>An der Bearbeitung der Aufgabenstellung sind studentische Hilfskräfte beteiligt. Zusätzlich wurde eine Bachelor- und eine Masterarbeit zu dem Themenkomplex durchgeführt. Das generierte Wissen können die Studierenden als junge Ingenieurinnen und Ingenieure in die betriebliche Praxis übernehmen. Darüber hinaus werden im Rahmen der durchgeführten Lehrveranstaltungen vom IKV „Kunststoffverarbeitung I, II, III“ und „Faserverbundwerkstoffe I, II“ die aktuellen Ergebnisse und Erkenntnisse des Projekts den Studierenden verschiedener Fachrichtungen des Studiengangs Maschinenbau und Werkstoffingenieurwesen vermittelt. Die Erkenntnisse werden auch auf diesem Weg Bestandteil der wissenschaftlichen Ausbildung junger Ingenieure.</p> <p><i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i></p> <p><i>Die Forschungsergebnisse wurden für die studentische Lehre aufbereitet und in die Lehrveranstaltungen aufgenommen. Die Umsetzung ist erfolgt und wird kontinuierlich fortgeführt. Die Transferwirkung wird als moderat eingeschätzt.</i></p>	
Maßnahme: Dissertationen	Zeitraumen: Nach Abschluss des Forschungsvorhabens
<p>Zusätzlich besteht für die bearbeitenden wissenschaftlichen Mitarbeiter der Forschungsstellen die Möglichkeit zur Promotion auf dem beantragten Forschungsthema.</p> <p><i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i></p>	

<i>Die Projektergebnisse fließen in die Erstellung einer Dissertation ein. Die Umsetzung wurde begonnen und wird kontinuierlich fortgeführt. Die Transferwirkung wird als hoch eingeschätzt</i>	
Maßnahme: Öffentlichkeitsarbeit im Internet	Zeitraumen: Während der Laufzeit / nach Abschluss
Die Projektinformationen wurden auf den Internetseiten der beteiligten Forschungsstellen und den Portalen der beteiligten Forschungsvereinigungen präsentiert. Diese Maßnahmen ermöglichen es, ein breites Fachpublikum zu adressieren.	
<i>Umsetzbarkeit der Transfermaßnahme nach Projektende:</i>	
<i>Die aufgeführten Projektinformationen wurden um die konkreten Projektergebnisse ergänzt. Die Umsetzung ist erfolgt. Die Transferwirkung wird als hoch eingeschätzt.</i>	

15 Fazit und Ausblick

Die Materialcharakterisierung von hochreaktiven Kunststoffen, wie bspw. PUR-Lacke für Überflutungsprozesse, stellt für konventionelle Methoden, wie der DSC, eine Herausforderung dar. Daher wurde am IKV eine DSC-basierte Messzelle mit direkter Injektion entwickelt, die eine vollständige Charakterisierung von Systemen mit Reaktionszeiten von wenigen Sekunden ermöglicht. Eine Messsystemanalyse anhand des Schmelzvorganges von Indium sowie der Reaktion eines langsam härtenden Epoxidharzes zeigt eine gute Übereinstimmung der Messwerte mit Literaturwerten als auch mit Messungen in einer konventionellen DSC. Mit der validierten Messzelle konnte anschließend zum ersten Mal schnell reagierende PUR-Lacksysteme unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen vollständig charakterisiert werden. Zwar weisen nicht-isotherme Messungen aktuell noch ein erhöhtes Signalrauschen auf, jedoch ist eine detaillierte Analyse der Umsatzentwicklung für unterschiedliche Material- und Prozessbedingungen möglich. Aufbauend auf den experimentellen Ergebnissen wurden Reaktionsmodelle mittels Isokonversionsmethoden entwickelt und anhand von isothermen Messungen eines langsam reagierenden Epoxidharzes validiert. Es wurde gezeigt, dass die Messungen eines schnell reagierenden PUR-Systems als Eingangsdaten für Reaktionsmodelle genutzt werden können.

