



Lehrstuhl für Verarbeitung von Verbundwerkstoffen

Masterarbeit



Verbundwerkstoffe auf Basis vitrimerer
Polymersysteme: Verarbeitungsverhalten
und Umformanalyse

Martina Stryzek, BSc

November 2022



EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 30.09.2022

Unterschrift Verfasser/in
Martina Stryzek

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Verarbeitung von Verbundwerkstoffen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Masterarbeit unterstützt haben. Allen voran bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ralf Schledjewski für die Möglichkeit mich mit einem so spannenden Thema auseinanderzusetzen und die Untersuchungen im Rahmen des Projekts QB3R durchführen zu können. Ebenfalls möchte ich mich bei Dipl. Ing. (FH) Marcel Bender, MSc für die Betreuung und Durchsicht der Arbeit sowie die unzähligen Ratschläge und konstruktiven Diskussionen während der Durchführung der Untersuchungen bedanken.

Außerdem gebührt mein besonderer Dank David Reisinger, MSc (TUM) und Moritz Salzmann, MSc für die Unterstützung bei der Materialauswahl und bei der Durchführung und Auswertung von Messungen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Thomas Lucyshyn für das Teilen seiner Erfahrungen im Umgang mit statistischer Versuchsplanung und -auswertung herzlich bedanken.

Mein Dank gilt auch der Firma bto-epoxy für die zur Verfügung gestellten Materialien.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Kommilitonen und Freunden bedanken, die während meines Studiums immer ein offenes Ohr für mich hatten und mich damit beim Erreichen meiner Ziele unterstützt haben.

Kurzfassung

Vitrimere stellen eine Kunststoffklasse dar, die sich zwischen Thermoplasten und Duromeren einordnet und die Eigenschaften der beiden Systeme vereint. Vitrimere besitzen sogenannte dynamisch kovalente Bindungen, welche es ermöglichen die engmaschig vernetzten Duromere ab einer gewissen Temperatur zu schweißen, umzuformen, zu reparieren und zu recyceln. Im Zuge der Arbeit werden verschiedene vitrimere Harzsysteme untersucht und das am besten geeignete System für die Herstellung und Umformung faserverstärkter Prüfkörper ausgewählt. Um diese Auswahl treffen zu können, werden Reinharzproben hergestellt an denen DSC-Messungen, Verarbeitungs- und Reparaturversuche durchgeführt werden. Die Probekörper werden mittels Vakuuminfusion hergestellt. Anhand von Spannungsrelaxationsmessungen und erster Vorversuche werden die Parameter für die Umformung festgelegt. Der Einfluss von Temperatur, Umformdauer und Lagenanzahl auf die Umformqualität wird anhand eines vollfaktoriellen, zweistufigen Versuchsplans untersucht. Die Charakterisierung der Umformqualität erfolgt anschließend durch wiederholtes Messen der Umformwinkel am Bauteil, direkt nach der Entformung und nach Erwärmen der Probe über die Glasübergangstemperatur. Dadurch wird eine mögliche Rückverformung der Proben untersucht. Die Ergebnisse der Umformversuche zeigen, dass alle drei untersuchten Einflussfaktoren einen signifikanten Einfluss auf die Umformqualität haben. Mit zunehmender Temperatur, Lagenanzahl oder Umformdauer verbessert sich die Qualität der umgeformten Bauteile. Es konnte gezeigt werden, dass die Umformung faserverstärkter Bauteile mit dem ausgewählten vitrimeren Harzsystem möglich ist und die Qualität der Umformung durch die betrachteten Faktoren beeinflusst und optimiert werden kann.

Abstract

Vitrimers represent a class of polymers that combines the properties of non-crosslinked thermoplastics and tightly networked thermos-sets. Vitrimers contain so-called dynamic covalent bonds, which allow to weld, reshape, repair and recycle the thermoset materials by breaking and re-forming linkages above a certain temperature. Different vitrimeric resin systems are investigated and the most suitable system for the production and reshaping of fiber-reinforced specimens is selected. Pure resin specimens are produced to compare processing properties and the vitrimer potential of the individual materials. The specimens are produced by vacuum infusion. Based on preliminary tests and stress relaxation measurements, the parameters for reforming the specimens are determined. The influence of processing temperature, reshaping time and thickness of the specimen on the forming quality is investigated using full - factorial design of experiments. The forming quality is then characterized by repeatedly measuring the resulting angles on the part. The angles are measured directly after demolding and after heating the specimen above the glass transition temperature (T_g) to investigate whether the reshaping is permanent or not. If the behavior of the material is vitrimer-like, the new shape should be permanent, even above T_g . The results show that all three investigated factors have a significant effect on the reforming quality. The quality of the formed parts improves with increasing temperature, thickness and forming time. The experiments show that the forming of fiber-reinforced components is possible for the selected vitrimeric resin system. The quality of the reshaped parts can be influenced and optimized by the investigated factors.

1	Inhalt	
2	Einleitung und Zielsetzung	5
2.1	Zielsetzung	6
3	Hauptteil	7
3.1	Stand der Technik und theoretische Grundlagen	7
3.1.1	Definition und Einordnung des Begriffes „Vitrimer“	7
3.1.2	Lage von T_v zu T_g	9
3.1.3	Anforderungen an Vitrimere	10
3.1.4	Syntheserouten der Vitrimere	10
3.1.5	Nachweis der Vitrimereigenschaften	11
3.1.6	Anwendungsmöglichkeiten vitrimerer Polymere	13
3.2	Materialauswahl und Versuche an Reinharzproben	19
3.2.1	Verwendete textile Verstärkungsstruktur	19
3.2.2	Harzauswahl und Versuche an Reinharzproben	19
3.3	Herstellung der Proben für die Umformversuche durch Vakuuminfusion	36
3.3.1	Vakuumaufbau	36
3.3.2	Harzvorbereitung	38
3.3.3	Infusion	38
3.3.4	Messung des Glasübergangspunktes	41
3.3.5	Tempern der Platten	42
3.3.6	Prüfkörperzuschnitt und Dickenmessung	42
3.4	Umformversuche und Charakterisierung der Umformqualität	48
3.4.1	Erstellen eines Versuchsplans	48
3.4.2	Umformversuche	56
3.5	Auswertung der Umformversuche und Diskussion der Ergebnisse	65
4	Zusammenfassung	78

2 Einleitung und Zielsetzung

Kunststoffe werden grundsätzlich nach der Anzahl der Vernetzungen zwischen den einzelnen Makromolekülen bzw. Molekülketten in die unvernetzten Thermoplaste mit verschlauften Ketten, die weitmaschig vernetzten Elastomere und die engmaschig vernetzten Duromere eingeteilt. Durch das Fehlen chemischer Verknüpfungen zwischen den Ketten weisen Thermoplaste bei Erhöhung der Temperatur erst einen Erweichungsbereich (Glasübergangsbereich) und anschließend einen Fließbereich auf. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es ab einem gewissen Punkt zur Zersetzung des Materials. Durch den Fließbereich, den Bereich in dem das Material schmelzflüssig vorliegt, bietet diese Kunststoffklasse die Möglichkeit fertige Bauteile umzuformen, zu schweißen oder zu recyceln.

Die stark vernetzten Duromere hingegen können nicht geschmolzen bzw. in einen fließfähigen Zustand übergeführt werden, da es bei Temperaturerhöhung erst zur Erweichung und bei hohen Temperaturen schließlich zur Zersetzung kommt. Duromere weisen dadurch hohe mechanische Festigkeiten, sowie gute thermische und chemische Beständigkeit auf. Im Gegensatz zu Thermoplasten lassen sie sich jedoch nach Herstellung eines Bauteils nicht mehr Umformen, Schweißen oder Recyceln.

Vitrimere bilden eine Brücke zwischen Thermoplasten und Duromeren und vereinen die guten mechanischen Eigenschaften der vernetzten Systeme mit der Umformbarkeit und Schweißbarkeit der Thermoplaste. Duromere werden häufig für Verbundwerkstoffe mit textilen Verstärkungsstrukturen verwendet. Die Möglichkeit, Bauteile in einem ersten Schritt flächig herzustellen und in einem zweiten Schritt umzuformen, entspricht der Idee der Verwendung von Prepregs, mit Harz vorimprägnierten (engl. = pre-impregnated) Verstärkungsstrukturen, welche in einem späteren Schritt in Form gebracht und anschließend vernetzt bzw. ausgehärtet werden. Prepregs mit duromerer Matrix müssen jedoch tiefgekühlt gelagert werden, um eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern. Die Vernetzungsreaktion kann zwar verlangsamt, jedoch nicht vollständig gestoppt

werden, was zu einer begrenzten Lagerfähigkeit führt. Diesen Nachteil können die sogenannten Vitrimere umgehen. Es können vollständig ausgehärtete Bauteile hergestellt werden, die dennoch umgeformt werden können. Vitrimere enthalten sogenannte dynamische kovalente Bindungen, welche sich bei erhöhter Temperatur öffnen und neu ausbilden können, ohne dabei die Netzwerkintegrität zu verlieren.

2.1 Zielsetzung

Im Rahmen der Arbeit sollen Reinharzprobekörper und faserverstärkte Probekörper untersucht werden. Dabei sollen für die Verarbeitung relevante Eigenschaften wie Fließfähigkeit, Verarbeitungsverhalten, Glasübergangs- und Verarbeitungstemperatur betrachtet werden. Des Weiteren soll an Reinharzproben das vitrimere Potenzial bzw. die Reparaturfähigkeit bewertet und aufbauend auf diesen Eigenschaften aus verschiedenen Harzsystemen das für Umformversuche bestgeeignete System ausgewählt werden. Mit dem ausgewählten Harzsystem sollen nachfolgend faserverstärkte Prüfkörper hergestellt und ein Versuchsplan für die Umformung ausgearbeitet werden. Anschließend soll, basierend auf den Umformergebnissen bei unterschiedlichen Prozessparametern der Einfluss von Umformtemperatur, -zeit und Materialdicke in Bezug auf die Umformbarkeit untersucht werden.

3 Hauptteil

Im Hauptteil der Arbeit werden im ersten Schritt der Stand der Technik, sowie die theoretischen Grundlagen zu vitrimeren Systemen beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Materialien und die durchgeführten Untersuchungen zur Materialauswahl, sowie die Probenherstellung und -vorbereitung erklärt. Danach werden Versuchsplanung und Ablauf der Umformversuche beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse der Arbeit erläutert und diskutiert.

3.1 Stand der Technik und theoretische Grundlagen

3.1.1 Definition und Einordnung des Begriffes „Vitrimer“

In den letzten Jahren wurde aufgrund ihrer vielversprechenden Eigenschaften umfangreich an der Gruppe der vitrimeren Polymere geforscht. Die erste Erwähnung und Definition des Begriffes erfolgte 2011 durch die Forschungsgruppe rund um Ludwik Leibler. In der Arbeit von Leibler et al. wurde ein polymeres Netzwerk untersucht, welches dynamische kovalente Bindungen, sogenannte CAN's (Covalent Adaptable Networks) beinhaltet, die bei erhöhter Temperatur Austauschreaktionen durchführen können [1].

Dynamische kovalente Bindungen können sowohl assoziative als auch dissoziative Austauschreaktionen ausführen. Die assoziative Austauschreaktion ist dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt eine Verknüpfung gebildet wird und im Anschluss eine andere Bindung aufgebrochen wird. Im Zwischenstadium ist die Vernetzungsdichte somit erhöht. Dieser Effekt kann durch die schnelle Abfolge dieser Reaktionen vernachlässigt werden, wodurch die Vernetzungsdichte über den gesamten Zeitraum als konstant angenommen werden kann [2], [3].

Im Gegensatz dazu nimmt die Anzahl der Verknüpfungen beim dissoziativen Austausch im ersten Schritt durch das Aufbrechen einer Bindung ab und dann durch die Neubildung einer Verknüpfung wieder zu [2]–[4]. Dieses Verhalten kann bei Verschiebung des Gleichgewichtes zur Abnahme der Vernetzungsdichte oder auch zur vollständigen Depolymerisation führen [5].

Die Definition Vitrimere bezeichnet grundsätzlich nur Systeme, die eine konstante Bindungsanzahl vom vollständig ausgehärteten Zustand bis zur Zersetzung aufweisen [5], [6].

Van Zee et al. stellen den Unterschied zwischen dissoziativem und degenerativem Austausch in ihrer Arbeit anschaulich dar. Beim dissoziativen Austausch übersteigt die Geschwindigkeit des Bindungsbruches ab einer gewissen Temperatur die Geschwindigkeit der Neubildung von Bindungen, was zu einer Abnahme der Vernetzungsdichte führt. Beim degenerativen Austausch nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion sowohl für die Neubildung als auch für die Spaltung von Bindungen gleich stark mit der Temperatur zu. Dadurch ergibt sich eine konstante Vernetzungsdichte wie sie für ein vitrimeres System charakteristisch ist [6]. In der Arbeit von Alabiso et al. wird darauf hingewiesen, dass die Grenze zwischen assoziativem und dissoziativem Austausch nicht immer klar definiert ist. Die Temperatur, ab der das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Bindungsbruches verschoben wird, kann in manchen Fällen bei einer Temperatur liegen, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des Materials liegt. Somit würde im betrachteten Temperaturbereich ein scheinbar assoziatives Verhalten beobachtet werden [2]. Ist nicht vollständig nachgewiesen, dass es sich um rein assoziative Austauschreaktionen handelt, wird manchmal der Begriff vitrimereartig oder vitrimereähnliches System bzw. Verhalten verwendet. [5]

Ein weiterer Punkt der in früheren Arbeiten teilweise angeführt wird um Vitrimere zu definieren, ist die Unlöslichkeit des Systems unabhängig von der Temperatur [1], [4], [7]. Mittlerweile konnte jedoch gezeigt werden, dass es zu einer teilweisen oder vollständigen Lösung von Vitrimeren bei dennoch gleichbleibender Anzahl chemischer Bindungen kommen kann [5], [6], [8].

Die Gruppe Scott et al. hat bereits 2005 ein assoziatives System vorgestellt, welches eine Umbildung des Netzwerkes durch eingebrachte Allyl-Gruppen (ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit der chemischen Formel $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$) ermöglichte. Es konnte jedoch keine konstante Vernetzungsdichte erreicht werden, da Abbruchreaktionen als Nebenreaktionen nicht vermieden werden konnten [1], [9].

Der Schritt zu einer konstanten Vernetzungsdichte wurde durch Leibler et al. erreicht und basiert in dieser Arbeit auf CAN's durch Umesterung zwischen Ester und Alkohol in einer Epoxidmatrix [1]. Eine weitere Eigenschaft über die Vitrimere definiert werden, ist die Arrhenius-Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur oberhalb der Vitrimere-Übergangstemperatur „topology freezing temperature“ (T_v) [2], [4]. T_v ist per Definition erreicht, wenn die Viskosität des Systems 10^{12} Pa s entspricht [1]. Unterhalb dieser Temperatur verhalten sich Vitrimere wie Duromere, oberhalb von T_v zeigen sie Eigenschaften einer viskoelastischen Flüssigkeit [2], [4], [10]. Im Gegensatz zur Glasübergangstemperatur (T_g) erstreckt sich T_v jedoch tendenziell über einen breiteren Temperaturbereich. Zudem stellt T_v einen fest - fest Übergang dar, während der Glasübergang ein fest - flüssig bzw. flüssig - fest Übergang ist [11].

3.1.2 Lage von T_v zu T_g

Für die thermomechanischen Eigenschaften der Vitrimere ist es entscheidend, ob T_v ober- oder unterhalb von T_g bzw. T_m liegt. Je nach Anwendungsfall kann die eine oder die andere Variante interessant sein, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen [6], [10]. Die Balance zwischen geringer Kriechneigung bei Raumtemperatur und hoher Austauschrate im Verarbeitungstemperaturbereich ist beispielsweise ein wichtiger Punkt bei Vitrimeren mit niedrigem T_g [10]. Bei amorphen Materialien bei denen T_v oberhalb von T_g liegt, beobachtet man einen Übergang vom glasartigen in einen gummielastischen Zustand beim Überschreiten von T_g . Bei Erreichen von T_v nimmt die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen so stark zu, dass sich das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit einstellt. Zwischen T_g und T_v finden bereits Austauschreaktionen statt. Ihre Geschwindigkeit ist jedoch zu niedrig, um makroskopisches Fließen zu ermöglichen. Liegt T_v bei einer niedrigeren Temperatur als T_g , was bedeutet die Aktivierungsenergie für die Austauschreaktion ist vergleichsweise niedrig, bestimmt die Glasübergangstemperatur den Punkt ab dem viskoelastisches Fließen möglich ist. Unterhalb von T_g sind Austauschreaktionen durch die geringe Kettenbeweglichkeit behindert. Für teilkristalline Vitrimere verhält es sich ähnlich, liegt T_g unterhalb von T_v verhält sich das Material elastisch im Bereich zwischen den beiden

Temperaturen, über T_v viskoelastisch nach dem Arrhenius-Ansatz [6], [10]. Leibler et al. konnten in ihrer weiterführenden Arbeit zu vitrimeren Systemen zeigen, dass die Lage von T_v durch die zugegebene Menge an Katalysator beeinflusst werden kann. Zink-Acetat als Katalysator für die Umesterung in einer Epoxidmatrix aus Bisphenol-A-diglycidylether (DGEBA) und Tri- bzw. Dicarbonsäure führt bei einer höheren Konzentration zu einer Senkung der Viskosität und der Vitrimere-Übergangstemperatur. [6], [7]

3.1.3 Anforderungen an Vitrimere

Um die Eigenschaften der Vitrimere für unterschiedliche Anwendung in großem Maßstab nutzbar zu machen, müssen sie gewissen Anforderungen genügen. Die Verarbeitungseigenschaften müssen für die vorgesehenen Prozesse geeignet und über einen möglichst breiten Temperaturbereich stabil sein. Andererseits muss das Material auch während der Anwendung thermisch, mechanisch und chemisch stabil sein. Die vitrimeren Eigenschaften führen einerseits zu einzigartigen Eigenschaften für die Verarbeitung, bei Erreichen von T_v ist der Verlust des Kriechwiderstandes jedoch ein Nachteil, der in der Anwendung vermieden werden sollte. Gewünscht ist also eine vorhersehbare bzw. möglichst kontrollierbare Reaktionskinetik. Gleichzeitig sollte die Einbringung der dynamischen Bindungen in das polymere Netzwerk möglichst einfach sein. [4]

3.1.4 Syntheserouten der Vitrimere

Vitrimere können entweder durch „Polymerisation multifunktionaler Monomere“ oder durch „Vernetzung von Thermoplasten“ entstehen. Um eine dynamische kovalente Bindung einzubringen, gibt es je drei unterschiedliche Möglichkeiten. Im Falle der Polymerisation kann die dynamische Bindung entweder direkt im Zuge der Netzbildung entstehen, bereits in einem der Monomere vorhanden sein oder aus einem bereits gegebenen Netzwerk durch Anpassen der Formulierung oder Zugabe eines Katalysators eingebracht werden. Um ein thermoplastisches in ein vitrimeres Polymersystem umzuwandeln, müssen die makromolekularen Ketten miteinander vernetzt werden. Hierbei kann die dynamische Bindung entweder im Ausgangspolymer enthalten sein oder bei der Synthese gezielt eingebracht werden und durch die Vernetzung mithilfe eines multifunktionalen Moleküls die

Vitrimerefunktion bilden. Eine andere Möglichkeit ist, dass das für die Vernetzung zuständige Molekül bereits die dynamisch kovalente Bindung enthält. [6] [5]

Wie bereits erwähnt, basieren die ersten Vitrimere auf der Umesterungsreaktion zwischen Ester und Alkohol in einer Epoxidmatrix mit einem Zink-Acetat Katalysator [1]. Zink-basierte Katalysatoren ergeben eine hohe Temperaturbeständigkeit des Systemes und werden gerne im Bereich der Vitrimere eingesetzt. Für die Umesterungsreaktion wurden jedoch auch schon andere Katalysatoren, wie z.B. Triazabicyclodecen (TBD) oder Triphenylphosphine (TPP) erfolgreich eingesetzt. Neben der Umesterung gibt es mittlerweile unzählige weitere Reaktionsmöglichkeiten als Basis für dynamische kovalente Netzwerke. Beispiele hierfür sind die Transaminierung vinyloger Urethane bzw. Harnstoffe oder Acylgruppen, Disulfidaustausch, Imin-Amin Austausch oder Transalkylierung [2], [4]–[6], [10].

3.1.5 Nachweis der Vitrimereigenschaften

Werkstoffprüfung

Spannungsrelaxation:

Eine häufig verwendete Methode, um das viskoelastische Verhalten der Vitrimere zu untersuchen ist die Spannungsrelaxation [5]. Hierbei wird die Probe auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und im Anschluss eine definierte Dehnung um wenige Prozent aufgebracht. Während der Messung wird das Relaxieren der eingebrachten Spannung, ausgedrückt durch den Relaxationsmodul G über die Zeit ermittelt [8], [12]. Hierfür werden wie von Altuna et al. [12], Fang et al. [11] oder Chabert et al. [13] beschrieben Torsions-Rheometer verwendet. Die Messung kann jedoch auch durch dynamisch mechanische Analyse (DMA) wie in den Untersuchungen von Yu et al. [8], Aranberri et al. [14] oder Ruiz der Luzuriaga et al. [15] erfolgen.

Häufig wird zur Beschreibung das Maxwell-Modell verwendet. Hierbei ist die Relaxationszeit definiert als die Zeit, bei der der Relaxationsmodul auf $1/e$ also 37 % abgefallen ist. Um die Arrhenius Abhängigkeit darzustellen wird die Relaxationszeit über den reziproken Wert der Temperatur dargestellt, was eine Gerade ergeben

soll. Anhand dieser Darstellung lässt sich im Anschluss die Aktivierungsenergie der Vitrimerfunktionalität berechnen. Es wurde jedoch gezeigt, dass dieser Ansatz nicht immer anwendbar ist. Bei mehreren Relaxationsmoduln bildet ein Ansatz über exponentiellen Spannungsabbau das Verhalten realitätsgetreuer ab. Trotz dieser Erkenntnisse wird in den meisten Fällen auf das Maxwell-Modell zurückgegriffen [5].

Bestimmung von T_v :

Für die Bestimmung von T_v gibt es keine einheitlich verwendete Messmethode. Die Festlegung kann beispielsweise anhand von Spannungsrelaxationsversuchen aber auch durch Dilatometrie erfolgen [2], [11]. Für die Berechnung anhand von Spannungsrelaxationsversuchen wird die erhaltene Arrhenius-Gerade bis zur theoretisch berechneten Relaxationszeit extrapoliert [11], [15], [7]. Die Bestimmung über Dilatometrie beruht darauf, dass der Expansionskoeffizient des dynamischen Netzwerkes höher ist als der eines statischen Netzwerkes [4]. In der Arbeit von Fang et al. [11] wird T_v über DMA-Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen also „multiple frequency - small amplitude oscillatory shear“ - Messungen (mf-SAOS) bestimmt. Die Messung wird im Abkühlmodus durchgeführt. Anschließend werden vier Materialfunktionen über die Temperatur aufgetragen: Der Verlustmodul $\tan \delta$, der Verlustwinkel $\frac{2*\delta}{\pi}$, sowie der normalisierte Speicher- und Verlustmodul $\frac{G'}{G^*}$ und $\frac{G''}{G^*}$. Für alle vier Materialfunktionen ergibt sich eine Frequenzunabhängigkeit bei derselben Temperatur, die als T_v festgelegt wird [11].

Weitere Messmethoden:

Dynamisch-mechanisch-thermische Messungen (DMTA) können beispielsweise auch eingesetzt werden, um die thermomechanischen Eigenschaften von Materialien unterschiedlicher Mischungsverhältnisse zu vergleichen [12]. Häufig wird eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt, um die thermischen Einsatzgrenzen vitrimerer Materialien zu ermitteln [10], [13]–[15]. Weiters können rheologische Messungen [11], [13], Differential scanning calorimetrie (DSC) Messungen [13], [14] und Infrarotspektroskopie (IR) Messungen [12] durchgeführt werden, um Werte wie die Viskosität, den T_g und die notwendige Zeit und Temperatur für eine vollständige Aushärtung zu bestimmen.

3.1.6 Anwendungsmöglichkeiten vitrimerer Polymere

Um die Möglichkeiten der Anwendung vitrimerer Matrixsysteme zu erforschen, wurden bereits verschiedenste Versuche durchgeführt. Einerseits an Reinharzproben, wie beispielsweise in der Arbeit von Altuna et al. [12], in der die Selbstheilung bzw. Schweißbarkeit eines vitrimeren Epoxidharzes, basierend auf Sojabohnenöl und wässriger Zitronensäurelösung, durch Umesterung gezeigt wurde. Die beschädigten Prüfkörper konnten hier nach Schweißen bei 160 °C für 60 bzw. 120 Minuten vergleichbare Werte für Spannung und Dehnung bis zum Bruch im Zug-Scherversuch erreichen, wie unbeschädigte Proben. Zhang et al. [16] beschäftigten sich mit dem Einfluss von Prozessbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften recycelter Epoxy-Anhydrid Vitrimere. Im Zuge dessen wurden vernetzte Harzproben zu Pulver zermahlen und anschließend bei 160-180 °C und konstantem Druck zu neuen Bauteilen verpresst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Umesterung ein Recycling des Materials ermöglicht. Die resultierenden mechanischen Eigenschaften hängen jedoch stark von Temperatur, Zeit und Druck in Kombination mit der Partikelgröße des Pulvers ab.

Andererseits wurden Versuche an Gewebe bzw. faserverstärkten Prüfkörpern durchgeführt, um realen Prozessen der Verbundwerkstoffverarbeitung näher zu kommen. Im Folgenden werden einige Beispiele für Versuche an verstärkten Prüfkörpern beschrieben. Um Versuche mit faserverstärkten Prüfkörpern durchführen zu können müssen diese im ersten Schritt hergestellt werden. Hierfür eignen sich je nach Harzsystem verschiedene Prozesse der konventionellen Verbundwerkstoffherstellung. In den erwähnten Arbeiten zu faserverstärkten Vitrimeren wurden die Composites entweder durch „Resin Transfer Molding“ (RTM) [13], [15], [17], Handlaminieren [8], [10], [15] oder Pultrusion [14] hergestellt.

Recycling/Lösen der Matrix:

Duomere Verbundwerkstoffe lassen sich durch ihr kovalentes Netzwerk und die Kombination unterschiedlicher Materialien nur schwer oder kaum recyceln. Häufig werden die Materialien nach Ende ihres Einsatzes zu Füllstoffen verarbeitet oder verbrannt. Hier bieten Vitrimere ein großes Verbesserungspotential. Recycling kann in mechanisches und chemisches Recycling unterteilt werden.