Die entwickelte Messzelle wird gemeinsam mit den Mitgliedern des PbA und anschließend mit Unternehmen außerhalb des PbA zur Material- und Prozessauslegung genutzt. Des Weiteren werden neben den Isokonversionsmethoden numerisch-fittende Methoden zur Reaktionsmodellierung genutzt, um eine genauere Modellierung des Werkzeugfüllvorgangs, bspw. für die Überflutung mit PUR-Lacken, zu erarbeiten. Die Ergebnisse dieses Vorhabens bilden zudem die Grundlage für ein Nachfolgeprojekt, in dem die Daten zur Reaktionskinetik am IKV mit Inline-Messung während der Bauteilherstellung im PUR-RIM-Prozess korreliert und Methoden für eine effizientere Prozessüberwachung entwickelt werden sollen. Interessierten Unternehmen steht die entwickelte Messzelle zur Verfügung, um gemeinsam mit dem IKV Methoden der Digitalisierung in der Material- und Prozessentwicklung zu untersuchen.

16 Durchführende Forschungsstellen

Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV) in Industrie und Handwerk an der RWTH Aachen
Seffenter Weg 201, 52074 Aachen

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. Christian Hopmann

Projektleiter: Dominik Foerges, M.Sc.

17 Literatur

- [ABC+19] ALBERS, R.; BRASSAT, L.; CHRISOCHOOU, A.; EHBINGM, H.; FRUCHTE, G.; HOFFEMANN, A.; LÖVENICH, C.: Absatz erreicht 20 Mio. Tonnen. *Kunststoffe* 109 (2019) 10, S. 62-71
- [AH17] AUSTIN, A., HICKS, D. A.: A Review of the Global PU Industry 2016 and Outlook for 2017. *PU Magazine International* 14 (2017) 02, S. 1-15
- [Ash07] ASHIDA, K.: *Polyurethane and related foams: chemistry and technology*. Boca Raton: CRC Press, 2007
- [Aus20] AUSTIN, A.: Der europäische Weichschaummarkt 2018. *PU Magazin* 20 (2020) 01, S. 28-32
- [AS71] AKAHIRA, T.; SUNOSE, T.: Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)* 16 (1971), pp. 22-31
- [BBO+13] BAUR, E.; BRINKMANN, S.; OSSWALD, T.; RUDOLPH, N.; SCHMACHTENBERG, E.: *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2013
- [Ber19] BERNATH, A.: Numerical prediction of curing and process-induced distortion of composite structures. *Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation*, 2019
- [BHM19] BAUR, E., HARSCH, G., MONEKE, M.: *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften-Prüfungen-Kennwerte*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 11. Auflage, 2019
- [Boe15] BOEHM, M.: *Reaction Kinetics and Cure Monitoring of Highly Reactive Epoxy Resins for Carbon Fiber Reinforced Plastics*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2015
- [BKH16] BERNATH, A.; KÄRGER, L.; HENNING, F.: Accurate Cure Modeling for Isothermal Processing of Fast Curing Epoxy Resins. *POLYMERS* 8 (2016) 390, S.1-19
- [BW16] BÜRKLE, E.; WOBBE, H.: *Kombinationstechnologien auf Basis des Spritzgiessverfahrens*. Carl Hanser Verlag, München, Deutschland, 2016
- [Cab21] CABE, S.: *Qualitätsorientierte Prozessauslegung im Resin Transfer Molding*. Technische Universität Ilmenau, Dissertation, 2021
- [Cha18] CHALOUPKA, A.: *Development of a Dielectric Sensor for the Real-Time In-Mold Characterization of Carbon Fiber Reinforced Thermosets*. Dissertation, Universität Augsburg, 2018
- [Dan02] DANLEY, R. L.: New heat flux DSC measurement technique. *Thermochimica acta*, 395 (2002) 1-2, pp. 201-208
- [DHM21] DAHLMANN, R., HABERSTROH, E., MENGES, G.: *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 7. Auflage, 2021

- [DLB+11] DELEGLISE, M.; LE GROGNEC, P.; BINETRUY, C.; KRAWCZAK, P.; CLAUDE, B.: Modeling of high speed RTM injection with highly reactive resin with on-line mixing. *Composites: Part A* 42 (2011), pp. 1390-1397
- [DM20] DAS, A., MAHANWAR, P.: A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3 (2020) 03, pp. 93-101
- [Ehr20] EHRENSTEIN, G. W.: *Thermische-und Massenanalyse: in 2 Bänden*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020
- [Els17] ELSTNER, M.: *Physikalische Chemie 1 Thermodynamik und Kinetik*. Heidelberg, Springer-Verlag GmbH, 2017
- [ERT12] EHRENSTEIN, G. W., RIEDEL, G., TRAWIEL, P.: *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012
- [ESE20] EYERER, P.; HIRTH, T.; ELSNER, P. (Eds.). *Polymer engineering 3*. Springer Science & Business Media, 2020
- [Fri64] FRIEDMAN, H.L.: Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. polym. Ci., C Polym. Symp.* 06 (1964), pp. 183-195
- [FS13] FRICK, A., STERN, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2. Auflage, 2013
- [GBP14] GLOGGNITZER, S.; BUCHSTEINER, T.; PILZ, G.: Influence of the Manufacturing Parameters on Mechanical Properties of Polyurethane Based Composites. *ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials*, Seville, Spain, 22-26 June 2014
- [GFB18] GAMA, N. V., FERREIRA, A., BARROS-TIMMONS, A.: Polyurethane foams: Past, present, and future. *Materials*, 11 (2018) 10, pp. 1-35
- [KA25] KUJIRAI, T; AKAKIRA, T.: Effect of temperature on the deterioration of fibrous insulating materials, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokyo, 1925
- [Kai21] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure: von der Synthese bis zur Anwendung*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 5. Auflage, 2021
- [Kar98] KARBHARI, V.M.: Effect of internal mold release agent on the cure and property variation in resin transfer molding composites. *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998), pp. 2061-2062
- [KS19] KAISER, W.; SCHLACHTER, W.: *Energie in der Kunststofftechnik: Grundlagen und Anwendungen für Ingenieure*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018
- [Küb10] KÜBLER, M.: *Verfahrensentwicklung zur Herstellung gebrauchsbeständiger kleinstrukturierter Kunststoffbauteile*. Berlin: Technische Uni Berlin, 2010

- [LAB+17] LÖVENICH, C.; AALBERS, R.; BRASSAT, L.; CHRISOCHOOU, A.; EHBING, H.; HÄTTIG, J.; Polyurethane (PUR). *Kunststoffe* (2017) 10, S. 98-105
- [Lep12] LEPPKES, R.: Polyurethane – Ein vielseitiger Spezialkunststoff. Landsberg/Lech: Verlag Moderne Industrie, 2012
- [Lit07] LITKE, H.: Projektmanagement, Methoden, Techniken, Verhaltensweisen. München: Carl-Hanser Verlag, 2007
- [LS22] LEHMENKÜHLER, P.; STOMMEL, M.: Influence of the Reaction Injection Moulding Process on the Thermomechanical Behaviour of Fast Curing Polyurethane. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 53 (2022) 06, pp. 1-16
- [Mad21] MADURO, M.A.M.: Influence of Curing Cycle on the Build-Up of Residual Stresses and the Effect on the Mechanical Performance of Fibre Composites. Technical University of Denmark, 2021
- [MD11] MÜLLER-PROTHMANN, T; DÖRR, N.: Innovationsmanagement Strategien, Methoden und Werkzeuge für systematische Innovationsprozesse. München: Carl Hanser Verlag, 2011
- [MM93] MONTSERRAT, S.; MALEK, J.: A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin. *Thermochimica Acta*, 228 (1993), pp. 47-60
- [MSH93] MIN, B. G., STACHURSKI, Z. H., HODGKIN, J. H.: Cure kinetics of elementary reactions of a diglycidyl ether of bisphenol A/diaminodiphenylsulfone epoxy resin: 2. Conversion versus time. *Polymer* 34 (1993) 21, pp. 4488-4495
- [NN97] N.N. VDI 2222 - Blatt 1: Konstruktionsmethodik - Methodisches Entwickeln von Lösungsprinzipien. Berlin: Beuth Verlag, 1997.
- [NN98] N.N. VDI 2225 - Blatt 3: Konstruktionsmethodik - Technisch-wirtschaftliches Konstruieren. Berlin: Beuth Verlag, 1998
- [NN04] N.N. VDI 2223: Methodisches Entwerfen technischer Produkte. Berlin: Beuth Verlag, 2004
- [NN18] N.N.: Marktstudie PUR – Farben & Lacke. Ceresana eK, Konstanz, Deutschland, 2018
- [PNV07] PERRIN, F.-X.; NGUYEN, T.M.H.; VERNET J.-L.: Kinetic Analysis of Isothermal and Nonisothermal Epoxy-Amine Cures by Model-Free Isoconversional Methods. *Macromolecular Chemistry and Physics* 208 (2007), pp. 718-729
- [RCK+14] ROSENBERG, P.; CHAUDHARI, R.; KARCHER, M.; HENNING, F.; ELSNER, P.: Investigating cavity pressure behavior in high-pressure RTM process variants. *Proceedings of PPS-29, AIP Conf. Proc.* 1593 (2014), pp. 463-466
- [RW86] RICCARDI, C. C., WILLIAMS, R. J.: A kinetic scheme for an amine-epoxy reaction with simultaneous etherification. *Journal of Applied Polymer Science*, 32 (1986) 02, pp. 3445-3456.