Mechanisches Recycling:

Beim mechanischen Recycling werden die Bauteile im ersten Schritt geschreddert oder zu Pulver vermahlen und im zweiten Schritt unter Druck und Temperatur zu einem neuen Bauteil verarbeitet. Ähnlich wie in der Arbeit von Zhang et al. [16] kann dieser Prozess auch an faserverstärkten Bauteilen erfolgen, wie beispielsweise Ruiz de Luzuriaga et al. [15] an glasfaserverstärkten Proben eines Epoxy-Disulfid Vitrimers zeigen konnten. Die Vitrimerefunktion basiert bei diesem System auf dem Austausch aromatischer Disulfide. Auch Arranberri et al. [14] zeigen die Möglichkeit des mechanischen Recyclings anhand eines Epoxy-Vitrimers mit dynamischen Disulfidbrücken. Im Zuge der Arbeit wurde ein carbonfaserverstärktes Profil durch Pultrusion hergestellt. Um die vitrimere Eigenschaften zu untersuchen, wurde das Profil unter anderem geschnitten und gemahlen, um anschließend bei 190 °C und 100 bar innerhalb von 5 Minuten ein neues kurzfaserverstärktes Bauteil herzustellen.

Nachteil des mechanischen Recyclings ist, dass durch die Verkürzung der Fasern nicht das mechanische Eigenschaftsniveau des ursprünglichen Materials erreicht werden kann [14], [15].

Chemisches Recycling:

Beim chemischen Recycling wird die vitrimere Matrix von den Verstärkungsfasern gelöst. Das kann gelingen, wenn die dynamischen Verknüpfungen im vitrimeren Netzwerk Bindungen mit dem Lösemittel eingehen können. Dabei bleibt die konstante Bindungsanzahl, welche die Vitrimere definiert bestehen, während gleichzeitig das Lösen der Matrix möglich wird [6]. Neben mechanischem Recycling wird von Ruiz de Luzuriaga et al. [15] auch das chemische Recycling an glasfaser- sowie an kohlenstofffaserverstärkten Vitrimeren gezeigt. Die Epoxy-Disulfid Matrix lässt sich in Thiol lösen, wobei es zu Thiol-Disulfid Austauschreaktionen kommt. Die eingebettete Verstärkungsstruktur konnte hierbei vollständig wiedergewonnen werden [15]. Kai Yu et al. [8] trennen Matrix und Carbonfasergewebe durch Zugabe von Ethylenglykol. Die Epoxidmatrix basiert auf DGEBA und einer Fettsäure, die dynamisch-kovalenten Bindungen können durch Umesterung bei erhöhter Temperatur Verknüpfungen mit dem Ethylenglykol eingehen. Bei weiterer

Temperaturerhöhung verdampft das Ethylenglykol und die Matrix kann somit ebenso wie die Verstärkungsstruktur wiederverwendet werden [8]. Chemisches Recycling kann auch an nicht-epoxidbasierten Vitrimern durchgeführt werden. Beispielhaft ist hierfür das Lösen eines vinylogenen Harnstoff Vitrimers in einer n-methylpyrrolidon Lösung mit einem primären Amin. Die Amin-Austauschreaktion führt zum Auflösen der Matrix innerhalb von 15 Minuten bei 100 °C, wodurch das verwendete Glasfasergewebe wiedergewonnen werden kann [10].

Ein möglicher Nachteil des chemischen Recyclings liegt in der unvollständigen Entfernung des Lösungsmittels, was bei einer Wiederverwendung der Matrix zu einem niedrigeren T_g führen kann. Zudem muss eine mögliche thermische Schädigung der Matrix und der Aufwand des Prozesses berücksichtigt werden [2]. Dennoch bieten Vitrimere hier ein großes Potential, um die Recyclingfähigkeit vernetzter Polymere und Verbundwerkstoffe zu verbessern.

Schweißen / Prepregs:

Eine Eigenschaft, die die Vitrimere mit Thermoplasten teilen, ist die Möglichkeit, einzelne Komponenten miteinander zu verschweißen. Chabert et al. [13] verwendeten hierfür ein Glasfaser-Gewebeverstärktes Epoxy-Anhydrid Vitrimer und stellten daraus 3 mm dicke Prüfkörper her. Diese wurden bei 160 °C und 500 – 1320 N für 1,5 h verschweißt. Durch Zug-Scherprüfungen wurde im Anschluss die Kraftaufnahme bis zum Bruch untersucht und mit einem Standard Epoxidharz verglichen. Interessant ist hierbei, dass auch die nicht-vitrimere Proben nach dem ersten Schweißvorgang unter hohem Druck eine gewisse Belastung im Zug-Scherversuch aufnehmen konnten. Nach wiederholtem Schweißen tritt jedoch keine Verbindung der Kontaktflächen mehr auf. Die vitrimere Prüfkörper zeigen nach allen Schweißvorgängen vergleichbare Werte im Bereich von ca. 500 N Bruchlast. Daraus wurde geschlossen, dass es während des Schweißens teilweise noch zu Nachvernetzungsreaktionen kommt [13]. Essenziell für diese Art der Versuche ist also eine vollständige Aushärtung der Proben sicherzustellen. Genauer betrachtet wurde auch der Einfluss von Mischungsverhältnis (Epoxy-Anhydrid), Katalysatoranteil und Druck auf die Bruchlast. Der Druck während des Schweißvorganges hat nur Einfluss auf den

ersten Schweißvorgang, während die Stöchiometrie der Reaktionskomponenten auch bei mehrmaligem Schweißen relevant ist. Bei Schweißversuchen bei einer Temperatur von 180 °C für 25 Minuten konnte die Bruchlast zudem auf 2800 N gesteigert werden [13]. Die Eigenschaften der Vitrimere können auch eingesetzt werden, um Lamine bzw. Prepregs aus einzelnen imprägnierten Lagen herzustellen [10], [15]. Hier bieten Vitrimere, wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt den Vorteil, vollständig ausgehärtete Prepregs herstellen zu können und die Lagerung somit deutlich zu vereinfachen [15].

Reparatur:

Eine weitere vielversprechende Anwendungsmöglichkeit der Vitrimere ist die Reparatur beschädigter Bauteile, um ihre Einsatzdauer zu verlängern. Hierfür gibt es bereits verschiedene Ansätze, beispielsweise das Auffüllen von Rissen durch Harzinfusion. Vitrimere bieten hier neue Möglichkeiten, wie beispielsweise die Reparatur von Delaminationen durch Aufbringen von Druck und Temperatur wie in der Arbeit von Ruiz de Luzuriaga et al. [15]. Yu et al. [8] zeigen, dass ihr vitrimeres System durch Lösen in Ethylenglykol nicht nur recyclingfähig ist, sondern auf ähnliche Weise auch zur Reparatur von Oberflächenschäden an Bauteilen verwendet werden kann. Hierfür wird das Bauteil in eine Form eingelegt, Vitrimerpulver auf die beschädigte Oberfläche aufgebracht und Ethylenglykol in die geschlossene Form eingebracht. Das Pulver wird erst im Ethylenglykol gelöst. Anschließend kommt es, durch Verdampfen des Lösungsmittels, zur Repolymerisation mit dem Bauteil.

Umformen:

Ein Prozess, der bisher weitestgehend den Thermoplasten vorbehalten war, ist die Umformung. Auch hier bieten Vitrimere die Möglichkeit gute mechanische Eigenschaften und flexible Formgebungsmöglichkeiten der Thermoplaste zu vereinen. Dass die Umformung von Vitrimeren möglich ist, wurde bereits in einigen Forschungsarbeiten gezeigt [10], [14], [15], [17].

Nachfolgend werden in Tabelle 1 vier Umformversuche an faserverstärkten Vitrimeren anhand einiger Parameter vorgestellt.

Tabelle 1: Umformversuche an faserverstärkten Vitrimeren und zugehörige Parameter

	Ruiz de Luzuriaga et al. [15]	Denissen et al. [10]	Aranberri et al. [14]	Weidmann et al. [17]
Umformwerkzeug	Zickzack-Werkzeug	Dreieck	Zickzack-Werkzeug	Omega
Harzsystem:	Epoxid	vinylloges Urethan-Netzwerk	Epoxid	Epoxid
Vitrimerfunktion durch:	Disulfidbrücken	Amin austausch	Disulfidbrücken	Disulfidbrücken
Verstärkungsmaterial:	Carbonfaser	Glasfaser	Carbonfaser	Carbonfaser
	-	Gewebe 90/10	Roving (3450 tex / 50 k)	Gewebe (5H Atlas / 280 g/m ²)
Lagenanzahl:	mehrlagig	2	146 Rovings	8
Orientierung:	-	[0°] ₂	[0°]	[45°/0°/45°/0°] _s
Plattendicke [mm]:	2	-	3	2
T_g [°C]	130	127	125	158
Umformtemperatur [°C]:	-	150	190	210
Umformzeit [min]:	-	5	10	30

In der Forschungsarbeit von Ruiz de Luzuriaga et al. [15] wurde die Vitrimerfunktion hervorgehoben, indem der selbe Versuch auch an einem nicht-vitrimeren Referenzharzsystem durchgeführt wurde, welches während der Umformung gebrochen ist. Denissen et al. [10] und Aranberri et al. [14] beweisen in Ihren Arbeiten ebenfalls die Möglichkeit der Umformung der verwendeten Vitrimere, während Weidmann et al. [17] einen Schritt weiter gehen und genauer betrachten, welche Umformmechanismen beobachtet werden können. Als typische Umformmechanismen werden fünf Mechanismen angeführt: Faserknicken, Lagenverschiebung bzw. „ply-sliding“, Matrix-Durchdringung, interlaminare Scherung und Gewebestreckung. Lagenverschiebung, Gewebestreckung und Interlaminare Scherung sind entscheidend, um eine gute Umformqualität zu erreichen. Können diese Mechanismen nicht ablaufen, kann es zu Fehlern, wie z. B. Faserknicken bzw. Faltenbildung kommen. Matrix-

Durchdringung entsteht vor allem bei niedriger Matrixviskosität und resultiert in matrixreichen Zonen an der Außenseite von Radien. Faltenbildung hingegen tritt häufig bei zu hoher Viskosität der Matrix auf [17]. In der Arbeit von Weidmann et al. wurde das Auftreten von Umformmechanismen im ersten Schritt anhand eines 3-Punkt-Biegeversuches und im Anschluss im Thermoformversuch betrachtet. Im 3-Punkt-Biegeversuch wurden 4-lagige Lamine mit dem Aufbau $[0^\circ/45^\circ/0^\circ/45^\circ]$ als Prüfkörper verwendet. Hier konnte bei keinem der vitrimeren Prüfkörper eine Lagenverschiebung beobachtet werden, wohingegen Faserknicken und Delaminationen bei allen Versuchen auftraten. Für die Referenzprüfkörper mit thermoplastischer Matrix konnte „ply-sliding“ erreicht werden. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass im 3-Punkt-Biegeversuch zu geringe Scherkräfte auftreten, um das vitrimere System umformen zu können. Diese höheren Scherkräfte sollten durch Umformung in einem Omega Werkzeug erreicht werden. Die erhöhte Scherung wird vor allem auf die gegensätzlichen Umformradien im Omega-Werkzeug zurückgeführt, welche zur Streckung des Laminates an den Außenradien und Kompression an den Innenradien führt. Die gegensätzlichen Radien wirken dabei der Faltenbildung an den Innenradien entgegen. Die Umformparameter sind in Tabelle 1 angeführt. Um zu sehen ob „ply-sliding“ auftritt wurden Bohrungen in die Prüfkörper eingebracht. Nach der Umformung konnte bei Betrachtung des Bohrungsquerschnittes die Verschiebung der Lagen an den Seitenflächen des Omegas festgestellt werden [17].

3.2 Materialauswahl und Versuche an Reinharzproben

3.2.1 Verwendete textile Verstärkungsstruktur

Für die Herstellung der Composite Platten wurden verschiedene Kriterien für das zu verwendende Textil festgelegt. Es sollte sich um ein Naturfaser-Textil handeln, welches sich möglichst leicht verformen lässt, um die Umformung zu erleichtern und dennoch ein einfaches Handling für die Plattenherstellung ermöglicht. Dabei sollte es ein Flächengewicht von mindestens 300 g/m² aufweisen, um mit wenigen Lagen eine gewisse Plattendicke erreichen zu können. Aus den am Markt verfügbaren Textilien wurde ein Flachsfasergewebe mit einem Flächengewicht von 500 g/m² mit 4/4 Bindung Typ ampliTex™ 500, Fa. Bcomp Ltd. (Fribourg, CH.) ausgewählt.

3.2.2 Harzauswahl und Versuche an Reinharzproben

Um die Umformeigenschaften eines faserverstärkten Vitrimmerharz-Bauteils zu untersuchen und zu charakterisieren, wurde im ersten Schritt ein Harzsystem ausgewählt, welches bereits in anderen Forschungsarbeiten [1], [7] vitrimere Eigenschaften gezeigt hat. Ein marktgängiges System war zum Zeitpunkt der Arbeit nicht verfügbar, häufig handelt es sich um interne Materialentwicklungen oder eine Kombination von Komponenten verschiedener Hersteller. Nach ersten Vorversuchen wurden aufgrund der beobachteten Eigenschaften noch zwei weitere Harzsysteme ausgewählt, um die Eignung für die Bauteilumformung, sowie die für die Verarbeitung relevanten Eigenschaften miteinander zu vergleichen. Ein Referenzharzsystem ohne vitrimere Eigenschaften wurden in Vorversuchen eingesetzt, um Vergleichswerte zu erhalten. Nachfolgend werden die durchgeführten Versuche an Reinharzproben und die erhaltenen Ergebnisse angeführt. Anschließend werden die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Systeme miteinander verglichen.

Harzsysteme

Für die Vitrimmerharzsysteme wurde als Katalysator Triazabicyclodecene (TBD), Fa. Sigma-Aldrich Handels GmbH (Wien, AT.) verwendet [18]. TBD ist ein bewährter und effizienter Katalysator für Umesterungsreaktionen [2], [7]. Als Harz wurde epoxidiertes Leinsamen-Öl (ELSO) oder verschiedene Epoxidharze Typ

Epinal [19] der Firma bto-epoxy GmbH (Amstetten, AT.) verwendet. Als Härter wurde ein Fettsäurehärter Typ Pripol 1040, Fa. Croda International Plc (East Yorkshire, GB.) [20], verschiedene Anhydride, Fa. Sigma-Aldrich Handels GmbH (Wien, AT.) [21], [22] und ein Aminhärter Typ IH 77.11, Fa. bto-epoxy GmbH (Amstetten, AT.) [23] eingesetzt.

Harzsystem 1 (H1)

Komponenten: DGEBA + Pripol + TBD [7]

H1.1: Epinal R12.68 + Pripol 10.40 + TBD (10 Mol-%)

H1.2: Epinal LR33.12 + Pripol 10.40 + TBD (10 Mol-%)

Die beiden DGEBA's unterscheiden sich durch die Viskosität, Typ R.12.68 hat eine Viskosität η von 4682 mPa s, Typ LR33.12 ist mit 11995 mPa s deutlich hochviskoser.

Harzsystem 2 (H2)

Komponenten: DGEBA + Anhydrid + TBD

H2.1: Epinal LR33.12 + Glutarsäureanhydrid (MA) + TBD (5 Mol-%)

H2.2: Epinal LR33.12 + Methylphtalsäureanhydrid (GA) + TBD (5 Mol-%)

Glutarsäureanhydrid liegt bei Raumtemperatur als Feststoff vor und weist einen Schmelzpunkt von ca. 50 °C auf [21]. Methylphtalsäureanhydrid ist bei Raumtemperatur hingegen flüssig.

Harzsystem 3 (H3)

Komponenten: ELSO + Anhydrid + TBD

H3.1.1: ELSO + Glutarsäureanhydrid + TBD (5 Mol-%)

H3.1.2: ELSO + Glutarsäureanhydrid + TBD (10 Mol-%)

H3.1.3: ELSO + Glutarsäureanhydrid + TBD (15 Mol-%)

H3.2: ELSO + Methylphtalsäureanhydrid + TBD (10 Mol-%)

Durch das epoxidierte Leinsamenöl als Hauptkomponente des Systems ergibt sich für Harzsystem 3 ein biobasierter Anteil von ca. 70 %.

Vergleichsharzsystem ohne Vitrimierungsfunktion (VH)

VH: DGEBA + Pripol 1040

Reinharz-Versuche

Im ersten Schritt wurden Reinharzproben der einzelnen Harze hergestellt, um DSC-Messungen durchführen zu können. Für alle Proben wurde eine Gesamtmenge von 5 g angemischt. Die genauen Einwaagemengen sind Tabelle 2 zu entnehmen. Für das Harzsystem 1 wurde im ersten Schritt Pripol eingewogen und in einem Trockenschrank Typ FDL 115, Fa. Binder GmbH (Tuttlingen, DE.) auf 80 °C vorgewärmt. Im Anschluss wurde TBD unter Rühren in Pripol gelöst und die Mischung entgast. Im letzten Schritt wurde das DGEBA eingerührt und die fertige Harzmischung noch einmal entgast. Die Aushärtung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten wie in Tabelle 2 angeführt. Die Vorbereitung für das Harzsystem 2 erfolgte analog, das TBD wurde jedoch im vorgewärmten DGEBA gelöst und im Anschluss wurde das jeweilige Anhydrid zugegeben. Für Harzsystem 3 wurde das TBD im ELSO gelöst und wieder im letzten Schritt das Anhydrid beigemischt. Probe Nummer 13 wurde als Referenzprobe eines DGEBA / Pripol 1040 / TBD Harzsystems intern von einer Forschungsgruppe zur Verfügung gestellt, wobei das DGEBA Typ AB122881, Fa. abcr GmbH (Karlsruhe, DE.) mit einer Reinheit von 85 % verwendet wurde. Mittels DMA wurde für dieses System extern ein T_g von 27,6 °C gemessen. Messungen mittels DSC sollten zeigen, ob unterschiedliche Werte nur durch die unterschiedlichen Messmethoden oder auch durch die unterschiedliche Reinheit bzw. Herkunft des DGEBA auftreten.

Tabelle 2: Einwaagemengen und Aushärtebedingungen – Reinharzproben

Probennummer	Zusammensetzung / Menge [g]				Aushärtung [h]		
	VH						
	DGEBA - Epinal R12.68	DGEBA - Epinal LR 33.12	Pripol 1040		100 °C	130 °C	180 °C
01	1,84	-	3,17		1,0	33,5	-
02	-	1,94	3,07		1,0	33,5	-
03	1,84	-	3,16		-	70,0	59,5
04	-	1,93	3,07		-	70,0	59,5
	H1						
	DGEBA - Epinal R12.68	DGEBA - Epinal LR 33.12	Pripol 1040	TBD	100 °C	130 °C	
1	1,76	-	3,09	0,14	2	13,0	
2	-	1,87	3,00	0,14	2	13,0	
3	1,77	-	3,09	0,14	2	-	
4	-	1,85	3,00	0,15	2	-	
5	1,76	-	3,09	0,14	-	6,0	
6	-	1,85	3,00	0,14	-	6,0	
7	1,76	-	3,09	0,14	-	-	
8	-	1,86	3,00	0,14	-	-	
13	Referenzprobe DGEBA / Pripol 1040 / TBD				2	13,0	
	H2						
	DGEBA - Epinal LR 33.12	Glutarsäure - anhydrid	Methyl- phthalsäure -anhydrid	TBD	80 °C	120 °C	
9	5,02	1,61	-	0,19	0,5	16,0	
10	5,02	-	2,36	0,19	0,5	16,0	
11	5,01	1,61	-	0,19	-	20,0	
12	5,01	-	2,35	0,19	-	20,0	
	H3						
	ELSO	Glutarsäure - anhydrid	Methyl- phthalsäure -anhydrid	TBD	80 °C	120 °C	
14	4,02	1,37	-	0,16 (5%)	1,0	20,0	
15					-	-	
16	4,01	1,38	-	0,32 (10%)	1,0	20,0	
17					-	-	
18	4,02	1,38	-	0,48 (15%)	1,0	20,0	
19					-	-	
20	4,02	-	2,01	0,32 (10%)	1,0	20,0	
21					-	-	

DSC Messung

Um den Glasübergangspunkt der Harze zu bestimmen und unterschiedliche Aushärtezyklen zu betrachten, wurden DSC Messungen durchgeführt. Dafür stand eine Messeinheit Typ Star® System DSC 1, Fa. Mettler-Toledo GmbH (Gießen, DE.) des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, mit angeschlossener Kühleinheit zur Verfügung. Die Proben wurden mithilfe einer Waage Typ R 200 D, Fa. Sartorius AG (Goettingen, DE.) in Aluminiumtiegel eingewogen. Für das Verschließen der Probentiegel wurde eine Tiegelpresse, Fa. Mettler-Toledo GmbH (Gießen, DE.) verwendet. Alle Messungen wurden als Einpunktmessungen durchgeführt. Es wurden dynamische Messungen, aber auch eine statische Messung durchgeführt. Die Probemenge im Bereich von 5 – 12 mg wurden auf 0,01 mg genau im Alutiegel eingewogen. Die Probenkammer wurde mit 50 ml/min mit Stickstoff gespült und die Temperatur wurde während der dynamischen Messungen mit 10 K/min erhöht. Der Messbereich für die dynamischen Messungen liegt zwischen 0 °C und 250 °C bzw. -20 °C und 250 °C und ist in Tabelle 3 angeführt. Die Starttemperatur wurde vor dem Start der eigentlichen Messung für zwei Minuten konstant gehalten, die Endtemperatur für 30 Sekunden.

Viskosität und Verarbeitungszeit

Um Viskosität bzw. Verarbeitungszeit zu beobachten, wurde während der Aushärtung der Reinharzproben regelmäßig mithilfe eines Holzspatels überprüft, ob die Probe noch eine so geringe Viskosität aufweist, um gerührt werden zu können bzw. ab wann die Probe geliert ist.

Reparaturversuche

Um die Anzeichen für eine Vitrimierung zu überprüfen, wurden die Stücke der hergestellten Reinharzproben in einer Presse Typ WKP 3500 S, Fa. WICKERT Maschinenbau GmbH (Landau in der Pfalz, DE.), im ersten Schritt durch Druck geschädigt. Anschließend wurden sie unter Druck und Temperatur gehalten, um zu untersuchen, ob ein Reparaturreffekt bzw. ein Zerfließen der Probe auftritt. Die Presse wurde dafür auf eine gewisse Temperatur vorgeheizt, die Proben zwischen Kaptonfolie oder direkt auf die mit Trennmittel behandelten Pressplatten platziert

und für fünf Minuten vorgewärmt. Im Anschluss wurde die Presse mit einer Presskraft von 100 kN geschlossen und nach fünf Minuten wieder geöffnet, um ein Bild der zersplitterten Probe zu machen. Danach wurde die Presse wieder geschlossen und in gewissen Zeitabständen geöffnet, um das mögliche Einsetzen eines Reparatureffektes zu beobachten. Bei einigen Proben wurde während des Versuches die Temperatur schrittweise erhöht. Hierfür wurde eine Aufheizzeit von zehn Minuten bis zum erneuten Schließen der Presse abgewartet.

Ergebnisse der Reinharz-Versuche

DSC Messung

Nachfolgend sind die Ergebnisse der DSC Messungen in Tabelle 3 angeführt. Für ausgehärtete Proben wurde der Glasübergangsbereich sowie falls vorhanden die freigesetzte Energie des Nachhärtepeaks bestimmt. Für Proben, die direkt nach dem Anmischen gemessen wurden, wurde ebenso der Aushärtepeak analysiert. Für Probe 4 und 6 konnte aus der Messkurve kein Glasübergangspunkt bestimmt werden. Der Start der Messung bei 0 °C führt dazu, dass der Glasübergangspunkt und der Startpunkt der Messung sehr nah beieinander liegen, was die Auswertung erschwert. Die Messung für Probe 1 und 2 wurde aus diesem Grund wiederholt, was vor allem für Probe 2 zu einem deutlich abweichenden Ergebnis führt. Für alle weiteren Versuche wurde die Messung somit bei -20 °C gestartet.

Tabelle 3: Ergebnisse der DSC Messungen an den Reinharzproben

Probennummer	T _g [°C]	Aushärtepeak [mJ]	Messbereich [°C]
VH			
03	23,17	-	0 – 250
04	21,05	-	
H1			
1	16,10 bzw. 15,24	-	0 – 250 bzw. -20 – 250
2	18,61 bzw. 22,19	-	
3	-	19,17	0 – 250
4	-	-	
5	14,17	-	
6	-	-	
7	-	2019,04	
8	-	1217,48	
13	13,91	20,88	
H2			
9	121,16	-	-20 – 250
10	150,48	38,24	
11	113,67	-	
12	150,31	24,86	
H3			
14	34,05	-	-20 – 250
16	40,89	-	
17	-	396,11	
18	36,10	-	
20	49,17	-	

Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede des Glasübergangsbereichs für die einzelnen Harzsysteme. Zudem lassen sich aus einigen Messungen Abschätzungen über die notwendige Aushärtedauer machen. Der Aushärtepeak bei Probe 3 (H1) nach einer Aushärtung für zwei Stunden bei 100 °C ist mit 19,17 mJ deutlich messbar, nach zusätzlichen 13 Stunden bei 130 °C (Probe 1) ist keine Nachhärtung mehr erkennbar. Bei Harzsystem 2.2 ist auch nach einer Aushärtung

bei 120 °C für 20 Stunden (Probe 12) noch ein Nachhärtepeak messbar, während für H1.1 bereits nach 16 h bei 120 °C keine Nachhärtung erkennbar ist (Probe 9). Für Harzsystem 3 ist nach 20 h bei 120 °C für keine der Proben eine Nachhärtepeak messbar.

Für Probe 17 wurde zusätzlich zur dynamischen Messung auch eine statische Messung bei 120 °C für 60 Minuten durchgeführt, um die Aushärtung bzw. den Umsatz genauer zu betrachten. Die Messkurven sind in Diagramm 1 und Diagramm 2 dargestellt. Die erste Kurve zeigt den Wärmestrom in die Probe in Abhängigkeit von der Zeit, die zweite Kurve stellt den Umsatz über die Zeit dar. Es wird deutlich, dass ein großer Teil der Aushärtung in den ersten zwanzig bis dreißig Minuten bei 120 °C stattfindet.