- [Sch00] SCHUBNELL, M: Temperature and Heat Flow Calibration of a DSC-Instrument in the Temperature Range Between -100 and 160°C. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 61 (2000), S. 91-98
- [Son21] SONNENSCHNEIN, M.: Polyurethanes. Science, Technology, Markets and Trends. The Dow Chemical Company, Ph.D. Hoboken: Wiley, 2021
- [SS18] STANKO, M.; STOMMEL, M.: Kinetic Prediction of Fast Curing Polyurethane Resins by Model-Free Isoconversional Methods. *Polymers* 698 (2018) 10, S. 1-15
- [Szy12] SZYCHER, M.: *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. Boca Raton: CRC Press, 2012
- [Uhl06] UHLIG, K.: *Polyurethan Taschenbuch*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2006
- [Ull90] ULLMANN, F. Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd, 2(8), pp. 1928-1932, 1990
- [Wag17] WAGNER, M.: *Thermal Analysis in Practice, Fundamental Aspects*. München: Carl-Hanser Verlag, 2017
- [WG91] WANG, X.; GILLHAM, J. K.: Competitive primary amine/epoxy and secondary amine/epoxy reactions: Effect on the isothermal time-to-vitrify. *Journal of applied polymer science* 43 (1991) 12, pp. 2267–2277.
- [Vya05] VYAZOVKIN, S.; Dranca, I.; Advincula, R.: Kinetics of the thermal and thermooxidative degradation of a polystyrene-clay nanocomposite. *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004), pp. 498-503
- [Vya15] VYAZOVKIN, S.: *Isoconversional Kinetics of thermally Stimulated Processes*. Springer, Cham, Schweiz, 2015
- [SSFH22] SURREY, P.; SCHNEIDER, D.; FISCHER, K.; HOPMANN, Ch: Scharfer Blick auf reaktive Harze. *Kunststoffe* 112 (2022) 02, pp. 50-53
- [WM20] WITTEN, E.; MATHES, V.: *Der Markt für Glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) 2020*. AVK-Marktbericht, 2020
- [You66] YOUNG, D.A.: *Decomposition of solids*. Pergamon Press, Oxford, 1966
- [YSB+21] YUKSEL, O.; SANDBERG, M.; BARAN, I.; ERSOY, N.; HATTEL, J.: Material characterization of a pultrusion specific and highly reactive polyurethane resin system: Elastic modulus, rheology and reaction kinetics. *Composites Part B* 207 (2021) 108543

18 Anhang

18.1 Veröffentlichungen und Vorträge

18.1.1 Abschlussveröffentlichung

[SFFH22] Surray, P.; Foerges, D.; Fischer, K.; Hopmann, Ch.: In wenigen Sekunden ausreagiert – Materialcharakterisierung schnell reagierender PUR-Systeme. *Kunststoffe* 112 (2022) 12, S. 80-83

18.1.2 Weitere Veröffentlichungen und Vorträge

[SSFH22a] Surray, P., Schneider, D.; Fischer, K.; Hopmann, Ch.: Scharfer Blick auf reaktive Harze – Messzelle zur Charakterisierung von schnell reagierenden Polyurethanen und Epoxidharzen. *Kunststoffe* 112 (2022) 02, S. 50-53

[SSFH22b] Surray, P., Schneider, D.; Fischer, K.; Hopmann, Ch.: Sharp Look at Reactive Resins – Measuring Cell Enables Characterization of Fast-Reacting Polyurethanes and Epoxy Resins. *Kunststoffe international* 112 (2022) 04, pp. 58-61

18.2 Studentische Arbeiten

[Neu23] Neumann, K.: Entwicklung und Inbetriebnahme eines kalorimetrischen Messsystems zur quantitativen Analyse hochreaktiver Harzsysteme unter prozessnahen Bedingungen. Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, unveröffentlichte Masterarbeit, voraussichtlich 2023 – Betreuer: P. Surray

[Buh21] Buhse, C.: Entwicklung und Validierung eines Dosierkonzeptes zur Vorkonditionierung und Förderung hochreaktiver Harze in geringen Mengen. Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2021 – Betreuer: P. Surray

[Kas22] Kasinikota, V.P.: Application of isoconversional methods for kinetic prediction and cure analysis of fast-curing polyurethane resin. Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, unveröffentlichte Masterarbeit, 2022 – Betreuer: P. Surray

[Bac22] Backes, L.: Thermische Charakterisierung des Reaktionsverhaltens schnell härtender Polyurethan-Lacksysteme. Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, unveröffentlichte Bachelorarbeit, voraussichtlich 2022 – Betreuer: P. Surray

18.2.1 Zusammenfassung der Masterarbeit von Herrn Neumann

Ziel der Arbeit von Herrn Neumann war die Entwicklung einer Messzelle, die unter prozessnahen Bedingungen eine kalorimetrische Analyse von hochreaktiven Harzen qualitativ ermöglicht. Dazu wurden zunächst die Anforderungen an eine derartige Neuentwicklung analysiert und systematisch Lösungskonzepte abgeleitet und bewertet. Das vielversprechendste Konzept wurde gefertigt und nach der Inbetriebnahme am IKV im August 2021 durch Herrn Neumann mittels 250 mg Indium kalibriert. Die entwickelte Messzelle ist

sowohl für isotherme Messungen bis 200 °C, als auch für Heizraten bis 20 K/min ausgelegt. Abschließend wurde eine praktische Versuchsreihe mit einem langsam reagierenden Epoxidharz durchgeführt und die Ergebnisse mit denen einer herkömmlichen DSC verglichen. Hierbei zeigten beide Reaktionsverläufe einen ähnlichen Verlauf, allerdings überstieg das Maximum der Messung der neu entwickelten Messzelle die der DSC. Der Vergleich hat gezeigt, dass der mittels Indium ermittelte Korrekturfaktor nicht auf alle Heizraten gleichermaßen passt, da die Kalibriermasse mit 300 mg zu groß war. Dies führt zu Abweichungen von der gemessenen zur tatsächlichen Reaktionsenthalpie.

18.2.2 Zusammenfassung der Masterarbeit von Herrn Kasinikota

Herr Kasinikota untersuchte im Rahmen seiner Arbeit die Modellierung des Reaktionsverhaltens eines schnell reagierenden PUR-Systems auf der Basis von Messungen einer neu entwickelten Messzelle zur Charakterisierung hochreaktiver Kunststoffe. Zur Modellierung des Reaktionsverhaltens wählte Herr Kasinikota auf der Grundlage einer Literaturrecherche Isokonversionsmethoden aus. Die Eignung der neu entwickelten Messzelle zur Bereitstellung von Eingangsdaten für die Modellierung validierte Herr Kasinikota durch die vergleichende Messung eines langsam reagierenden Epoxidharzes in der IKV-Messzelle und einer konventionellen DSC. Die auf Basis beider Methoden entwickelten Modelle weisen eine gute Übereinstimmung untereinander und mit experimentellen Messungen auf, so dass die Eignung der IKV-Messzelle zur Bereitstellung von Eingangsdaten nachgewiesen werden konnte. Aufbauend auf diesem Ergebnis konnte Herr Kasinikota zum ersten Mal das Reaktionsverhalten eines schnell reagierenden Polyurethan-Systems mittels der Isokonversionsmethode nach Kissinger, Akahira und Sunose modellieren.