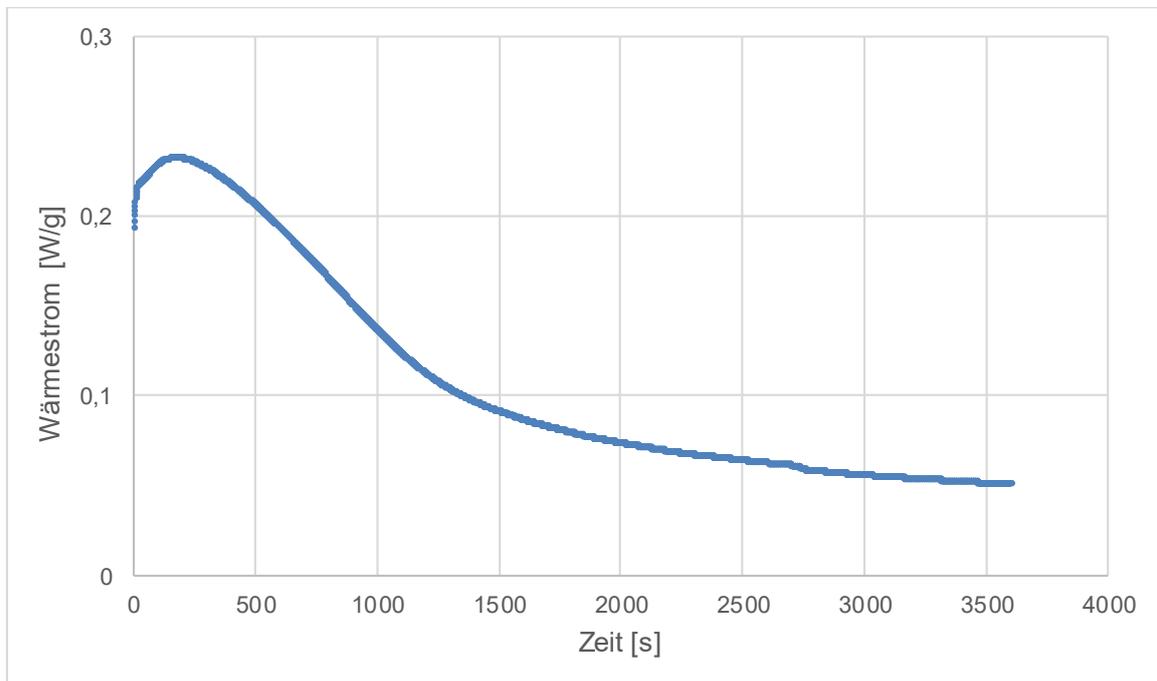


Diagramm 1: Wärmestrom über die Zeit für Probe 17 – H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD, isotherme Messung bei 120 °C

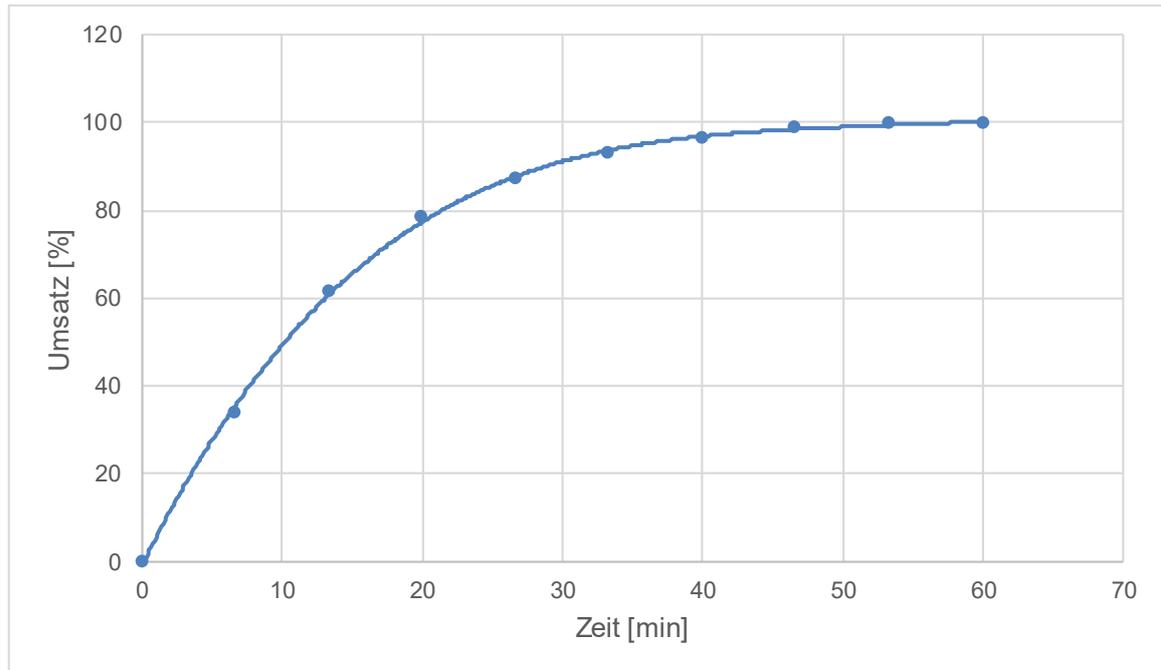


Diagramm 2: Umsatz über die Zeit für Probe 17 – H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD, isotherme Messung bei 120 °C

Viskosität und Verarbeitungszeit

In Tabelle 4 ist angeführt, bei welcher Temperatur die Proben nach dem Anmischen gehalten wurden und zu welchem Zeitpunkt eine Kontrolle der Fließfähigkeit durchgeführt wurde. Dabei ist der eingetragene Zeitpunkt jeweils der späteste beobachtete Zeitpunkt, bei dem die Probe noch rührbar bzw. fließfähig war, bzw. der früheste beobachtete Zeitpunkt, bei dem eine erhöhte Viskosität oder eine feste bzw. gelierte Probenoberfläche festgestellt wurde.

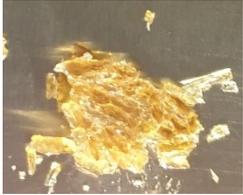
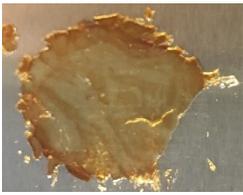
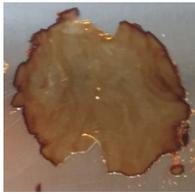
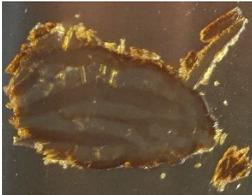
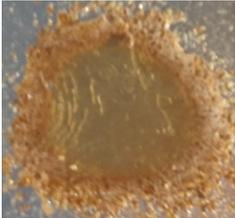
Tabelle 4: Kontrolle der Verarbeitungszeit für die unterschiedlichen Harzsysteme

Harzsystem	Probe	Temperaturführung nach Anmischen	Kontrollzeitpunkt [min]		
			fließfähig:	deutlich erhöhte Viskosität:	geliert/fest:
H1.1	1 & 3	80 °C (15 min), 100 °C	-	30	120
	5	80 °C (10 min), 130 °C	-	10	20
H1.2	2 & 4	80 °C (15 min), 100 °C	-	30	120
	6	80 °C (10 min), 130 °C	10	-	20
H2.1	22	55 °C (60 min), 80 °C	60	-	80
H2.2	23		40	50	70
H3.1.1	14 & 15	80 °C (60 min), 120 °C	60	-	80
H3.1.2	16 & 17		60	-	70
H3.1.3	18 & 19		60	-	70
H3.2	20 & 21		70	-	75

TBD hat einen Schmelzpunkt von 125 – 130 °C [24] und wird bei 80 °C im Pripol oder im Harz gelöst, weshalb die Fließfähigkeit bei dieser Temperatur untersucht wurde. H2.1 ist bei 80 °C ca. 20 Minuten lang fließfähig, H2.2 weniger als 10 Minuten. Daher wurde das Harzsystem auch bei 55 °C untersucht, der Katalysator konnte bei dieser Temperatur jedoch nicht vollständig gelöst werden.

Reparaturversuche

Die Ergebnisse der Pressversuche sind wie folgt dargestellt: Das erste Bild stellt die zerstörte Probe nach fünf Minuten unter der eingestellten Temperatur und Presskraft von 100 kN dar. Die nachfolgenden Bilder in Abbildung 1 zeigen Kontrollzeiten, bei denen relevante Unterschiede beobachtet werden konnten. Bei Proben, bei denen über den gesamten Versuchszeitraum keine Vitrimerefunktion zu beobachten ist, den letzten Kontrollzeitpunkt.

H1: DGEBA + Pripol + TBD	H1.1: Epinal R12.68 + Pripol 10.40 + TBD (10 Mol-%) (Probe 1)			
				
	5 min 160 °C	2 h 160 °C	2 h 160 °C + 2 h 180 °C	
	H1.2: Epinal LR33.12 + Pripol 10.40 + TBD (10 Mol-%) (Probe 2)			
				
	5 min 160 °C	2 h 160 °C	2 h 160 °C + 2 h 180 °C	
H2: DGEBA + Anhydrid + TBD	Epinal LR33.12 + Glutarsäureanhydrid + TBD (5 Mol-%) (Probe 9)			
				
	5 min 160 °C	2 h 160 °C + 4h 180 °C	1 h 200 °C	2 h 200 °C
	Epinal LR33.12 + Methylphtalsäureanhydrid + TBD (5 Mol-%) (Probe 10)			
				
	5 min 160 °C	2 h 160 °C + 4h 180 °C		2 h 200 °C

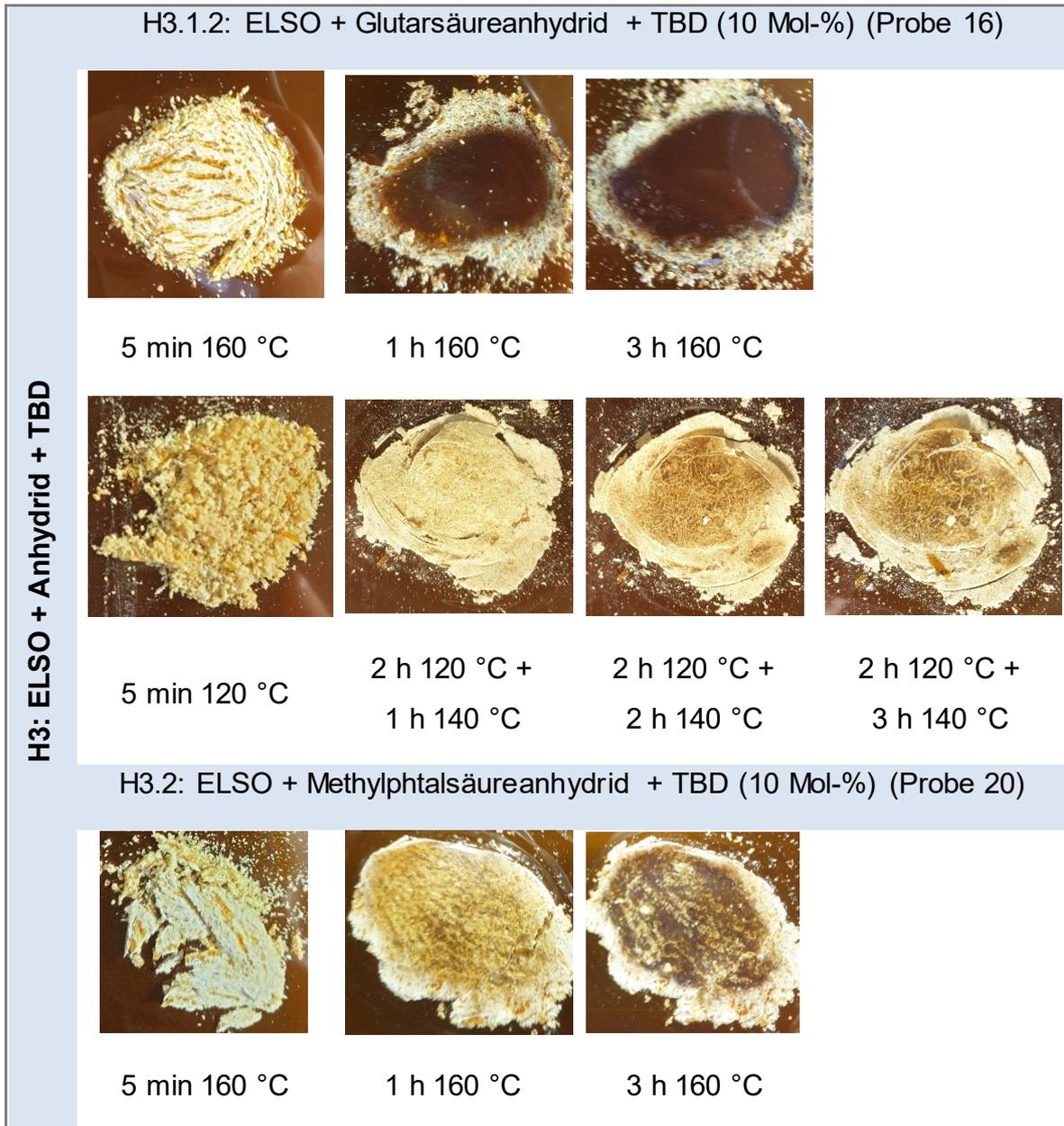


Abbildung 1: Pressversuche Reinharzproben

Vergleich der drei Harzsysteme

Glasübergangstemperatur

Um die Qualität der Umformversuche zu bewerten, sollen die Probekörper bei einer Temperatur unterhalb des Glasübergangsbereiches entformt werden. Dadurch wird vermieden, dass es direkt beim Öffnen des Werkzeuges zu einer möglichen elastischen Rückverformung kommt. Für Harzsystem 1 liegt der Glasübergangsbereich zwischen 13 °C und 24 °C, was die Entformung und weitere Messungen unterhalb dieses Bereiches erschwert. Harzsystem 2 weist einen T_g im

Bereich von ca. 115 °C bis 150 °C auf. Für die Entformung der Probekörper und für praxisnahe Anwendungen wäre dieses System somit vorzuziehen. Mit einem Glasübergang im Bereich von 34 °C bis 50 °C liegt Harzsystem 3 oberhalb der Raumtemperatur (RT) und somit in der Mitte des verfügbaren T_g Bereichs.

Verarbeitungseigenschaften

Die Verarbeitungseigenschaften sind bei Harzsystem 3 klar den anderen Systemen vorzuziehen. Zum einen aufgrund der besseren Fließfähigkeit im Vergleich zu System 1, zum anderen durch die lange Verarbeitungszeit bei 80 °C im Vergleich zu System 2.

Vitrimerfunktion

Die deutlichste Vitrimerfunktion zeigen in den Pressversuchen Harzsystem 1 und System 3.1.2. Für Harzsystem 2 ist mit Glutarsäureanhydrid erst bei 200 °C ein Effekt erkennbar, mit Methylphtalsäureanhydrid ist auch bei 200 °C nur eine geringe Veränderung der Probe sichtbar.

Zusammenfassung und Harzauswahl

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Faktoren, die Einfluss auf die Auswahl des Harzsystems hatten, zusammengefasst. Anhand dieser Eigenschaften und der geplanten Umformversuche wurde Harzsystem H3.1.2 für die Herstellung der Probekörper ausgewählt. Die Verarbeitungszeit ist ausreichend lang, um eine Vakuuminfusion für die Herstellung der faserverstärkten Prüfkörper durchzuführen. Die Viskosität ist bei 80 °C ausreichend niedrig für die Verarbeitung mittels Vakuuminfusion. Der Glasübergangsbereich liegt etwas über Raumtemperatur und die Anzeichen für vitrimere Eigenschaften sind wie in Abbildung 1 ersichtlich bei 160 °C vielversprechend. Zudem weist das ausgewählte Harzsystem als einziges einen biobasierten Anteil von ca. 70 % auf.

Tabelle 5: Zusammenfassung Harzeigenschaften

	H1		H2		H3	
	H1.1	H1.2	H2.1	H2.2	H3.1	H3.2
T_g	< RT		> RT		> RT	
Verarbeitungszeitraum	ca. 30 min bei 100 °C	ca. 30 min bei 100 °C	ca. 20 min bei 80 °C;	< 10 min bei 80 °C;	> 60 min bei 80 °C;	
Anzeichen für Vitrimerfunktion	ab 30 min bei 160 °C	ab 60 min bei 160 °C	ab 1 h bei 200 °C	-	ab 1 h 160 °C	ab 1 h 200 °C / 3 h 160 °C

Spannungsrelaxationsmessung am ausgewählten Harzsystem

Am ausgewählten Harzsystem H3.1.2 (H3.1 mit 10 Mol-% TBD) wurden Spannungsrelaxationsmessungen an einem Rotationsrheometer Typ Physica MCR 102, Fa. Anton Paar (Graz, AT) mit Platte-Platte-Geometrie (10 mm Durchmesser) durchgeführt. Die Messungen wurden vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung durchgeführt. Aus einer ausgehärteten Reinharzprobe wird dafür eine Scheibe mit 10 mm Durchmesser ausgestanzt. Die Probe wird in das auf Mess Temperatur vorgeheizte Rheometer eingelegt und eine Kraft von 25 N aufgebracht. Für zehn Minuten wird die Probe so vorgewärmt. Anschließend wird durch Rotation eine Auslenkung von 3 % aufgebracht. Die Temperatur wird für den Messzeitraum konstant gehalten und die Abnahme des Relaxationsmoduls über die Zeit aufgezeichnet. Als Relaxationsmodul wird das Verhältnis von aktueller Spannung zur Spannung am Messbeginn bezeichnet. Die Messungen wurden bei 160 °C, 170 °C, 180 °C und 190 °C durchgeführt. Für die Probenherstellung wurde Harz zwischen zwei aufrecht platzierten Platten zu einer Reinharzprobe gegossen. Der Aufbau für die Herstellung der Probe ist in Abbildung 2 (links) gezeigt. Am Spalt zwischen den beiden Platten wird das Harz eingegossen. Um einen Abstand

zwischen den beiden Platten zu halten und das Ausfließen der Probe an der Unterseite zu verhindern, ist zwischen den beiden Platten ein Silikonschlauch platziert. Die fertige Probe mit dem umliegenden Silikonschlauch auf der rückseitigen Platte ist in Abbildung 2 – (rechts) zu erkennen. Die Aushärtung der Probe erfolgte im Trockenschrank bei 120 °C für 20 h. Die Probendicke wurde an drei Punkten gemessen, die mittlere Dicke liegt bei 1,25 mm. Die Messwerte sind in Tabelle 6 angeführt.

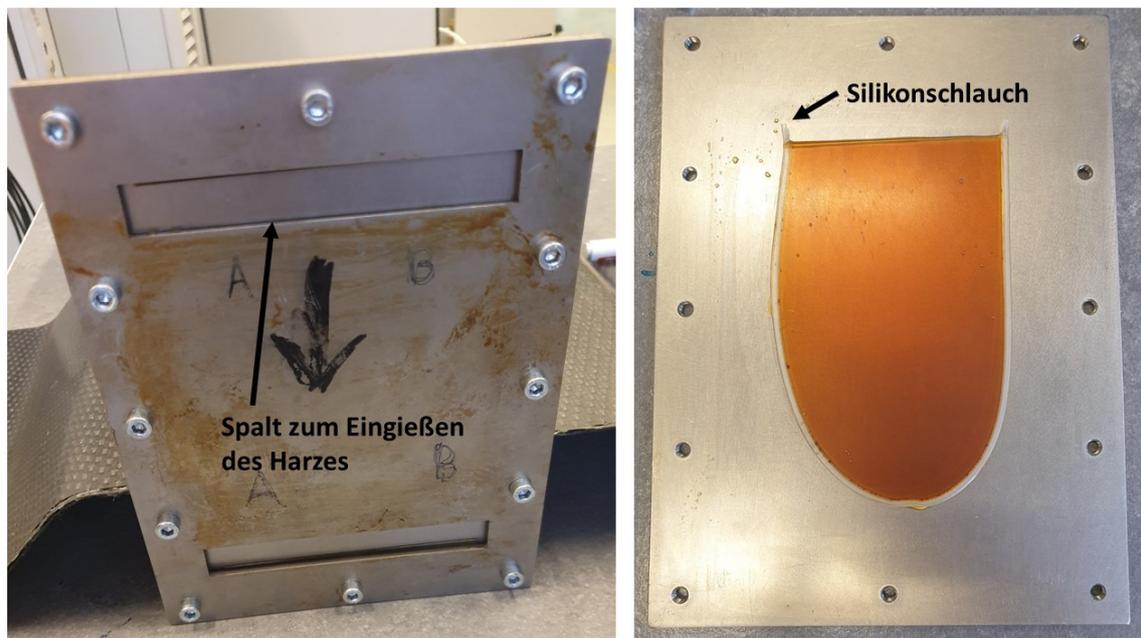


Abbildung 2: Probenherstellung Spannungsrelaxationsmessung

Tabelle 6: Dickenmessung der Probe für Spannungsrelaxationsmessung

Messpunkt	Dicke [mm]
1	1,23
2	1,21
3	1,30
Mittelwert:	1,25

Die Relaxationskurven sind in Diagramm 3 dargestellt. Auf der y-Achse ist das Verhältnis vom aktuellen Schubmodul $G(t)$ (zum betrachteten Zeitpunkt) zum Schubmodul zu Messbeginn G_0 (nach Aufbringen der Auslenkung) dargestellt. Die x-Achse zeigt die Messzeit t in Sekunden bis zu einem Wert von 25000 s, also ca.

sieben Stunden. Die horizontale, strichlierte Linie markiert den Spannungsabfall auf $1/e$ also 37 %. Der Zeitpunkt, zu dem dieser Wert erreicht wird, wird als Relaxationszeit τ bezeichnet. Für 160 °C ist dieser Wert nach ca. zwei Stunden erreicht, für 170 °C nach ca. eineinhalb Stunden, für 180 °C nach einer Stunde und für 190 °C nach etwa 45 Minuten.

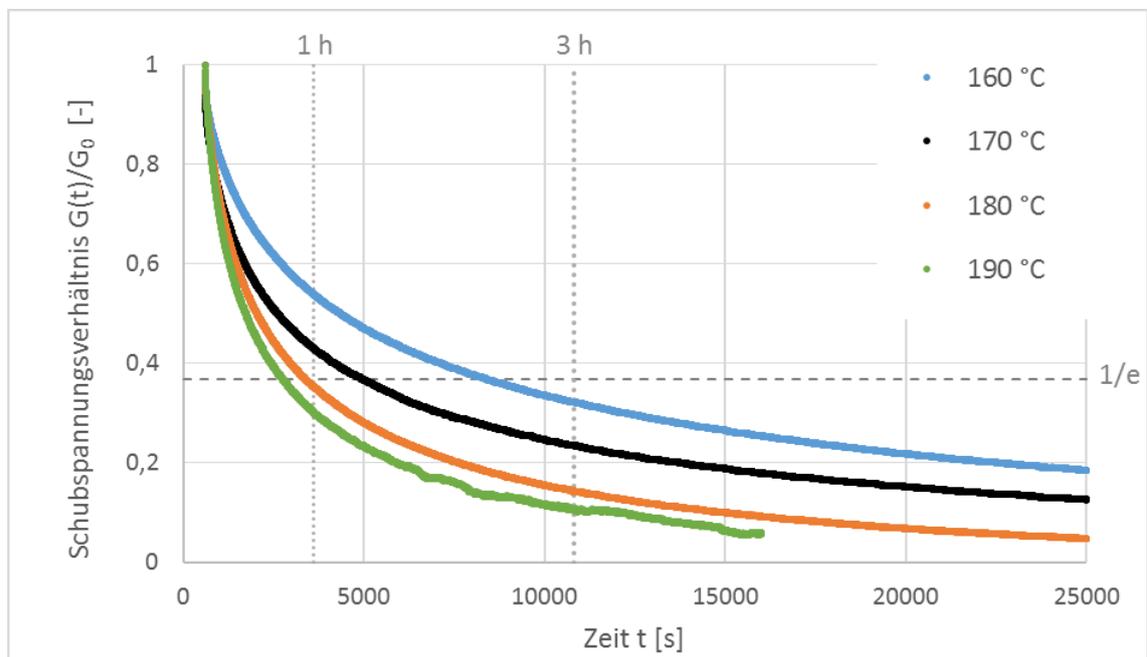


Diagramm 3: Relaxationskurven für 160 °C, 170 °C, 180 °C und 190 °C, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD

In Diagramm 4 ist ein Arrheniusgraph durch Auftragen der Relaxationszeit über den reziproken Wert der Temperatur $1000/T$ dargestellt. Die vier Messwerte lassen sich mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,977 durch eine Gerade beschreiben. Dadurch wird die Annahme bestätigt, dass das gewählte Harzsystem sich im betrachteten Bereich wie ein Vitrimer verhält.

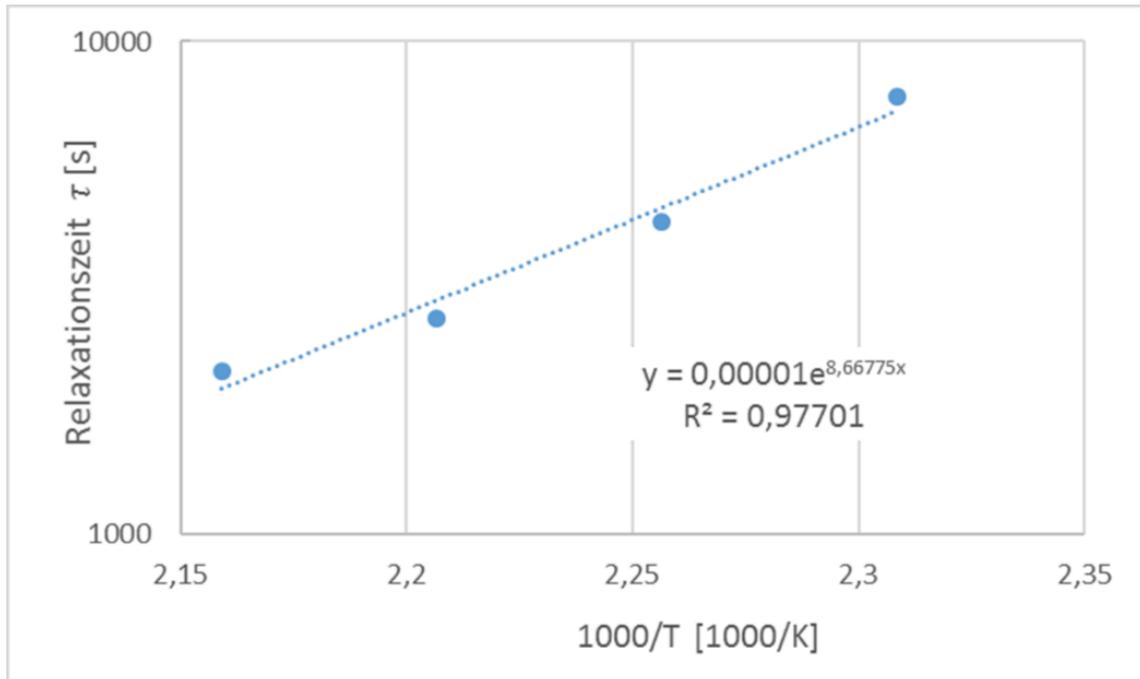


Diagramm 4: Arrheniusgraph der Spannungsrelaxationsmessungen bei 160 °C, 170 °C, 180 °C und 190 °C;
H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD

3.3 Probenherstellung für Umformversuche

Die Prüfkörper für die Umformversuche wurden durch Vakuuminfusion hergestellt. Hierfür wurden zehn Platten mit einer Größe von 600 mm x 300 mm hergestellt, um diese im Anschluss in die einzelnen Prüfkörper zu zerschneiden. Aufbau und Durchführung sind nachfolgend erklärt.

3.3.1 Vakuumaufbau

Verwendete Materialien und Geräte:

- Elektroheizplatte Fa. Hillesheim GmbH (Waghäusel, DE.)
- Vakuumpumpe TRIVAC B Fa. Leybold GmbH (Köln, DE.)
- Harzfalle / Exikator Fa. Time Out Composite oHG (Bornheim-Sechtem, DE.)
- Trennmittel
- Abreißgewebe
- Fließhilfe
- Vakuumfolie
- Vakuumschlauch
- Spiralschlauch
- Vakuumdichtband
- Vlies

Die Textilien wurden mit einem Cutter Typ G3, Fa. Zünd Systemtechnik AG (Altstätten, DE.) zugeschnitten. Der Vakuumaufbau wurde auf einer Heizplatte ausgeführt. Es wurden je zwei Platten gleichzeitig mit einer, zwei oder drei Lagen Verstärkungstextil hergestellt. Auf die Heizplatte wurde im ersten Schritt im Bereich der geplanten Infusion Trennmittel aufgebracht, um eine einfache Entformung der Platten zu ermöglichen. Von unten nach oben wurde erst das Textil, dann ein Abreißgewebe und darauf die Fließhilfe platziert. Die Fließhilfe endet ca. 2 cm vor dem Spiralschlauch. An den Längsseiten wurde an der Seite der Harzzufuhr ein Verteilerband und an der Seite des Vakuumanchlusses ein Spiralschlauch angebracht, um einen gleichmäßigen Harzfluss über die Plattenbreite zu gewährleisten. In der Mitte der Verteiler wurde, wie in Abbildung 3 zu erkennen ist,

je ein Schlauch für die Harzzufuhr und die Vakuumsaugung befestigt. Der Schlauch für die Harzzufuhr wird mit einer Schlauchklemme verschlossen.

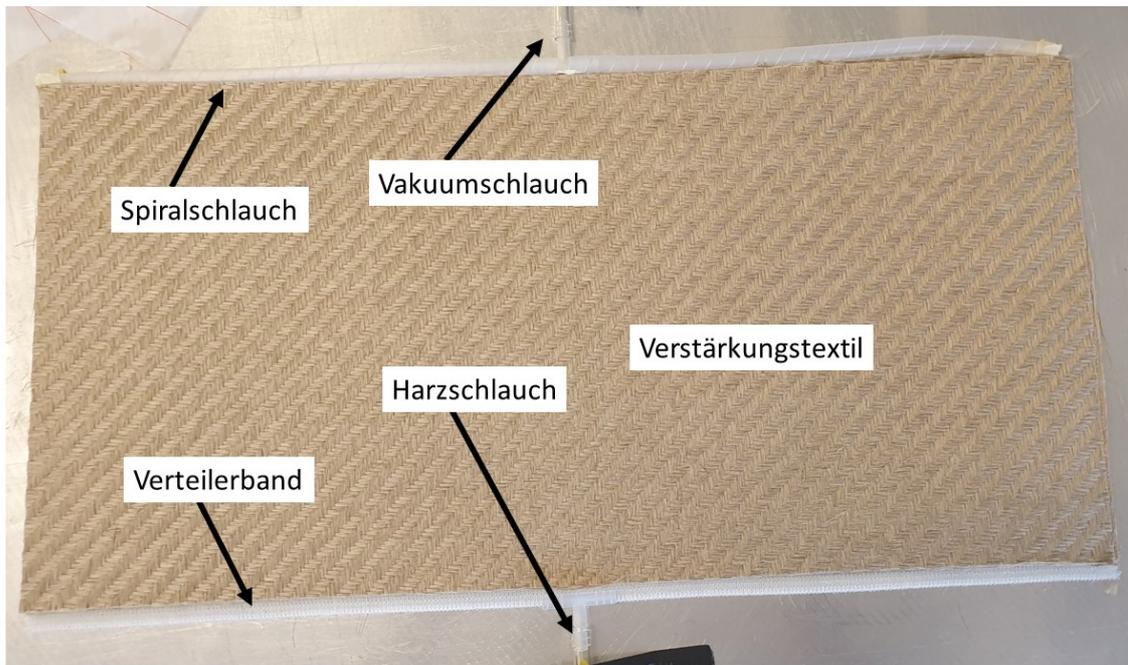


Abbildung 3: Platzierung von Harz- und Vakuumanschluss

Die Vakuumfolie wurde mit Vakuumdichtband so aufgebracht, dass am Rand des Bauteils Falten gebildet werden konnten. Das dient einerseits dazu, Falten im Bereich des Bauteils vermeiden zu können, andererseits um harzreiche Randbereiche, die durch die gespannte Folie entstehen würden, zu vermeiden. Hinter der Vakuumsaugung wurde ein Streifen Vlies platziert, um überschüssiges Harz aufzunehmen. Über den Aufbau wurde noch eine zweite Vakuumfolie mit separatem Vakuumschlauch aufgebracht. Über das Ende des Vakuumschlauches wurde ein Stück Vlies gelegt, um das Vakuum besser zu verteilen. Sobald das Bauteil vollständig getränkt ist, wird der innere Vakuumaufbau abgeklemmt und Vakuum über den äußeren Aufbau erzeugt. Somit wird im Falle einer undichten Stelle kein Harz aus dem Bauteil in den Vakuumschlauch gesaugt und keine Luft eingezogen. Überschüssiges Harz wird durch das Vlies aufgenommen und Unterdruck durch den äußeren Aufbau aufrechterhalten. Abbildung 4 zeigt den fertigen Vakuumaufbau für eine Platte. Sobald der Vakuumaufbau fertig ist, kann Vakuum gezogen, die Dichtheit überprüft und die Heizplatte für die Infusion auf 80 °C aufgeheizt werden.

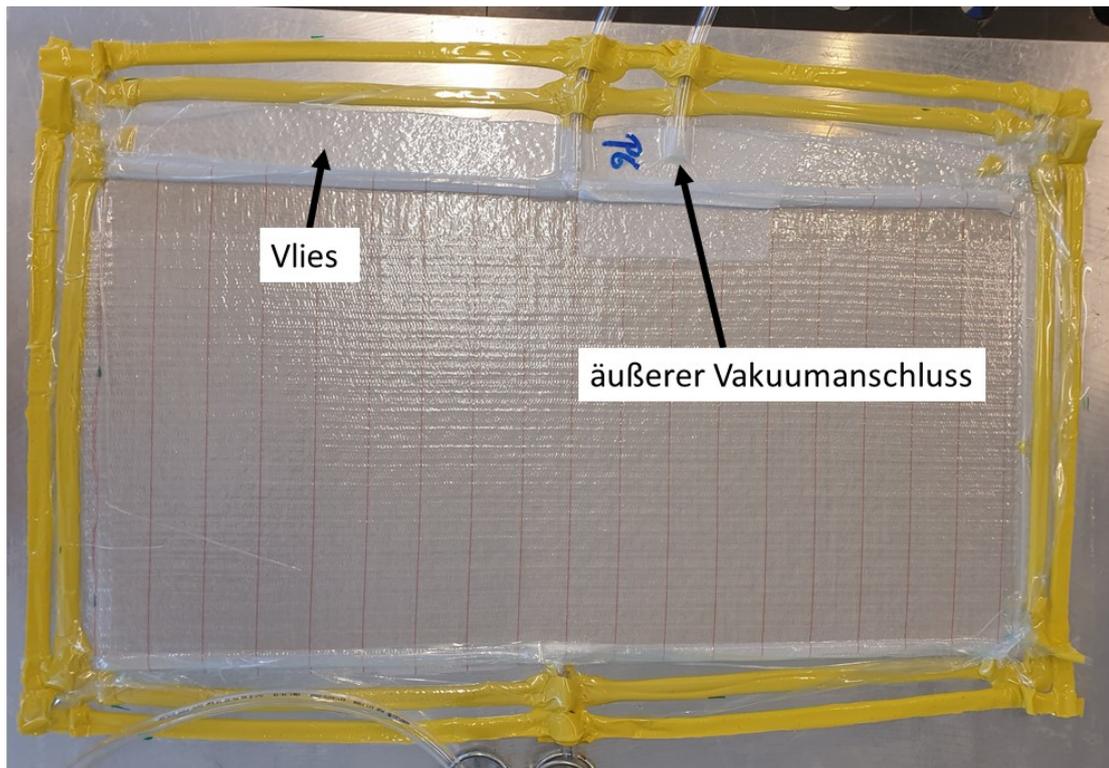


Abbildung 4: fertiger Vakuumaufbau für die Plattenherstellung

3.3.2 Harzvorbereitung

Wie auch schon für die Reinharzproben, musste im ersten Schritt der Katalysator im Harz gelöst werden. Hierfür wurde das Harz im Umluftofen auf 80 °C vorgewärmt, der Katalysator eingewogen und bei 80 °C unter regelmäßigem Rühren gelöst. Wird manuell gerührt, ist dieser Schritt mit ein bis zwei Stunden Dauer besonders zeitintensiv, weshalb parallel dazu jeweils der Vakuumaufbau vorbereitet wurde. Im Anschluss daran wurde das Gemisch ein erstes Mal entgast. Im nächsten Schritt wurde der Anhydrid-Härter zugegeben und das fertige Harzsystem noch einmal entgast.

3.3.3 Infusion

Für die Infusion wurde der Becher mit dem Harzsystem in einen ebenfalls auf 80 °C vorgewärmten, mit Sand gefüllten Eimer gestellt, um das Harz möglichst lang auf Verarbeitungstemperatur zu halten. Die Infusion wird durch Öffnen der Klemme am Harzschlauch gestartet. Um eine vollständige Tränkung des Textils nicht nur zwischen den einzelnen Rovings, sondern auch innerhalb der Rovings zu

gewährleisten, wurde der Harzzugang nicht vollständig geöffnet, wodurch die Geschwindigkeit der Vakuuminfusion gedrosselt wurde. Um die Fließfrontgeschwindigkeit besser überprüfen zu können, wurden in definierten Zeitabständen (eine Minute) die aktuelle Fließfront markiert. Sobald die Platte vollständig getränkt war, wurde der Harzzugang und der Vakuumschlauch abgeklemmt und nur mehr Vakuum über den äußeren Aufbau aufrechterhalten. Im Anschluss wurde die Temperatur der Heizplatte auf 120 °C erhöht. Die Platten wurden dann für mindestens 20 Stunden bei 120 °C ausgehärtet und im Anschluss entformt. Nach dem Entformen wurde das Gewicht des getränkten Bauteils bestimmt, um den Faservolumengehalt nach Formel (1) – (3) zu ermitteln.

$$FVG = V_F * \frac{100 \%}{(V_F + V_M)} \quad (1)$$

$$V_F = \frac{m_{trocken}}{\rho_F} \quad (2)$$

$$V_M = \frac{m_{imprägniert} - m_{trocken}}{\rho_M} \quad (3)$$

FVG	...	Faservolumengehalt in %
V_F	...	Faservolumen in cm ³
V_M	...	Matrixvolumen in cm ³
$m_{trocken}$...	Gewicht Verstärkungsstruktur trocken in g
$m_{imprägniert}$...	Gewicht Verstärkungsstruktur getränkt in g
ρ_F	...	Faserdichte in g/cm ³
ρ_M	...	Matrixdichte in g/cm ³

Nachfolgend sind in Tabelle 7 alle hergestellten Platten mit Lagenanzahl und Faservolumengehalt angeführt. Der Faservolumengehalt variiert zwischen 36,9 % und 49,1 % wie in Diagramm 5, in Abhängigkeit der Lagenanzahl grafisch dargestellt ist. Für drei Lagen ergibt sich aus den einzelnen Werten ein Mittelwert von 48,1 %, für zwei Lagen 45,7 % und für eine Lage Textil ein Mittelwert von 40,9 % für den Faservolumengehalt. Die Mittelwerte sind in Diagramm 8 durch ein x markiert, die Einzelwerte durch Punkte.

Tabelle 7: Faservolumengehalt der hergestellten Platten

Platenbezeichnung	Lagenanzahl	Harzsystem	Faservolumengehalt [%]
P1	3	H3.1.2	49,1
P2	1	H3.1.2	36,9
P3	3	H3.1.2	47,4
P4	1	H3.1.2	39,3
P5	2	H3.1.2	43,8
P6	2	H3.1.2	45,2
P7	2	H3.1.2	45,6
P8	2	H3.1.2	48,2
P9	3	H3.1.2	46,8
P10	1	H3.1.2	46,5

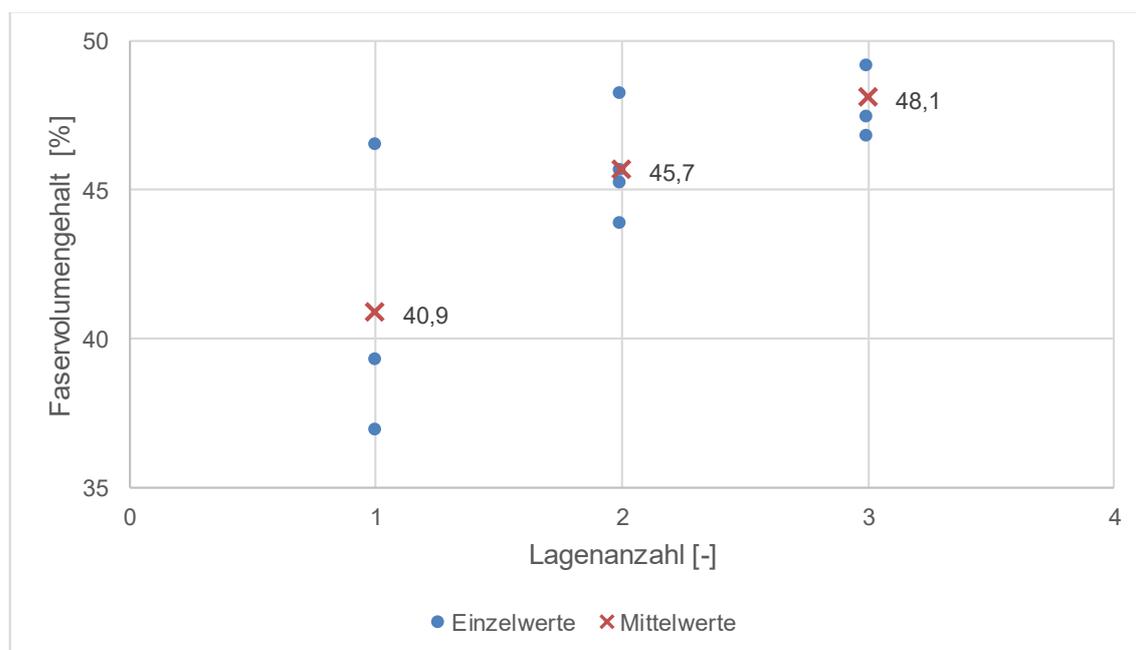


Diagramm 5: Faservolumengehalt in Abhängigkeit der Lagenanzahl, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD

3.3.4 Messung des Glasübergangspunktes

Um den Glasübergangspunkt der fertigen Platten 1 und 2 zu ermitteln, wurden Proben an der Seite des Harzzuganges (Inlet) und an der Seite des Vakuumschlusses (Outlet) jeweils in der Mitte der Plattenbreite entnommen. Zudem wurden einige Proben bei 120 °C getempert, um den Einfluss der Aushärtezeit zu ermitteln. Die Messungen wurden dynamisch von -20 °C bis 250 °C wie in Absatz 3.2.2 beschrieben, durchgeführt. Die Probemenge wurden für die Composite – Proben, dem Faservolumengehalt entsprechend um ca. 50 % erhöht, um eine Harzmenge zwischen 5 g und 12 g zu erreichen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 angeführt und in Diagramm 6 graphisch dargestellt. Bei den Messungen handelt es sich um Einzelmessungen.

Tabelle 8: T_g Messergebnisse der hergestellten Platten

Plattennummer	Position	Aushärtung [h]		T _g [°C]	Aushärtepeak [mJ]
		100 °C	120 °C		
1	Inlet	0,5	17	6,72	511,94
	Inlet	0,5	20	29,72	-
	Inlet	0,5	23	36,72	-
	Outlet	0,5	20	21,63	-
2	Outlet	-	20	21,96	-
	Outlet		23	25,00	-
	Outlet		26	27,18	-
	Inlet		20	32,03	-

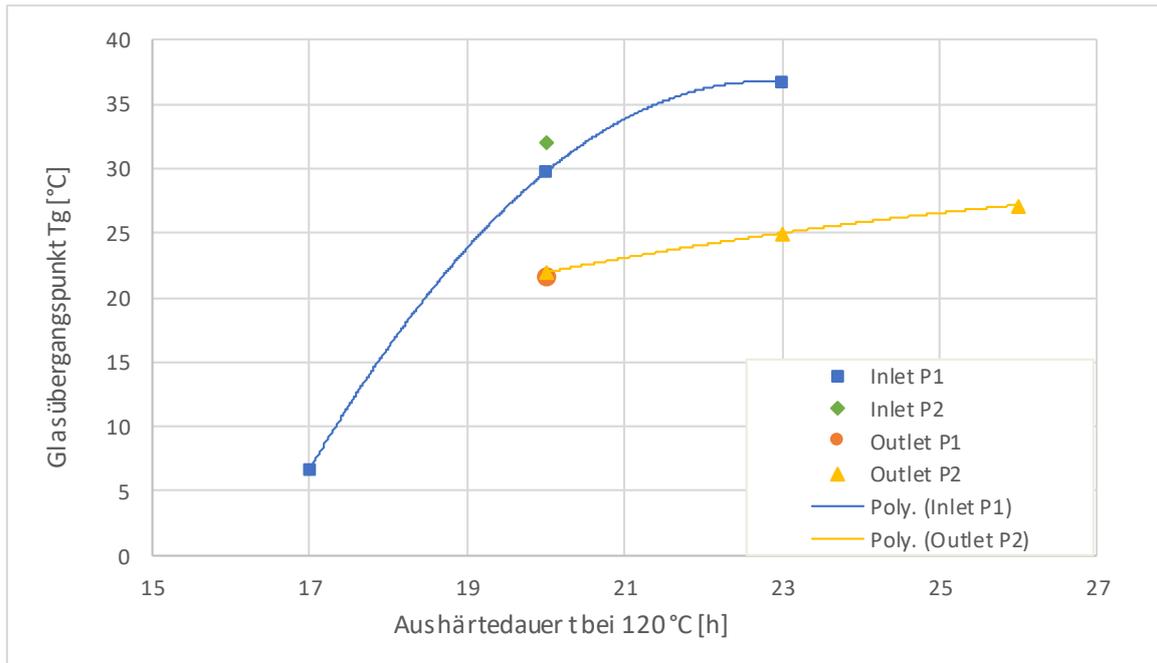


Diagramm 6: Glasübergangspunkt in Abhängigkeit der Aushärtedauer bei 120 °C, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD

Der Glasübergangspunkt nimmt mit zunehmender Aushärtedauer im betrachteten Bereich zu. Bei einer Aushärtung für 17 Stunden bei 120 °C kann zudem noch ein deutlicher Nachhärtepeak gemessen werden. Zudem kann beobachtet werden, dass ein Unterschied im T_g bei gleichen Aushärtebedingungen von Inlet zu Outlet, also von Fließweganfang zu Fließwegende auftritt. Am Outlet wird ein deutlich niedrigerer Wert gemessen, für Platte 1 beträgt der Unterschied 8,09 °C, für Platte 2 10,07 °C.

3.3.5 Tempern der Platten

Alle Platten wurden bei 120 °C im Trockenschrank getempert, um auf eine gesamte Aushärtezeit von 26 h zu kommen und somit einen möglichst hohen T_g zu erreichen.

3.3.6 Prüfkörperzuschnitt und Dickenmessung

Nach dem Tempern wurden die Probekörper aus den einzelnen Platten mithilfe einer Kreissäge zugeschnitten. Hierfür wurde ein Randbeschnitt von mindestens 1 cm vorgesehen. Im Anschluss wurden über die Plattenbreite Streifen mit 3,5 cm Breite geschnitten und von Inlet zu Outlet mit A bis C bezeichnet. Vor dem Zuschnitt wurden die Platten mit Linien markiert, um die ursprüngliche Position der Proben

leichter zuordnen zu können. Die Reststreifen wurden mir R1 (Inlet) und R2 (Outlet) beschriftet. Danach wurden die Prüfkörper in linke und rechte Seite zerteilt. Die Bezeichnung der Prüfkörper erfolgt nach Plattennummer, Position über die Plattenbreite und Prüfkörperseite. Bei P1.A.L handelt es sich somit um die linke Seite des Prüfkörpers an der Seite des Harzzuganges. In Abbildung 5 ist die Probenbezeichnung anhand von Platte 1 beispielhaft dargestellt. In der Darstellung ist der Zuschnitt in Streifen bereits erfolgt, die Teilung der Streifen in rechte und linke Hälfte ist durch eine Linie angedeutet.

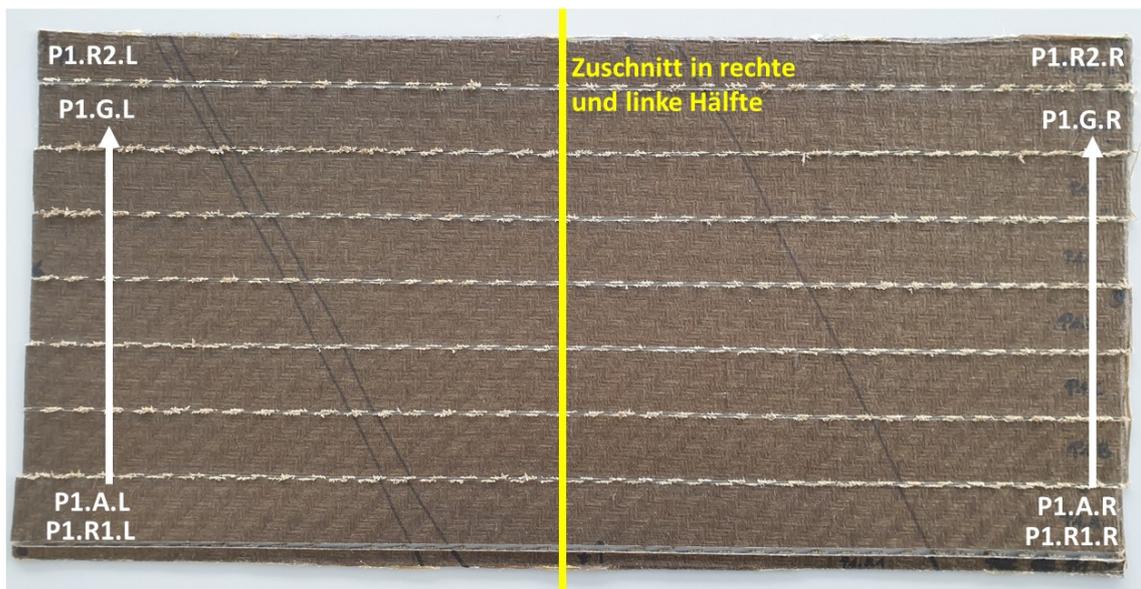


Abbildung 5: Zuschnittschema der Prüfkörper

Im Anschluss an den Zuschnitt der Proben wurde die Probendicke an je drei Punkten vom Plattenrand bis zur Plattenmitte mit einem Messschieber bestimmt. In Tabelle 9 sind die einzelnen Messwerte sowie die Mittelwerte für linke und rechte Proben und für die gesamte Platte angeführt.

Tabelle 9: Dicke der einzelnen Prüfkörper

Probendicke s [mm]										
Probe	Messpunkt			Mittelwert links	Probe	Messpunkt			Mittelwert rechts	Mittelwert je Platte
	1	2	3			1	2	3		
P1.A.L	2,45	2,45	2,48	2,46	P1.A.R	2,47	2,37	2,55	2,46	
P1.B.L	2,44	2,30	2,32	2,35	P1.B.R	2,32	2,30	2,46	2,36	
P1.C.L	2,38	2,34	2,55	2,42	P1.C.R	2,48	2,30	2,39	2,39	2,42
P1.D.L	2,39	2,38	2,48	2,42	P1.D.R	2,37	2,33	2,45	2,38	
P1.E.L	2,36	2,33	2,36	2,35	P1.E.R	2,48	2,34	2,37	2,40	
P1.F.L	2,57	2,40	2,42	2,46	P1.F.R	2,48	2,42	2,47	2,46	
P1.G.L	2,51	2,39	2,37	2,42	P1.G.R	2,59	2,55	2,37	2,50	
				2,41					2,42	
P2.A.L	1,01	1,02	1,04	1,02	P2.A.R	1,05	1,08	1,09	1,07	
P2.B.L	0,99	1,00	1,07	1,02	P2.B.R	1,08	1,01	1,08	1,06	
P2.C.L	1,05	0,97	1,09	1,04	P2.C.R	1,16	1,04	1,09	1,10	1,06
P2.D.L	1,07	1,17	1,19	1,14	P2.D.R	1,07	1,06	1,13	1,09	
P2.E.L	1,12	1,08	0,99	1,06	P2.E.R	1,03	1,12	0,99	1,05	
P2.F.L	1,03	0,96	1,00	1,00	P2.F.R	1,15	1,09	1,00	1,08	
P2.G.L	-	-	-	-	P2.G.R	-	-	-	-	
				1,05					1,07	
P3.A.L	2,45	2,50	2,48	2,48	P3.A.R	2,56	2,50	2,51	2,52	
P3.B.L	2,54	2,38	2,70	2,54	P3.B.R	2,48	2,45	2,53	2,49	
P3.C.L	2,66	2,50	2,44	2,53	P3.C.R	2,45	2,59	2,54	2,53	2,45
P3.D.L	2,46	2,31	2,20	2,32	P3.D.R	2,50	2,37	2,32	2,40	
P3.E.L	2,38	2,55	2,41	2,45	P3.E.R	2,40	2,44	2,47	2,44	
P3.F.L	2,32	2,40	2,37	2,36	P3.F.R	2,39	2,41	2,44	2,41	
P3.G.L	2,36	2,36	2,42	2,38	P3.G.R	2,39	2,56	2,42	2,46	
				2,44					2,46	
P4.A.L	0,93	0,93	1,06	0,97	P4.A.R	1,01	1,03	0,97	1,00	

P4.B.L	1,04	1,01	1,00	1,02	P4.B.R	1,01	0,99	0,97	0,99	
P4.C.L	0,98	1,00	0,98	0,99	P4.C.R	0,93	1,00	0,98	0,97	1,01
P4.D.L	1,00	0,99	0,97	0,99	P4.D.R	1,01	1,06	1,00	1,02	
P4.E.L	1,03	0,95	1,03	1,00	P4.E.R	1,04	0,93	1,00	0,99	
P4.F.L	1,07	1,05	1,00	1,04	P4.F.R	0,97	0,98	0,97	0,97	
P4.G.L	1,04	1,06	1,03	1,04	P4.G.R	0,98	1,25	1,03	1,09	
				1,01					1,01	
P5.A.L	1,80	1,79	2,08	1,89	P5.A.R	1,78	1,89	1,88	1,85	
P5.B.L	1,78	1,94	1,85	1,86	P5.B.R	1,87	1,72	1,89	1,83	
P5.C.L	1,80	1,87	1,92	1,86	P5.C.R	1,83	1,99	1,84	1,89	1,87
P5.D.L	1,77	1,79	1,89	1,82	P5.D.R	1,92	1,87	1,90	1,90	
P5.E.L	1,84	1,90	1,90	1,88	P5.E.R	1,99	1,80	1,91	1,90	
P5.F.L	2,00	1,95	1,90	1,95	P5.F.R	1,73	1,81	1,92	1,82	
P5.G.L	1,88	1,94	1,93	1,92	P5.G.R	1,80	1,77	1,93	1,83	
				1,88					1,86	
P6.A.L	1,70	1,79	1,84	1,78	P6.A.R	1,86	1,76	1,85	1,82	
P6.B.L	1,80	1,71	1,72	1,74	P6.B.R	1,81	1,75	1,81	1,79	
P6.C.L	1,89	1,88	1,93	1,90	P6.C.R	2,00	1,77	1,97	1,91	1,83
P6.D.L	1,79	1,78	1,81	1,79	P6.D.R	1,96	1,85	1,96	1,92	
P6.E.L	1,85	1,85	1,86	1,85	P6.E.R	1,60	1,57	1,69	1,62	
P6.F.L	1,84	1,89	1,85	1,86	P6.F.R	1,92	1,76	1,85	1,84	
P6.G.L	1,72	1,91	1,88	1,84	P6.G.R	1,87	1,96	1,88	1,90	
				1,82					1,83	
P7.A.L	1,65	1,82	1,80	1,76	P7.A.R	1,59	1,54	1,63	1,59	
P7.B.L	1,60	1,51	1,54	1,55	P7.B.R	1,77	1,82	1,65	1,75	
P7.C.L	1,67	1,64	1,79	1,70	P7.C.R	1,64	1,58	1,81	1,68	1,65
P7.D.L	1,59	1,59	1,67	1,62	P7.D.R	1,62	1,61	1,67	1,63	
P7.E.L	1,60	1,57	1,68	1,62	P7.E.R	1,64	1,68	1,72	1,68	
P7.F.L	1,61	1,54	1,70	1,62	P7.F.R	1,64	1,66	1,65	1,65	