18.2.3 Zusammenfassung der Bachelorarbeit von Herrn Buhse

Das Ziel der Arbeit von Herrn Buhse war die Entwicklung eines Dosiersystems, welches reaktive Polymere in geringen Mengen von unter einem Gramm dosieren kann. Hierzu wurden zunächst die Anforderungen auf Basis des Standes der Technik analysiert. Anhand der identifizierten Anforderungen wurden unterschiedliche Konzepte herausgearbeitet und das geeignetste konstruiert und gefertigt. Mit dem gefertigten Dosiersystem wurden abschließend Validierungsversuche durchgeführt. Das Dosiersystem wurde dabei zuerst mit Mesamoll auf die erreichte Dosiergenauigkeit und Mischgüte überprüft. Abschließend wurde es mit einem schnell reagierenden Polyurethansystem auf seine Funktionalität validiert. Als Ergebnis konnten Materialien mit Viskositäten im Bereich von 100-150 mPa, reproduzierbar mit einer Abweichung von unter 3 % dosiert werden. In der optischen Validierung der Mischgüte können bei der Betrachtung des Variationskoeffizienten (CV) Werte unter 0,05 erreicht werden, was dem industriellen Standard entspricht. Im Rahmen der Arbeit wurde gezeigt, dass Materialien mit Viskositäten bis 1000 mPa mit einer Genauigkeit von 50 mg dosiert werden können.

18.2.4 Zusammenfassung der Bachelorarbeit von Herrn Backes

Ziel der Arbeit von Herr Backes war die quantitative Analyse des Reaktionsverhaltens eines schnell reagierenden Polyurethan-Systems, welches nach dem bisherigen Stand der Technik nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Für die Analysen nutzte Herr Backes eine neu entwickelte Messzelle, die auf dem Prinzip der Dynamischen Differenzkalorimetrie beruht, allerdings über eine direkte Probeninjektion verfügt. Diese direkte Dosierung ermöglicht die Charakterisierung des Reaktionsverhaltens von Polyurethanen und Epoxidharzen maximal 10 Sekunden nach der Vermischung. Herr Backes zeigte, dass die neue Messzelle die reproduzierbare Charakterisierung des beispielhaften Polyurethan-Systems sowohl unter isothermen als auch unter nicht-isothermen Bedingungen ermöglicht. Die Messungengenauigkeit lag bei ca. 8 %. Darüber hinaus untersuchte Herr Backes den Einfluss des Katalysator- und Trennmittelgehaltes sowie der Materialalterung auf das Reaktionsverhalten des Systems. Ausschließlich die Variation des Katalysatorgehaltes zeigte einen signifikanten Einfluss auf die Reaktion.

18.3 Anforderungsliste für die Messzelle (vgl. Kapitel 7)

Anforderungsliste		
<u>Anforderungsursprung</u>	<u>Anforderungen (qualitativ/ quantitativ)</u>	<u>Anforderungsart</u>
Probeneinbringung für hochreaktiver Polymere	Einbringen der Mischung in die Messkammer in unter 30 Sekunden	Forderung
	Homogene Durchmischung der Einzelkomponenten	Forderung
	Genauere Dosierung der Einzelkomponenten	Forderung
Thermische Messtechnik (Differential Scanning Calorimetry)	Messung der Messkammer Temperatur	Forderung
	Messung der Referenz Temperatur	Forderung
	Messung der Zwischen-Temperatur	Wunsch
	Hohe Messrate (> 1 Hz) und Genauigkeit (0,05 bis 0,1 °C)	Wunsch
	Geringes Probenvolumen (< 50 mg)	Forderung
	Isotherme Temperierung der Messkammer	Forderung
	Temperierung auf bis zu 200 °C	Forderung
	Abfahren von Temperaturrampen	Forderung
	Heizraten bis 10 K/min	Forderung
	Heizraten bis 20 °K/min	Wunsch
	Einbringen eines Spülgases in die Messkammer	Wunsch
Probenvorbereitung	Druckbeaufschlagung bis 100 bar	Forderung
	Messung des Drucks in der Messkammer	Wunsch
	Messung des Aushärtegrades des Polymers	Forderung
	Entformen der Probe	Forderung
	Schnelles Abkühlen	Wunsch