P7.G.L	1,70	1,75	1,64	1,70	P7.G.R	1,62	1,64	1,64	1,63	
				1,65					1,66	
P8.A.L	1,68	1,72	1,69	1,70	P8.A.R	1,60	1,66	1,73	1,66	
P8.B.L	1,61	1,68	1,75	1,68	P8.B.R	1,77	1,67	1,71	1,72	
P8.C.L	1,59	1,75	1,68	1,67	P8.C.R	1,64	1,55	1,67	1,62	1,67
P8.D.L	1,62	1,60	1,65	1,62	P8.D.R	1,68	1,66	1,64	1,66	
P8.E.L	1,75	1,65	1,67	1,69	P8.E.R	1,69	1,72	1,74	1,72	
P8.F.L	1,68	1,64	1,72	1,68	P8.F.R	1,63	1,56	1,67	1,62	
P8.G.L	1,54	1,59	1,64	1,59	P8.G.R	1,81	1,87	1,64	1,77	
				1,66					1,68	
P9.A.L	2,35	2,42	2,45	2,41	P9.A.R	2,50	2,39	2,40	2,43	
P9.B.L	2,47	2,34	2,59	2,47	P9.B.R	2,33	2,32	2,44	2,36	
P9.C.L	2,44	2,47	2,39	2,43	P9.C.R	2,65	2,32	2,39	2,45	2,43
P9.D.L	2,40	2,37	2,47	2,41	P9.D.R	2,46	2,38	2,53	2,46	
P9.E.L	2,32	2,49	2,43	2,41	P9.E.R	2,36	2,43	2,51	2,43	
P9.F.L	2,49	2,43	2,44	2,45	P9.F.R	2,45	2,62	2,35	2,47	
P9.G.L	2,36	2,46	2,48	2,43	P9.G.R	2,57	2,30	2,48	2,45	
				2,43					2,44	
P10.A.L	0,89	0,90	0,86	0,88	P10.A.R	0,84	0,80	0,85	0,83	
P10.B.L	0,86	0,84	0,84	0,85	P10.B.R	0,88	0,93	0,88	0,90	
P10.C.L	0,87	0,87	0,87	0,87	P10.C.R	0,87	0,84	0,93	0,88	0,88
P10.D.L	0,94	0,91	0,81	0,89	P10.D.R	0,97	0,92	0,81	0,90	
P10.E.L	0,90	0,86	0,80	0,85	P10.E.R	0,81	0,93	0,85	0,86	
P10.F.L	0,84	0,90	0,92	0,89	P10.F.R	0,86	0,92	0,84	0,87	
P10.G.L	0,88	0,93	0,92	0,91	P10.G.R	0,95	0,88	0,92	0,92	
				0,88					0,88	

In Diagramm 7 sind die Mittelwerte für die Probendicke in Abhängigkeit der Lagenanzahl dargestellt, wobei die Mittelwerte aus allen Proben mit derselben Lagenanzahl berechnet wurden und mit einem x markiert sind. Die zugehörigen Werte sind in Tabelle 10 angeführt. Die Mittelwerte der einzelnen Platten aus Tabelle 9 sind als Punkte dargestellt.

Tabelle 10: Mittelwert der Plattendicken für alle Platten mit gleicher Lagenanzahl

Lagenanzahl	Plattennummern	Mittelwert Dicke [mm]
1	P2, P4, P10	0,98
2	P5, P6, P7, P8	1,76
3	P1, P3, P9	2,43

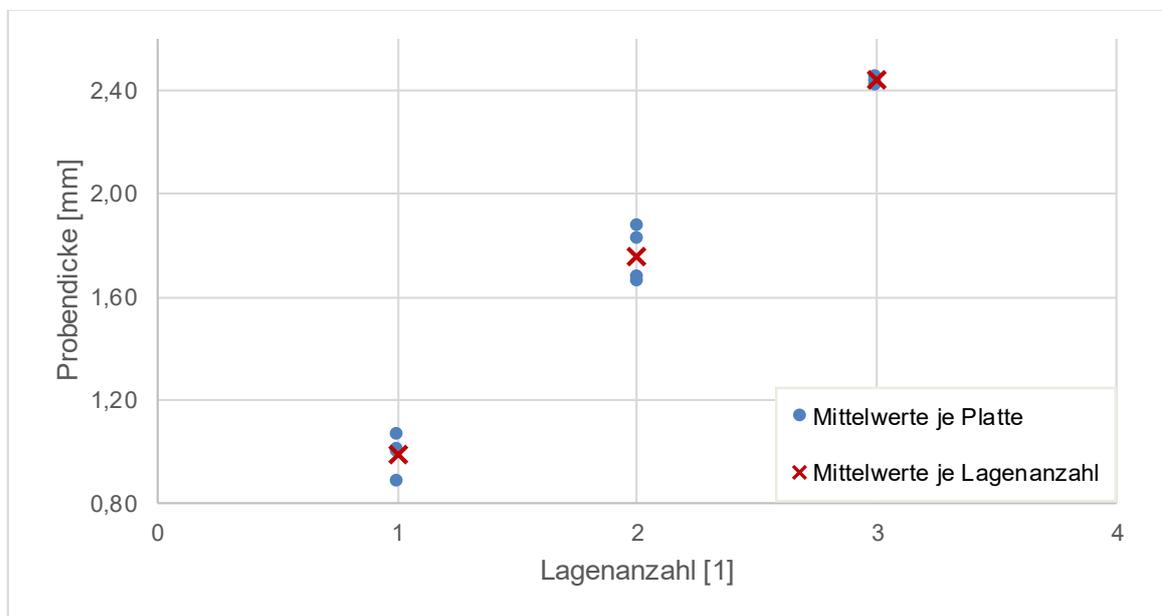


Diagramm 7: Abhängigkeit der Prüfkörperdicke von der Lagenanzahl

3.4 Umformversuche und Charakterisierung der Umformqualität

3.4.1 Erstellen eines Versuchsplans

Im Zuge der Arbeit wurde im ersten Schritt ein umfangreicher Versuchsplan, wie in Tabelle 12 angeführt, erstellt. Aufgrund von Problemen mit der Temperierung des Umformwerkzeuges wurden weitere, im Umfang reduzierte Versuchspläne erstellt. Schlussendlich wurde im ersten Schritt ein teilfaktorieller Versuchsplan (Tabelle 14) durchgeführt, der im Anschluss zum vollfaktoriellen Versuchsplan mit acht Umformversuchen (Tabelle 11) ausgeweitet wurde. Nachfolgend sind alle erstellten Versuchspläne und ihre Vor- und Nachteile beschrieben.

Vollständig faktorieller Versuchsplan

Für die Ermittlung verschiedener Einflussfaktoren auf die Umformqualität der Vitrimers-Composite Probekörper wurde ein Versuchsplan mithilfe der Software Minitab®, Fa. Minitab LLC (Coventry, UK) erstellt. Die Faktoren Umformtemperatur, Umformzeit und Lagenanzahl der Prüfkörper sollten in jeweils zwei Stufen variiert werden. Hierfür wurde ein vollfaktorieller 2^3 Versuchsplan erstellt, der eine Anzahl von acht möglichen Kombinationen ergibt. Der vollständige faktorielle Versuchsplan ist in Tabelle 11 angeführt. Die Durchlaufreihenfolge wird randomisiert um eine Verfälschung der Ergebnisse durch den Einfluss nicht kontrollierbarer Veränderungen in den Versuchsbedingungen, z. B. zwischen zwei Messtagen, zu vermeiden.

Tabelle 11: vollständig faktorieller 2³ Versuchsplan

Standardreihenfolge	Durchlaufreihenfolge	Temperatur	Umformdauer	Lagenanzahl
5	1	-1	-1	1
8	2	1	1	1
3	3	-1	1	-1
2	4	1	-1	-1
1	5	-1	-1	-1
4	6	1	1	-1
7	7	-1	1	1
6	8	1	-1	1

Die Temperaturstufen wurden auf 160 °C und 180 °C festgelegt, die Umformdauer auf ein und drei Stunden und die Anzahl der Verstärkungslagen auf ein und drei Lagen. Die jeweils niedrigere Stufe erhält dabei die Bezeichnung -1, die höhere Stufe die Bezeichnung +1. Für jede Faktorenstufenkombination, also jeden Versuch, werden sechs Prüfkörper vorgesehen, die gleichzeitig umgeformt werden sollen.

Bei einem vollständigen faktoriellen Versuchsplan kann der Einfluss bzw. Haupteffekt der einzelnen Faktoren auf das Ergebnis ermittelt werden. Der Effekt gibt die Änderung des prognostizierten Mittelwerts der Zielgröße an, wenn ein Einflussfaktor sich von niedriger auf hohe Stufe ändert [25]. Effekte haben die Einheit der Zielgröße

Es gibt je zwei Faktorenstufenkombinationen, die sich nur in einem Faktor unterscheiden. Für die Temperatur sind das z. B. Versuch Nr. 1 und 2, Nr. 3 und 4, Nr. 5 und 6 und Nr. 7 und 8 nach Standardreihenfolge. Aus dem Mittelwert der Unterschiede im jeweiligen Ergebnis des Versuches lässt sich für den obigen Versuchsplan der Haupteffekt eines Faktors, z.B. der Temperatur nach Gleichung (4) berechnen. \bar{y}_2 bezeichnet hierbei beispielsweise den Mittelwert der Einzelergebnisse für Versuch 2 nach Standardreihenfolge. [26]

Die Effekte werden wie folgt benannt:

Effekt Temperatur: A

Effekt Umformzeit: B

Effekt Lagenanzahl: C

$$A = \frac{1}{4} [(\bar{y}_2 - \bar{y}_1) + (\bar{y}_4 - \bar{y}_3) + (\bar{y}_6 - \bar{y}_5) + (\bar{y}_8 - \bar{y}_7)] \quad (4)$$

Weiters kann die Wechselwirkung verschiedener Faktoren berechnet werden. Der Einfluss eines Faktors kann je nach Wert eines anderen Faktors stärker oder schwächer sein. Die Wechselwirkungen werden als Kombination der Einzeleffekte, z. B. AB für Temperatur / Umformzeit benannt. Der Effekt der Temperatur bei einer Umformdauer von einer Stunde A_{1h} und drei Stunden A_{3h} kann nach Gleichung (5)-(6) berechnet werden. Der Effekt der Wechselwirkung AB wird nach Gleichung (7) berechnet und entspricht der Hälfte der Differenz beider Effekte. Die Berechnung der weiteren Wechselwirkungen und Effekte erfolgt analog [26].

$$A_{1h} = \frac{1}{2} [(\bar{y}_2 - \bar{y}_1) + (\bar{y}_6 - \bar{y}_5)] \quad (5)$$

$$A_{3h} = \frac{1}{2} [(\bar{y}_4 - \bar{y}_3) + (\bar{y}_8 - \bar{y}_7)] \quad (6)$$

$$AB = \frac{1}{2} [A_{1h} - A_{3h}] \quad (7)$$

Zentral zusammengesetzter Versuchsplan

Für Versuchspläne mit 2 Faktorenstufen, also 2^n – Versuchsplänen werden grundsätzlich lineare Effekte und Wechselwirkungen ermittelt. Um Abweichungen von der Linearität erkennen zu können, ist es möglich den Versuchsplan um einen Zentrumspunkt zu erweitern. Für den Zentrumspunkt werden alle Faktorenstufen auf ein mittleres Niveau „0“ eingestellt, wie in Abbildung 6 gezeigt ist. Die Eckpunkte des Würfels stellen den vollständig faktoriellen Versuchsplan dar, der Mittelpunkt des Würfels ist der Zentrumspunkt [26].

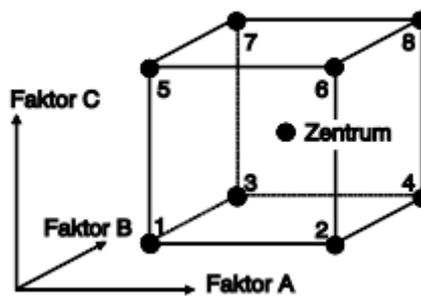


Abbildung 6: Zentrumspunkt für einen 2^3 Versuchsplan mit Faktoren A, B und C [26]

Für die Umformversuche bedeutet das Niveau „0“ eine Temperatur von $170\text{ }^\circ\text{C}$, eine Umformzeit von zwei Stunden und eine Lagenanzahl von zwei.

Der Zentrumspunkt kann mehrmals wiederholt werden, um auch die Zufallsstreuung der Versuche zu bestimmen. Dann sollten die Versuche jedoch gleichzeitig mit den anderen Versuchen durchgeführt werden, so können Veränderungen über den gesamten Versuchszeitraum erkannt werden. Durch Zentrumspunkte kann gezeigt werden, ob es quadratische Effekte gibt, es kann jedoch nicht bestimmt werden, welcher Effekt einen quadratischen Einfluss hat. Hierfür können zusätzlich Sternpunkte, wie in Abbildung 7 dargestellt, realisiert werden.

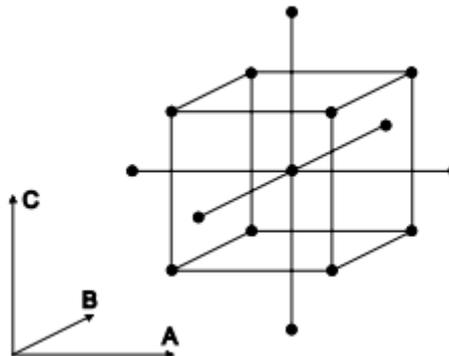


Abbildung 7: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan für einen 2^3 Versuchsplan mit Faktoren A, B und C

Ein vollständig faktorieller Versuchsplan mit Stern- und Zentrumspunkten wird als zentral zusammengesetzter Versuchsplan bezeichnet. Für die Sternpunkte werden zusätzliche Faktorenstufen $+\alpha$ und $-\alpha$ eingeführt, wobei α nach Gleichung (8) – (9) berechnet wird [26].

$$\alpha^2 = \frac{1}{2} * \sqrt{N * N_W} - N_W \quad (8)$$

$$N = 2^{k-p} + 2 * k + n_0 \quad (9)$$

- α ... Stufenwert Sternpunkt
 N ... Gesamtzahl Einzelversuche
 N_W ... Anzahl Einzelversuche im Würfel
 k ... Anzahl der Faktoren
 n_0 ... Anzahl der Realisierungen des Zentrums

Für die Umformversuche ist eine Realisierung von Sternpunkten nur für die Faktoren Temperatur und Umformzeit möglich. Ein Versuchsplan mit Sternpunkten für diese beiden Parameter und vier Zentrums punkten ist in Tabelle 12 angeführt. Stern- und Zentrums punkte sind fett geschrieben.

Tabelle 12: Versuchsplan mit Zentrums- und Sternpunkten

Durchlaufreihenfolge	Temperatur	Umformdauer	Lagenanzahl
1	-1	-1	1
2	1	1	1
3	-1	1	-1
4	1	-1	-1
5	0	0	0
6	-1	-1	-1
7	1	1	-1
8	0	0	0
9	-1	1	1
10	1	-1	1
11	0	0	0
12	0	0	0
13	+ α	0	0
14	- α	0	0
15	0	+ α	0
16	0	- α	0

α beträgt für den dargestellten Versuchsplan 1,287 mit einem Wert N von 16 und einem Wert N_W von 8. Die konkreten Stufenwerte für + α und - α erhält man durch lineare Regression und die Festlegung, welchen Wert die Stufe +1 und -1 für den jeweiligen Faktor darstellt. Die entsprechenden Geraden sind in Diagramm 8 und Diagramm 9 dargestellt. In Tabelle 13 sind die ermittelten Werte angeführt.

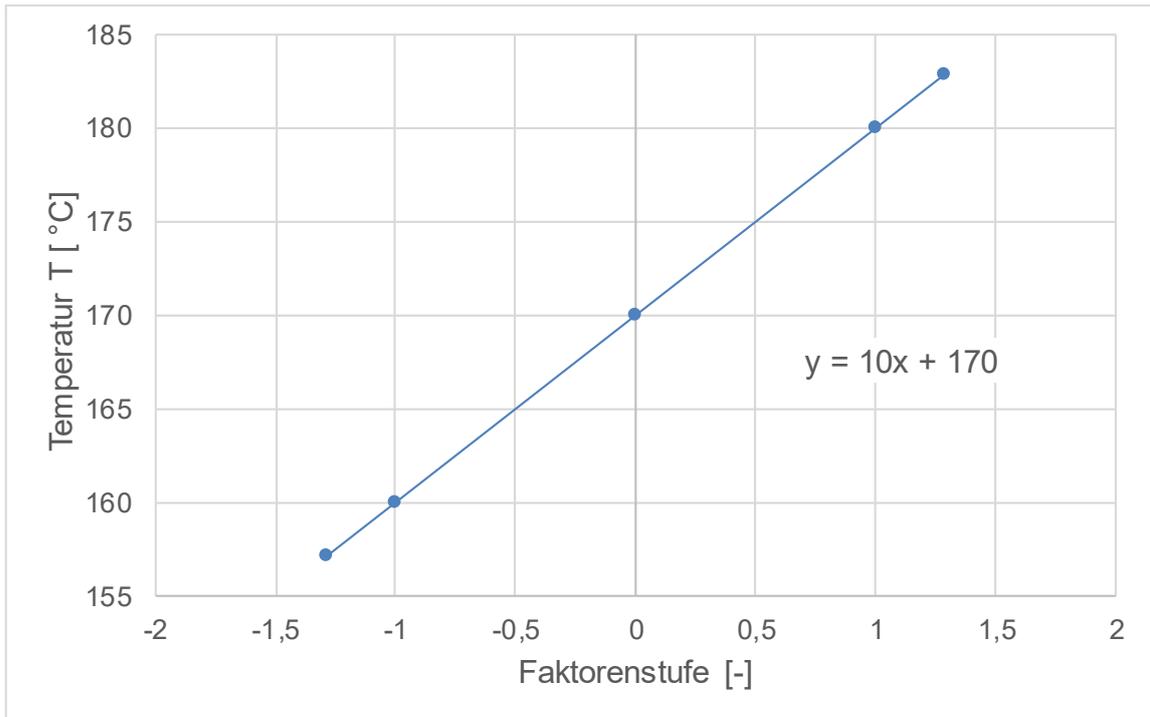


Diagramm 8: Geradengleichung zur Ermittlung der physikalischen Stufenwerte für die Temperatur

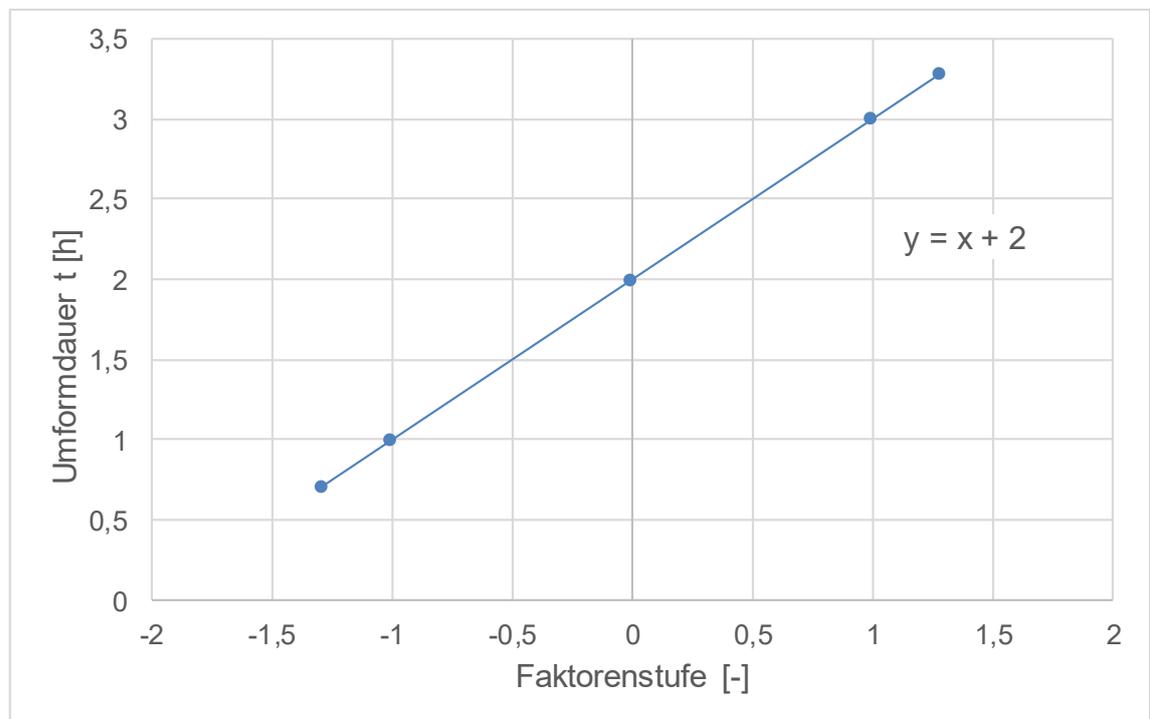


Diagramm 9: Geradengleichung zur Ermittlung der physikalischen Stufenwerte für die Umformdauer

Tabelle 13: Ermittelte physikalische Stufenwerte der Sternpunkte

Temperatur		
Faktorenstufe		Temperatur [°C]
+ α	1,287	183
- α	-1,287	157
	1	180
	0	170
	-1	160
Umformdauer		
Faktorenstufe		Umformdauer [h]
+ α	1,287	3,29
- α	-1,287	0,71
	1	3,00
	0	2,00
	-1	1,00

Teilfaktorieller Versuchsplan

Den geringsten Versuchsaufwand stellt ein teilfaktorieller Versuchsplan dar. Hierbei werden nicht alle Faktorenstufenvariationen durchgeführt. Im teilfaktoriellen 2^{3-1} Versuchsplan werden nur vier Kombinationen realisiert. Es wird ein vollständiger Versuchsplan für zwei Faktoren aufgestellt, die Faktorenstufe für den dritten Faktor ergibt sich durch Multiplikation der Stufe für Faktor eins und Faktor zwei. Dadurch entsteht ein Versuchsplan wie in Tabelle 14 angeführt. Dieser Versuchsplan ermöglicht es nicht mehr, die reinen Effekte der einzelnen Faktoren zu berechnen. Der 2^{3-1} Versuchsplan hat eine Ordnung von drei, was bedeutet, jeder Hauptfaktor ist mit einer Zweifaktoren–Wechselwirkung vermengt. Das ist vor allem dann ein Problem, wenn die Wechselwirkung den Effekt des Faktors umkehrt. Brauchbare Ergebnisse können mit Versuchsplänen mit Ordnung drei nur erzielt werden, wenn die Effekte der Wechselwirkungen deutlich kleiner sind als die der Hauptwirkungen. Teilweise kann auch durch technische Überlegungen abgeschätzt werden, welcher Effekt das Ergebnis bestimmt. Um einzelne Effekte zu unterscheiden, kann der

teilfaktorielle Versuchsplan nachträglich bis zum vollständig faktoriellen Versuchsplan ergänzt werden [26].

Tabelle 14: Teilfaktorieller 2^{3-1} Versuchsplan

Durchlaufreihenfolge	Temperatur	Umformdauer	Lagenanzahl
1	-1	-1	1
2	1	1	1
3	-1	1	-1
4	1	-1	-1

3.4.2 Umformversuche

Für die Umformung der Probekörper steht eine Formenträgerpresse Typ LZT-OK-80-SO, Fa. Langzauner GmbH (Lambrechten, AT.) mit einer maximalen Presskraft von 800 kN und einer minimalen Presskraft von 40 kN zur Verfügung. Als Werkzeug für die Umformung wird ein ursprünglich für LCM (Liquid Composite Molding) Versuche konzipiertes Omega-Werkzeug mit einer Kavitätshöhe von 2 mm verwendet. Das geöffnete Werkzeug ist in Abbildung 8 und Abbildung 9 zu sehen.

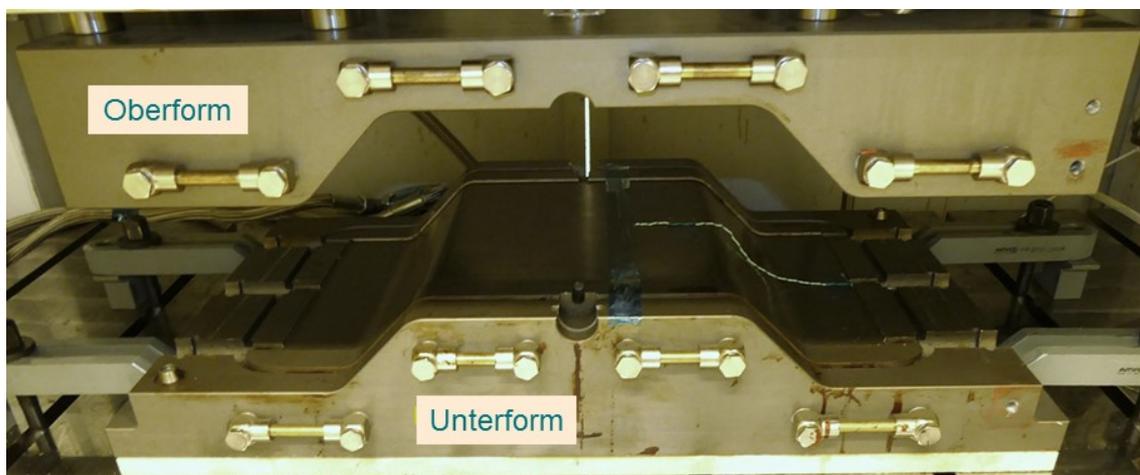


Abbildung 8: geöffnetes Omega-Werkzeug – Oberform und Unterform

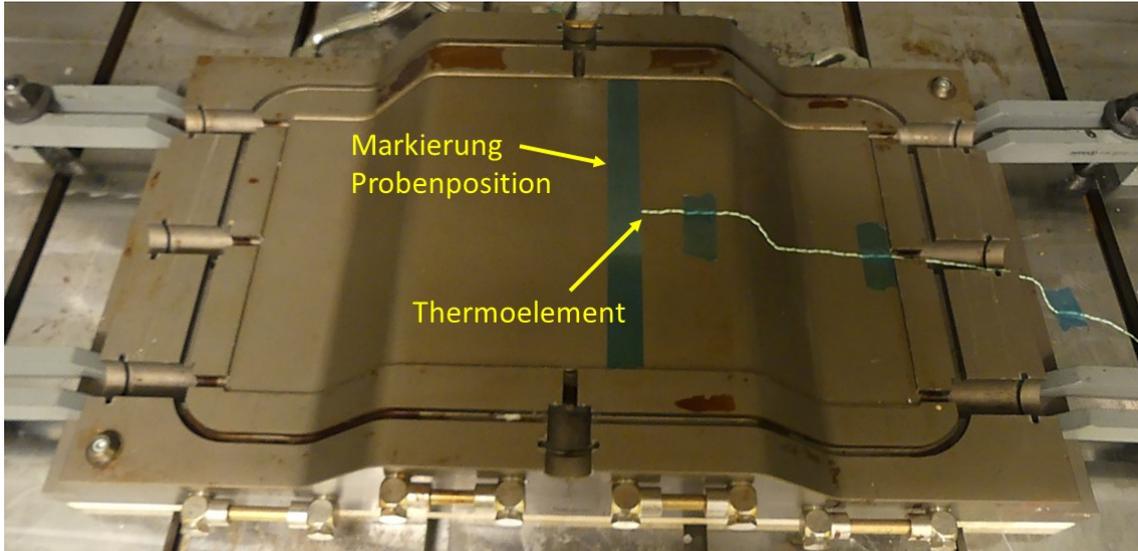


Abbildung 9: Unterform Omega-Werkzeug

Die Kavität hat eine Breite von 260 mm und eine Gesamtlänge von 520 mm. Die Probekörper werden in eine Hälfte des Werkzeuges eingelegt und somit in eine Z-Form umgeformt. Die Umformwinkel am Werkzeug, wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt, betragen je 135° .

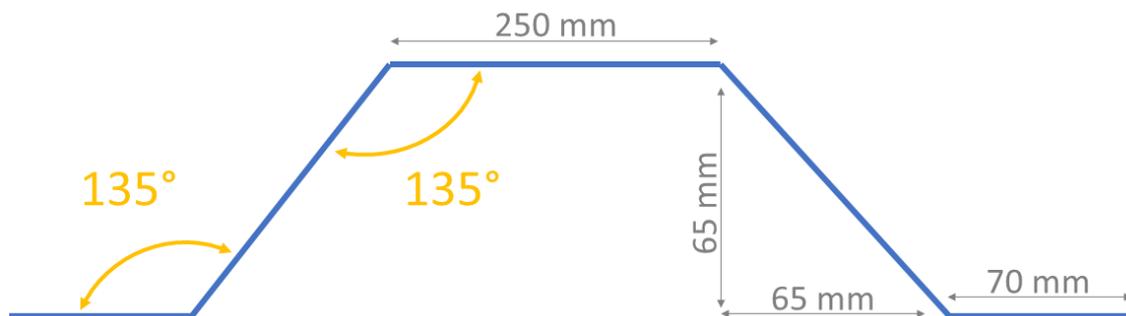


Abbildung 10: Winkel am Omega – Werkzeug (Schema)

Um das Werkzeug auf Umformtemperatur aufzuheizen und im Anschluss wieder zu kühlen, wird es mithilfe eines Öltemperiergerätes Typ TT-288 Z / MP-988-Spez., Fa. Tool-Temp AG (Sulgen, CH) temperiert. In der Kavität wird wie in Abbildung 9 gezeigt, ein Thermoelement platziert, um die tatsächliche Werkzeugtemperatur messen zu können. In jeder Umformung werden sechs Proben, gemischt aus allen Platten mit entsprechender Lagenanzahl verwendet. Dabei wird darauf geachtet, dass Proben aus allen Bereichen über die Plattenbreite, aber auch aus linker und rechter Plattenseite verwendet werden.

Versuchsdurchführung

Im ersten Schritt wird das Werkzeug auf Umformtemperatur vorgeheizt. Um etwa 160 °C in der Kavität zu erreichen, wird am Temperiergerät während des Vorheizens eine Temperatur von 165 °C eingestellt. Um 180 °C zu erreichen wird am Temperiergerät eine Temperatur von 185 °C eingestellt. Das gesamte Vorheizen nimmt etwa zwei Stunden in Anspruch. Währenddessen werden die Proben im Trockenschrank für 30 Minuten auf 140 °C vorgewärmt. Sobald das Werkzeug auf Temperatur ist, werden sechs Proben im Werkzeug platziert und in der Werkzeugmitte mit Klebeband fixiert. Der Probenrand ragt dabei 2 cm über die Werkzeugmitte hinaus. Die Position für die Platzierung der Proben ist am Werkzeug durch einen weiteren Streifen Klebeband markiert, der in Abbildung 9 zu sehen ist. Anschließend wird auf den Proben eine Gummimatte mit 2 cm Dicke gelegt. Diese dient dazu auch für Probekörper, deren Dicke geringer ist als die Kavitätshöhe eine exakte Abformung der Geometrie zu gewährleisten. Um die Probendicke durch die Umformung unter Druck dennoch nicht zu verringern, werden am Rand des Werkzeuges Distanzbleche eingelegt. Die notwendige Dicke der Distanzbleche wird durch die gemittelte Dicke der Probekörper festgelegt und kann auf 0,1 mm genau eingestellt werden. Im Grenzfall wird die Höhe der Distanzbleche geringer als die Probenhöhe gewählt, um Kontakt von Probe und Werkzeug sicherzustellen. Abbildung 11 zeigt die eingelegten Proben im Werkzeug. In Abbildung 12 ist der fertige Versuchsaufbau gezeigt, die Gummimatte ist auf den Proben platziert.

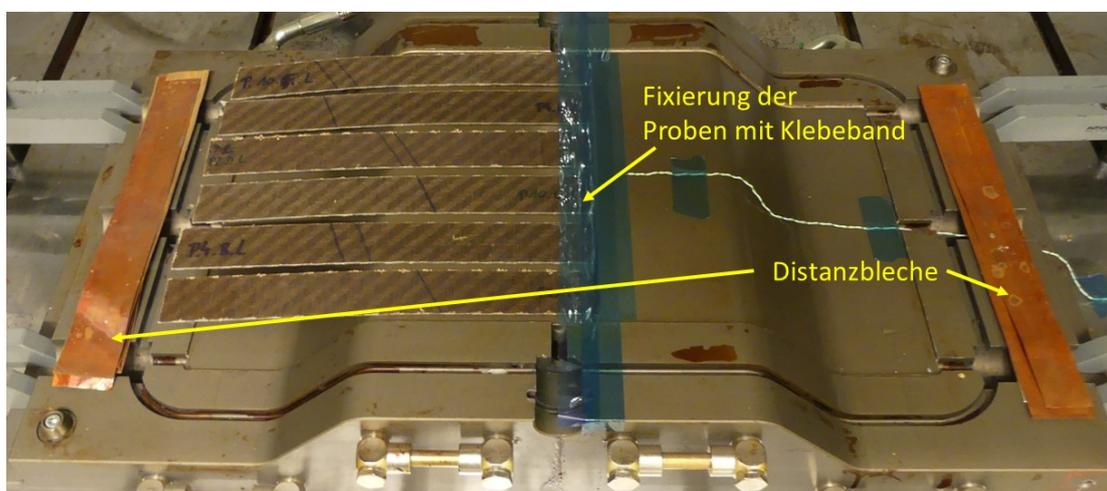


Abbildung 11: Fixierung der Proben im Omega-Werkzeug

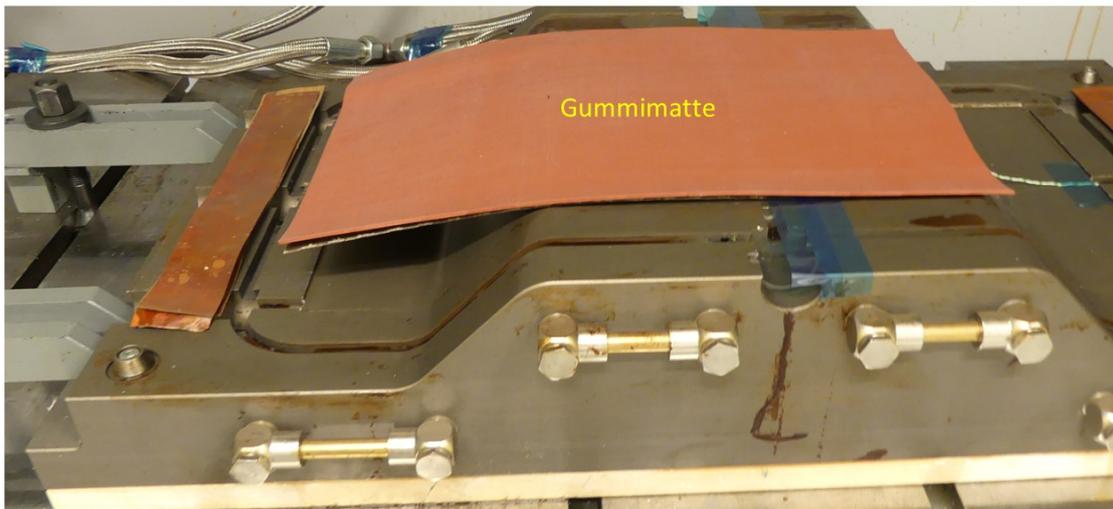


Abbildung 12: Fertiger Versuchsaufbau mit Gummimatte

Im nächsten Schritt wird ein für die Umformungen erstelltes Automatikprogramm an der Presse gestartet. Die Presse fährt mit den gewählten Einstellungen zu und schließt im letzten Schritt mit einer Presskraft von 40 kN. Die Presskraft und Umformtemperatur werden für die gewählte Umformzeit gehalten. Im Anschluss muss am Temperiergerät manuell auf Kühlen umgestellt werden. Die Presse bleibt geschlossen, bis im Werkzeug unter 23 °C erreicht werden, also die Temperatur unter dem T_g des vitrimeren Harzsystems liegt. Das Abkühlen dauert mehrere Stunden und wird über Nacht durchgeführt. Anschließend kann das Werkzeug geöffnet und die Probekörper entnommen werden. Um die Temperatur vor der Messung der erreichten Bauteilwinkel weiter zu senken, werden die Proben für mindestens 30 Minuten bei ca. -20 °C gekühlt. Dafür werden sie, wie in Abbildung 13 dargestellt, auf eine Unterlage platziert, welche der Werkzeuggeometrie entspricht. Im Anschluss werden mit einem digitalen Winkelmesser, Fa. Brüder Mannesmann Werkzeuge GmbH (Remscheid, DE.) die erzielten Winkel am Bauteil α und β , wie in Abbildung 14 dargestellt, vermessen.



Abbildung 13: Proben auf der Unterlage in Form der Werkzeuggeometrie

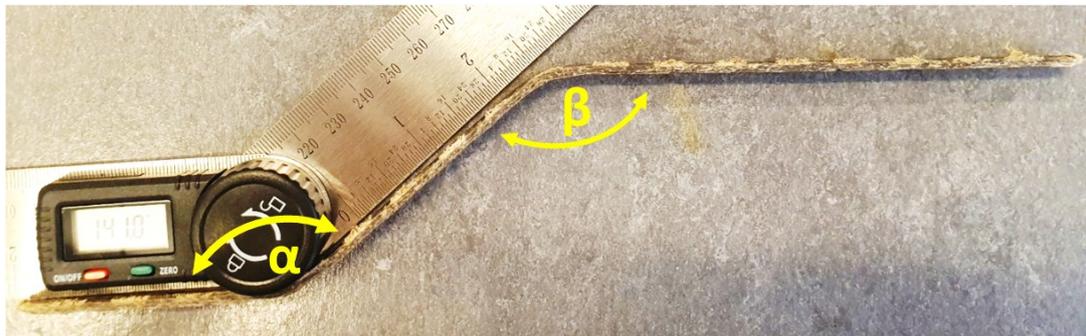


Abbildung 14: Winkelmessung an der umgeformten Probe

Vorversuch zur Festlegung des Pressenprogrammes

Um ein geeignetes Programm für das Schließen der Presse festzulegen, wurde mit einem Randstreifen der Platte 1 mit Bezeichnung P1.R1.L ein Vorversuch durchgeführt. Der Probekörper wurde für zehn Minuten bei 160 °C im Trockenschrank vorgewärmt und anschließend im 160 °C heißen Werkzeug platziert. Auf den Prüfkörper wurde die Gummimatte gelegt. Distanzbleche wurden bei diesem Versuch noch nicht verwendet. Das Werkzeug wurde mit einer relativen Geschwindigkeit von 5 % der maximalen Verfahrensgeschwindigkeit bis zu einer Werkzeugposition bzw. Position der oberen Werkzeugplatte von 352 mm (hinten links) geschlossen. Die maximale Verfahrensgeschwindigkeit der Presse beträgt 40 mm/s. Erster Kontakt mit der Probe trat bei 372 mm auf. Abbildung 15 zeigt das Einstellfenster der Pressensoftware für den Handbetrieb. Markiert ist die Istposition der Presse, die für die Messpositionen „hinten links“ und „vorne rechts“ angegeben

wird. Zu beachten ist, dass die Werkzeugposition bei geschlossenem Werkzeug nicht 0 mm, sondern 310,3 mm hinten links und 309,5 mm vorne rechts beträgt.

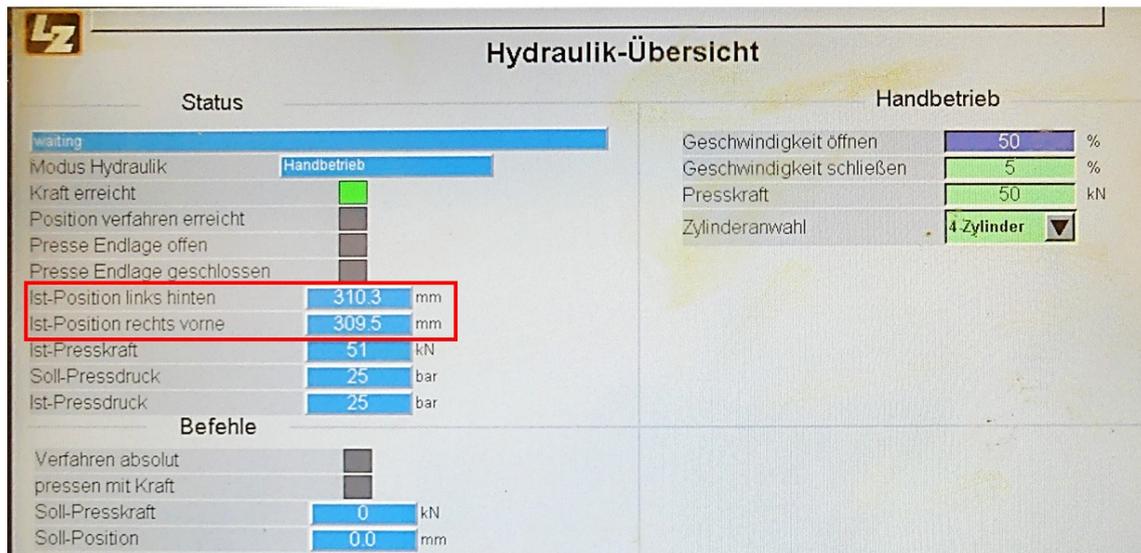


Abbildung 15: Anzeigefenster Handbetrieb Presse

Bei 352 mm wurde die Position für fünf Minuten gehalten. Anschließend wurde um weitere 20 mm auf 332 mm (hinten links) geschlossen und erneut für fünf Minuten gehalten. Im Anschluss wurde mit einer eingestellten Presskraft von 40 kN vollständig geschlossen. Diagramm 10 zeigt das Bewegungsprofil der oberen Werkzeughälfte für das Schließen der Presse im Vorversuch. Die rote, horizontale Linie stellt dabei die Nullposition des Werkzeuges (vollständig geschlossen) dar.

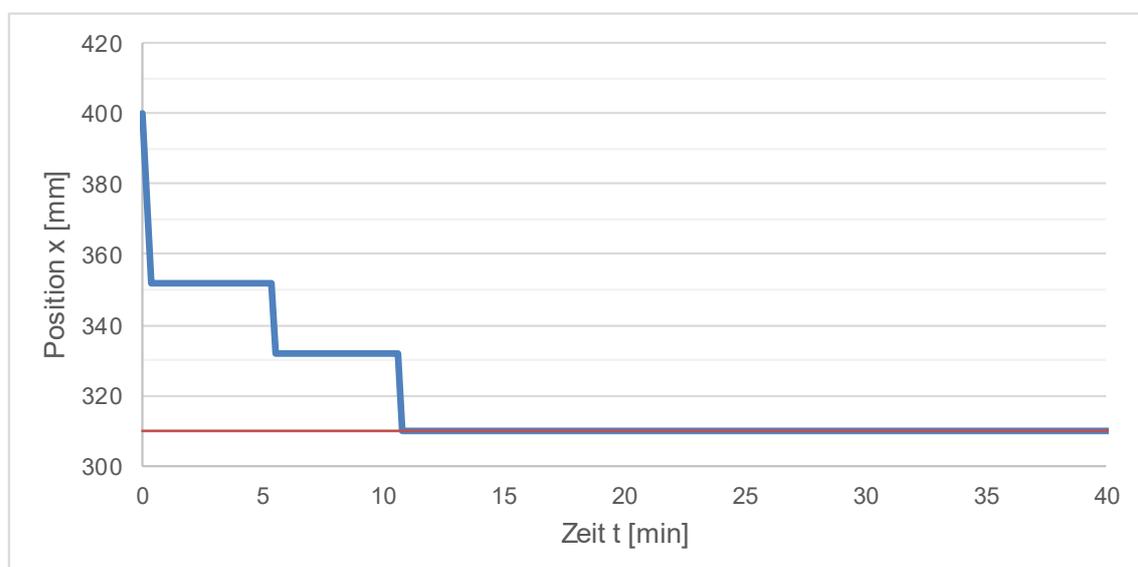


Diagramm 10: Position der oberen Werkzeugplatte in Abhängigkeit der Zeit für den ersten Vorversuch

Nach etwa einer Stunde wurde das Temperiergerät ausgeschaltet und das Werkzeug gegen Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Entformen wurde ein Winkel α am Bauteil von $141,0^\circ$ und β von $139,0^\circ$ bestimmt. In Abbildung 16 ist die umgeformte Probe dargestellt. An beiden Innenradien der Probe sind beschädigte Fasern zu erkennen, weshalb für das tatsächliche Pressenprogramm die Haltezeiten und -positionen angepasst wurden, um mehr Spannungsrelaxation während des Zufahrens der Presse zu ermöglichen. Andererseits soll ein zu starkes Auskühlen der Proben vermieden werden. Das angepasste Programm ist in Abbildung 17 angeführt.



Abbildung 16: Umgeformte Probe P1.R1.L

Programmdaten 1						
warten auf Start						
warten auf Start						
Verfahre Presse absolut	374.0	Position [mm]	50	Geschw. [%]		
Zeit halten	0	Stunden [h]	5	Minuten [m]	0	Sekunden [s]
Verfahre Presse absolut	354.0	Position [mm]	10	Geschw. [%]		
Zeit halten	0	Stunden [h]	5	Minuten [m]	0	Sekunden [s]
Verfahre Presse absolut	334.0	Position [mm]	10	Geschw. [%]		
Zeit halten	0	Stunden [h]	15	Minuten [m]	0	Sekunden [s]
Verfahre Presse absolut	320.0	Position [mm]	10	Geschw. [%]		
Zeit halten	0	Stunden [h]	15	Minuten [m]	0	Sekunden [s]
Verfahre Presse absolut	310.0	Position [mm]	10	Geschw. [%]		
Zeit halten	0	Stunden [h]	1	Minuten [m]	1	Sekunden [s]
Pressen mit Kraft	40.0	Kraft [kN]	10	Geschw. [%]		
Zeit halten	3	Stunden [h]	0	Minuten [m]	1	Sekunden [s]

Abbildung 17: Automatikprogramm für die Umformversuche

Sobald das Programm gestartet wird, wird das Werkzeug auf die Position 1 von 374 mm geschlossen und für fünf Minuten in dieser Position gehalten. Danach wird in Schritten von 20 mm erst auf 354 mm und anschließend auf 334 mm geschlossen. Die zweite Position wird für fünf Minuten, die dritte für 15 Minuten gehalten. Die nächste Halteposition liegt bei 320 mm und somit etwa 10 mm entfernt von der Nullposition des Werkzeuges. Im letzten Schritt wird auf 310 mm zugefahren und für eine Minute gehalten, danach wird mit 40 kN Presskraft geschlossen und je nach Versuch für drei Stunden oder eine Stunde gehalten. Bis auf die erste Pressenbewegung werden alle Bewegungen mit der im Automatikbetrieb minimal möglichen Geschwindigkeit von 10 % ausgeführt. Diagramm 11 zeigt das Bewegungsprofil der oberen Werkzeughälfte für das angepasste automatische Schließprogramm der Presse.

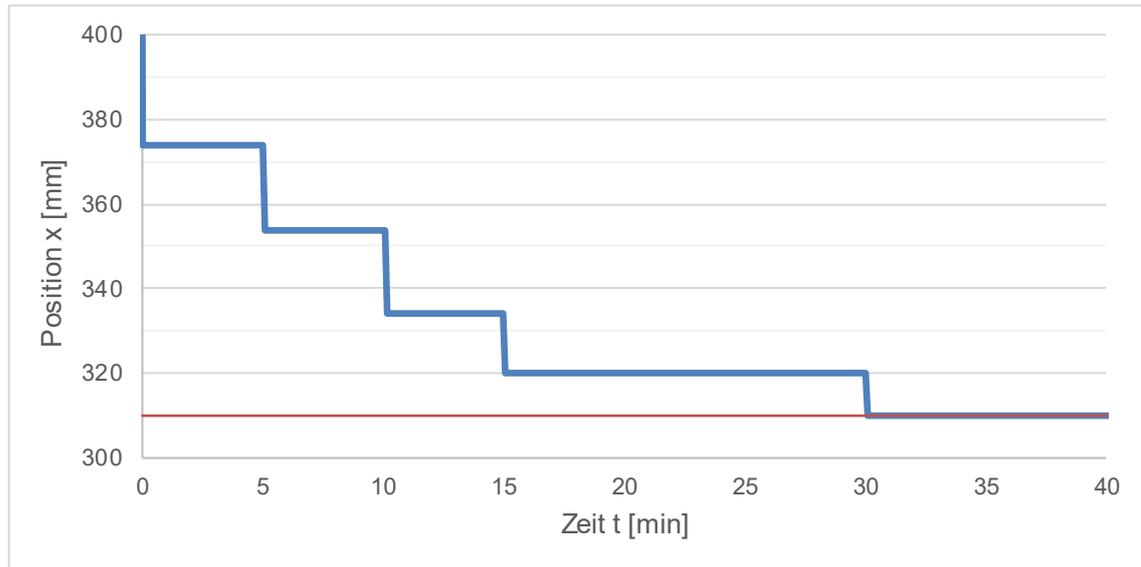


Diagramm 11: Position der oberen Werkzeugplatte in Abhängigkeit der Zeit für das angepasste Programm

Charakterisierung der Umformqualität

Um die Qualität der Umformung zu charakterisieren und den Einfluss der einzelnen Prozessparameter zu überprüfen, werden als Erstes die Winkel nach der Entformung an den abgekühlten Proben gemessen. Im nächsten Schritt werden die Proben für drei Stunden bei 50 °C, also über T_g erwärmt. Dadurch soll die Rückstellung elastischer Verformungen ermöglicht werden. Im Anschluss werden die Winkel nach erfolgter Rückstellung vermessen. Die Winkeldifferenzen von erster zu zweiter Messung werden nach Gleichung (10) und (11) berechnet.

$$\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1 \quad (10)$$

$$\Delta\beta = \beta_2 - \beta_1 \quad (11)$$

α_1, β_1 Winkel nach dem Entformen [°]

α_2, β_2 Winkel nach Erwärmen über T_g [°]

$\Delta\alpha, \Delta\beta$ Winkeldifferenzen bzw. Rückstellung [°]

3.5 Auswertung der Umformversuche und Diskussion der Ergebnisse

Bei einer ersten quantitativen Betrachtung der umgeformten Proben wurde für alle Proben mit drei Lagen Verstärkungstextil eine Schädigung der Fasern an den Innenradien der Umformwinkel beobachtet. Für die Proben mit nur einer Lage Verstärkungstextil waren keine Schädigungen zu erkennen. Abbildung 18 zeigt eine dreilagige und eine einlagige umgeformte Probe.



Abbildung 18: Umgeformte Proben

Die quantitative Auswertung der Ergebnisse erfolgt ebenfalls mithilfe der Software Minitab®. Die Software bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten für die Auswertung faktorieller Versuchspläne. Anhand der eingegebenen Ergebnisse für die Zielgrößen werden für jede Zielgröße die Haupteffekte und Wechselwirkungen, wie in den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Gleichungen, berechnet. Als Zielgrößen bzw. Antwortgrößen für die Umformversuche wurden α_1 und β_1 sowie $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ festgelegt. In Tabelle 15 sind die Einzelergebnisse für die Zielgrößen aller sechs Prüfkörper für die durchgeführten acht Umformversuche angeführt. Die Platzierung der Prüfkörper im Werkzeug wurde von der Werkzeugvorderseite zur Werkzeuggrückseite mit eins bis sechs bezeichnet.

Tabelle 15: Ergebnisse der Zielgrößen aller Prüfkörper für die Umformversuche

Durchlaufreihenfolge	Platzierung des Prüfkörpers	Prüfkörper	α_1 [°]	β_1 [°]	$\Delta\alpha$ [°]	$\Delta\beta$ [°]
1	1	P9.A.R	135,4	135,3	6,6	5,1
	2	P1.B.L	136,2	136,5	6,1	5,9
	3	P3.C.R	135,4	135,8	8,2	6,0
	4	P9.D.L	135,8	135,6	4,1	4,5
	5	P1.E.R	136,7	136,6	4,7	4,8
	6	P3.F.L	135,8	135,8	6,4	3,8
2	1	P1.A.L	135,5	134,8	0,9	0,6
	2	P3.B.R	134,8	134,7	1,1	0,0
	3	P9.B.L	134,5	134,3	0,9	0,5
	4	P1.D.R	135,1	134,1	1,0	0,7
	5	P3.E.L	134,7	134,2	1,2	0,4
	6	P9.F.R	134,8	134,2	1,1	0,0
3	1	P2.A.L	139,4	139,4	9,1	7,8
	2	P4.B.R	139,1	139,7	8,6	7,5
	3	P10.C.L	139,7	139,8	8,6	8,4
	4	P2.D.R	138,0	138,2	9,8	9,0
	5	P4.E.L	139,0	139,9	7,8	7,3
	6	P10.F.R	140,2	140,6	8,1	8,0
4	1	P10.A.R	140,0	138,2	4,3	6,3
	2	P2.B.L	138,4	139,0	3,6	5,5
	3	P4.C.R	137,8	139,5	4,2	3,7
	4	P4.D.L	137,4	139,0	4,4	4,4
	5	P10.E.R	139,6	138,2	4,0	4,9
	6	P2.F.L	137,9	140,0	3,1	3,7

5	1	P10.A.L	141,0	139,6	14,9	12,1
	2	P2.B.R	138,0	138,6	13,7	13,0
	3	P10.B.L	139,9	138,2	14,0	14,1
	4	P4.D.R	139,8	141,0	12,4	9,9
	5	P4.E.R	141,1	140,9	10,4	10,9
	6	P2.F.R	139,0	138,2	11,8	11,5
6	1	P2.A.R	138,2	137,9	5,8	6,2
	2	P4.B.L	136,5	138,0	4,4	6,0
	3	P10.C.R	137,7	137,3	5,7	6,1
	4	P2.D.L	137,6	137,1	5,2	6,8
	5	P4.F.R	137,8	137,5	3,5	6,6
	6	P10.F.L	138,2	138,4	4,1	4,9
7	1	P3.A.L	136,1	135,0	3,1	2,0
	2	P9.B.R	136,3	134,4	3,7	2,1
	3	P1.C.L	135,3	135,4	6,4	3,6
	4	P9.D.R	136,4	134,6	3,5	2,2
	5	P1.F.R	137,3	134,8	4,5	3,5
	6	P3.F.R	136,6	134,5	3,6	1,7
8	1	P9.A.L	135,6	134,7	3,4	0,7
	2	P3.B.L	136,3	134,6	2,4	1,7
	3	P1.C.R	136,2	134,8	3,2	2,0
	4	P1.D.L	136,0	135,1	3,3	2,0
	5	P3.E.R	135,4	134,4	1,5	1,0
	6	P9.F.L	135,4	134,6	2,4	1,4

In Minitab® kann für jeden Durchlauf, also jede Umformung nur ein Wert pro Zielgröße angegeben werden. Es kann also entweder der Mittelwert aller Messwerte der sechs Prüfkörper verwendet werden oder es wird jeder Prüfkörper als eigener Versuchsdurchlauf behandelt. Variante zwei überschätzt die Genauigkeit, mit der die Versuche reproduziert werden. Würden tatsächlich je sechs gleiche Umformungen hintereinander durchgeführt werden würde eine zusätzliche

Streuung der Ergebnisse auftreten. Variante eins hingegen führt zu einer hohen Unsicherheit der berechneten Werte und zu großteils nicht signifikanten Ergebnissen, weil angenommen wird, dass insgesamt nur acht Messwerte aufgenommen wurden. Für die Auswertung wurde Variante zwei verwendet, um die Streuung der Messwerte der jeweils sechs Prüfkörper im Modell zu berücksichtigen.

Neben den Werten für Haupt- und Nebeneffekte wird von der Software auch der zugehörige p-Wert für die einzelnen Effekte ausgegeben. Mithilfe des p-Wertes kann entschieden werden, ob ein erhaltenes Ergebnis statistisch signifikant ist. Hierfür muss im ersten Schritt ein Signifikanzniveau α festgelegt werden (z.B.: $\alpha = 0,05$. bzw. 5 %). Der p-Wert gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass der beobachtete Effekt zufällig auftritt. Wenn der p-Wert kleiner oder gleich dem Signifikanzniveau ist, wird angenommen, dass der berechnete Effekt statistisch signifikant ist. Ist der p-Wert größer als das Signifikanzniveau gilt der Effekt als nicht signifikant [25], [26].

Weitere relevante Ergebnisse sind die Werte für R^2 und $R^2_{\text{prognostiziert}}$. R^2 gibt an, wie gut das Modell an die Daten angepasst ist und beschreibt welcher Prozentsatz der Streuung der Antwortvariablen durch das Modell erklärt wird. $R^2_{\text{prognostiziert}}$ gibt an, wie gut das Modell neue Beobachtungen prognostiziert. Beide Werte können im Bereich von 0 % bis 100 % liegen und sollten möglichst hoch sein [25].

Die Berechnung bzw. das Modell beruht auf der Annahme, dass eine Normalverteilung der Messwerte vorliegt. Diese Annahme kann durch die Betrachtung im Wahrscheinlichkeitsnetz überprüft werden. Das Wahrscheinlichkeitsnetz entsteht, wie in Abbildung 19 dargestellt, durch Umskalierung der y-Achse für die Normalverteilung. Dadurch wird die S-förmige Kurve der Normalverteilung als Gerade abgebildet. Folgen die Messwerte bzw. die Residuen der Messwerte der Geraden, sind die Werte normalverteilt. Residuen sind die Abweichungen der Messwerte vom angepassten Modell [26].

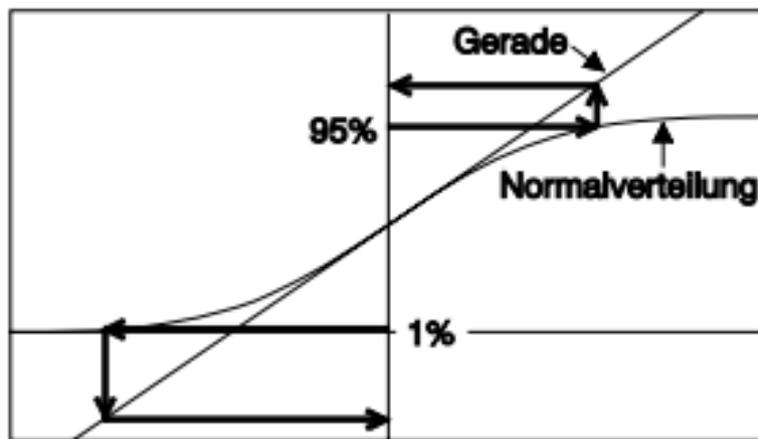


Abbildung 19: Entstehung des Wahrscheinlichkeitsnetzes [26]

In Diagramm 12, Diagramm 13, Diagramm 14 und Diagramm 15 sind die Wahrscheinlichkeitsnetze der Residuen für die vier Zielgrößen dargestellt. Die Kurven deuten für alle vier Zielgrößen auf eine Normalverteilung hin. Einzelne Punkte abseits der Linie können Ausreißer bedeuten [25]. Für β_1 , $\Delta\alpha$, und $\Delta\beta$ sind teilweise solche Werte im Randbereich der Geraden zu erkennen.

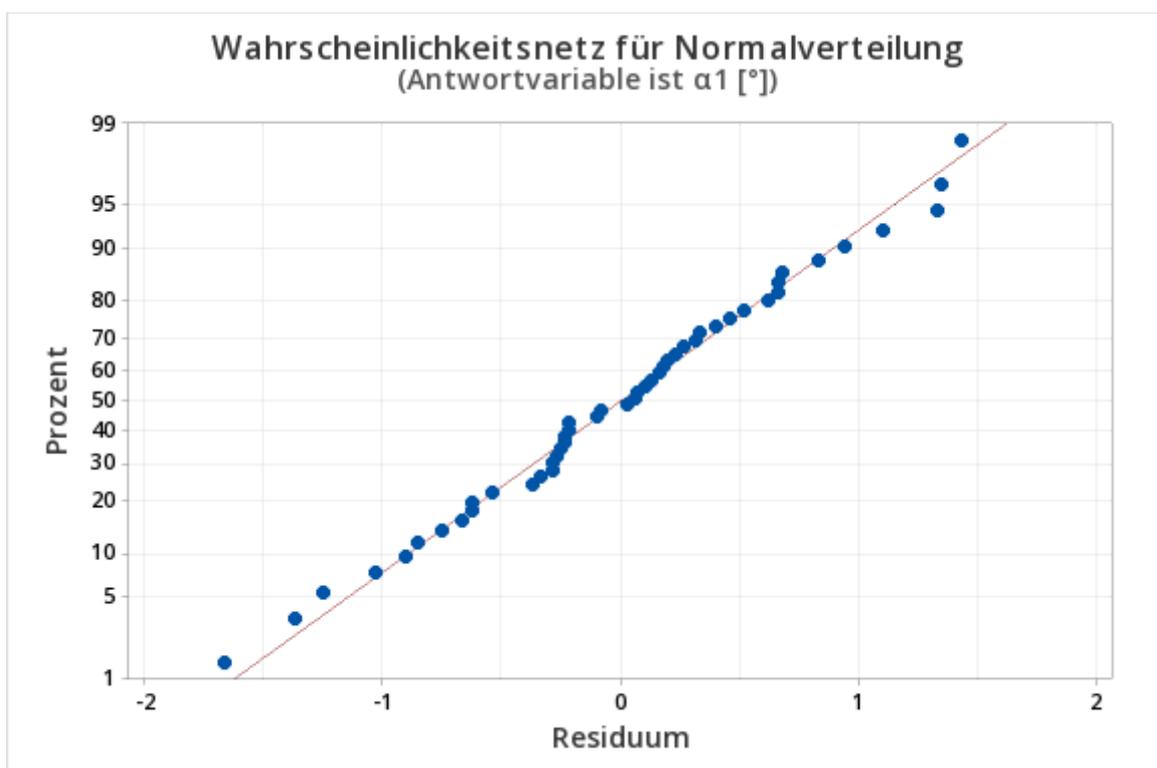


Diagramm 12: Wahrscheinlichkeitsnetz für α_1

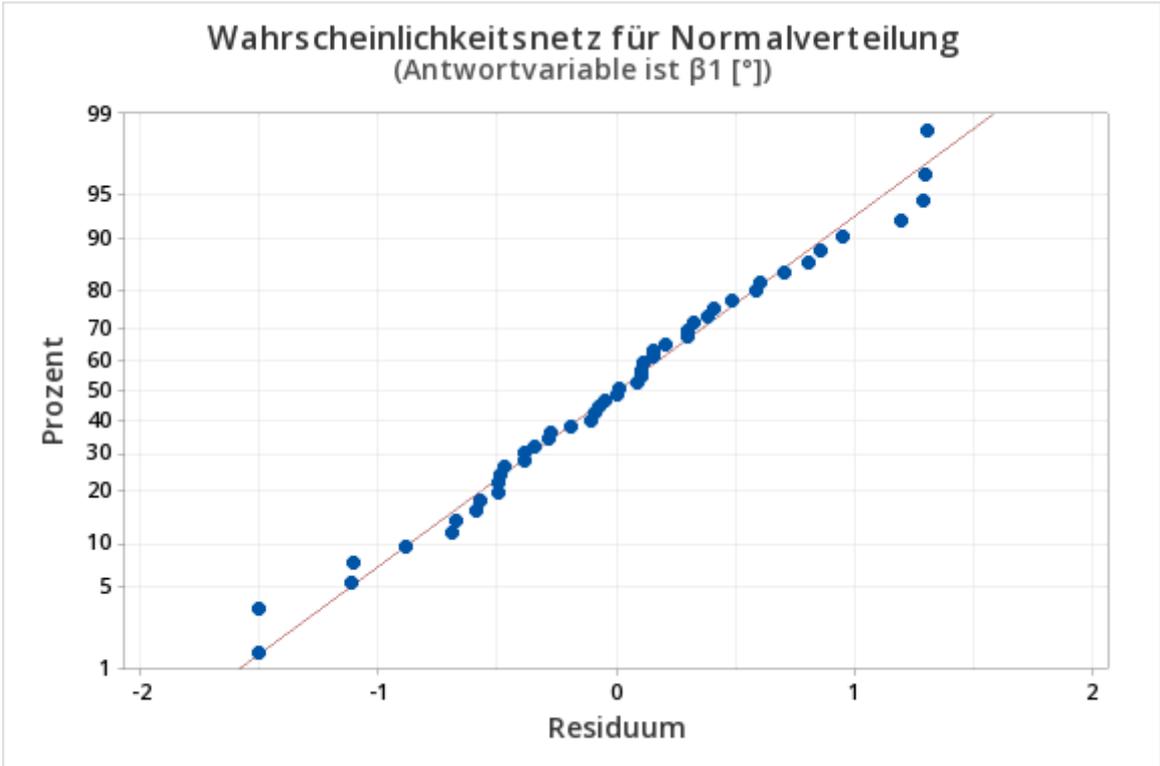


Diagramm 13: Wahrscheinlichkeitsnetz für β_1

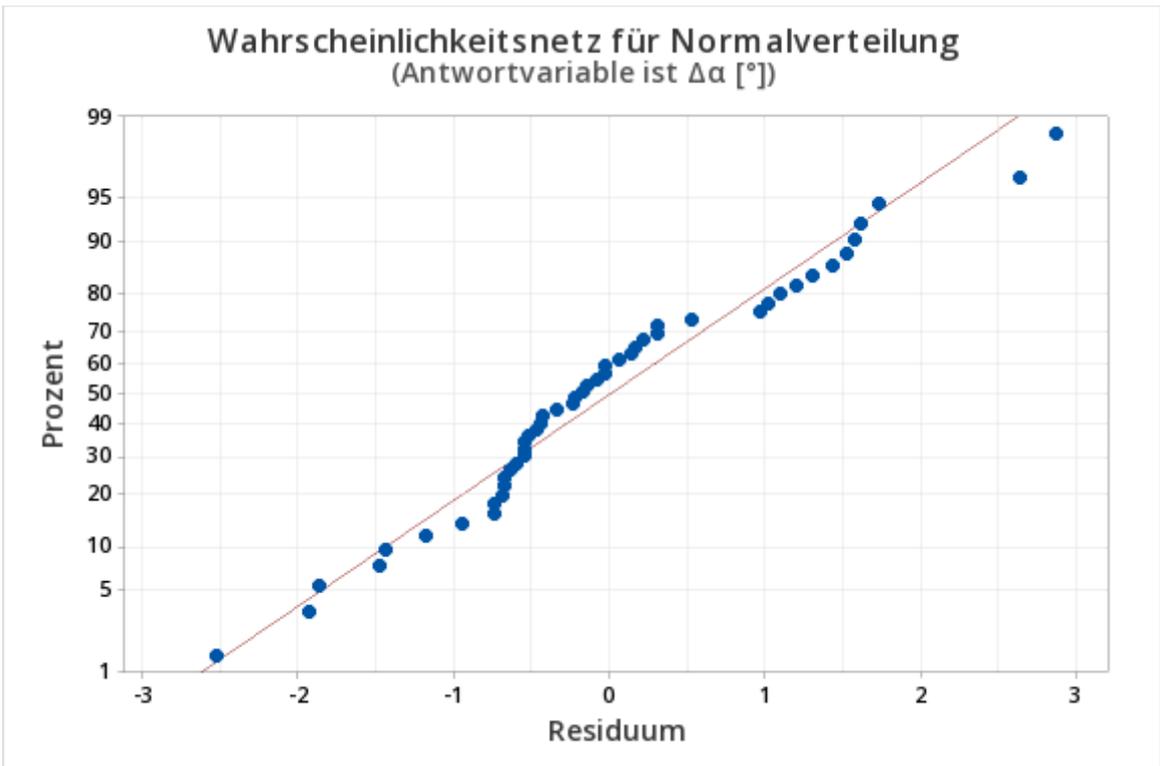


Diagramm 14: Wahrscheinlichkeitsnetz für $\Delta\alpha$

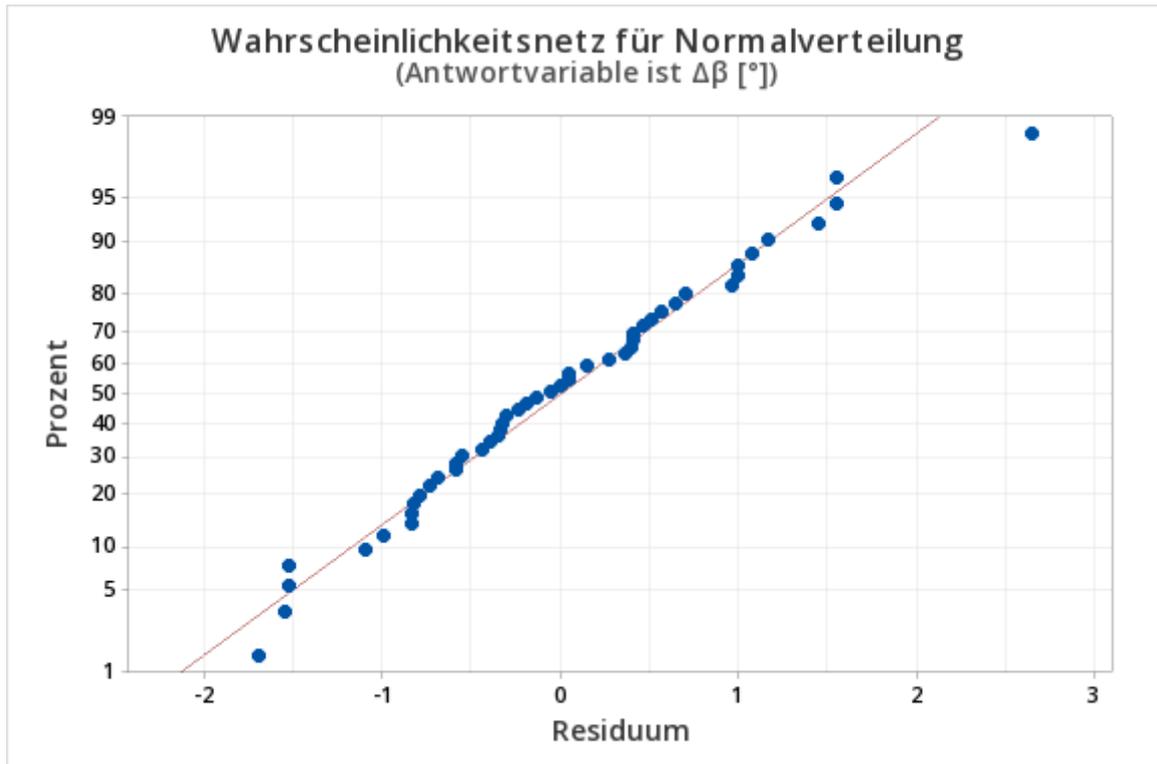


Diagramm 15: Wahrscheinlichkeitsnetz für $\Delta\beta$

In Tabelle 16 sind die Werte für R^2 und $R^2_{\text{prognostiziert}}$ für die vier Zielgrößen angeführt. Für α_1 liegen beide Werte etwas niedriger als für die drei anderen Zielgrößen, der Wert für $R^2_{\text{prognostiziert}}$ liegt unter 80 %. Das Modell für α_1 ist somit am wenigsten genau an die Messwerte angepasst und hat die geringste Prognosefähigkeit. Die Werte für R^2 von $> 90\%$ für β_1 , $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ zeigt eine relativ gute Anpassung des Modells an die Ergebnisse.

Tabelle 16: Werte zur Beschreibung der Modellqualität

Zielgröße	R^2 [%]	$R^2_{\text{prognostiziert}}$ [%]
α_1	85,38	79,96
β_1	90,44	86,90
$\Delta\alpha$	90,43	89,03
$\Delta\beta$	93,66	91,31

Tabelle 17 und Tabelle 18 enthalten die berechneten Werte für Haupt- und Wechselwirkungseffekte, sowie die zugehörigen p-Werte für die Zielgrößen. Die Effekte mit einem p-Wert $\leq 0,05$ werden als signifikant bewertet und sind in kursiver

Schrift eingetragen. Für α_1 und β_1 sind nur die Haupteffekte signifikant. Für $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ zeigen auch die Wechselwirkungen AB und AC einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis.

Tabelle 17: Zahlenwerte für Effekte und p-Werte für die Zielgrößen α_1 und β_1

Faktor		α_1		β_1	
		Effekt [°]	p – Wert [-]	Effekt [°]	p – Wert [-]
A:	Temperatur	-1,088	0,000	-0,992	0,000
B:	Umformdauer	-0,471	0,035	-0,642	0,004
C:	Lagenanzahl	-3,071	0,000	-3,975	0,000
AB:	Temperatur x Umformdauer	-0,413	0,063	-0,158	0,457
AC:	Temperatur x Lagenanzahl	0,337	0,126	0,175	0,412
BC:	Umformdauer x Lagenanzahl	0,238	0,278	-0,092	0,666

Tabelle 18: Werte für Effekte und p-Werte für die Zielgrößen $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$

Faktor		$\Delta\alpha$		$\Delta\beta$	
		Effekt [°]	p – Wert [-]	Effekt [°]	p – Wert [-]
A:	Temperatur	-4,808	0,000	-3,721	0,000
B:	Umformdauer	-1,725	0,000	-1,512	0,000
C:	Lagenanzahl	-4,092	0,000	-5,379	0,000
AB:	Temperatur x Umformdauer	1,317	0,001	1,638	0,000
AC:	Temperatur x Lagenanzahl	1,600	0,000	0,871	0,004
BC:	Umformdauer x Lagenanzahl	-0,050	0,887	-0,287	0,316

Nachfolgend sind die signifikanten Haupteffekte und Wechselwirkungen graphisch dargestellt, um einen anschaulichen Vergleich der Auswirkungen auf die Zielgrößen zu ermöglichen. Diagramm 16 und Diagramm 17 zeigen die Haupteffekte auf die Zielgrößen α_1 und β_1 . Auf der y-Achse ist die Zielgröße aufgetragen, auf der x-Achse sind die jeweiligen Faktorstufen dargestellt. Für alle drei Faktoren nimmt die Zielgröße ab, wenn der Faktor von der niedrigen auf die hohe Stufe gestellt wird. Den größten Effekt zeigt die Lagenanzahl, gefolgt von der Temperatur. Den kleinsten Einfluss hat im betrachteten Bereich die Umformdauer. Die Werte für α_1 und β_1 liegen zwischen 134° und 139° .

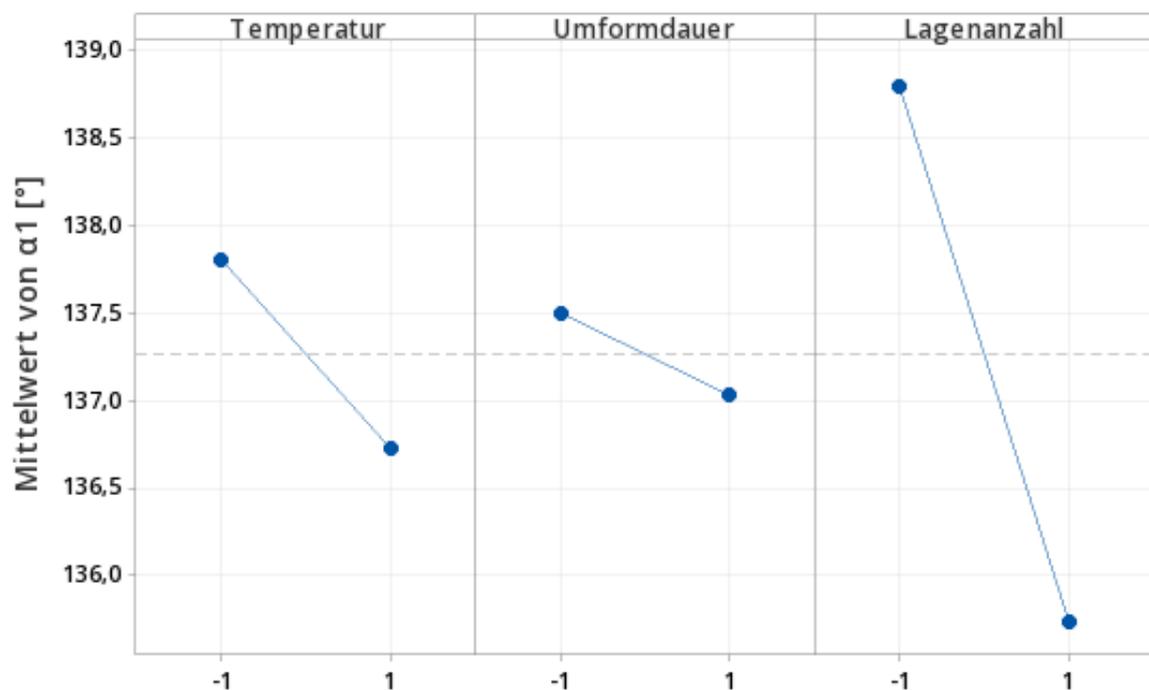


Diagramm 16: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf α_1

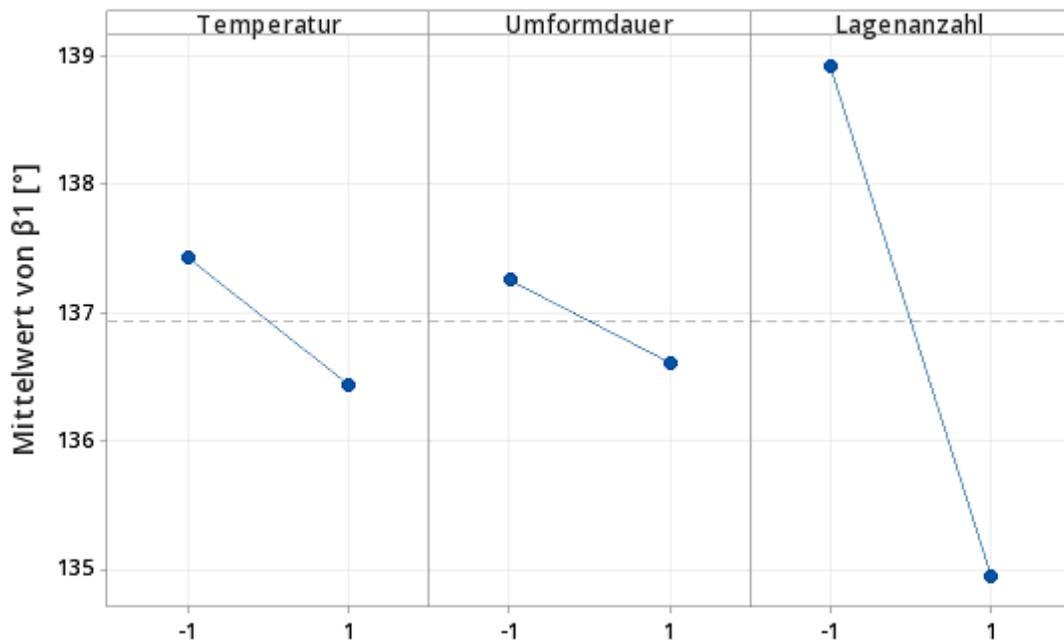


Diagramm 17: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf β_1

Diagramm 18 und Diagramm 19 zeigen die Haupteffekte auf die Zielgrößen $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$. Für $\Delta\alpha$ zeigt die Temperatur den stärksten Einfluss, gefolgt von der Lagenanzahl. Für $\Delta\beta$ zeigt die Lagenanzahl wieder den größten Effekt. Die Umformdauer hat auf alle Zielgrößen den geringsten Einfluss. Die Werte für die resultierenden Rückstellwinkel liegen in einem Bereich von 2° bis 8° .

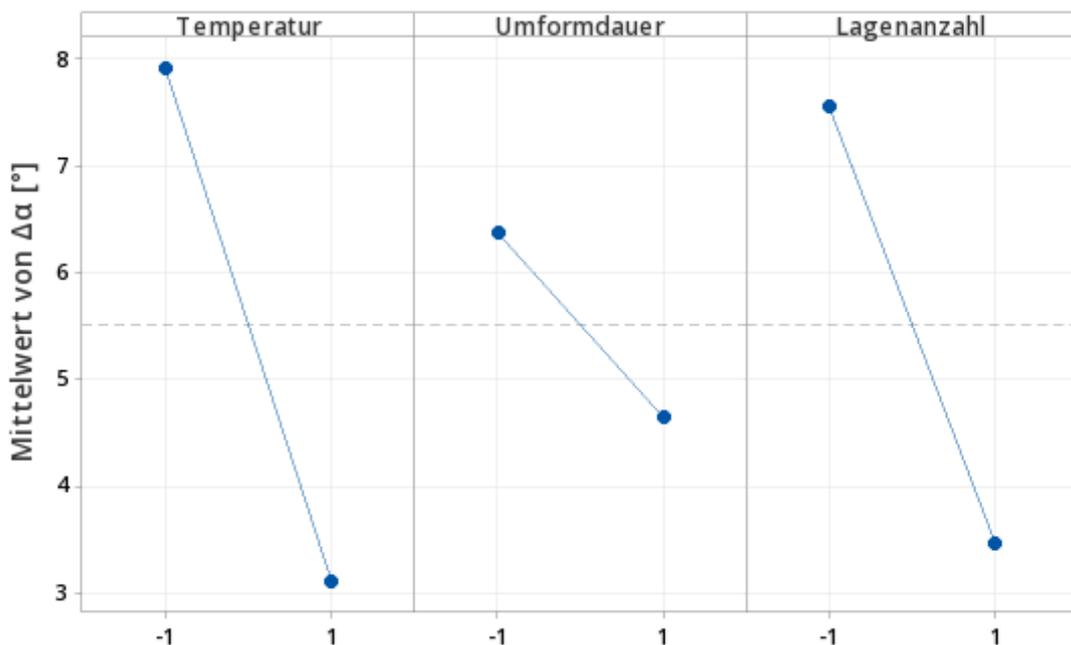


Diagramm 18: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf $\Delta\alpha$

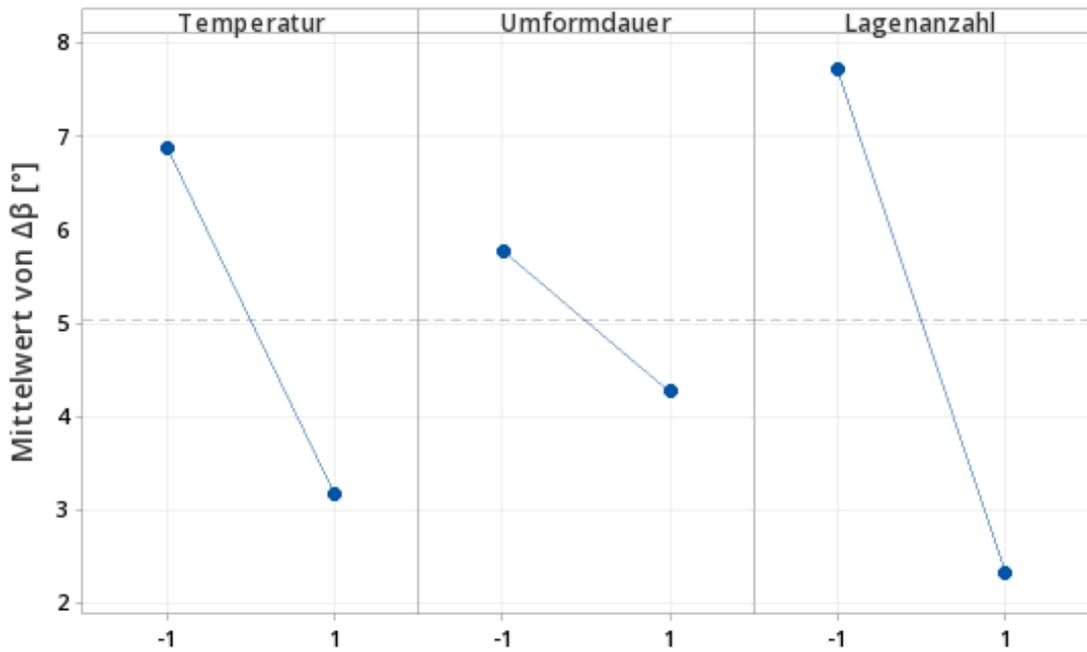


Diagramm 19: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf $\Delta\beta$

Auf die Rückstellwinkel gibt es neben den Haupteffekten auch einen signifikanten Einfluss von Wechselwirkungen. In Diagramm 20 ist zu erkennen, dass der Einfluss der Temperatur bei einer kurzen Umformdauer stärker ausfällt als bei langer Umformdauer. Zudem hat die Temperatur bei einlagigen Proben einen größeren Einfluss auf die Rückstellung als bei dreilagigen Proben.

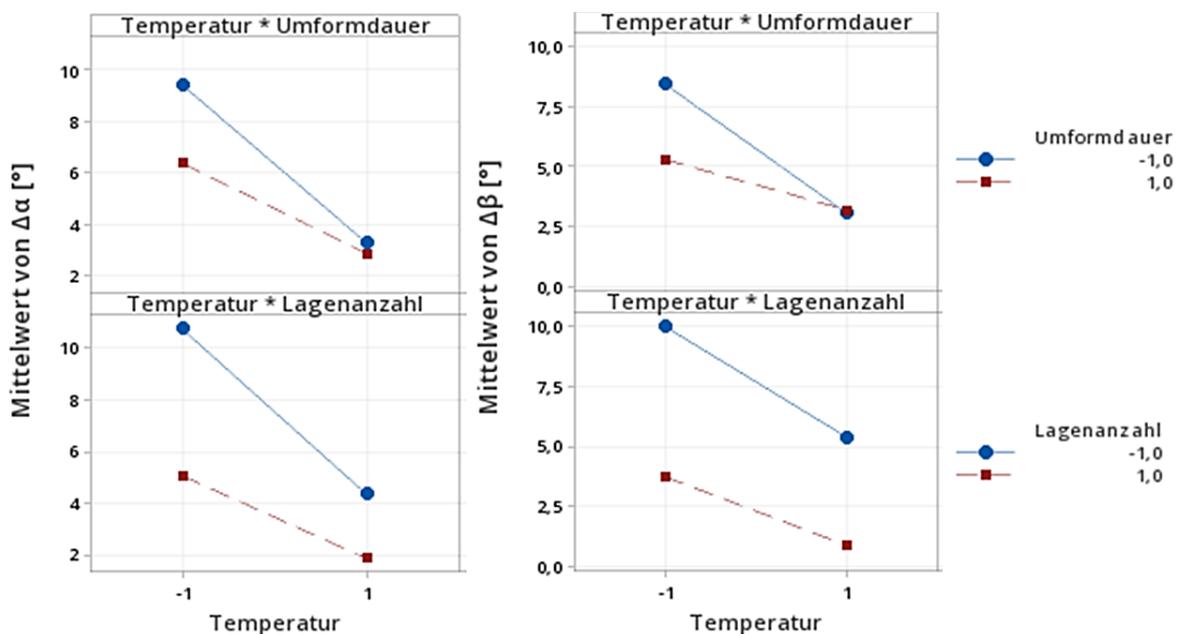


Diagramm 20: Wechselwirkungen der Einflussfaktoren auf $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$

Minitab® gibt zusätzlich die Regressionsgleichung für alle Zielgrößen aus. Die Regressionsgleichung enthält nur die signifikanten Effekte und basiert auf der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen Einflussfaktor und Zielgröße. Nachfolgend sind die Regressionsgleichungen (12), (13), (14) und (15) für die vier Zielgrößen angeführt. Sie ermöglichen eine Abschätzung der Zielgröße bei beliebiger Einstellung der Einflussgrößen im betrachteten Bereich. Die Einflussfaktoren sind dabei als Stufenwerte zwischen -1 und 1 einzusetzen.

$$\alpha_1 = 137,269 - 0,544 * Temperatur - 0,235 * Umformdauer - 1,535 * Lagenanzahl \quad (12)$$

$$\beta_1 = 136,938 - 0,496 * Temperatur - 0,321 * Umformdauer - 1,987 * Lagenanzahl \quad (13)$$

$$\Delta\alpha = 5,517 - 2,404 * Temperatur - 0,862 * Umformdauer - 2,046 * Lagenanzahl + 0,658 * Temperatur * Umformdauer + 0,800 * Temperatur * Lagenanzahl \quad (14)$$

$$\Delta\beta = 5,031 - 1,860 * Temperatur - 0,756 * Umformdauer - 2,690 * Lagenanzahl + 0,819 * Temperatur * Umformdauer + 0,435 * Temperatur * Lagenanzahl \quad (15)$$

Werden alle Faktoren auf die hohe Stufe gestellt ergibt sich für die Zielgröße α_1 ein Winkel von $135,0^\circ$ für β_1 ein Winkel von $134,0^\circ$, für $\Delta\alpha$ eine Rückstellung um $1,7^\circ$ und für $\Delta\beta$ um $1,0^\circ$. Die Werte für die Umformwinkel unter 135° deuten auf eine Messungenauigkeit von bis zu einem Grad hin.

Diskussion

Die Umformqualität der naturfaserverstärkten Vitrimere-Composites scheint maßgeblich durch die Dicke bzw. Lagenzahl der Prüfkörper beeinflusst zu werden. Für dreilagige Proben ergibt sich eine exaktere Abformung der Werkzeugwinkel und eine geringere Rückstellung bei Lagerung oberhalb von T_g . Dieser Effekt könnte durch erhöhte Scherung während der Umformung zustande kommen, wie es auch von Weidmann et.al. [17] für die Umformung mehrlagiger Composites vermutet wird. Ein anderer Grund könnte eine schlechtere Druckübertragung auf die dünneren

Proben in der Presse oder auch der Unterschied im Faservolumengehalt zwischen einlagigen und dreilagigen Proben sein. Der Einfluss der Lagenanzahl sollte jedoch vor allem aufgrund der Faserschäden an den dickeren Proben hinterfragt werden. Bei einer Schädigung der Probe ist grundsätzlich eine geringere Rückstellung auf die Ausgangslage zu erwarten. Dadurch wird der Vergleich zwischen den unterschiedlich dicken Proben verfälscht. Eine weitere Anpassung des Pressenprogrammes könnte auch für dickere Proben zu einer Umformung ohne Faserschädigung beitragen.

Neben der Lagenanzahl zeigt vor allem die Temperatur einen starken Effekt auf die Umformqualität. Mit steigender Temperatur nimmt die Rückstellung der Verformung ab und die Umformwinkel werden besser abgebildet. Dieser Einfluss deckt sich mit den Erwartungen auf Basis der Spannungsrelaxationsmessungen. Die Umformdauer zeigt den geringsten Einfluss auf die Versuchsergebnisse. Hierbei ist zu beachten, dass das Ausmaß eines Effektes auch von der Wahl der Faktorstufen abhängt. Die Ergebnisse der Spannungsrelaxationsmessungen lassen bei einer breiteren Stufenwahl auch einen stärkeren Einfluss der Umformdauer erwarten.

Um die Streuung der Ergebnisse zu verringern und somit die Signifikanz der Versuchsergebnisse zu verbessern, kann bei der Herstellung der Proben angesetzt werden, um eventuell die Streuung des Faservolumengehaltes aber auch des Glasübergangspunktes zu verringern. Die Abhängigkeit des Glasübergangspunktes von der Position innerhalb der Platte könnte darauf hindeuten, dass das Harz im Becher während der Infusion stärker als erwartet abgekühlt ist. Dadurch könnten Teile des Katalysators oder des Anhydrids ausgefällt worden sein oder während der Infusion durch das Textil ausgefiltert worden sein. Durch ein beheiztes Wasserbad, in dem der Harzbecher platziert wird, könnte dem entgegengewirkt werden. Für Versuchspläne mit zwei Stufen für jeden Faktor wird ein linearer Zusammenhang zwischen den Faktorstufen angenommen. Um diese Annahme zu überprüfen und mögliche Abweichungen zu ermitteln, wäre es möglich den Versuchsplan wie in Absatz 3.4.1 beschrieben, mit Stern- und Zentrumspunkten zu erweitern und damit auch den Verlauf zwischen den bisher untersuchten Faktorstufen genauer zu beschreiben.

4 Zusammenfassung

Im Zuge der Arbeit wurden verschiedene vitrimere Harzsysteme auf ihre Eigenschaften in Bezug auf die Verarbeitung und die Umformbarkeit faserverstärkter Bauteile hin untersucht. Bereits aus der Recherche zu bekannten vitrimeren Systemen wurde ersichtlich, dass es ein breites Spektrum an unterschiedlichen Systemen mit teilweise stark unterschiedlichen Materialeigenschaften gibt. Für die Umformung faserverstärkter Vitrimere sind besonders der T_g und der Temperaturbereich, ab dem vitrimeres Verhalten auftritt, entscheidend. Um die Umformung durchführen zu können, soll die Vitrimerefunktion bei möglichst niedrigen Temperaturen einsetzen. Gleichzeitig soll der T_g für die nachfolgende Charakterisierung der Umformqualität über Raumtemperatur liegen, um unterhalb des T_g Entformen zu können.

Aus den Vorversuchen an Reinharzproben, die aus DSC-Messungen, Verarbeitungsversuchen und Reparaturversuchen bestehen, wurde ein Harzsystem aus epoxidiertem Leinsamenöl, Glutarsäureanhydrid und 10 Mol-% TBD als Katalysator ausgewählt. Das alternative System bestehend aus Pripol, DGEBA und TBD hat in den Vorversuchen zwar vielversprechende vitrimere Eigenschaften gezeigt, war jedoch in der Verarbeitung aufgrund der sehr hohen Viskosität des Pripol problematisch. Zusätzlich liegt der T_g dieses Systems unterhalb der Raumtemperatur. Das dritte untersuchte System, bestehend aus DGEBA, Anhydrid und TBD hat einen T_g der weit über Raumtemperatur liegt. Es hat jedoch ein kurzes Verarbeitungszeitfenster und zeigt erst bei deutlich höheren Temperaturen als die anderen Systeme Anzeichen für vitrimere Eigenschaften. Das ausgewählte Harzsystem bietet einen T_g der über Raumtemperatur liegt, sowie gute Verarbeitungseigenschaften und zeigt vielversprechende vitrimere Eigenschaften bei Temperaturen ab ca. 160 °C. Zudem hat das System einen biobasierten Anteil von etwa 70 %. Am ausgewählten Harzsystem wurden Spannungsrelaxationsmessungen durchgeführt, um das vitrimere Verhalten des Materials zu zeigen und Anhaltspunkte für die notwendige Umformdauer zu erhalten. Bei einer Messtemperatur von 160 °C fällt die Spannung nach etwa zwei Stunden auf 40 % des Ausgangswertes ab. Bei 190 °C wird dieser Wert bereits

nach weniger als einer Stunde erreicht. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Messwerte sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben lassen.

Die faserverstärkten Prüfkörper wurden durch Vakuuminfusion hergestellt. Anhand von DSC-Messungen an den ausgehärteten faserverstärkten Platten konnte eine Abhängigkeit des T_g von der Lage des Messpunktes festgestellt werden. Messungen am Harzeingang führen zu einem höheren T_g als Messungen am Ende des Fließweges. Filtereffekte während der Vakuuminfusion könnten möglicherweise zu einem erhöhten Anteil an Katalysator und / oder Härter am Ende des Fließweges und dadurch zu Schwankungen des Glasübergangspunktes führen.

Anhand einer ersten Umformung wurde ein Programm für die Schließbewegung der Presse und die Umformung erstellt, um einen reproduzierbaren Prozess zu gewährleisten. Um nicht nur zu erfassen, ob eine Umformung generell möglich ist, sondern auch den Einfluss von Temperatur, Umformdauer und Lagenanzahl auf die Umformqualität zu untersuchen, wurde ein Versuchsplan mit diesen drei Einflussfaktoren auf je zwei Stufen erstellt. Die Charakterisierung der Umformqualität erfolgt anschließend anhand der Umformung durch wiederholtes Messen der Winkel am Bauteil, direkt nach der Entformung und nach Erwärmen der Probe über T_g . Dadurch wird eine mögliche Rückstellung der Proben untersucht. Die Ergebnisse der Umformversuche zeigen, dass durch alle drei Faktoren ein signifikanter Einfluss auf die Umformqualität genommen werden kann. Vor allem die Lagenanzahl und die Temperatur zeigen den größten Effekt. Der Einfluss der Lagenanzahl wird jedoch durch eine Faserschädigung verfälscht, die an allen dreilagigen Prüfkörpern, jeweils auf der Innenseite der Radien beobachtet werden konnte. Die einlagigen Prüfkörper konnten ohne Faserschädigung umgeformt werden.

Anhand der durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass eine Umformung vitrimerer Verbundwerkstoffe mit guter Abformgenauigkeit möglich ist. Zudem wurden einzelne Einflussfaktoren auf die Umformqualität näher untersucht und verglichen. Dies erlaubt es eine qualifizierte Aussage treffen zu können, mit welchen Parameteranpassungen am effektivsten die Qualität der umgeformten Bauteile beeinflusst werden kann.

Literatur

- [1] Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F., und Leibler, L.: Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science (New York, N.Y.)*, 334 2011, 965–968.
- [2] Alabiso, W. und Schlögl, S.: The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications, *Polymers*, 12 2020.
- [3] Winne, J.M., Leibler, L., und Du Prez, F.E.: Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective, *Polym. Chem.*, 10 2019, 6091–6108.
- [4] Denissen, W., Winne, J.M., und Du Prez, F.E.: Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity, *Chemical science*, 7 2016, 30–38.
- [5] Lucherelli, M.-A., Duval, A., und Averous, L.: Biobased vitrimers: Towards sustainable and adaptable performing polymer materials, *Progress in Polymer Science*, 154 2022, 101515.
- [6] Van-Zee, N.-J. und Nicolay, R.: Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology, *Progress in Polymer Science*, 104 2020, 101233.
- [7] Capelot, M., Unterlass, M.M., Tournilhac, F., und Leibler, L.: Catalytic Control of the Vitramer Glass Transition, *ACS Macro Lett.*, 1 2012, 789–792.
- [8] Yu, K., Shi, Q., Dunn, M.L., Wang, T., und Qi, H.J.: Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability, *Adv. Funct. Mater.*, 26 2016, 6098–6106.
- [9] Scott, T.F., Schneider, A.D., Cook, W.D., und Bowman, C.N.: Photoinduced plasticity in cross-linked polymers, *Science (New York, N.Y.)*, 308 2005, 1615–1617.
- [10] Denissen, W., Baere, I. de, van Paepegem, W., Leibler, L., Winne, J., und Du Prez, F.E.: Vinylogous Urea Vitrimers and Their Application in Fiber Reinforced Composites, *Macromolecules*, 51 2018, 2054–2064.
- [11] Fang, H., Ye, W., Ding, Y., und Winter, H.H.: Rheology of the Critical Transition State of an Epoxy Vitramer, *Macromolecules*, 53 2020, 4855–4862.
- [12] Altuna, F.I., Pettarin, V., und Williams, R.J.J.: Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution, *Green Chem.*, 15 2013, 3360–3366.
- [13] Chabert, E., Vial, J., Cauchois, J.-P., Mihaluta, M., und Tournilhac, F.: Multiple welding of long fiber epoxy vitramer composites, *Soft matter*, 12 2016, 4838–4845.
- [14] Aranberri, I., Landa, M., Elorza, E., Salaberria, A.M., und Rekondo, A.: Thermoformable and recyclable CFRP pultruded profile manufactured from an epoxy vitramer, *Polymer Testing*, 93 2021, 106931.
- [15] Ruiz de Luzuriaga, A., Martin, R., Markaide, N., Rekondo, A., Cabañero, G., Rodríguez, J., und Odriozola, I.: Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks

to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites, *Mater. Horiz.*, 3 2016, 241–247.

- [16] Zhang, B., Li, H., Yuan, C., Dunn, M.L., Qi, H.J., Yu, K., Shi, Q., und Ge, Q.: Influences of processing conditions on mechanical properties of recycled epoxy-anhydride vitrimers, *J Appl Polym Sci*, 137 2020, 49246.
- [17] Weidmann, S., Volk, P., Mitschang, P., und Markaide, N.: Investigations on thermoforming of carbon fiber reinforced epoxy vitrimer composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 154 2022, 106791.
- [18] Sigma-Aldrich: Technisches Datenblatt - 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en 98%, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/specification-sheet/ALDRICH/345571> (abgerufen am 10. August 2022).
- [19] bto-epoxy GmbH: Safety Data Sheet: b.poxy Epinal IR 78.31, 1. Aufl., 2020.
- [20] Croda International Plc: PRIPOL™ 1040-LQ-(GD), URL: <https://msds.crodadirect.com/> (abgerufen am 23. August 2022).
- [21] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt - Glutarsäureanhydrid, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/sds/aldrich/g3806> (abgerufen am 23. August 2022).
- [22] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt - 4-Methylphthalsäureanhydrid, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/sds/aldrich/348317> (abgerufen am 23. August 2022).
- [23] bto-epoxy GmbH: Epinal-VI-4-System-Produktdatenblatt, URL: <http://www.bto-epoxy.com/wp-content/uploads/2013/12/Epinal-VI-4-System-Produktdatenblatt.pdf> (abgerufen am 8. August 2022).
- [24] Sigma-Aldrich: Sicherheitsdatenblatt - 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/AT/de/sds/aldrich/345571> (abgerufen am 10. August 2022).
- [25] Minitab, LLC: Interpretieren der wichtigsten Ergebnisse für Faktoriellen Versuchsplan analysieren - Minitab, URL: <https://support.minitab.com/de-de/minitab/21/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design> (abgerufen am 7. September 2022).
- [26] Kleppmann, W.: Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren, 8. Aufl., Hanser, München, 2013.

Abkürzungen

CAN	Covalent Adaptable Network
DGEBA	Bisphenol-A-diglycidylether
DMA	Dynamisch mechanische Analyse
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Messung
DSC	Differential scanning calorimetrie
GA	Glutarsäureanhydrid
IR	Infrarotspektroskopie
LCM	Liquid Composite Molding
MA	Methylphtalsäureanhydrid
mf-SAOS	Multiple frequency small amplitude oscillatory shear - Messung
RT	Raumtemperatur
TBD	Triazabicyclodecen
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T _g	Glasübergangstemperatur
TPP	Triphenylphosphine
T _v	topology freezing temperature

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pressversuche Reinharzproben.....	30
Abbildung 2: Probenherstellung Spannungsrelaxationsmessung	33
Abbildung 3: Platzierung von Harz- und Vakuumanschluss	37
Abbildung 4: fertiger Vakuumaufbau für die Plattenherstellung	38
Abbildung 5: Zuschnittschema der Prüfkörper	43
Abbildung 6: Zentrumspunkt für einen 2^3 Versuchsplan mit Faktoren A, B und C [26]	51
Abbildung 7: Zentral zusammengesetzter Versuchsplan für einen 2^3 Versuchsplan mit Faktoren A, B und C	51
Abbildung 8: geöffnetes Omega-Werkzeug – Oberform und Unterform	56
Abbildung 9: Unterform Omega-Werkzeug	57
Abbildung 10: Winkel am Omega – Werkzeug (Schema)	57
Abbildung 11: Fixierung der Proben im Omega-Werkzeug.....	58
Abbildung 12: Fertiger Versuchsaufbau mit Gummimatte.....	59
Abbildung 13: Proben auf der Unterlage in Form der Werkzeuggeometrie	60
Abbildung 14: Winkelmessung an der umgeformten Probe	60
Abbildung 15: Anzeigefenster Handbetrieb Presse	61
Abbildung 16: Umgeformte Probe P1.R1.L	62
Abbildung 17: Automatikprogramm für die Umformversuche	63
Abbildung 18: Umgeformte Proben	65
Abbildung 19: Entstehung des Wahrscheinlichkeitsnetzes [26].....	69

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Wärmestrom über die Zeit für Probe 17 – H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD, isotherme Messung bei 120 °C	26
Diagramm 2: Umsatz über die Zeit für Probe 17 – H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD, isotherme Messung bei 120 °C	27
Diagramm 3: Relaxationskurven für 160 °C, 170 °C, 180 °C und 190 °C, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD	34
Diagramm 4: Arrheniusgraph der Spannungsrelaxationsmessungen bei 160 °C, 170 °C, 180 °C und 190 °C; H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD	35
Diagramm 5: Faservolumengehalt in Abhängigkeit der Lagenanzahl, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD	40
Diagramm 6: Glasübergangspunkt in Abhängigkeit der Aushärtedauer bei 120 °C, H3.1.2: ELSO – Glutarsäureanhydrid – TBD	42
Diagramm 7: Abhängigkeit der Prüfkörperdicke von der Lagenanzahl	47
Diagramm 8: Geradengleichung zur Ermittlung der physikalischen Stufenwerte für die Temperatur.....	54
Diagramm 9: Geradengleichung zur Ermittlung der physikalischen Stufenwerte für die Umformdauer	54
Diagramm 10: Position der oberen Werkzeugplatte in Abhängigkeit der Zeit für den ersten Vorversuch.....	61
Diagramm 11: Position der oberen Werkzeugplatte in Abhängigkeit der Zeit für das angepasste Programm	64
Diagramm 12: Wahrscheinlichkeitsnetz für α_1	69
Diagramm 13: Wahrscheinlichkeitsnetz für β_1	70
Diagramm 14: Wahrscheinlichkeitsnetz für $\Delta\alpha$	70
Diagramm 15: Wahrscheinlichkeitsnetz für $\Delta\beta$	71
Diagramm 16: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf α_1	73
Diagramm 17: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf β_1	74
Diagramm 18: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf $\Delta\alpha$	74
Diagramm 19: Haupteffekte der Einflussfaktoren auf $\Delta\beta$	75
Diagramm 20: Wechselwirkungen der Einflussfaktoren auf $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Umformversuche an faserverstärkten Vitrimeren und zugehörige Parameter.....	17
Tabelle 2: Einwaagemengen und Aushärtebedingungen – Reinharzproben.....	22
Tabelle 3: Ergebnisse der DSC Messungen an den Reinharzproben	25
Tabelle 4: Kontrolle der Verarbeitungszeit für die unterschiedlichen Harzsysteme	28
Tabelle 5: Zusammenfassung Harzeigenschaften	32
Tabelle 6: Dickenmessung der Probe für Spannungsrelaxationsmessung.....	33
Tabelle 7: Faservolumengehalt der hergestellten Platten	40
Tabelle 8: T_g Messergebnisse der hergestellten Platten	41
Tabelle 9: Dicke der einzelnen Prüfkörper	44
Tabelle 10: Mittelwert der Plattendicken für alle Platten mit gleicher Lagenanzahl	47
Tabelle 11: vollständig faktorieller 2^3 Versuchsplan	49
Tabelle 12: Versuchsplan mit Zentrumspunkten und Sternpunkten	53
Tabelle 13: Ermittelte physikalische Stufenwerte der Sternpunkte.....	55
Tabelle 14: Teilfaktorieller 2^{3-1} Versuchsplan.....	56
Tabelle 15: Ergebnisse der Zielgrößen aller Prüfkörper für die Umformversuche	66
Tabelle 16: Werte zur Beschreibung der Modellqualität.....	71
Tabelle 17: Zahlenwerte für Effekte und p-Werte für die Zielgrößen α_1 und β_1	72
Tabelle 18: Werte für Effekte und p-Werte für die Zielgrößen $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$	72